

氨基修饰的煤矸石的制备及其对 Pb (II) 的吸附

刘柏君, 姚素玲, 董宪姝, 付元鹏

(太原理工大学, 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 煤矸石吸附剂的开发不仅可以对其进行有效利用, 还可以降低重金属离子废水的处理成本。以晋能塔山选煤厂煤矸石为原料, 通过插层、盐酸预处理以及氨基修饰的方法制备了一系列吸附材料, 利用 Box-Behnken 对实验条件进行优化, 考查了其在水中 Pb (II) 的吸附性能, 通过 XRD、FTIR、BET、Zeta 电位等手段对吸附材料的物理化学性质进行分析。结果表明: 煤矸石经插层、盐酸预处理和氨基修饰后对 Pb (II) 的吸附容量增大, 从原矿的 1.89 mg/g 提升至 23.02 mg/g。煤矸石表面氨基的接枝率是吸附性能的关键; 吸附剂对 Pb (II) 的吸附符合准二级动力学模型, 等温吸附符合 Langmuir 吸附模型。以煤矸石为原料制备的氨基修饰后的煤矸石具有价廉易得、吸附性能好等优点, 具有潜在的工业应用价值。

关键词: 煤矸石; 硅烷偶联剂; 吸附剂; Pb(II); Box-Behnken 实验设计

doi:10.12476/kczhly.202302100051

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 04-0157-08

引用格式: 刘柏君, 姚素玲, 董宪姝, 等. 氨基修饰的煤矸石的制备及其对 Pb (II) 的吸附[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(4): 157-164+174.

LIU Bojun, YAO Suling, DONG Xianshu, et al. Preparation of amino modified coal gangue and its adsorption of pb (ii)[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(4): 157-164+174.

煤炭作为重要的能源, 在我国一次能源中占 65%^[1]。而在煤炭开采洗选过程产生的矸石占煤炭产量的 10%^[2], 这些煤炭伴生矿物会造成土地浪费和环境污染问题, 因此, 煤基固体废弃物高值化利用已经成为当前迫切需要处理的问题。煤矸石的主要成分是高岭石, 其表面带有活性羟基, 极性较强, 孔隙发达, 且具有较大的比表面积, 因此具有制备吸附剂的潜力^[3]。铅是主要的工业污染源之一^[4], 处理不当会严重危害环境和人体健康。国内外学者针对粘土矿物去除溶液中重金属进行了深入研究, 陈宇^[5]探索了无机酸活化和硅烷化有机改性相结合的方法处理膨润土对水中 Cd²⁺的吸附性能; 陈理想^[6]研究了三巯丙基三甲氧基硅烷改性蛭石作为吸附剂对 Hg²⁺的吸附性能。梁学锋^[7]采用高速剪切凝胶法对海泡石进行氨基修

饰, 吸附机理为 Pb²⁺和巯基的络合反应。现有硅烷偶联剂表面改性方法多在矿物表面直接进行, 而对于高岭石来说反应的活性位点仅有端面处的硅氧键^[8], 所以存在改性剂嫁接量少和连接不紧密的缺点。本研究以煤矸石为原料进行插层和盐酸处理, 创造足够的活性位点, 再采用氨基修饰的方法制备吸附剂, 通过 Box-Behnken 实验设计确定原料投用量、反应温度、反应时间等因素的最优条件, 探索了其在水中 Pb²⁺的吸附性能与影响因素, 为制备具有特性吸附重金属的氨基修饰煤矸石吸附材料提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 原料

实验原料取自晋能塔山选煤厂洗选固废煤矸

收稿日期: 2023-02-10

基金项目: 山西省重点研发计划 (2022049) 省市级; 国家自然科学基金国际地区合作与交流项目 (51820105006) 省市级; 山西省基础研究计划项目 (202103021223045) 省市级

作者简介: 刘柏君 (1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事煤炭固废资源利用研究。

石。首先将煤矸石破碎筛分，用去离子水洗涤除杂，取筛孔尺寸为 0.048 mm 筛下物为原料，主要矿物组成是高岭石（质量比 95.15%），掺杂少量伊利石、蒙脱石、石英等。

实验所用药剂二甲基亚砜（DMSO）、盐酸、3-氨丙基三甲氧基硅烷（KH-540）均为分析纯；实验用水为去离子水。

1.2 改性原理及路径

高岭石是由大量片层结构单元堆垛组成的，

只有端面产生的硅氧键具有化学活性，而端面仅占颗粒表面的 10%，因此扩大高岭石的端面面积是改性的关键^[9]。氨基改性煤矸石制备路线及接枝机理见图 1。高岭石插层后层间距变大，与盐酸反应时矿物表面的杂质溶解并放出热量，使高岭石片层更易破碎，暴露更多的端面，再利用 KH-540 接枝改性，能更高效地改变高岭石表面的物理化学性质^[10]，提高吸附剂的铅吸附量^[11]。

