

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.068



开放科学(资源服务)标识码(OSID):



锌改性煤矸石的制备及其对废水中磷酸盐的吸附去除

张给禄,张梦瑶,刘义青,周建民,付永胜

(西南交通大学地球科学与环境工程学院,成都 611756)

摘要:煤矸石作为吸附剂在废水处理领域广泛应用,但天然煤矸石内部含有大量结晶水和黏土矿物杂质,直接利用天然煤矸石处理废水存在效率低、时间长、投加量大等问题。采用 ZnCl_2 对天然煤矸石进行改性,减少了煤矸石内部的结晶水和黏土矿物杂质,增加了煤矸石的比表面积,提高了处理效率,降低了处理成本。通过不同条件下的改性试验得到改性煤矸石,与原煤矸石相比,其结构和化学成分均发生改变, ZnO 代替 SiO_2 成为锌改性煤矸石的主要化学组成, Zn^{2+} 负载聚集在煤矸石表面,增加了煤矸石的比表面积,改变了煤矸石内部结构,提高了煤矸石作为吸附剂处理含磷废水的能力。通过锌改性煤矸石吸附处理 50 mg/L 含磷模拟废水,得到最佳吸附条件为:锌改性煤矸石投加量为 1 g/L 、 pH 值为 5、温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。此外, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 能够促进锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附效果。

关键词:煤矸石;改性;磷酸盐;吸附

中图分类号:X703.5

文献标志码:A

文章编号:2096-6717(2022)03-0141-09

Preparation of zinc-modified coal gangue and its adsorption on phosphate from wastewater

ZHANG Geilu, ZHANG Mengyao, LIU Yiqing, ZHOU Jianmin, FU Yongsheng

(Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, P. R. China)

Abstract: Coal gangue is one of the biggest industrial solid waste in China, and it is widely used in the field of wastewater treatment as adsorbent. However, there are a lot of crystal water and clay mineral impurities in the natural coal gangue. If natural coal gangue is directly used to treat wastewater, there are some problems such as low efficiency, long time and large dosage. In this experiment, ZnCl_2 was used to modify coal gangue to reduce the crystal water and clay mineral impurities, increase the specific surface area of coal gangue, improve the treatment efficiency and reduce the treatment cost. Through the modification experiments under different conditions, the modified coal gangue needed for this experiment is obtained. At the same time, the structure and chemical composition of the modified coal gangue are changed compared with the original coal gangue. ZnO has replaced SiO_2 as the main chemical composition of zinc modified coal

收稿日期:2021-01-15

基金项目:四川省科技厅重大专项(2018SZDZX0026)

作者简介:张给禄(1994-),男,主要从事水污染控制研究,E-mail:2779364582@qq.com。

刘义青(通信作者),男,博士,E-mail:liuyq@swjtu.edu.cn。

Received:2021-01-15

Foundation item:Major Special Project of Sichuan Science and Technology Department (No. 2018SZDZX0026)

Author brief:ZHANG Geilu (1994-), main research interest: water pollution control, E-mail: 2779364582@qq.com.

LIU Yiqing (corresponding author), PhD, E-mail: liuyq@swjtu.edu.cn.

gangue, the Zn^{2+} loading on the surface of coal gangue increases the specific surface area of coal gangue, changes the internal structure of coal gangue, and improves the ability of treating phosphorus-containing wastewater with coal gangue as adsorbent. Through the adsorption treatment of 50 mg/L simulated wastewater containing phosphorus by zinc-modified coal gangue, the optimum adsorption conditions were obtained as follows: The dosage of zinc-modified coal gangue was 1 g/L, the pH was 5 and the temperature was 30 °C. In addition, Ca^{2+} and Mg^{2+} can promote the adsorption of phosphate on zinc-modified coal gangue.

Keywords: coal gangue; modification; phosphate; adsorption

近年来,水体富营养化现象在湖泊、水库频繁出现,未处理完全的工业废水、生活废水及农田排水进入水体,促使水体中的氮、磷等营养元素超标,加剧了水体的富营养化现象。Omwene 等^[1]的研究表明,当水中的磷含量超过 20 mg/m³时,就可认为水体发生富营养化。常见的含磷废水处理有化学法、吸附法、生物法、结晶法以及膜处理等技术^[2]。目前,中国煤矸石累计堆放量超过 60 亿 t,且以约 5 亿~8 亿 t/a 的排放量逐年增加,到 2020 年仍有 7.95 亿 t 的煤矸石产生^[3]。大量的煤矸石对环境造成很大的危害,包括土地占用、地表下沉、水土流失、地质沙漠化和生态破坏等问题^[4],因此,煤矸石的资源化利用意义重大。然而,天然煤矸石结构致密,且内部含有大量杂质,这些杂质的存在影响了煤矸石的吸附效果。因此,如何在外界条件下破坏其完整的晶体结构,使其作为具有高效吸附废水中污染物活性的吸附剂,成为煤矸石资源化利用的关键^[5-7]。丁伟等^[8]利用自然煤矸石吸附磷的试验表明,自然煤矸石对水体中的磷具有一定的去除能力,但去除时间较长,约为 120 h。周建民等^[9]通过实验发现,镧改性煤矸石对水体中磷有较高的去除能力。潘维煜等^[10]利用盐酸改性天然煤矸石,结果表明,改性煤矸石对废水中的磷酸盐有较好的去除效果,去除率达 85%~90%。王艳荣等^[11]通过 $ZnCl_2$ 和高温方式对煤矸石进行改性,结果表明,其对炼油废水中的 COD_{Cr} 具有良好的吸附效果。王婷等^[12]对用 $ZnCl_2$ 煤矸石改性,将改性后的煤矸石用于处理以甲基橙为原料的模拟印染废水,结果表明,改性煤矸石对模拟废水中甲基橙的吸附率高达 98%。

