

自燃煤矸石吸附磷的动力学和热力学

丁伟,巴图其木格,张玲玲,白淑琴*

内蒙古大学生态与环境学院,呼和浩特 010021

摘 要 自燃煤矸石作为吸附剂对水溶液中的磷酸盐有较好的吸附去除作用。通过改变时间、溶液初始浓度和温度等条件,研究了自燃煤矸石对磷酸盐的吸附反应。结果表明,在 298 K 的条件下,自燃煤矸石对磷的最大饱和吸附量可达 $7.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附平衡时间约为 120 h,而且吸附数据符合 Langmuir 等温吸附模式。动力学研究数据表示,其吸附过程符合伪二级动力学模式和颗粒内扩散模式,证明了吸附过程中同时发生了化学吸附和物理吸附。吸附热力学参数自由能变 ΔG 为 $(-10.52, -11.74, -14.89) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,焓变 ΔH 为 $46.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和活化能 E 为 $63.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,证明了吸附过程属于自发的吸热反应,是属于物理吸附和化学吸附的共同作用。

关键词 自燃煤矸石;磷酸盐;吸附机理

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)07-4059-08 DOI:10.12030/j.cjee.201604165

Kinetic and thermodynamic study of phosphate adsorption by Spontaneous combustion coal gangue

DING Wei, BATCHIMEG, ZHANG Lingling, BAI Shuqin*

School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China

Abstract Spontaneous combustion coal gangue has good adsorption ability for removing phosphate in aqueous solution. The adsorption of phosphate by spontaneous combustion coal gangue was therefore studied. The influences of adsorption time, initial concentration of phosphate solutions, and temperature on the adsorption of phosphate were observed. The results indicate that the maximum adsorption of phosphate was $7.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, the phosphate adsorption equilibrium was attained after 120 h, and the adsorption process was well-fitted to a Langmuir adsorption isotherm when the temperature was 298 K. The study of adsorption kinetics shows that it was also well-fitted to the patterns of pseudo second-order and particle diffusion models, indicating the coexistence of chemical adsorption and physical adsorption in the adsorption process. Thermodynamic parameters— ΔG : $(-10.52, -11.74, -14.89) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔH : $46.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and E : $63.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ —revealed that the adsorption process was endothermic and spontaneous, controlled by the chemical and physical adsorption processes.

Key words spontaneous combustion coal gangue; phosphate; adsorption mechanism

水体中含有大量的磷酸盐是引起水体富营养化的主要因素^[1]。基于磷元素对水体富营养化的贡献远远大于氮元素,去除或降低水体中磷酸盐含量对防止水体富营养化、保护水资源和磷资源可持续利用等不同领域具有重要意义^[2]。水体中总磷浓度超过 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 就会引起富营养化,而经过处理后的市政和工业废水的总磷浓度在 $2.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,需要进一步处理^[3-6]。化学沉淀法、生物法、人工湿地吸附和普通吸附法是去除磷酸盐恢复清洁水体的几种主要方法。其中化学沉淀法是利用无机阳离子 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 与阴离子 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 产生固态沉淀为基础,但会产生大量含金属的污泥,增加后续处理成本。生物法处理使可溶性磷酸盐转变成活性污泥,不但只有 30% 左右的去除率,而且还需要结合其他技术处理产生的污泥,消耗大量的能量^[7]。而吸附法凭借其运行费用低、除磷效果好,并且通过吸附-解吸可以达

基金项目:内蒙古自然科学基金资助项目(2014MS0202)

收稿日期:2016-04-21;录用日期:2016-06-17

第一作者:丁伟(1992—),男,硕士研究生,研究方向:水处理及资源化。E-mail:dingwei268668@163.com

*通信作者,E-mail:baishuqin2000@163.com

到吸附剂再生和回收磷的双重目的而备受关注^[8]。目前,研究和应用的磷吸附剂主要包括天然材料、工业废渣和人工合成吸附剂等。工业废弃物和副产品作为一种除磷吸附剂,不仅处理成本低廉,而且除磷效率高,吸附容量大,能从根本上达到以废治废的目的^[9]。

