

裴鹏刚, 贾铭杨, 王腾, 等. 碱熔煤矸石制备及其对Pb(II)吸附性能与机理研究[J]. 环境科学与技术, 2025, 48(6): 22-31. Pei Penggang, Jia Mingyang, Wang Teng, et al. Study on preparation of alkali molten coal gangue and its adsorption performance and mechanism for Pb(II)[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 48(6): 22-31.

碱熔煤矸石制备及其对Pb(II)吸附性能与机理研究

裴鹏刚^{1,2,3}, 贾铭杨¹, 王腾^{1,2}, 向宁^{1,2}, 孙约兵^{3*}

(1. 长治学院生命科学系, 山西 长治 046011;

2. 长治学院生命科学系山西省土壤微生物修复技术工程研究中心/太行山生态与环境研究所, 山西 长治 046011;

3. 农业农村部环境保护科研监测所, 农业农村部产地环境污染防控重点实验室, 天津 300191)

摘要:为促进大宗工业固体废物煤矸石(SN)的高值化利用, 该文以煤矸石为基体, 采用“一步碱活化熔融法”制备了Pb²⁺吸附功能材料(JRKS), 采用批处理试验研究了该材料对水溶液Pb²⁺的吸附动力学、吸附等温线以及吸附影响因素, 采用扫描电子显微镜、X射线衍射、傅里叶变换红外光谱、核磁共振谱解析了煤矸石改性前后的物化结构特征及其对Pb²⁺的吸附机理。结果表明, SN和JRKS对Pb²⁺的吸附符合拟一级动力学和拟二级动力学模型, 表明Pb²⁺在材料上的吸附是化学吸附与物理吸附共存的过程。Pb²⁺在SN上的吸附行为符合Freundlich等温吸附模型(R^2 为0.902 62), 以单层吸附为主; 而Pb²⁺在JRKS上的吸附符合Langmuir和Freundlich等温吸附模型(R^2 分别为0.995 37和0.989 05), 单层吸附与非均质表面吸附共存, 拟合最大吸附量为268.73 mg/g, 为SN(45.24 mg/g)的5.94倍。随着吸附剂添加量(0.25~2 g/L)和pH值(2~6)的增加, SN和JRKS对Pb²⁺的吸附容量均增加, 而K⁺、Ca²⁺离子共存会抑制材料对Pb²⁺的吸附, 且二价Ca²⁺的抑制强于一价K⁺, 表明吸附过程中存在离子交换作用。表征结果显示碱熔后煤矸石表面物理结构破碎化, 矿物组成由高岭石转变为偏高岭石, 无机Si原子Q₃共振信号消失, 羟基红外信号增强。JRKS对Pb²⁺的吸附机理主要为化学吸附, 包括材料表面羟基官能团、碳酸盐的络合沉淀以及聚合硅酸盐或活化氧化铝的表面络合, 同时存在离子交换和静电吸引作用, 吸附产物碳酸铅以片状结构填充于JRKS材料表面。

关键词: 铅离子; 煤矸石; 吸附; 机理分析

中图分类号: X52; X752 **文献标志码:** A **doi:** 10.19672/j.cnki.1003-6504.2193.24.338 **文章编号:** 1003-6504(2025)06-0022-10

Study on Preparation of Alkali Molten Coal Gangue and Its Adsorption Performance and Mechanism for Pb(II)

PEI Penggang^{1,2,3}, JIA Mingyang¹, WANG Teng^{1,2}, XIANG Ning^{1,2}, SUN Yuebing^{3*}

(1. Department of Life Science, Changzhi University, Changzhi 046011, China;

2. Shanxi Province Engineering Research Center of Soil Microbial Remediation Technology/

Taihang Mountain Ecological and Environmental Research Institute, Department of Life Sciences, Changzhi University, Changzhi 046011, China;

3. Agro-environmental Protection Institute, Key Laboratory of Original Agro-environmental Pollution Prevention and Control,

Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: In order to promote the high-value utilization of bulk industrial solid waste coal gangue(SN), a functional material for Pb²⁺ adsorption was prepared using “one-step alkali activation melting method” based on coal gangue (JRKS). Batch adsorption experiments were conducted to study the adsorption kinetics, isotherms, and influencing factors of the material for aqueous Pb²⁺. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and nuclear magnetic resonance spectroscopy were used to analyze the physicochemical structural characteristics of coal gangue before and after modification, and clarify the adsorption mechanism for Pb²⁺. The results showed that the adsorption of Pb²⁺ on SN and JRKS follow pseudo quasi-primary and quasi-secondary adsorption kinetic models, indicating that chemical and physical adsorption processes coexist in the adsorption of Pb²⁺. The adsorption behavior of Pb²⁺ on SN conforms to Freundlich isotherm model ($R^2=0.902\ 62$), with monolayer adsorption being the main state. The adsorption of Pb²⁺ on JRKS conforms to both Langmuir and Freundlich isotherm adsorption models (R^2 value of 0.995 37 and 0.989 05, respectively), indicating that

《环境科学与技术》编辑部: (网址)http://tjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期: 2024-12-12; 修回 2025-02-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(42307056); 山西省基础研究计划项目(202303021222270); 山西省高等学校科技创新计划项目(2023L329)

作者简介: 裴鹏刚(1989-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为重金属污染与修复, (电子信箱)ppg140425@126.com; *通讯作者, 研究员, (电子信箱)sunyuebing@aepi.org.cn。

monolayer adsorption and heterogeneous surface adsorption coexist in Pb^{2+} adsorption. The maximum fitted adsorption capacity of Pb^{2+} on JRKSN is 268.73 mg/g, which is 5.94 times that of SN (45.24 mg/g). With the increase of adsorbent dosage (0.25 to 2 g/L) and pH value (2 to 6), the adsorption capacity of SN and JRKSN for Pb^{2+} increase. However, the coexistence of K^+ and Ca^{2+} inhibit Pb^{2+} adsorption on materials, and the inhibition of divalent Ca^{2+} is stronger than that of monovalent K^+ , indicating ion exchange involved in the adsorption process. The characterization results suggested that the physical structure of the coal gangue surface is fragmented after alkali melting, and the mineral composition changes from kaolinite to metakaolin. The Q_4 resonance signal of inorganic Si atoms disappear, and the infrared signal of hydroxyl groups increases after alkali melting. The mainly adsorption mechanism of JRKSN for Pb^{2+} is chemical adsorption, including the coordination precipitation of hydroxyl functional groups and carbonates on the material surface, as well as the surface coordination of polymeric silicates or activated alumina, while ion exchange and electrostatic attraction coexist. The adsorption products basic lead carbonate is filled on the surface of JRKSN in sheet-like structures.