已有研究表明,改性后的煤矸石具有良好的吸附性能,但是经氯化锌改性后的煤矸石吸附去除水中磷的研究还未见报道,笔者拟采用氯化锌溶液对煤矸石进行改性,用于含磷废水的处理。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

天然煤矸石:取自四川省川南煤业有限责任公司鲁班山北矿厂,其为采煤、洗煤过程中产生的固体废物,外观成黑色,质地较松软。试验对天然煤矸石的预处理方法是将天然煤矸石破碎研磨,通过 160 目筛网后,将其放入 105 °C 的烘箱中烘干完全,取出放入干燥器密封保存,作为锌改性煤矸石的原材料。

主要试剂:磷酸氢二钾、抗坏血酸、钼酸铵、酒石酸锑钾、浓硫酸、氢氧化钠、氯化锌、氟化钠、氯化镁、浓盐酸、硝酸钠、氯化钠、无水硫酸钠、无水氯化钙,均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 模拟废水的配制 称取 0.219 7 g 磷酸二氢钾于 105 °C 的烘箱中烘干 2 h 取出,冷却至室温后溶于水,并转移至 1 L 的容量瓶中定容,得到含磷浓度为 50 mg/L 的模拟废水。

1.2.2 煤矸石改性 将天然煤矸石充分研磨并过 160 目筛网过筛,分别投入到不同固液比(1:20、1:30、1:40、1:50、1:60、1:70、1:80、1:90)、不同溶液 pH 值(4、5、6、7、8、9、10、11、12)、不同震荡温度(20、30、40、50、60、70、80、90、100 °C)、不同振荡时间(0.5、1、1.5、2、3、4、5、6 h)、不同 $ZnCl_2$ 溶液浓度(0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5 mol/L),逐一考察以上因素对煤矸石改性的影响。

1.2.3 吸附试验 在煤矸石改性试验的基础上,利用最佳条件下制得的锌改性煤矸石吸附处理废水中的磷酸盐,考察了不同锌改性煤矸石投加量、不同 pH 值、不同温度及水中常见阴、阳离子对磷酸盐吸附去除的影响。反应结束后,将反应液转移到离心管进行离心处理,取上清液测其吸光度,通过钼锑抗分光光度法得出上清液中磷酸盐的含量,计算得出锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附量和去除率。

1.2.4 吸附动力学 称取 0.1 g 经氯化锌改性后的煤矸石于三角瓶中,分别加入含磷浓度为 50、25、5 mg/L 的模拟废水 100 mL。将溶液调至中性,在温度为 30 °C 的振荡器中振荡反应,结束后做离心处理,然后取其上清液测量吸光度。

1.2.5 分析方法 使用 PHS-3C 精密 pH 计调节溶液 pH 值;使用 101-3AB 电热鼓风干燥箱干燥改性后的煤矸石;HNY-100D 恒温培养振荡器控制振荡反应温度和时长;反应结束后,使用 TD-420 台式低速离心机进行离心处理,通过钼锑抗分光光度在 WFZ UV-4802H 可见分光光度计测量上清液吸光度,进一步得出上清液中磷酸盐的含量;最后通过 PANalytical Epsilon 3XLE(X 射线荧光分析)分析煤矸石成分的变化。

在测定天然煤矸石和锌改性煤矸石零电点时,参考文献[13]的方法,首先用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 HNO₃ 将 0.1 mol/L NaNO₃ 溶液的 pH 值调至 2~12 并将其置入 50 mL 的锥形瓶中;其次,称取 0.06 g 改性前后的煤矸石加入到上述锥形瓶中;最后在温度为 30 °C、转速为 120 r/min 的条件下恒温振荡 24 h,测量最终 pH_e。以最终 pH_e、初始 pH₀ 作图,与直线 $y=x$ 的交点即为零电点。

1.2.6 锌改性煤矸石对磷酸盐吸附量及去除率的计算 锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附量 β 用式(1)计算。

$$\beta = \frac{(C_0 - C_1) \times V}{W} \quad (1)$$

式中: β 为锌改性煤矸石的吸附量,mg/g; C_0 为吸附前溶液中磷酸盐浓度,mg/L; C_1 为吸附后溶液中磷酸盐浓度,mg/L; V 为吸附水样的体积,L; W 为煤矸石的投加量,g。