煤矸石是采煤和洗煤过程中生产的一种含碳量较低的固体混合废弃物,也是目前我国排放量最大的工业固体废弃物之一。我国现有的煤矸石堆存量大约有 40 亿 t,形成超过 1 900 余座煤矸石山,占地面积超过 133 km²,而且正以 1.5 亿 t 的年排放量持续增长。预计现存煤矸石山的 1/3 正在自燃或已成自燃煤矸石^[10-12]。自燃煤矸石的可燃成分碳和有害成分硫大大减少,结构强度有所增强。因此,被广泛地应用到路面工程、水泥配制和填筑材料中。煤矸石自燃过程中原有的黏土类矿物高温熔融,部分结构稳定的晶体被分解破坏,变成无定形的非晶体,使煤矸石具有活性。但用自燃煤矸石作为吸附剂的研究较少。由于自燃煤矸石的主要组分为硅铝酸盐,以粘土矿物质的高岭土、蒙脱石、伊利石、长石和云母等为主,对磷酸盐有一定的吸附性^[13-14],是磷酸盐吸附剂的候选材料之一。通过研究揭示自燃煤矸石对水体中磷酸盐的吸附去除特性不仅扩大煤矸石综合利用的领域,还可促进煤炭工业的发展。因此,本文的研究目的是从动力学和热力学的角度分析自燃煤矸石对水溶液中磷的吸附特征,揭示自燃煤矸石作为吸附剂的应用可能。

1 实验部分

1.1 材料及表征

实验所用的自燃煤矸石取自内蒙古包头市采矿区。自燃煤矸石经风干后粉碎成粉末,用不同目数的筛子筛成不同大小的粉末用于实验分析。将煤矸石消解成溶液,利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (Optima 8000, PerkinElmer) 分析了其成分和含量。使用元素分析仪 (varioELcube, Elementar) 分析了自燃煤矸石中的 C、N 和 H 等元素含量。自燃煤矸石在真空、350 ℃ 条件下烘 4 h 后,利用全自动比表面和孔径分布分析仪 (Autosorb-IQ2-MP, Quanta chrome) 在液氮温度 77 K 下测定了比表面积和孔径,并用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算了比表面积和孔径。

1.2 实验方法

自燃煤矸石吸附磷酸盐的实验分 2 组进行:一组进行动力学实验;二组进行热力学实验。所有吸附实验都在锥形瓶中加入磷酸溶液和自燃煤矸石,分别在 298、308 和 318 K 下以 200 r · min⁻¹ 振荡速度下恒温振荡 (HZQ-X300C, 上海一恒)。样品溶液的 pH 提前用 5% 的稀盐酸和 0.5 mol · L⁻¹ 氢氧化钠溶液调节并用 pH 计 (STARTER 3C, 奥豪斯) 测定。每组实验的取样时间分别为 24、48、72、96、120、144 和 168 h,样品用 0.45 μm 膜过滤后分析。

1.2.1 自燃煤矸石吸附磷的动力学实验

称取 5 g 粒径小于 200 目的自燃煤矸石添加到盛有 250 mL、初始浓度分别为 5、20、30、60、200、300 和 400 mg · L⁻¹ 的磷酸盐溶液中,调其 pH 为 (6.5 ± 1),在 298 K 条件下恒温振荡,每隔 24 h 取样过滤,测滤液中磷浓度 (每个浓度做 3 个平行实验)。根据滤液中磷浓度平均值变化,分析了自燃煤矸石对磷的吸附等温模式和吸附动力学模式。

动力学研究所用的相关计公式如下。吸附等温模式 Langmuir 方程 (1) 和 Freundlich 方程 (2) 为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (1)$$

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (2)$$

式中: C_e 是吸附平衡后滤液中磷浓度, mg · L⁻¹; Q_e 是吸附平衡后自燃煤矸石对磷的吸附量, mg · g⁻¹; Q_m 是自燃煤矸石对磷的最大吸附量, mg · g⁻¹; K_L 和 K_F 为吸附平衡常数。

伪一级动力学模式、伪二级动力学模式和颗粒内扩散模式方程如式 (3) ~ (5) 所示:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

$$Q_t = K_3 t^{1/2} + C$$

(5)

式中: Q_t 是不同时间下自燃煤矸石对磷的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 是反应时间, h ; C_e 是吸附平衡后滤液中磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q_e 是吸附平衡后自燃煤矸石对磷的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 、 K_2 和 K_3 分别是伪一级动力学模型, 伪二级动力学模型和颗粒内扩散模型的速率常数。