Key words: lead ion; coal gangue; adsorption; mechanism analysis

铅(Pb)是一种广泛存在于环境中的重金属污染物,具有生物不可降解性和生物积累特性,Pb暴露造成了严重的环境风险和人体健康风险^[1]。即使在较低浓度(100 $\mu\text{g/L}$)下,存在于水体中的Pb无法自净而对水生动植物产生高度毒性,进入人体会对肾脏、肝脏、心血管系统和神经系统等造成不可逆损伤^[2-4]。研究表明,采矿、冶炼、蓄电池、电镀、皮革等行业的废水中 Pb^{2+} 浓度高达2~300 mg/L,如何处理此类工业废水使其符合排放标准是环境治理领域的一项重要研究课题^[5,6]。当前,吸附、化学沉淀、氧化还原、膜分离、电化学处理、离子交换和生物处理等方法被广泛用于废水 Pb^{2+} 的高效去除,其中吸附法因具有操作简单、成本低、材料容易获得等优点,在含Pb废水处理领域中倍受青睐^[7-10]。研究表明,生物炭、无机复合材料、有机金属框架等多种功能材料可高效去除废水中的 Pb^{2+} 。如球磨-热解法制备的牛骨粉生物炭材料表面存在丰富的含氧和含氮官能团,对 Pb^{2+} 吸附量达558.88 mg/g,吸附机制包含表面络合、静电吸引、阳离子交换和沉淀等^[11]。Lin等制备的无机类硅灰石、白云石和碳酸钙复合材料(LCMA)可通过络合、共沉淀和静电吸引方式在10 min内去除水体90%的 Pb^{2+} ,吸附量达278 mg/g^[12]。Huang等研究了乙二胺改性铜基有机金属框架对水体 Pb^{2+} 的去除,Langmuir模型拟合最大吸附量为909.09 mg/g,吸附过程是氨基的螯合作用为主的化学吸附过程^[13]。然而吸附材料的制备过程复杂、制备成本相对较高。由此可见,开发高效、廉价的水体 Pb^{2+} 吸附功能材料是吸附技术规模化应用于含Pb废水处理领域的关键所在。

煤矸石是煤炭开采过程中产生的一种碳含量低、比煤坚硬的黑色岩石,是我国存放量最大的工业固体废物。据统计,我国2022年煤矸石贮存量已超过70亿 $\text{t}^{[14]}$ 。煤矸石大量堆放不仅占用大量土地,而且存在自燃风险,还会造成土壤、地下水和大气污染。当前煤矸石主

要用于矿坑的回填、生产建材和路基材料等,高值化利用路径相对匮乏,亟需开发煤矸石高值化利用路径、技术与产品^[15]。研究表明,煤矸石主要成分为高岭石、石英、方解石和云母等,其表面粗糙、孔隙发达,比表面积和总孔隙体积分别为6.68~8.91 m^2/g 和12.37 mm^3/g ,主要孔隙为直径约为4 nm的介孔,是典型的介孔材料,具备一定的重金属离子吸附能力^[16]。研究指出,原始煤矸石对 Pb^{2+} 的吸附量仅为25 mg/g,通过焙烧、水热改性、功能基团负载、制备分子筛等处理技术可以提高煤矸石的 Pb^{2+} 吸附性能^[17]。Shang等^[18]制备了巯基改性煤矸石用于水中 Pb^{2+} 的去除,与原始煤矸石相比提高3.89倍,吸附量为332.8 mg/g。Gao等制备出煤矸石分子筛(ZSM-5)用于去除废水 Pb^{2+} ,吸附量为232.56 mg/g,去除率达95%以上,吸附过程符合Langmuir模型, Pb^{2+} 在材料表面单层吸附,吸附机理主要是表面络合和静电吸引等^[19]。相比于分子筛制备等复杂处理方式,采用简单、易操作的改性方法制备获得高性能的 Pb^{2+} 吸附材料对于煤矸石的高值化利用具有重要意义。

基于此,本研究以煤矸石为原料,采用“一步碱活化熔融法”制备高效吸附材料,研究了该材料对水溶液中 Pb^{2+} 的吸附动力学和等温线特征,探究吸附剂量、pH、离子强度等因素对吸附性能的影响。通过扫描电镜(SEM)、X射线荧光(XRF)、X射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)等技术表征改性前后及吸附前后的物化结构特征,揭示该材料对 Pb^{2+} 的吸附机理,以期为大宗工业固废煤矸石的高值资源化利用以及含 Pb^{2+} 废水的处理提供技术路径和技术支撑,对于我国“以废治废”和资源循环利用体系构建具有一定借鉴意义。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验所用的煤矸石采自山西省长治市某煤矿

(命名为SN),XRF分析结果表明其主要化学成分为SiO₂(63.70%)和Al₂O₃(21.08%),此外还有少量Fe、K、Ca、Na、Mg等的氧化物。试验所用药品PbCl₂、KOH、KNO₃、Ca(NO₃)₂、浓HNO₃等均为分析纯及以上等级,试验用水电阻率为18.2 MΩ/cm。

1.2 材料制备与表征

原始煤矸石(SN)经粉碎机粉碎至200目备用,将其与氢氧化钾按照质量比1:0.5混匀,研磨5 min后置于马弗炉中500 °C煅烧1 h,自然冷却,水洗至中性,45 °C烘干过100目筛,试验所得碱熔煤矸石命名为JRKSN。采用X射线荧光光谱仪(ARL PERFORM X,赛默飞)对材料进行化学成分分析;采用扫描电子显微镜(GeminiSEM 500,蔡司)对材料的表面形貌进行分析;采用X射线粉末衍射仪(D8 Advance, Bruker)在工作电压40 KV和工作电流150 mA条件下,以Cu靶、λ=1.540 6×10⁻¹⁰ m扫描5°~80°(扫描速率1°/min)分析材料物相晶体结构;采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS5 FT-I,赛默飞)对吸附前后的材料进行官能团分析;采用固态核磁共振谱仪(JNM-ECZ600R, JEOL)对材料²⁹Si谱进行分析;采用电化学仪器(CS310H型,科斯特)记录pH值为3/5/7/8时的Zeta电位值。

1.3 吸附试验

1.3.1 批处理吸附试验

称取0.01 g吸附材料置于50 mL离心管中(一式三份),加入20 mL Pb²⁺浓度为200 mg/L的吸附溶液(pH值为5.00±0.01),加盖密封后于固定式摇床(转速为220 r/min)(25±1) °C条件下进行吸附,吸附平衡后取样过滤(0.45 μm PES, 津腾),滤液中Pb²⁺浓度采用原子吸收分光光度计(TAS-990, 普析)测定,分别按式(1)和式(2)计算材料的吸附容量和去除率:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,C₀和C_e分别是初始和平衡Pb²⁺浓度,mg/L;V为吸附液体积,L;m为吸附剂添加量,g;Q_e代表平衡吸附容量,mg/g;η为吸附材料对Pb²⁺的去除率。

1.3.2 吸附动力学

吸附动力学试验条件同1.3.1节,取样时间为1、5、10、30、60、120、360、720、1 440 min,过滤后采用原子吸收分光光度计测定滤液中Pb²⁺浓度,吸附数据采用拟一级和拟二级动力学模型进行拟合^[20,21],描述SN和JRKSN对Pb²⁺的吸附动力学过程。

拟一级动力学模型:

$$Q_t = Q_m(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

拟二级动力学模型:

$$Q_t = Q_m^2 k_2 t / (1 + Q_m k_2 t) \quad (4)$$

式中,t为时刻,min;Q_t为t时刻Pb²⁺吸附量,mg/g;Q_m为模型拟合的最大吸附量,mg/g;k₁为拟一级动力学吸附速率常数,h⁻¹;k₂为拟二级动力学吸附速率常数,g/(mg·h)。

1.3.3 吸附等温线

设置Pb²⁺初始浓度为50、100、200、300、400 mg/L,其他试验条件同1.3.1节,在吸附平衡时(360 min)取样测定滤液中Pb²⁺浓度,数据采用Langmuir和Freundlich模型进行拟合^[22,23]。

Langmuir模型:

$$Q_e = Q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (5)$$

Freundlich模型:

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (6)$$

式中,Q_e为吸附平衡时Pb²⁺的吸附量,mg/g;Q_m为Langmuir模型拟合的最大吸附量,mg/g;K_L为Langmuir模型常数,L/mg;C_e为吸附平衡时Pb²⁺的浓度,mg/L;K_F和n为Freundlich模型常数。

1.3.4 吸附影响因素

分别考察吸附剂添加量(0.25、0.5、1.0、2.0 g/L)、吸附体系pH值(2、3、4、5、6)以及K⁺/Ca²⁺离子强度(0、0.01、0.05、0.1 mol/L)条件下,SN和JRKSN对Pb²⁺的吸附容量,除上述因素外,其他吸附条件与动力学吸附试验相同。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学试验

SN和JRKSN对Pb²⁺的吸附动力学曲线如图1所示。SN和JRKSN对Pb²⁺的吸附量随着时间增加而增加,均在120 min内呈快速吸附状态,随后吸附速率变缓,吸附曲线逐渐平衡直至饱和吸附状态,这与材料表面吸附位点随着吸附时间的增加而逐渐减少有关^[24]。与SN相比,JRKSN对Pb²⁺的吸附进程相对较缓慢,约360 min趋于平衡,试验平衡吸附量为200.56 mg/g,约为SN的5.67倍,表明碱熔改性显著提高了煤矸石对Pb²⁺的吸附容量;而SN吸附Pb²⁺的过程约120 min趋于平衡,在30 min时对Pb²⁺的吸附量迅速上升至22.46 mg/g,占平衡吸附量35.35 mg/g的63.54%,低于JRKSN在30 min时的74.10%。二者在0~30 min的快速吸附阶段以化学吸附为主,而30~1 440 min的慢速吸附与平衡吸附阶段则是化学吸附和物理吸附共同作用的结果^[25]。采用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程对吸附动力学数据进行拟合,结果见表1。SN和JRKSN对Pb²⁺的吸附行为遵循拟一级动力学方程和拟二级动力学方程,决定系数R²分别为SN的0.999 86和0.999 91,JRKSN的0.999 05

和0.999 67,表明材料对Pb²⁺的吸附同时受控于化学和物理过程,但相比之下拟二级动力学方程的拟合度略高,表明化学吸附为限速步骤^[26,27]。JRKSN的拟二级动力学参数k₂为0.001,小于SN的0.050,表明JRKSN的吸附进行相对缓慢,但吸附容量却为SN的657.96%。研究表明,碱熔可破坏煤矸石表面结构,增加—OH基团数量,推测Pb²⁺与JRKSN表面—OH基团的络合可能是JRKSN对Pb²⁺的吸附量显著高于SN的原因^[28]。Jin等研究表明,Analcime煤矸石复合材料对Pb²⁺的吸附更符合拟二级动力学模型(R²为0.978 5),材料表面羟基与Pb²⁺发生化学专性吸附是主要的吸附

机制,这与本研究结果一致^[29]。

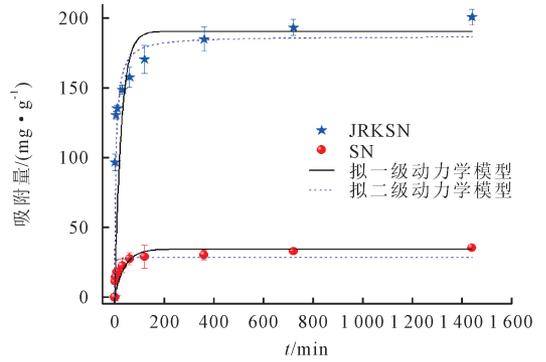


图1 SN和JRKSN对Pb²⁺的吸附动力学
Fig.1 Adsorption kinetics of Pb²⁺ on SN and JRKSN

表1 SN和JRKSN对Pb²⁺吸附的拟一级和拟二级动力学拟合结果

Table 1 Quasi-primary and quasi-secondary adsorption kinetics fitting results of Pb²⁺ on SN and JRKSN

样品	试验最大吸附量 Q _m /(mg·g ⁻¹)	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
		k ₁ /(h ⁻¹)	Q _m /(mg·g ⁻¹)	R ²	k ₂ /(g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	Q _m /(mg·g ⁻¹)	R ²
SN	35.35±0.83	0.025±0.00	34.22±2.48	0.999 86	0.050± 0.00	28.40±1.73	0.999 91
JRKSN	200.56±5.50	0.038±0.00	190.27±6.77	0.999 05	0.001±0.00	186.86±3.66	0.999 67

2.2 吸附等温线试验

SN和JRKSN对Pb²⁺在的吸附等温线试验结果如图2所示,Langmuir和Freundlich模型拟合结果见表2。随着溶液中Pb²⁺浓度由50 mg/L增加400 mg/L,SN对Pb²⁺的吸附量由15.29 mg/g逐渐增加至44.29 mg/g,而JRKSN的吸附量由92.66 mg/g增加至244.61 mg/g,这与溶液中Pb²⁺增加可与材料表面吸附点位的充分接触有关^[30]。与SN相比,JRKSN对Pb²⁺的吸附容量大幅增加,最大吸附量(试验)为244.61 mg/g,约为SN的5.52倍。模型拟合结果表明,SN对Pb²⁺的吸附行为遵循Freundlich模型,R²为0.902 62,表明Pb²⁺在SN表面主要以单层吸附状态为主^[31];而JRKSN对Pb²⁺的吸附更遵循Langmuir模型,R²为0.995 37,表明Pb²⁺在JRKSN上主要以非均质表面吸附为主,且Freundlich模型的决定系数R²为0.989 05,表明单层吸附同时存在。经过碱熔改性,JRKSN对Pb²⁺的拟合最大吸附量为

268.73 mg/g,约为SN(45.24 mg/g)的5.94倍,表明碱熔对煤矸石结构特征及表面性质产生了较大影响,且有利于其对Pb²⁺的吸附。本研究中,Langmuir模型的K_L值均小于1,表明Pb²⁺在SN和JRKSN上的吸附是一个有利吸附过程,这与梁止水等^[32]研究Cd²⁺在煤矸石基NaX分子筛表面的吸附研究结果一致。

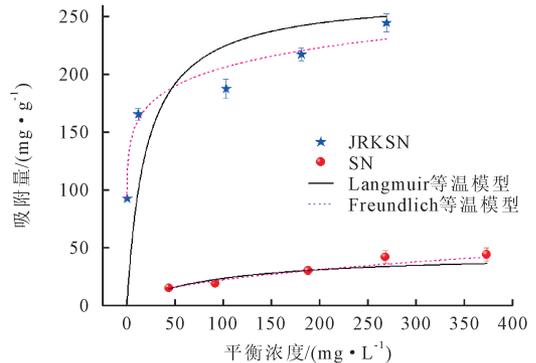


图2 SN和JRKSN对Pb²⁺的吸附等温线
Fig.2 Adsorption isotherms of Pb²⁺ on SN and JRKSN

表2 SN和JRKSN对Pb²⁺的吸附等温线拟合结果

Table 2 Adsorption isotherm fitting results of Pb²⁺ on SN and JRKSN

样品	试验最大吸附量 Q _m /(mg·g ⁻¹)	Langmuir			Freundlich		
		K _L /(L·mg ⁻¹)	Q _m /(mg·g ⁻¹)	R ²	K _F /(mg ^{1-1/n} ·g ⁻¹ ·L ^{-1/n})	n	R ²
SN	44.29±5.67	0.011±0.005	45.24±11.95	0.741 24	2.379±0.638	0.484±0.061	0.902 62
JRKSN	244.61±17.91	0.050±0.000	268.73±31.65	0.995 37	120.934±1.931	0.115±0.005	0.989 05