磷酸盐的去除率 η 用式(2)计算。

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为磷酸盐的去除率。

2 结果与讨论

2.1 锌改性煤矸石的制备及表征

2.1.1 煤矸石改性条件的确定 由图 1(a)固液比对锌改性煤矸石制备的影响可知,煤矸石和 ZnCl₂ 溶液的比例对锌改性煤矸石的制备有一定的影响,固液比在 1:30 时,制得的锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附量和吸附率分别为 12.25 mg/g、73.47%,均已

达到峰值;固液比在 1:40~1:70 之间时,制得的锌改性煤矸石对废水中磷酸盐的吸附量和去除率变化较小;此后,随固液比的增加,吸附量和去除率逐渐降低,主要是因为过量的金属离子会造成孔道的堵塞,已形成的多孔性结构受到破坏^[14]。由图 1(b) pH 值对锌改性煤矸石制备的影响可知,溶液酸碱性对锌改性煤矸石的制备也有一定的影响,当 pH < 7 时,得到的锌改性煤矸石对废水中磷酸盐的吸附量和去除率随 pH 值的增大而上升;当 pH 值为 7 时,制得的锌改性煤矸石对废水中磷酸盐的吸附量和吸附率分别为 14.02 mg/g 和 84.41%,均已达到峰值;pH > 7 时,制得的锌改性煤矸石对废水中磷酸盐的吸附量和去除率随 pH 值的增大而减小。由图 1(c)煤矸石零电点的测定可知,煤矸石的零电点为 9.9,当 pH < 9.9 时,煤矸石表面带正电;当 pH > 9.9 时,煤矸石表面带负电,因此,当 pH 值较低时,煤矸石表面正电性强,与 Zn²⁺ 结合能力较弱,制得的锌改性煤矸石对废水中磷酸盐的吸附去除效果较差,随着 pH 值的升高,煤矸石表面正电性逐渐减弱,Zn²⁺ 与煤矸石结合能力变强,制得的锌改性煤矸石对废水中磷酸盐的吸附去除效果逐渐增强;当 pH > 7 时,随着 pH 值的升高,溶液中 OH⁻ 逐渐增多,OH⁻ 与 Zn²⁺ 生成的 Zn(OH)₂ 在煤矸石表面聚集,减少了煤矸石表面可供吸附的点位,减少了磷酸盐与煤矸石的接触机会,导致水中磷酸盐去除效果逐渐下降。由图 1(d)温度对锌改性煤矸石制备的影响可知,反应温度对锌改性煤矸石的制备存在影响,温度在 20~30 °C 时,得到的锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附能力随温度的升高而提高;在 30 °C 达到峰值,此时吸附量为 14.70 mg/g,吸附率为 88.01%,此后,锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附能力随温度的升高而下降。这主要是因为温度的升高使 Zn(OH)₂ 产生速率逐渐增大^[15],生成的 Zn(OH)₂ 在煤矸石表面聚集,减少了煤矸石表面可供吸附的点位,影响煤矸石对磷酸盐的吸附效果。由图 1(e)振荡时间对锌改性煤矸石制备的影响可知,振荡时间的长短也会影响锌改性煤矸石的制备,当振荡时间为 1 h 时,制得的锌改性煤矸石对废水中磷酸盐的吸附量为 15.52 mg/g、吸附率为 93.11%,均已达到最值,表明此时 Zn²⁺ 负载在煤矸石表面的速度较快,此后,随着时间的增加,吸附量和吸附率逐渐下

降,这主要是由于在较短时间内,吸附剂比表面积变化不大,搅拌时间过长,会使已经形成的孔道或结构发生变化^[16]。由图1(f) $ZnCl_2$ 溶液浓度对锌改性煤矸石制备的影响可知, $ZnCl_2$ 浓度对锌改性煤矸石的制备也具有一定的影响,当 $ZnCl_2$ 浓度小于 0.3 mol/L 时,得到的锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附量和去除率随 $ZnCl_2$ 浓度的增大而增大;当 $ZnCl_2$ 浓度

大于 0.3 mol/L 时,得到的锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附量和去除率无明显变化。这主要是因为,随着 $ZnCl_2$ 浓度的增加,煤矸石得到充分活化,提高了煤矸石对磷酸盐的吸附能力;当 $ZnCl_2$ 浓度超过 0.3 mol/L 时,煤矸石表面的吸附点位被 Zn^{2+} 充分负载,导致煤矸石吸附磷酸盐的效果不再随浓度发生变化。