1.2.2 自燃煤矸石吸附磷的热力学实验

称取 5 g 粒径小于 200 目的自燃煤矸石添加到盛有磷浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 250 mL 的锥形瓶中, 调其 pH 为 (6.5 ± 1) , 分别在不同的温度 (298、308 和 318 K) 下振荡 (同样设置 3 个平行实验)。每隔 24 h 取样过滤, 测滤液中磷浓度。根据滤液中磷浓度平均值变化, 分析了自燃煤矸石对磷的吸附热力学参数等。

相关热力学参数——自由能变化 (ΔG)、焓变 (ΔH)、熵变 (ΔS) 和反应活化能 (E) 计算公式如下:

$$K_D = \frac{Q_e}{C_e}$$

(6)

$$\Delta G = -RT \ln K_D$$

(7)

$$\ln C_e = \frac{\Delta H}{R} - \frac{\Delta S}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

(8)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(9)

$$\ln K = -\frac{E}{2.303RT} + \ln A$$

(10)

式中: K_D 为分配系数; R 是理想气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); B 、 A 代表常数; K 为不同温度下的反应速率常数; T 是热力学温度, K ; C_e 是吸附平衡后滤液中磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q_e 是吸附平衡后自燃煤矸石对磷的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 其中 ΔH 和 E 分别由方程 (8) 和 (10) 拟合而得。

1.2.3 磷酸盐浓度测定方法

钼锑抗分光光度法测定磷。需要试剂: 5% 过硫酸钾溶液; (1 + 1) 硫酸; 10% 抗坏血酸溶液; 钼酸盐溶液。测定步骤: 1) 分别取样 2.00 mL 于消解管中, 加入 5% 过硫酸钾溶液 5.00 mL, 在 120 °C 条件下利用消解仪 (TR420, Thermoreaktor) 消解 30 min; 2) 消解后的样品移入 50 mL 容量瓶中, 分别加 10% 抗坏血酸溶液 1.00 mL 和钼酸盐溶液 2.00 mL 后定容。15 min 后用紫外可见分光光度计 (Alpha-1506, 上海谱元仪器) 在 710 nm 处测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

实验用的自燃煤矸石的主要成分和相关特性见表 1。由表 1 可知, 自燃煤矸石的主要成分为氧化硅和氧化铝为主, 分别占 58.49% 和 22.74%, 同时含有其他金属氧化物。元素分析结果表明 C、N 和 H 的含量分别为 1.08%、0.03% 和 0.71%, 证明自燃后的煤矸石有机质含量非常少。

表 1 自燃煤矸石的化学成分

Table 1 Chemical composition of coal gangue						/%
成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
比例	58.49	22.74	6.41	2.81	2.58	1.68

吸脱附等温线能够反映材料的孔结构特征。根据滞后环上下端闭合的早晚判断样品中中孔孔径分布的宽窄; 上下两端闭合点相距越远, 中孔孔径分布越宽; 反之, 上下两端闭合点相距越近, 中孔孔径分布越窄。图 1(a) 中的曲线是自燃煤矸石的吸脱附等温线。自燃煤矸石的吸脱附等温线属于 II 型等温线, 脱附和吸附分支闭合点相距远, 说明毛细孔形状和大小变化范围很大, 即孔尺寸很不均匀。在 P/P_0 为 0.1 ~ 0.9