2.3 不同因素对Pb²⁺吸附性能的影响

2.3.1 吸附剂添加量

由图3可知,随着SN和JRKSN添加量由0.25 g/L提升到2.0 g/L,二者对Pb²⁺的吸附量均呈下降趋势,但

溶液中重金属Pb²⁺的去除率呈上升趋势,这表明吸附剂添加量较少时,材料达到饱和和吸附,吸附量较高,但由于可提供的吸附位点总量少,导致材料对溶液中Pb²⁺的去除率较低^[33]。当吸附剂量为0.25 g/L时,SN和

JRKS对 Pb^{2+} 的单位吸附量分别为35.48、183.83 mg/g,去除率分别为4.39%、22.59%;随着吸附剂添加量提升至2.0 g/L时,SN和JRKS对 Pb^{2+} 的单位吸附量分别降低为12.54、98.38 mg/g,去除率分别增加至12.72%、99.55%,表明JRKS对 Pb^{2+} 的吸附容量和去除率能力均显著高于SN。Bu等^[34]研究表明,在一定

的 Pb^{2+} (200 mg/L)溶液中,随着NaY沸石(煤矸石水热反应合成)的添加量由0.075 g/L增加至2 g/L,吸附量由450 mg/g下降至100 mg/g,去除率由23%上升至100%,这与本研究结果一致,添加量增加可提高金属离子的去除率,最终趋于100%,材料对 Pb^{2+} 的吸附达到给定溶液中的最大吸附容量。

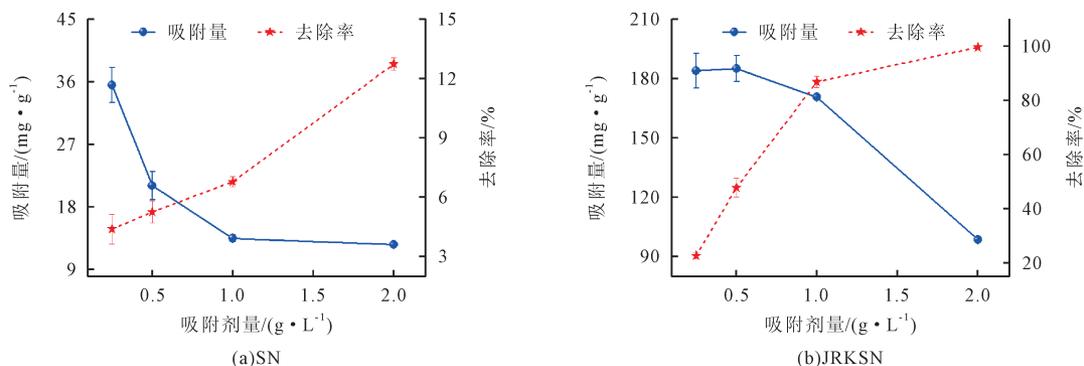


图3 吸附剂添加量对SN和JRKS吸附 Pb^{2+} 性能的影响
Fig.3 Effect of adsorption dose on the adsorption performance of Pb^{2+} on SN and JRKS

2.3.2 不同初始pH

初始pH是吸附中的重要影响因素之一,不仅可以影响吸附剂表面性质,还可决定 Pb^{2+} 在溶液中的赋存形态,在低pH值(<6)时以 Pb^{2+} 的形式存在,在pH值为6~8时以 Pb^{2+} 、 $Pb(OH)^+$ 和 $Pb(OH)_2$ 的形式存在,在高pH值(>8)时以 $Pb(OH)_2$ 和 $Pb(OH)_3^-$ 的形式存在^[35]。初始pH对 Pb^{2+} 在SN和JRKS上吸附的影响如图4所示,随着溶液pH值由2增加至6,二者对 Pb^{2+} 的吸附量均呈现增加的趋势,这是由于在酸性条件时溶液中的

H^+ 会与重金属阳离子在吸附剂表面存在竞争吸附,而随着pH的升高,竞争吸附作用减弱,吸附量逐渐升高^[36,37]。其中,SN对 Pb^{2+} 的吸附量先缓慢后快速增加,JRKS对 Pb^{2+} 的吸附量先快速后缓慢增加,处于低pH值下造成吸附剂和吸附质都带正电荷,两者之间形成了静电排斥作用不利于吸附进行,显著影响其吸附效果^[38]。在pH值4~6的酸性条件下,0.5 g/L的JRKS对 Pb^{2+} 的吸附量维持在161.44~200.61 mg/g范围内,表明该材料具备酸性含 Pb^{2+} 废水处理潜力^[39]。

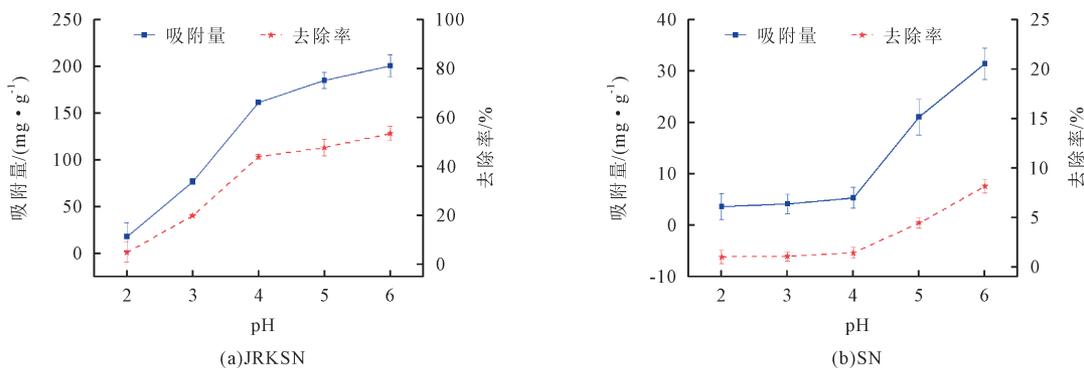


图4 初始pH对SN和JRKS吸附 Pb^{2+} 性能的影响
Fig.4 Effect of initial pH on the adsorption performance of Pb^{2+} on SN and JRKS

2.3.3 不同初始离子强度

如图5所示,随着K⁺强度从0 mol/L增加到0.10 mol/L,SN和JRKS对 Pb^{2+} 吸附容量分别由30.27、184.82 mg/g下降至7.31、159.63 mg/g,降幅分别为75.85%、13.63%;随着Ca²⁺强度从0 mol/L增加到0.10 mol/L,SN和JRKS对 Pb^{2+} 吸附容量分别由30.27、184.82 mg/g下降至7.45、150.93 mg/g,降幅分别为75.39%、18.34%。共存离子

K⁺、Ca²⁺的存在显著抑制了 Pb^{2+} 的吸附,表明吸附剂SN、JRKS和吸附质 Pb^{2+} 之间存在离子交换作用^[40]。在本研究中,一价K⁺和二价Ca²⁺的存在对于SN吸附 Pb^{2+} 的吸附影响趋势大致相同,相比之下共存离子对SN的吸附性能的抑制作用明显大于JRKS材料,表明JRKS具有较强的选择吸附性能。与一价K⁺相比,二价Ca²⁺对SN和JRKS的 Pb^{2+} 吸附容量抑制