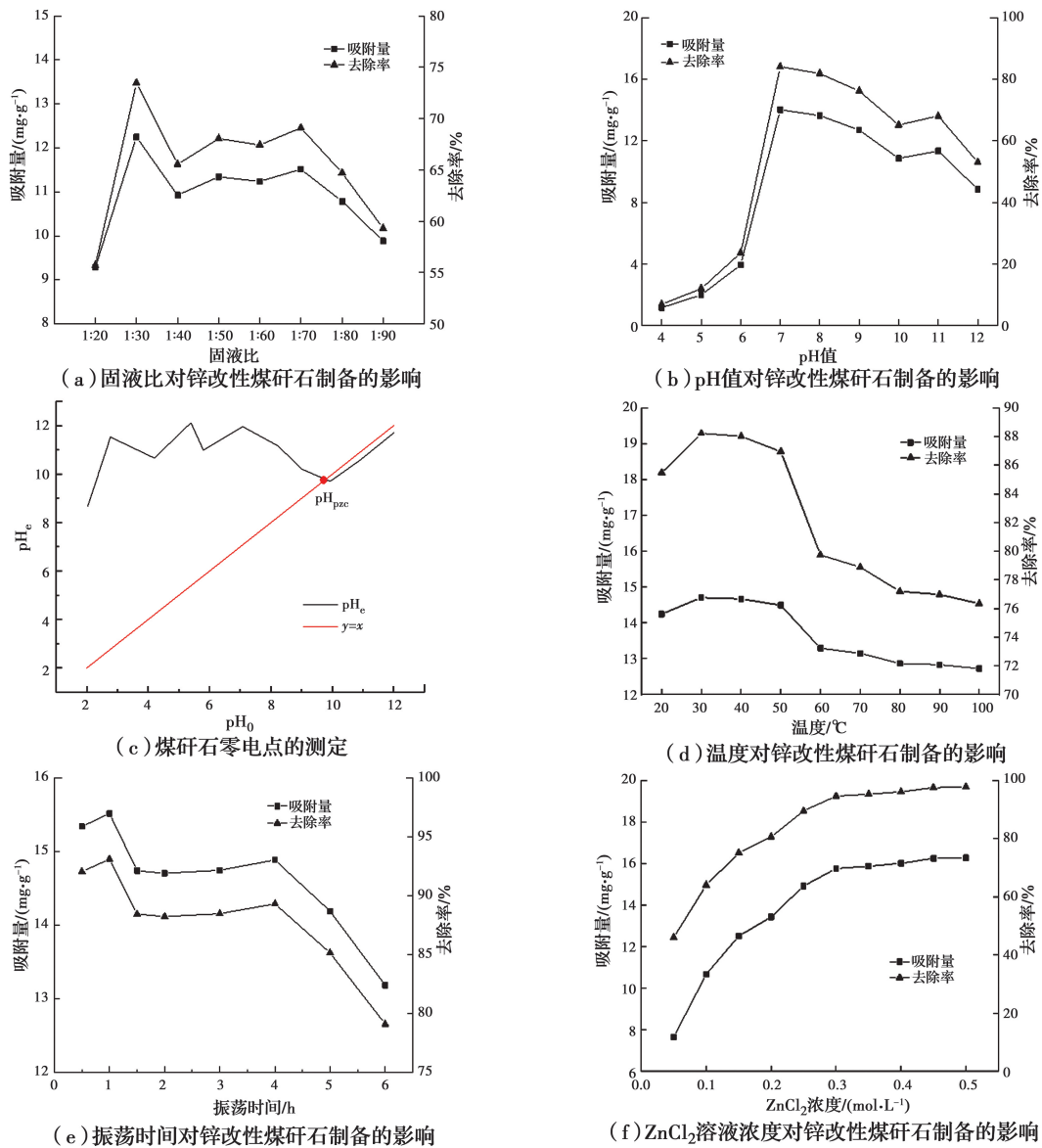


图1 煤矸石改性条件的确定

Fig. 1 Determination of modification conditions of coal gangue

在固液比 1:30、pH 值 7、温度 30 ℃、振荡时间 1 h、 $ZnCl_2$ 溶液浓度 0.3 mol/L 的条件下,制得的锌改性煤矸石对 50 mg/L 含磷废水的处理效果最好。因此,将上述条件确定为本试验锌改性煤矸石的最佳制备条件,并将此条件下制备的锌改性煤矸石用于后续吸附去除磷酸盐的试验研究。

2.1.2 煤矸石改性前后 XRF 表征

1) XRF 表征

对原煤矸石和在最佳条件下制备的锌改性煤矸石进行 XRF 表征测定化学成分,测定结果如表 1 所示。煤矸石属于煤质沉积岩,矿物成分以黏土类、碳酸盐类和石英为主,主要有高岭水云铝土矿、炭质、

植物化石以及少量的稀有金属矿物等^[17]。此外,煤矸石中含有大量农作物需要的微量元素,还有稀有元素,如镓、铈、锂、钒、钛及稀土元素^[18]。天然煤矸石的化学成分主要以 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、TiO₂、MgO 等无机盐为主,而锌改性煤矸石的化学成分主要为 ZnO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、TiO₂、MgO 等。与天然煤矸石相比,改性煤矸石的主要化学成分发生较大变化,新增的 ZnO 成为改性煤矸石的主要成分。

表 1 煤矸石改性前后的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of coal gangue before and after modification %

化学成分	原煤矸石	锌改性煤矸石
ZnO	0	49.58
SiO ₂	43.97	19.74
Al ₂ O ₃	18.43	8.64
Fe ₂ O ₃	14.75	8.01
CaO	12.11	3.23
TiO ₂	4.45	2.49
MgO	2.18	1.83