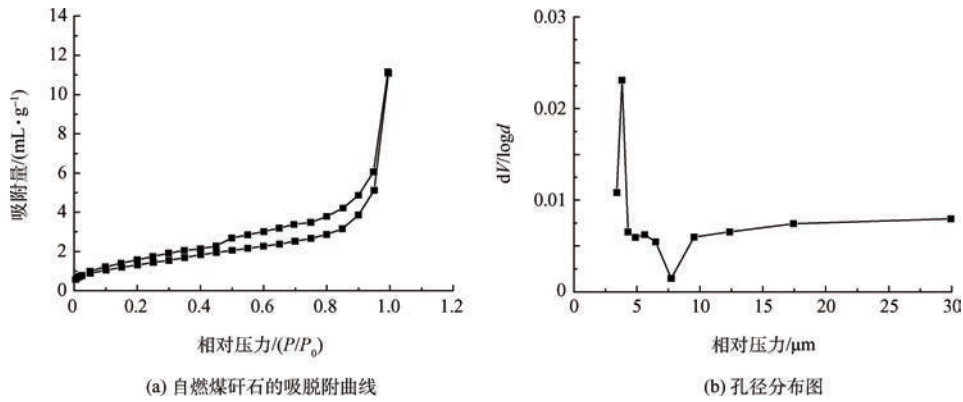


图 1 自燃煤矸石的吸脱附曲线和孔径分布图

Fig.1 Spontaneous combustion coal gangue adsorption/desorption curve and distribution of pore size

范围内吸附量迅速增加,这是吸附质在中孔内发生的毛细凝聚现象。在 P/P_0 接近 1 时吸附量陡然增加,表明自燃煤矸石中存在大孔(孔径范围在大于 50 nm)。图 1(b)是自燃煤矸石的孔径分布图,孔径小于 2 nm 的称为微孔,孔径大于 50 nm 的称为大孔,孔径在 2 ~ 50 nm 之间的称为中孔。由图 1(b)可以看出,孔径分布主要集中于 3 nm 左右,最多孔径在 3.82 nm 处,属中孔。比表面积为 $4.95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2 吸附等温线

为确认自燃煤矸石吸附磷的可能性及最大吸附量,用 5 g 自燃煤矸石吸附不同初始浓度的磷酸盐溶液,使吸附反应达到平衡。在温度一定的条件下 (298 K),通过溶液中吸附质的平衡浓度和每克吸附剂所吸附的量计算了自燃煤矸石对磷酸盐的吸附等温线,并用图 2 表示。在磷酸盐初始浓度较低时,吸附量随着浓度增加而增加。随着磷初始浓度的增加,吸附量逐渐趋于定值,最大吸附量接近 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,表明自燃煤矸石能够作为磷的吸附剂。翟由涛等^[15]利用天然高岭土吸附磷,最高吸附量只有 $0.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,比自燃煤矸石的吸附量低。在等温条件下,溶液中固体表面发生的吸附现象用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合。用这 2 种方程分析了以上吸附数据,结果用图 3(a)和 3(b)表示。

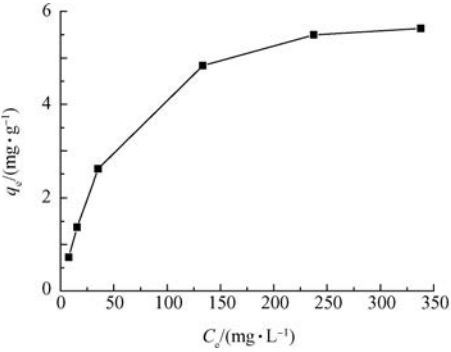


图 2 自燃煤矸石对磷酸盐的吸附等温线

Fig.2 Adsorption isotherms of phosphate by spontaneous combustion coal gangue

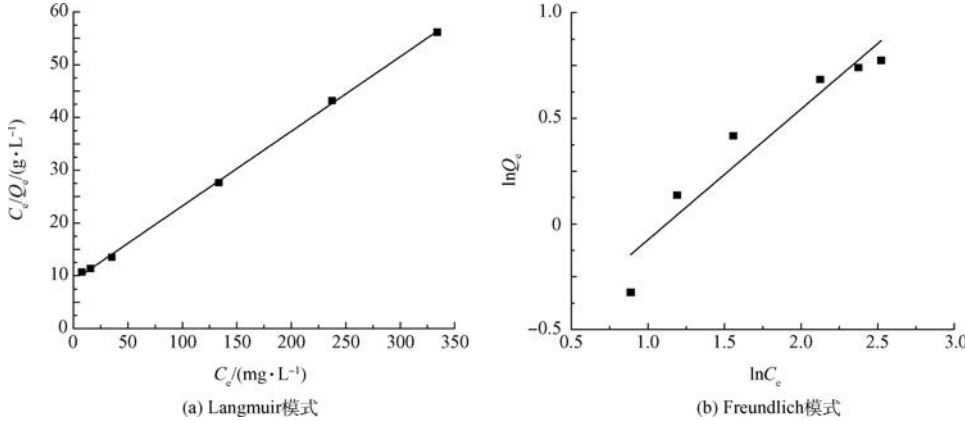


图 3 用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式拟合的自燃煤矸石吸磷的结果

Fig.3 Langmuir and Freundlich model fitted isotherms of phosphate by spontaneous combustion coal gangue