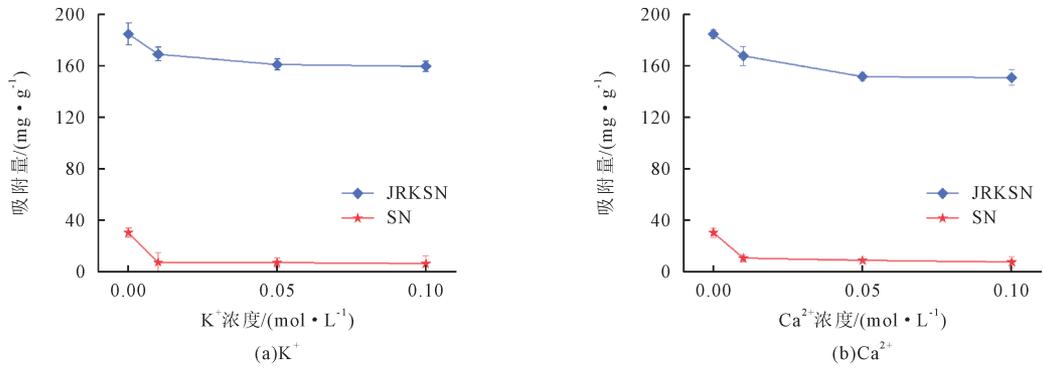


图5 初始离子强度对SN和JRKSN吸附Pb²⁺性能的影响
Fig.5 Effect of initial ionic strength on the adsorption performance of Pb²⁺ on SN and JRKSN

较明显,可能是碱熔后材料表面的 K⁺参与 Pb²⁺交换的过程, Ca²⁺和 Pb²⁺同为二价离子会产生较为强烈的竞争吸附作用,表明离子交换作用是一个主要吸附机制^[41]。

2.4 吸附机理分析

2.4.1 扫描电子显微镜和能谱分析

原始煤矸石(SN)、吸附Pb²⁺前后碱熔煤矸石(JRKSN

和JRKSN-Pb)的扫描电镜图如图6所示。SN的表面较为粗糙,无特定形态,且结构较为完整,而碱熔后表面出现不规则的颗粒及缝隙,表明经过碱熔后导致SN的物理结构发生破碎化。JRKSN吸附Pb²⁺后呈现出片状结构填充至其表面,少量以颗粒被吸附至材料表面,这与等温线吸附试验结果一致,JRKSN对Pb²⁺的吸附方式为单层吸附与非均质表面吸附共

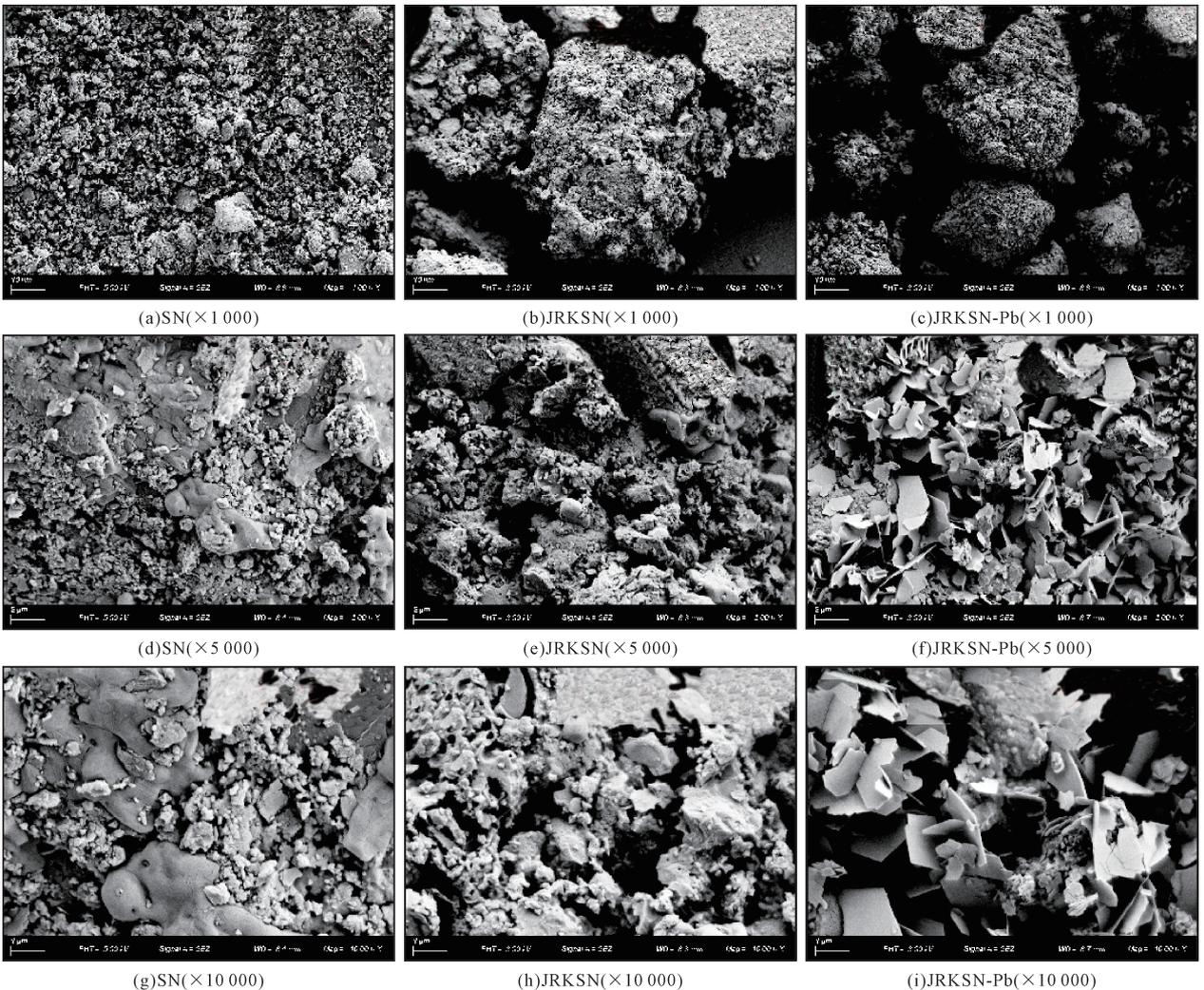


图6 SN、JRKSN以及JRKSN-Pb的扫描电镜图
Fig.6 Scanning electron microscope images of SN, JRKSN and JRKSN-Pb

存。EDS能谱元素含量如表3所示,SN经过碱熔后C和Fe元素含量明显下降,分别由35.87%、2.67%下降至9.26%、1.46%,Al、Si和K元素含量明显上升,分别由4.46%、13.24%、0.38%上升至7.50%、22.38%、20.04%,表明SN经过碱熔活化后破坏了煤矸石中的晶体结构,转化为可溶的硅酸盐和硅铝酸盐,这与Li等^[42]

研究粒径和活化温度对煤矸石的影响结果一致,碱熔热活化达500℃以上时,高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的晶体结构发生相变导致 Si^{4+} 和 Al^{3+} 的活性增加。JRKSN吸附 Pb^{2+} 后O、Al、Si、S、K元素含量下降,而Pb含量大幅增加至28.52%,表明 Pb^{2+} 被成功吸附至材料表面。