2) SEM 表征

对原煤矸石和在最佳条件下制备的锌改性煤矸石进行 SEM 表征,结果如图 2 所示。由图 2 可见,经氯化锌改性后的煤矸石表面结构发生变化,形成一些孔道结构,表面变得粗糙,增加了煤矸石的比表面积及煤矸石与吸附剂的接触机会,使煤矸石可供与吸附质结合的点位增加,大大提高了锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附效果。

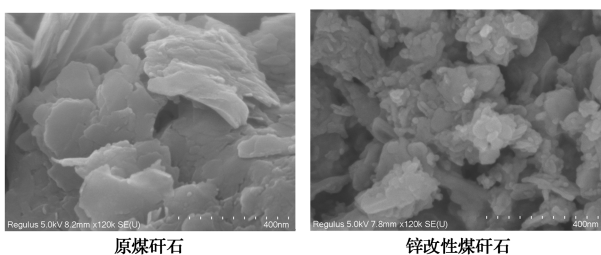


图 2 锌改性煤矸石吸附前后电镜扫描对比
Fig. 2 SEM comparison of coal gangue before and after modification

2.1.3 比表面积(BET) 关于煤矸石改性前后比表面积的变化情况,参考王婷等^[12]通过氯化锌改性煤矸石吸附印染废水中甲基橙研究中对煤矸石 BET 的测定结果,以此阐述煤矸石改性前后比表面积的变化情况。

由表 2 可知,锌改性煤矸石比表面积测定值远大于原煤矸石比表面积测定值。说明经氯化锌改性后能够大幅增加煤矸石的比表面积,这与锌改性煤矸石表面形成的孔道结构有关,孔道结构的形成增加了锌改性煤矸石的比表面积,提高了锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附效果。

表 2 改性前后煤矸石比表面积的变化

Table 2 Change of specific surface area of coal gangue before and after modification

煤矸石	BET 比表面积/(m ² · g ⁻¹)
原煤矸石	0.029 5±0.010 4
锌改性煤矸石	8.764 5±0.182 5

2.2 锌改性煤矸石吸附性能研究

2.2.1 锌改性煤矸石投加量对磷酸盐吸附的影响

试验条件:[磷酸盐]₀ = 50 mg/L, pH₀ = 7, T₀ = 30 °C。

由图 3 可知,随着锌改性煤矸石投加量的增加,磷酸盐的吸附量逐渐降低,而其去除率逐渐升高。当投加量为 1 g/L 时,锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附量为 29.95 mg/L,吸附率为 59.91%;当投加量为 2.5 g/L 时,锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附量为 17.50 mg/L,吸附率为 87.49%。前期由于锌改性煤矸石的比表面积较大,对磷酸盐的吸附量较大,后期吸附量缓慢下降,去除率不再上升,主要是吸附质产生了聚合^[19],大部分吸附点位被吸附质占据,可供吸附的点位减少,导致对磷酸盐的吸附量较小。出于吸附处理成本考虑,在处理 50 mg/L 含磷废水时确定锌改性煤矸石的最佳投加量为 1 g/L。

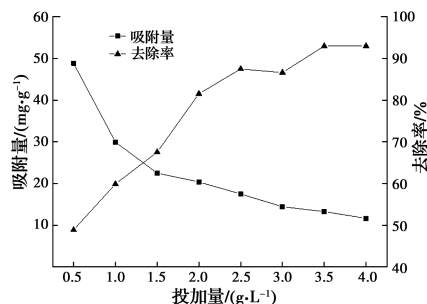


图 3 锌改性煤矸石投加量对磷酸盐去除的影响
Fig. 3 Effect of zinc-modified coal gangue loading on phosphate removal

2.2.2 溶液 pH 值对锌改性煤矸石吸附磷酸盐的影响 试验条件:[磷酸盐]₀ = 50 mg/L, T₀ = 30 °C, [锌改性煤矸石]₀ = 1 g/L。

由图 4 可知,在 pH 值为 2~12 的环境下,锌改

性煤矸石对磷酸盐的吸附量和去除率呈先增后减的趋势,在 pH 值为 5 时,吸附量最大,达 48.99 mg/L,去除率为 97.98%,这主要是由于磷酸盐在不同 pH 值环境水溶液中存在形式的差异所致。当 $\text{pH} < 5.0$ 时,主要以 H_2PO_4^- 形式存在并开始游离出 H_3PO_4 ; 当 $\text{pH} < 7.2$ 时, H_2PO_4^- 的比例占优, HPO_4^{2-} 处于劣势; 当 $\text{pH} > 7.2$ 时, HPO_4^{2-} 的比例开始占多数, H_2PO_4^- 的比例开始减少; 当 $\text{pH} > 10$ 时,主要以 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 两种形式存在^[20]。由图 5 可知,锌改性煤矸石的零电点为 5.9,故当 $\text{pH} < 5.9$ 时,带正电的锌改性煤矸石通过静电作用有利于磷酸盐的吸附和去除; 当 $\text{pH} > 5.9$ 时,锌改性煤矸石表面带负电,不利于对水中 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的吸附,导致吸附量和去除率降低。因此,确定 $\text{pH}=5$ 为处理含磷废水时的最佳 pH 值。