拟合后的 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的相关参数见表 2。根据相关系数 R^2 的比较,自燃煤矸石对磷酸盐的吸附过程更符合 Langmuir 吸附模式,表明吸附过程属均匀的单层吸附。根据 Langmuir 方程计算出的最大理论吸附量可达到 $7.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,高于其它天然产物,如高岭土、蒙脱石、伊利石和泥煤,表明自燃煤矸石属于潜在的磷的吸附剂^[13, 16]。

2.3 吸附动力学

自燃煤矸石对磷酸盐的吸附和其他吸附剂一样都包含表层吸附、向内扩散以及内层吸附点位吸附等 3 个连续的过程,而且吸附速率是由 3 个过程中最慢的过程所控制。考虑到吸附过程的复杂性,会将吸附过程简化后处理数据,但每种模式都有一定的局限性^[17-19]。本研究为了考察吸附机理和吸附速率,用 5 g 自燃煤矸石吸附初始浓度分别为 20、30 和 60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液,绘制了吸附量随时间的变化趋势图(图 4(a))。整个吸附实验持续了 168 h,由图 4(a)可知,120 h 近似为吸附平衡。当磷溶液浓度越高,同一个时间段内自燃煤矸石的吸附量越大,表明吸附质浓度越高越促进吸附过程,而且吸附速度加快。为分析吸附过程的动力学模式,使用伪一级动力学模式、伪二级动力学模式和颗粒内扩散模式对上述吸附反应过程的数据进行了分析。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 常数及相关系数
Table 2 Langmuir and Freundlich adsorption constants and correlation coefficients

参数	Langmuir	参数	Freundlich
$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	7.07	K_F	0.499
$K_L/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	0.016	$1/n$	0.619
R^2	0.999	R^2	0.894