表3 SN、JRKSN以及JRKSN-Pb的EDS能谱元素含量
Table 3 EDS spectral element content of SN, JRKSN and JRKSN-Pb (%)

样品	C	O	Al	Si	S	K	Fe	Pb
SN	35.87	41.27	4.46	13.24	2.12	0.38	2.67	0
JRKSN	9.26	38.53	7.5	22.38	0.84	20.04	1.46	0
JRKSN-Pb	11.28	32.14	6.31	14.57	0	5.41	1.23	28.52

2.4.2 X射线衍射和傅里叶红外光谱分析

XRD分析结果表明(图7(a)),SN的主要晶体矿物成分是高岭石和石英,其中高岭石是由硅氧四面体和铝氧四面体组成的1:1型层状矿物硅酸盐^[43]。SN经过碱熔后,高岭石的特征衍射峰完全消失,表明高岭石结构已经完全转变为非晶结构的偏高岭石,在JRKSN中出现新的衍射峰,该衍射峰 $2\theta=28.824^\circ$,可归属为钾长石(015)晶面的主要特征峰,表明碱熔形成了Si—O—K单键^[44,45]。在JRKSN-Pb的XRD图谱中出现多个衍射峰,分别位于 $2\theta=19.83^\circ$ 、 24.475° 、 26.903° 、 34.027° 、 40.308° ,这些峰可归属为碱式碳酸铅($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) (101)、(104)、(015)、(110)、(202)晶面的衍射峰,位于 $2\theta=24.739^\circ$ 的峰可归属为碳酸铅(021)晶面的衍射峰,表明 Pb^{2+} 成功被吸附至JRKSN表面,且主要以碱式碳酸铅的形式存在^[46]。由FTIR图谱可知(图7(b)),SN主要吸收峰有 $3\ 696.01\sim 3\ 619.12$ 、 $1\ 620.13\sim 1\ 420.11$ 、 $1\ 093.21\sim 1\ 034.08\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带和 912.25 、 538.57 和 $430.59\ \text{cm}^{-1}$ 中强吸收峰,分别对应于高岭石矿物晶体中端面—OH伸缩振动吸收峰、 CO_3^{2-} 振动吸收峰、Si—O—Si非对称伸缩振动吸收峰、Al—OH弯曲振动吸收峰、Si—O—Al弯曲振动吸收峰和Si—O—Si弯曲振动吸收峰^[47-51]。碱熔改性后,JRKSN

主要吸收峰为 $3\ 420.15$ 、 $1\ 651.28$ 、 $1\ 408.28$ 、 $1\ 026.01$ 和 $467.61\ \text{cm}^{-1}$ 处的中强吸收峰。与SN相比,在 $3\ 420.15\ \text{cm}^{-1}$ 处—OH伸缩振动波数变小且吸收峰面积明显变大,表面—OH含量增多;在 $1\ 420.11\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰增强,表明KOH高温碱熔改性过程可能形成了 KCO_3 导致吸收峰强及面积增加; $1\ 034.08\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰偏移至 $1\ 026.01\ \text{cm}^{-1}$,可能形成Si—O键基团引起的伸缩振动; $538.57\ \text{cm}^{-1}\sim 471.06\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰偏移至 $467.61\ \text{cm}^{-1}$,可能是碱熔破坏了部分Si—O/Al—O键,形成聚合硅酸盐或活化氧化铝导致其吸收峰波数减小,这与XRD分析结果一致^[52-54]。对比吸附 Pb^{2+} 前后JRKSN的FTIR图可知,吸附 Pb^{2+} 后导致3处特征峰均发生了“蓝移”现象,表明与 Pb^{2+} 配位或形成新的化合物,其中 $3\ 420.15\ \text{cm}^{-1}$ 处结构—OH吸收峰减弱,该官能团可能参与 Pb^{2+} 吸附; $1\ 408.28\ \text{cm}^{-1}$ 处 CO_3^{2-} 振动吸收峰蓝移,表明其与 Pb^{2+} 发生作用;而 $467.61\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰减弱,表明聚合硅酸盐或活化氧化铝也可能与 Pb^{2+} 发生分子间作用。因此, Pb^{2+} 在JRKSN表面的吸附机制主要表现为化学吸附,XRD分析表明 Pb^{2+} 与材料表面—OH、 CO_3^{2-} 生成的碱式碳酸铅是主要的吸附产物,这与Luo等^[55]和范春辉等^[56]的研究结果一致,表明JRKSN对 Pb^{2+} 的吸附过程以化学吸附为主,物理吸附共存。

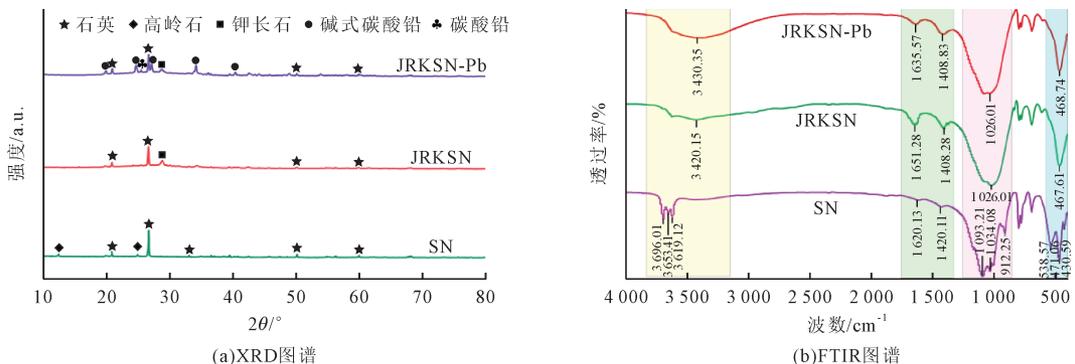
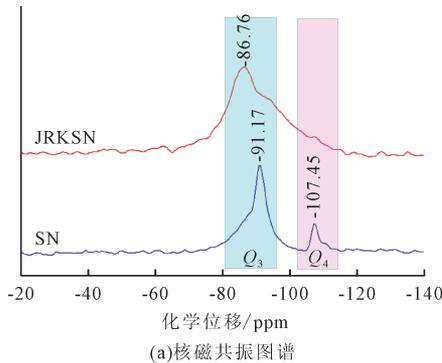


图7 SN、JRKSN以及JRKSN-Pb的XRD与FTIR图谱
Fig.7 XRD and FTIR patterns of SN, JRKSN and JRKSN-Pb

2.4.3 ^{29}Si 核磁共振谱和Zeta电位分析

如图8(a)所示,SN位于-91.17和-107.45 ppm的2个峰分别为无机Si原子 $Q_3(\text{Si}(\text{OSi})_3\text{O}-)$ 和 $Q_4(\text{Si}(\text{OSi})_4)$ 共振信号, Q_3 共振代表 $(\text{Si}-\text{O}-)_2\text{Si}(\text{O}-\text{Al})-\text{OH}$ 中的中心Si原子结构,而 Q_4 共振指的是 $(\text{Si}-\text{O}-)_3\text{Si}(\text{O}-\text{Al})$ 中的中心Si原子结构^[57]。JRKSN的共振谱中只有一个位于-86.76 ppm的清晰可见的 Q_3 共振峰,相对于SN发生偏移,未观测到明显的 Q_4 共振峰,但 Q_3 的