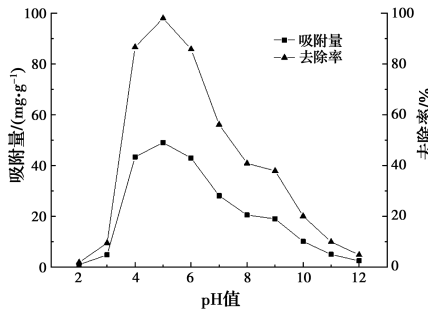


图 4 pH 值对锌改性煤矸石对磷酸盐去除的影响
Fig. 4 Effect of pH on phosphate removal by zinc-modified coal gangue

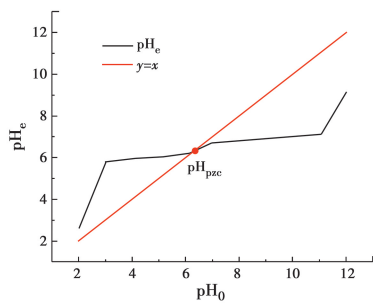


图 5 锌改性煤矸石零电点的测定
Fig. 5 Determination of zero electric point of zinc-modified coal gangue

2.2.3 共存离子对锌改性煤矸石吸附磷酸盐的影响 试验条件: $[\text{磷酸盐}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 5$, $T_0 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{锌改性煤矸石}]_0 = 1 \text{ g/L}$ 。

由图 6 可知, NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- 、 Na^+ 对锌改性煤矸石处理含磷废水无明显影响,而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的存在能明显增加锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附,这主要是由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和磷酸根离子反

应生成磷酸钙和磷酸镁,从而导致溶液中磷酸盐含量的降低^[21]。许光眉^[22]通过改性石英砂吸附去除废水中锑、磷的研究中也得出相同的结论。

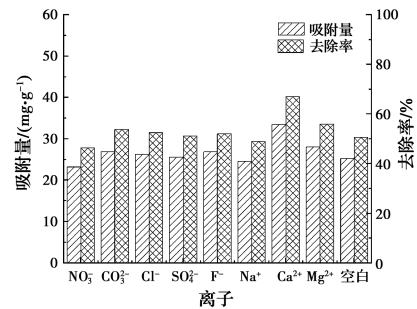


图 6 共存阴阳离子对锌改性煤矸石吸附磷酸盐的影响
Fig. 6 Effect of coexisting anions and cations on phosphate removal by zinc-modified coal gangue

2.2.4 反应温度对锌改性煤矸石吸附磷酸盐的影响 试验条件: $[\text{磷酸盐}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 5$, $[\text{锌改性煤矸石}]_0 = 1 \text{ g/L}$ 。

由图 7 可知,锌改性煤矸石对废水中磷酸盐的吸附量和去除率随温度的升高而增大,由此可判断出锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附过程是一个吸热的过程。穆浩荣^[23]通过煤矸石吸附磷的热力和动力学实验中得到了相同的结论。这主要是因为温度的升高使得吸附质的扩散速率加快,增加了吸附质与吸附剂的碰撞机会,提高了锌改性煤矸石对废水中磷酸盐的处理效果。

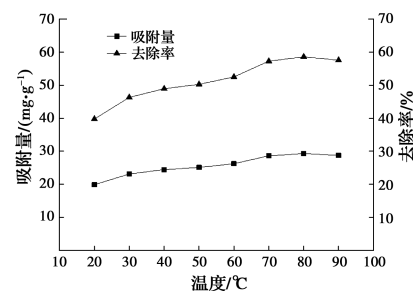


图 7 温度对锌改性煤矸石吸附磷酸盐的影响
Fig. 7 Effect of temperature on phosphate removal by zinc-modified coal gangue

2.3 锌改性煤矸石吸附动力学研究

对比煤矸石经改性前后达到吸附平衡所用时间、吸附平衡时对磷酸盐的吸附量,由图 8 可知,经过改性后的煤矸石减少了达到吸附平衡所需要的时间,提高了吸附效率,增加了吸附平衡时对磷酸盐的吸附量,提高了煤矸石的吸附容量。根据试验数据,模拟废水中磷酸盐浓度为 50 mg/L 、吸附过程进行 20 h 时,锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附量为 42.62

mg/g、去除率为 85%，较原煤矸石提高 2.5 倍；磷酸盐浓度为 25 mg/L、吸附过程进行 5 h 时，锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附量为 24.0 mg/g、去除率为 96%，较原煤矸石提高 3.9 倍；磷酸盐浓度为 5 mg/L、吸附过程进行 0.5 h 时，锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附量为 4.85 mg/g、去除率为 97%，较原煤矸石提高 3.6 倍。试验结果表明，经氯化锌改性后的煤矸石显著提高了对磷酸盐的吸附量和吸附效率，且随着模拟废水中磷酸盐浓度的增加，煤矸石对磷酸盐的吸附量越大。这主要是因为，在吸附反应刚开始时，吸附剂与溶液间的浓度差较大，使得驱动力也相应增大。