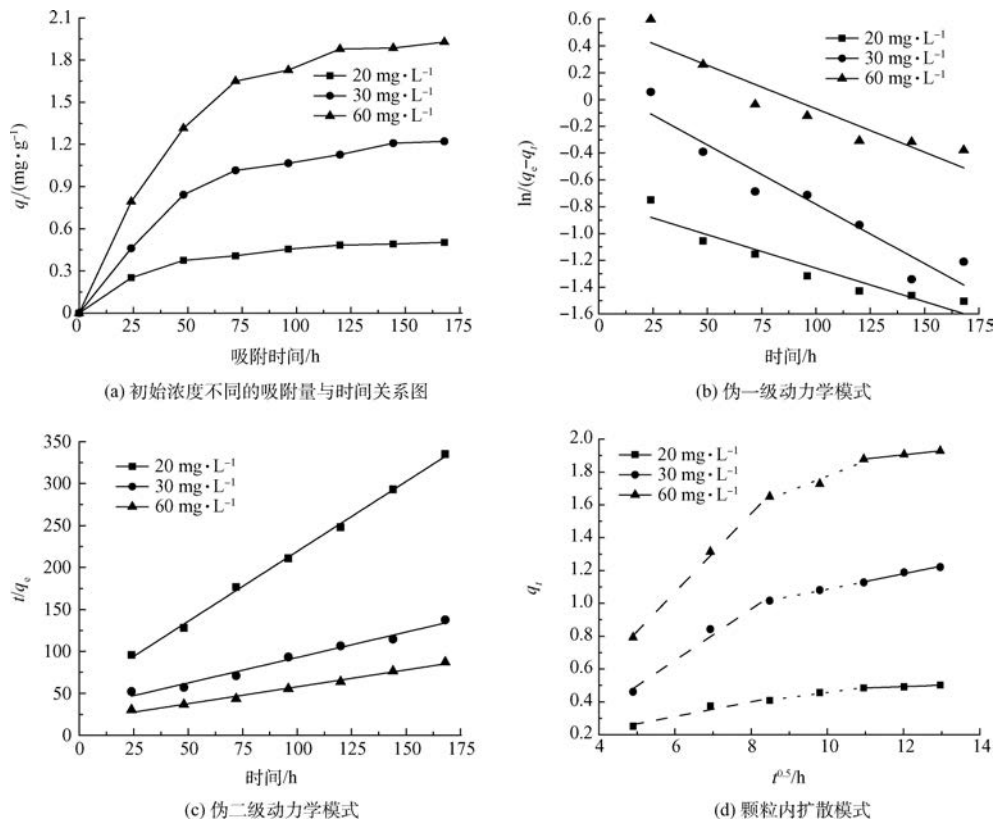


图 4 3 种动力学模型对自燃煤矸石吸附磷的动力学曲线拟合结果
Fig. 4 Dynamics curves of phosphate adsorption by spontaneous combustion coal gangue and fitting of three dynamics models

表 3 自燃煤矸石对磷酸盐吸附的动力学相关参数值

Table 3 Dynamics related parameter values of phosphate adsorption by spontaneous combustion coal gangue

浓度 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	伪一级		伪二级	
	k_1	R_1^2	k_2	R_2^2
20	0.005	0.889	0.053	0.998
30	0.008	0.899	0.011	0.976
60	0.006	0.859	0.009	0.988

动力学模型拟合曲线见图 4(b) ~ (d), 其中伪一级动力学模式(图 4(b))和伪二级动力学模式(图 4(c))的动力学相关参数值见表 3。结果表明伪二级动力学方程的拟合结果最好, 这之前报道的橘皮吸磷的研究和合成 SiO_2 的吸磷研究的动力学模式一致^[20-21]。表明了自燃煤矸石的吸附磷的过程属于化学吸附^[22]。在颗粒内扩散模式中, 分别对 20、30 和 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 3 种不同初始浓度磷酸盐的吸附过程分 3 段进行了拟合, 3 个阶段拟合的相关系数 R^2 分别是: 一阶段 0.879、0.963 和 0.995; 二阶段 0.977、0.992 和 0.906; 三阶段 0.975、0.955 和 0.995。3 个阶段拟合的相关系数均较高, 意味着吸附过程的一部分还受颗粒内扩散的影响。并且颗粒内扩散方程的拟合曲线均没有过原点, 说明膜扩散过程和颗粒内扩散共同控制反应速率。从图 4(d) 还可以看出, 第一阶段直线的斜率最大, 表明吸附开始膜扩散过程很快, 吸附剂与 PO_4^{3-} 之间以静电引力方式进行吸附。随着吸附进行, 边界层的阻力效应越来越大, 第二和第三阶段的斜率越来越小, 即吸附过程以点位吸附为主。分析认为, 自燃后煤矸石中的高岭土、蒙脱石、伊利石、长石等黏土矿物经过高温熔融后, 稳定的晶体结构部分被破坏, 形成无定形的非晶体结构, 铝铁钙等金属氧化物增多, 使煤矸石活性增强^[23]。由于自燃煤矸石中的有机质含量低, 潜在的未燃尽的炭黑对磷酸盐的吸附作用微乎其微。因此, 自燃煤矸石对磷的化学吸附过程是 Si、Al 及 Fe 的氧化物与 H_2O 配位形成羟基化表面, 表面的羟基基团与 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 发生阴离子交换反应, 同时释放羟基的过程^[24]。实验过程中测得溶液的 pH 值从 6.5 逐渐上升到 8.5, 说明自燃煤矸石对磷的吸附反应伴随着 OH^- 的不断产生到平衡。同时自燃煤矸石中游离态的 Ca 也能和水溶态的 PO_4^{3-} 发生化学沉淀反应^[25], 使水溶液中磷含量降低。

2.3 吸附热力学

图 5 表示在不同温度条件下, 5 g 自燃煤矸石对浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液中磷的吸附量随时间的变化情况。由图 5 可知, 在同一段吸附时间内, 吸附温度不同自燃煤矸石对磷的吸附量也不同。随着温度升高, 煤矸石对磷的吸附量明显增加, 在吸附反应长达 168 h, 温度在 298、308 和 318 K 的条件下, 平衡吸附量分别为 0.26 、 0.31 和 $0.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明温度升高有利于吸附反应的进行, 也表明该反应为吸热反应。