峰面积明显增大,表明KOH碱熔使得煤矸石结构Si—O键破坏,形成Si—O—K单键,材料表面游离羟基增多,可为 Pb^{2+} 提供更多吸附位点^[58]。由图8(b)可知,随着pH值由3增加至8,体系由酸性变为碱性,SN和JRKSN的Zeta电位值逐步降低。与SN相比,JRKSN的Zeta电位值明显降低,由9.99~-21.34 mV降低至-0.91~-27.50 mV,使得JRKSN表面带更多的负电荷,更有利于其对重金属 Pb^{2+} 的静电吸引。

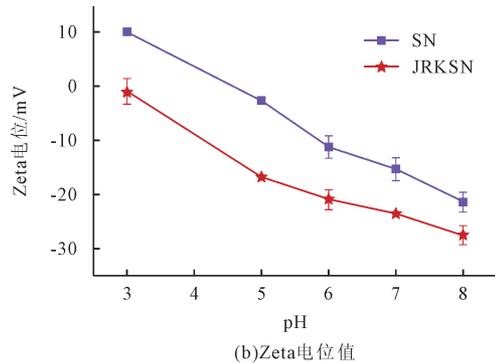


图8 SN、JRKSN的 ^{29}Si 核磁共振图谱与Zeta电位值
Fig. 8 ^{29}Si NMR spectra and Zeta potential value of SN and JRKSN

3 结论

(1) Pb^{2+} 在SN和JRKSN上的吸附遵循拟一级动力学模型和拟二级动力学模型,表明其吸附行为是化学吸附与物理吸附共存,且以化学吸附为主;等温吸附拟合表明SN对 Pb^{2+} 符合Freundlich等温吸附模型,拟合最大吸附量为45.24 mg/g,呈单层吸附状态,而JRKSN对 Pb^{2+} 符合Langmuir模型和Freundlich模型,拟合最大吸附量为268.73 mg/g,以非均质表面吸附为主,单层吸附共存。

(2)吸附剂添加量、体系pH值、共存离子对SN和JRKSN吸附 Pb^{2+} 影响较大。随着吸附剂添加量的增加(0.25~2.0 g/L),吸附量逐渐降低而去除率逐渐增大;体系pH增大,有利于 Pb^{2+} 在材料表面的吸附; K^+ 和 Ca^{2+} 共存对SN吸附 Pb^{2+} 的影响大于JRKSN。

(3)经过碱熔改性后,SN中高岭石转变为非晶结构的偏高岭石,引入羟基使得SN表面带负电荷更负;JRKSN对 Pb^{2+} 的吸附过程为化学与物理吸附同时存在,且以化学吸附为主导过程,化学吸附主要表现为材料表面羟基官能团、碳酸盐对 Pb^{2+} 的络合形成碱式碳酸铅沉淀,以及聚合硅酸盐或活化氧化铝的表面络合,而物理吸附表现为静电吸引和离子交换。

【参考文献】

[1] Kumar S, Rahman M A, Islam M R, et al. Lead and other

elements-based pollution in soil, crops and water near a lead-acid battery recycling factory in Bangladesh[J]. *Chemosphere*, 2022,290:133288.

[2] 钟永铿,宋卫锋,杨佐毅,等. 木质纤维素/火山灰基地聚合物表征及对Pb(II)的吸附性能[J]. *环境科学学报*, 2022,42(10):264-273.

Zhong Yongkeng, Song Weifeng, Yang Zuoyi, et al. Characterization of lignocellulose/volcanic tuff-based geopolymer and its adsorption properties for Pb(II)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022,42(10):264-273.

[3] 林陆健,汤帅,孙璇,等. 铅离子和四环素在微塑料表面的吸附机理与协同效应[J]. *环境科学学报*, 2021,41(10):4022-4031.

Lin Lujian, Tang Shuai, Sun Xuan, et al. Adsorption mechanism and synergistic effect of lead ion and tetracycline on microplastics surface[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(10):4022-4031.

[4] Wu Q H, Leung J Y S, Geng X H, et al. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: implications for dissemination of heavy metals[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 506:217-225.

[5] 刘巍. 中国铅酸蓄电池行业清洁生产和铅元素流研究[D]. 北京:清华大学, 2016.

Liu Wei. Study on Cleaner Production and Lead Element Flow of Lead-acid Battery Industry in China[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.

[6] Meshram S, Thakur R S, Jyoti G, et al. Optimization of lead

- adsorption from lead–acid battery recycling unit wastewater using H_2SO_4 modified activated carbon[J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2022,99(6):100469.
- [7] Abdullah N, Yusof N, Lau W J, et al. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019,76:17–38.
- [8] Tran T K, Chiu K F, Lin C Y, et al. Electrochemical treatment of wastewater: selectivity of the heavy metals removal process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(45):27741–27748.
- [9] Bailey S E, Olin T J, Bricka R M, et al. A review of potentially low–cost sorbents for heavy metals[J]. *Water Research*, 1999,33(11):2469–2479.
- [10] Jensen D L, Ledin A, Christensen T H. Speciation of heavy metals in landfill–leachate polluted groundwater[J]. *Water Research*, 1999,33(11):2642–2650.
- [11] Xiao J, Hu R, Chen G C. Micro–nano–engineered nitrogenous bone biochar developed with a ball–milling technique for high–efficiency removal of aquatic Cd(II), Cu(II) and Pb(II) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,387:121980.
- [12] Lin Y, Zhang X H, Wang Y A, et al. Removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from irrigation water and replenishment of mineral nutrients using a low–cost mineral adsorbent derived from potassium–rich aluminum silicates[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023,11(2):109282.
- [13] Huang Y, Zeng X F, Guo L L, et al. Heavy metal ion removal of wastewater by zeolite–imidazolate frameworks[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018,194:462–469.
- [14] 徐培杰,朱毅菲,曹永丹,等. 煤矸石资源高值化利用研究进展[J]. *环境工程学报*, 2023,17(10):3137–3147.
- Xu Peijie, Zhu Yifei, Cao Yongdan, et al. Research progress on high–value utilization of coal gangue resources[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17(10): 3137–3147.
- [15] Qin L, Gao X J, Su A S, et al. Effect of carbonation curing on sulfate resistance of cement–coal gangue paste[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021,278:123897.
- [16] Jabłońska B, Kityk A V, Busch M, et al. The structural and surface properties of natural and modified coal gangue[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017,190:80–90.
- [17] Jabłońska B, Siedlecka E. Removing heavy metals from wastewaters with use of shales accompanying the coal beds [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 155: 58–66.
- [18] Shang Z B, Zhang L W, Zhao X Y, et al. Removal of Pb(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution by mercapto–modified coal gangue[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019,231:391–396.
- [19] Gao J D, Lin Q J, Yang T Z, et al. Preparation and characterization of ZSM–5 molecular sieve using coal gangue as a raw material *via* solvent–free method: Adsorption performance tests for heavy metal ions and methylene blue[J]. *Chemosphere*, 2023,341:139741.
- [20] Ho Y, Ng J, McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review[J]. *Separation and Purification Methods*, 2013,29:189–232.
- [21] Lagergren S. About the theory of so–called adsorption of soluble substances[J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898,24:1–39.
- [22] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918,40(9):1361–1403.
- [23] Freundlich H. Über die adsorption in lösungen[J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 1907,57U(1):385–470.
- [24] Ijaz I, Bukhari A, Nazir A, et al. Enhanced selective adsorption capacity of lead (II) from complex wastewater by aminopropyltriethoxysilane–functionalized biochar grafted on the MXene based on anion–synergism[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024,314:128929.
- [25] 焦子乐,李林,陈潇晶,等. 改性风化煤铅修复剂的制备及其吸附机制[J]. *山西农业大学学报:自然科学版*, 2024,44(2): 99–109.
- Jiao Zile, Li Lin, Chen Xiaojing, et al. Preparation and adsorption mechanism of lead remediation agent for modified weathered coal[J]. *China Industrial Economics*, 2024,44(2): 99–109.
- [26] 刘宝勇,李思雯,宋永红,等. 改性煤矸石对废水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附性能[J]. *辽宁工程技术大学学报:自然科学版*, 2023, 42(04): 444–450.
- [27] Zhang X, Li M, Su Y G, et al. A novel and green strategy for efficient removing Cr(VI) by modified kaolinite–rich coal gangue[J]. *Applied Clay Science*, 2021,211:106208.
- [28] Buema G, Lupu N, Chiriac H, et al. Performance assessment of five adsorbents based on fly ash for removal of cadmium ions[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021,333:115932.
- [29] Jin Y X, Liu Z, Han L, et al. Synthesis of coal–analclime composite from coal gangue and its adsorption performance on heavy metal ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,423:127027.
- [30] 廖晓峰,钟静萍,陈云嫩,等. 功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 Pb^{2+} 的吸附行为[J]. *环境科学*, 2022, 43(1):387–397.
- Liao Xiaofeng, Zhong Jingping, Chen Yunnen, et al. Preparation of functionalized attapulgite adsorption material and its adsorption behavior for Pb^{2+} in heavy metal wastewater [J]. *Environmental Science*, 2022,43(1):387–397.
- [31] 韩伟,马清水,郭瑞,等. 煤矸石碱熔–水热法制备 NaX 型分子筛及其对 Pb^{2+} 的吸附特性研究[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2024(2):90–98.