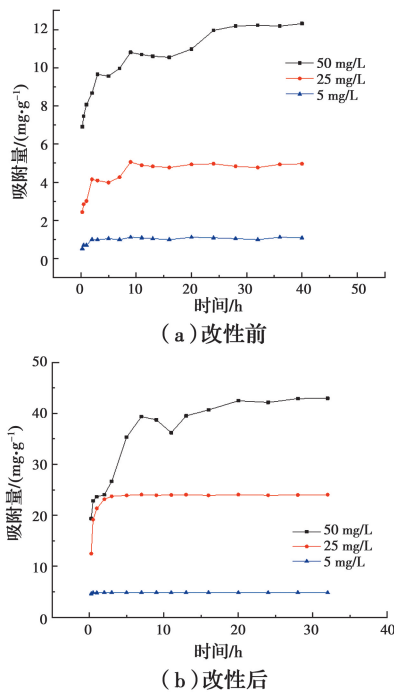


图 8 吸附动力学研究

Fig. 8 Study on adsorption kinetics

当模拟废水中磷酸盐的浓度为 5 mg/L 时，仅需 0.5 h 就可达到吸附平衡，所以不再进行动力学拟合分析，对锌改性煤矸石吸附含磷浓度为 50、25 mg/L 的废水达到吸附平衡前的试验数据进行动力学模型拟合，结果如图 9 和表 3 所示。

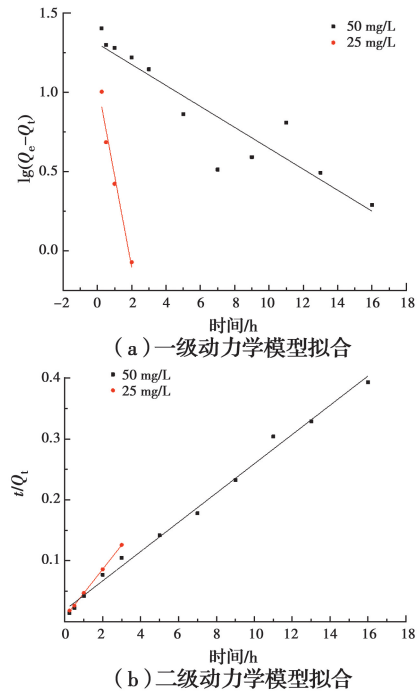


图 9 吸附平衡前动力学模型拟合

Fig. 9 Kinetic model fitting before adsorption equilibrium

由拟合结果可知，二级动力学模型拟合得出的线性相关性 R^2 较一级动力学模型高，且经二级拟合模型得出的对磷酸盐的吸附量与实验结果更为接近，由此可判断，锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附符合二级动力学模型，说明锌改性煤矸石对模拟废水中磷酸盐的吸附以化学吸附为主。

表 3 吸附过程动力学模型拟合结果

Table 3 Fitting results of kinetic model of adsorption process

动力学模型拟合	浓度/(mg · L ⁻¹)	K	R ²	速率方程	平衡吸附量
一级拟合	25	1.333	0.969 2	$Y = -0.578 8t + 1.051 39$	11.256 2
	50	0.152	0.861 5	$Y = -0.066 1t + 1.306 37$	20.247 4
二级拟合	25	0.251	0.999 0	$Y = 0.039 5t + 0.007 26$	25.310 0
	50	0.030	0.993 3	$Y = 0.024 0t + 0.019 07$	41.614 6

3 结论

1) 处理 50 mg/L 含磷废水的锌改性煤矸石最佳制备条件为：固液比 1:30、pH 值 7、温度 30 °C、振

荡时间 1 h、ZnCl₂ 浓度 0.3 mol/L。

2) 与天然煤矸石相比，经 ZnCl₂ 改性后的煤矸石化学成分发生改变，改性后 ZnO 成为煤矸石的主要成分。

3) 锌改性煤矸石处理 50 mg/L 含磷废水的最佳吸附条件为: 锌改性煤矸石投加量 1 g/L、pH 值 5、温度 30 °C。此外, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 能够促进锌改性煤矸石对磷酸盐的吸附。

4) 锌改性煤矸石的比表面积较原煤矸石大, 对废水中磷酸盐的吸附符合二级动力学模型。

参考文献:

- [1] OMWENE P I, KOBYA M. Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: A comparative study [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 116: 34-51.
- [2] 常凯. 含磷废水处理方法的浅析[J]. *安徽农学通报*, 2019, 25(9): 129-130, 139.
CHANG K. Discussion on treatment of wastewater containing phosphorus [J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2019, 25(9): 129-130, 139. (in Chinese)
- [3] 周楠, 姚依南, 宋卫剑, 等. 煤矿矸石处理技术现状与展望[J]. *采矿与安全工程学报*, 2020, 37(1): 136-146.
ZHOU N, YAO Y N, SONG W J, et al. Present situation and prospect of coal gangue treatment technology [J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2020, 37(1): 136-146. (in Chinese)
- [4] XUE Q, LU H J, ZHAO Y, et al. The metal ions release and microstructure of coal gangue corroded by acid-based chemical solution [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(7): 3235-3244.
- [5] 王丹萍, 李巧玲. 煤矸石改性的研究进展[J]. *现代化工*, 2014, 34(8): 50-52.
WANG D P, LI Q L. Research progress in coal gangue modification [J]. *Modern Chemical Industry*, 2014, 34(8): 50-52. (in Chinese)
- [6] 王国平. 辽宁阜新煤矸石资源化研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2005.
WANG G P. Studies on the recovery of coal gangues in Fuxin district, Liaonin Province, China [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2005. (in Chinese)
- [7] 李化建. 煤矸石的综合利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
LI H J. Comprehensive utilization of coal gangue [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. (in Chinese)
- [8] 丁伟, 巴图其木格, 张玲玲, 等. 自燃煤矸石吸附磷的动力学和热力学[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(7): 4059-4066.
DING W, BATCHIMEG, ZHANG L L, et al. Kinetic and thermodynamic study of phosphate adsorption by spontaneous combustion coal gangue [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(7): 4059-4066. (in Chinese)
- [9] 周建民, 付永胜, 张梦瑶, 等. 改性煤矸石对上覆水磷及底泥磷代谢关键基因的影响[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(11): 4998-5009.
ZHOU J M, FU Y S, ZHANG M Y, et al. Effect of modified coal gangue on phosphorus in overlying water and key genes of phosphorus metabolism in sediment [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(11): 4998-5009. (in Chinese)
- [10] 潘维煜. 浅析无机改性煤矸石对磷的吸附[J]. *科技创新与应用*, 2014(1): 32-33.
PAN W Y. Adsorption of phosphorus by inorganic modified coal gangue [J]. *Technology Innovation and Application*, 2014(1): 32-33. (in Chinese)
- [11] 王艳荣, 李平, 杨琦. 氯化锌改性煤矸石吸附剂的制备与应用[J]. *石油化工应用*, 2017, 36(11): 130-132, 147.
WANG Y R, LI P, YANG Q. Preparation and application of zinc chloride modified coal gangue adsorbent [J]. *Petrochemical Industry Application*, 2017, 36(11): 130-132, 147. (in Chinese)
- [12] 王婷, 牛文静. 改性煤矸石吸附染料废水中甲基橙性能的研究[J]. *皮革与化工*, 2018, 35(6): 16-20.
WANG T, NIU W J. Study on adsorption of modified coal gangue for methyl orange in dye waste water [J]. *Leather and Chemicals*, 2018, 35(6): 16-20. (in Chinese)
- [13] YU Y, PAUL C J. Key factors for optimum performance in phosphate removal from contaminated water by a Fe-Mg-La tri-metal composite sorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 445: 303-311.
- [14] 徐春梅. 小麦秸秆吸附剂的制备及其对溶液中磷酸根的吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2012.
XU C M. Preparation of the adsorbent by wheat straw and the study on its adsorption properties for phosphate in aqueous solution [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2012. (in Chinese)
- [15] 李彦生, 关敏. 离子交换树脂法制备氧化锌晶须[J]. *材料工程*, 2005, 33(10): 56-57.
LI Y S, GUAN M. Preparation of zinc oxide whiskers by ion exchange resin method [J]. *Journal of Materials*

- Engineering, 2005, 33(10): 56-57. (in Chinese)
- [16] 周永贤, 张佳, 陈雅莹, 等. 锌改性分子筛吸附剂的制备及其脱除碳氧化合物性能的研究[J]. 上海化工, 2017, 42(3): 15-19.
ZHOU Y X, ZHANG J, CHEN Y Y, et al. Preparation of zinc-modified adsorbent and research on adsorption performance for removing carbon-oxygen compounds [J]. Shanghai Chemical Industry, 2017, 42 (3): 15-19. (in Chinese)
- [17] 贾敏. 煤矸石综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 46-52.
JIA M. The current situation research on comprehensive utilization of coal gangue [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 46-52. (in Chinese)
- [18] 徐红艳, 孙培梅, 童军武. 煤矸石中有价元素的提取[J]. 湖南冶金, 2006, 34(5): 39-43.
XU H Y, SUN P M, TONG J W. Extracting valuable elements from coal gangue [J]. Hunan Metallurgy, 2006, 34(5): 39-43. (in Chinese)
- [19] AKSAKAL O, UCUN H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181 (1/2/3): 666-672.
- [20] 张炳慧. 天然水中磷酸盐存在状态与 pH 值的关系[J]. 地质实验室, 1992(2): 98-100.
ZHANG B H. Relationship between the existing state of phosphate in natural water and pH value [J]. Geology Lab, 1992(2): 98-100. (in Chinese)
- [21] XU X Y, CAO X D, ZHAO L, et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(1): 358-368.
- [22] 许光眉. 石英砂负载氧化铁(IOCS)吸附去除锑、磷研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006.
XU G M. The study on adsorption removal of antimony and phosphate using iron oxide coated sand [D]. Changsha: Hunan University, 2006. (in Chinese)
- [23] 穆浩荣. 煤矸石对水中磷的吸附特性研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2016.
MU H R. The study on adsorption characteristics of phosphorus in water by coal gangue [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2016. (in Chinese)

(编辑 胡玲)