通过计算自由能变化 (ΔG)、焓变 (ΔH)、熵变 (ΔS) 和反应活化能 (E) 评价自燃煤矸石对磷吸附的热力学性质。依据经验, 当焓变值 ΔH 在 $10 \sim 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围时吸附过程为物理吸附, 当焓变值在 $80 \sim 200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为化学吸附过程; 活化能 E 小于 $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为物理吸附过程, 大于 $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时为化学吸附; 吉布斯自由能在 $-20 \sim 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 属于物理吸附过程, $-400 \sim -80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为化学吸附过程^[26]。

在 3 个不同温度下的吸附热力学参数见表 4。焓变值 ΔH 是 $46.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 熵变值 ΔS 在 $192.57 \sim$

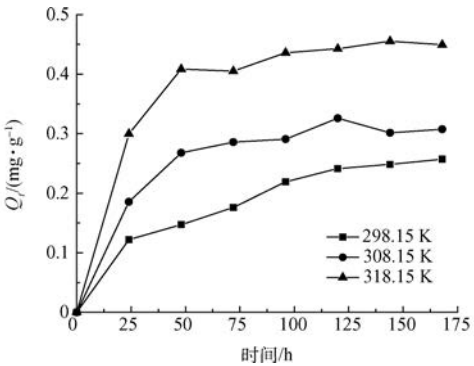


图 5 不同温度条件下自燃煤矸石对磷的吸附量随时间变化

Fig. 5 Change of adsorption amount by spontaneous combustion coal gangue with time under different temperatures

属于物理吸附过程, $-400 \sim -80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为化学吸附过程^[26]。

194.20 kJ · (mol · K)⁻¹范围之内,焓变值 $\Delta H > 0$ 表明自燃煤矸石吸附磷的过程是吸热反应。在 3 个不同温度下的自由能变值 ΔG 为 -10.52 ~ -14.89 kJ · mol⁻¹,表明吸附过程属于自发过程。活化能 E 为 63.71 kJ · mol⁻¹,大于 42 kJ · mol⁻¹,表明吸附过程属于化学吸附。但 ΔG 位于 -20 ~ 0 kJ · mol⁻¹之间,因此,自燃煤矸石对 PO₄³⁻ 的吸附从热力学角度分析是物理吸附和化学吸附共同存在的过程。

表 4 自燃煤矸石吸附磷的热力学参数值

Table 4 Thermodynamic parameter values of adsorption of phosphate by spontaneous combustion coal gangue				
T/K	ΔG	ΔS	ΔH	E
	/(kJ · mol ⁻¹)	/(J · (mol · K) ⁻¹)	/(kJ · mol ⁻¹)	/(kJ · mol ⁻¹)
298	-10.52	192.57		
308	-11.74	190.29	46.96	63.71
318	-14.89	194.20		

3 结论

- 1) 自燃煤矸石的主要成分为氧化硅和氧化铝为主,分别占 58.49% 和 22.74%,有机质含量非常少。其最多孔径为 3.82 nm 左右,属中孔范围,比表面积为 4.95 m² · g⁻¹。
- 2) 自燃煤矸石对 PO₄³⁻ 最大理论饱和吸附量是 7.07 mg · g⁻¹,大于其他天然吸附剂的最大吸附量。等温吸附数据符合 Langmuir 吸附方程,表明自燃煤矸石的吸磷过程属于均匀的单层吸附过程。
- 3) 吸附过程符合伪二级动力学模式,属于化学吸附过程。在颗粒内扩散模式下,初始吸附过程属于物理吸附的膜扩散过程,吸附速率较快。在吸附后期,吸附速率缓慢,自燃煤矸石对磷的吸附主要以阴离子交换和化学沉淀反应为主。
- 4) 自燃煤矸石对磷的吸附反应是自发的吸热反应,温度升高有利于自燃煤矸石的吸磷过程。热力学数据 ΔG 、 ΔH 和 E 表明自燃煤矸石的磷吸附过程属于物理化学吸附。

参考文献

[1] FILIPPELLI G M. The global phosphorus cycle: Past, present, and future[J]. Elements,2008, 4(2): 89-95