- [32] 梁止水,高琦,刘豪伟,等. 煤矸石制备NaX型分子筛及其对 Cd^{2+} 的吸附性能[J]. 东南大学学报:自然科学版, 2020,50(4):741-747.
- [33] 张湛虎,马毅,朱山,等. 煤矸石螯合改性后对选矿废水中重金属离子吸附研究[J]. 无机盐工业, 2023,55(4):97-103. Zhang Chenhu, Ma Yi, Zhu Shan, et al. Study on adsorption of heavy metal ions in mineral processing wastewater by chelating modified coal gangue[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023,55(4):97-103.
- [34] Bu N J, Liu X M, Song S L, et al. Synthesis of NaY zeolite from coal gangue and its characterization for lead removal from aqueous solution[J]. Advanced Powder Technology, 2020,31(7):2699-2710.
- [35] Singh K, Gautam M. Development of inexpensive biosorbents from de-oiled mustard cake for effective removal of As(V) and Pb(II) ions from their aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017,5(5):4728-4741.
- [36] Kumar U, Hassan J Z, Ahmad Bhatti R, et al. Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022,131:122-166.
- [37] Yang S J, Yang L Y, Gao M D, et al. Synthesis of zeolite-geopolymer composites with high zeolite content for Pb(II) removal by a simple two-step method using fly ash and metakaolin[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 378: 134528.
- [38] 游来江,蒋燕,向虹,等. 改性介孔无机凝胶的制备及其在溶液中的吸附机理[J]. 材料导报, 2006,20(S1):20-23.
- [39] Chen M, Zhou H, Zhou Y Z, et al. Magnetic porous functional material from coal mine waste for simultaneous removal of cadmium and arsenic in water and soil: synergistic effect of iron-containing minerals and porous structure[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024,703:135334.
- [40] 吴志坚,刘海宁,张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学, 2010,29(6):997-1003. Wu Zhijian, Liu Haining, Zhang Hui Fang. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption[J]. Environmental Chemistry, 2010,29(6):997-1003.
- [41] Pan L H, Wang Z Q, Zhao X Q, et al. Efficient removal of lead and copper ions from water by enhanced strength-toughness alginate composite fibers[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019,134:223-229.
- [42] Li Z F, Gao Y F, Zhang J, et al. Effect of particle size and thermal activation on the coal gangue based geopolymer[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021,267:124657.
- [43] 侯龙超,王哲皓,汪灵,等. 晋北煅烧高岭土用煤矸石的应用矿物学特征[J]. 矿物学报, 2020,40(2):149-154. Hou Longchao, Wang Zhehao, Wang Ling, et al. Applied mineralogical characteristics of coal gangue, for preparing the calcined kaolin, in the northern Shanxi, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2020,40(2):149-154.
- [44] 匡敬忠,邱廷省,施芳. 热处理对高岭石结构转变及活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012,22(1):258-264. Kuang Jingzhong, Qiu Tingsheng, Shi Fang. Effect of heat treatment on structure transformation and activities of kaolinite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1):258-264.
- [45] 冉敬,杜谷,王凤玉. X射线衍射全谱拟合法快速分析长石矿物含量[J]. 岩矿测试, 2017,36(5):489-494.
- [46] 于晓丽. 铅纳米粒子/碱式碳酸铅超薄纳米片复合结构的合成、表征及催化性能研究[D]. 济南:山东大学, 2017.
- [47] Ming H. Modification of kaolinite by controlled hydrothermal deuteration—a DRIFT spectroscopic study[J]. Clay Minerals, 2004,39(3):349-362.
- [48] Yu C C, Seki T, Chiang K Y, et al. Depth-profiling alkyl chain order in unsaturated lipid monolayers on water[J]. Journal of Chemical Physics, 2024,160(11):114902.
- [49] Sarma B, Kumar R, Gupta D N. Nitrogen plasma treated cotton fabrics coated with SiO_2 followed by RGO deposition for water purification process[J]. Chemical Physics Impact, 2024,8:100612.
- [50] Tang W Q, Zhu J Y, Sun H, et al. Mechanism of catalyst on morphological evolution of $Al(OH)_3$ during $Al-H_2O$ reaction [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2024,34(4):1347-1364.
- [51] 田冬,鲍霞,胡云虎,等. 粉煤灰合成NaX型和NaSOD型沸石的试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2010,38(10):121-123.
- [52] Dai F W, Zhuang Q Y, Huang G, et al. Infrared spectrum characteristics and quantification of OH groups in coal[J]. ACS Omega, 2023,8(19):17064-17076.
- [53] Song C, Zhou Y Y, Liu Q J, et al. Effects of $BaCl_2$ on K-feldspar flotation using dodecyl amine chloride under natural pH[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018,28(11):2335-2341.
- [54] 黄训荣,赵航航,张贵宾,等. 改性粉煤灰对废水中镉的吸附作用[J]. 应用生态学报, 2019,30(9):3215-3223.
- [55] Luo J, Zhang H J, Yang J. Hydrothermal synthesis of sodalite on alkali-activated coal fly ash for removal of lead ions [J]. Procedia Environmental Sciences, 2016,31:605-614.
- [56] 范春辉,马宏瑞,花莉,等. FTIR和XPS对沸石合成特性及Cr(III)去除机制的谱学表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2):324.
- [57] He H P, Duchet J, Galy J, et al. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005,288(1):171-176.
- [58] Zhao H H, Li P Y, He X D. Remediation of cadmium contaminated soil by modified gangue material: characterization, performance and mechanisms[J]. Chemosphere, 2022, 290:133347.