[2] ÇELEN I, BUCHANAN J R, BURNS R T, et al. Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure[J]. Water Research,2007, 41(8): 1689-1696

[3] VOLLENWEIDER R A, KEREKES J. Eutrophication of waters: monitoring, assessment and control[M]. Paris: OECD, 1982: 156

[4] MORSE G, BRETT S, GUY J, et al. Review: Phosphorus removal and recovery technologies[J]. Science of the total environment,1998, 212(1): 69-81

[5] DE-BASHAN L E, BASHAN Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003)[J]. Water Research,2004, 38 (19): 4222-4246

[6] WENDLING L A, BLOMBERG P, SARLIN T, et al. Phosphorus sorption and recovery using mineral-based materials: Sorption mechanisms and potential phytoavailability[J]. Applied Geochemistry,2013, 37: 157-169

[7] SOMMARIVA C, CONVERTI A, DEL BORCHI M. Increase in phosphate removal from wastewater by alternating aerobic and anaerobic conditions[J]. Desalination,1997, 108(1): 255-260

[8] 丁文明, 黄霞. 废水吸附法除磷的研究进展. 环境污染治理技术与设备,2002, 3(10): 23-27

[9] ZHOU C, LIU G, WU S, et al. The environmental characteristics of usage of coal gangue in bricking-making: A case study at Huainan, China. Chemosphere,2014, 95: 274-280

[10] EDZWALD J K, TOENSING D C, LEUNG M C Y. Phosphate adsorption reactions with clay minerals[J]. Environmental Science & Technology. 1976, 10(5): 485-490

[11] YAN L G, XU Y Y, YU H Q, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxyl-aluminum, hydroxy-iron and

- hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites[J]. *Journal of Hazard Materials*, 2010, 179: 244-250
- [12] 冷发光. 煤矸石综合利用的研究与应用现状[J]. *四川建筑科学研究*, 2000, 26(2): 44-46
- [13] 牟爽. 大流动性自燃煤矸石全轻混凝土试验研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2013
- [14] 邢永强, 张璋, 潘元庆, 等. 河南天安煤业“5.15”煤矸石山自燃爆炸成因分析与防治研究. *河南科学*, 2008, 26(6): 712-721.
- [15] 翟由涛, 杭小帅, 干方群. 改性高岭土对废水中磷的吸附性能及机理研究[J]. *土壤*, 2012, 44(1): 55-61
- [16] XIONG J, MAHMOOD Q. Adsorptive removal of phosphate from aqueous media by peat[J]. *Desalination*, 2010, 259(1): 59-64
- [17] ELMOUBARKI R, MAHJOUBI F, TOUNSADI H, et al. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources and Industry*, 2015, 9: 16-29
- [18] PEYDAYESH M, RAHBAR-KELISHAMI A. Adsorption of methylene blue onto *Platanus orientalis* leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 1014-1019
- [19] SADEGH H, SHAHRYARI-GHOSHEKANDI R, TYAGI I, et al. Kinetic and thermodynamic studies for alizarin removal from liquid phase using poly-2-hydroxyethyl methacrylate (PHEMA)[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 207: 21-27
- [20] BISWAS B K, INOUE K, GHIMIRE K N, et al. Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(18): 8685-8690
- [21] BHARDWAJ D, SHARMA P, SHARMA M, et al. Removal and slow release studies of phosphate on surfactant loaded hydrothermally synthesized silicate nanoparticles[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(5): 2649-2658
- [22] OLIVEIRA M, ARAUJO A, AZEVEDO G, et al. Kinetic and equilibrium studies of phosphorous adsorption: Effect of physical and chemical properties of adsorption agent[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 82: 527-530
- [23] 孙志华, 刘开平, 汪敏强. 自燃煤矸石活性研究[J]. *建筑材料学报*, 2013, 16(3): 497-502
- [24] 程翔. 类水滑石吸附和蓝铁石沉淀回收污水中磷的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010
- [25] 杨剑虹, 车福才, 王定勇等. 粉煤灰的理化性质与农业化学行为的研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 1997, 3(4): 342-347
- [26] KAVAK D D, ÜLKÜ S. Kinetic and equilibrium studies of adsorption of β -glucuronidase by clinoptilolite-rich minerals[J]. *Process Biochemistry*, 2015, 50(2): 221-229