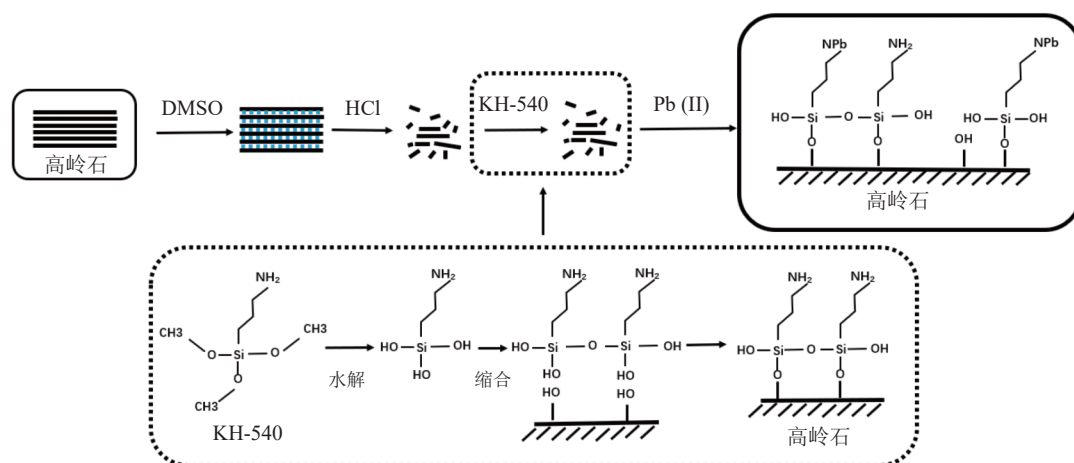


图 1 氨基修饰煤矸石制备路线及接枝机理

Fig.1 Preparation route and grafting mechanism of amino modified coal gangue

1.3 氨基修饰煤矸石的制备

取 3.0 g 煤矸石置于锥形瓶中，加入 30.0 mL DMSO 和 2.7 mL 去离子水，在 60 ℃ 的条件下搅拌 8 h，将所得样品抽滤、烘干后研磨得到插层煤矸石；将插层煤矸石与 2.97 mol/L 的盐酸按 1:10 (g/mL) 的比例混合，在 60 ℃ 下搅拌 4 h，将所得样品清洗至中性后烘干、研磨得到酸处理后的插层煤矸石（MK-DH）。

根据单因素实验结果，通过三因素三水平的 Box-Behnken 优化氨基修饰煤矸石的制备条件，以 MK-DH 投用量 (X_1)、反应温度 (X_2)、反应时间 (X_3) 为自变量，以铅 (II) 吸附量 (A , mg/g) 为因变量，对实验结果建立数学回归模型并分析。将 MK-DH (1, 2, 3 g) 投入 KH-540 的水解液中 (25 mL 乙醇，1 mL KH-540，0.3 mL 去离子水)，在不同温度 (60, 70, 80 ℃) 下反应一定时间 (8, 10, 12 h)，将所得样品抽滤、烘干后研磨得到氨基修饰后的煤矸石。

1.4 Pb (II) 吸附实验

吸附材料对 Pb (II) 的处理采用静态吸附

法。取 100 mg/L 的 Pb (II) 标准溶液 100 mL 于锥形瓶中，加入 0.4 g 吸附剂，调节 pH 值至 6.5，将锥形瓶置于恒温振荡器内，振幅为 150 r/min，于 25 ℃ 下恒温震荡 4 h，离心分离后取上清液，用 722 型分光光度计在 $\lambda=572$ nm 处测定铅 (II) 含量。

1.5 样品表征

X 射线衍射仪 (XRD, MiniFlex600 型) 分析样品物相组成；KBr 压片法在红外光谱仪 (FTIR, Thermo Fisher Nicolet iS5 型) 分析样品表面化学基团组成及变化；全自动比表面积及孔隙度分析仪 (BET, 麦克 ASAP2460 型) 测定样品的氮吸附-脱附等温线，采用 BET 多分子层吸附理论计算样品总比表面积，通过 BJH 模型计算样品的孔容和孔径分布；Zeta 电位分析仪 (Malvern Zetasizer Nano ZS90 型) 分析样品在溶液中的动电性质。

2 结果与讨论

2.1 氨基修饰煤矸石的制备及 Box-Behnken 优化

基于 Box-Behnken 实验设计 (BBD) 评估了

制备氨基修饰煤矸石的 MK-DH 投用量 (X_1)，反应温度 (X_2) 和反应时间 (X_3) 对吸附量 (A) 的影响，BBD 实验方案设计及结果见表 1。

表 1 Box-Behnken 实验方案设计及结果 Table 1 Box-Behnken test design and results				
序号	Factor 1 X_1 投用量/g	Factor 2 X_2 温度/℃	Factor 3 X_3 时间/h	反应 吸附量/(mg/g)
1	1	0	-1	19.276
2	0	0	0	22.926
3	0	1	1	20.920
4	-1	1	0	17.245
5	0	0	0	22.880
6	1	0	1	20.000
7	0	0	0	22.325
8	-1	0	1	18.805
9	0	1	-1	20.397
10	0	-1	1	22.953
11	1	-1	0	19.366
12	0	0	0	23.142
13	-1	-1	0	17.844
14	0	-1	-1	21.730
15	0	0	0	22.932
16	-1	0	-1	18.129
17	1	1	0	18.950

回归方差分析结果见表 2，该回归模型的 P 值 ($<0.000\ 1$)，失拟项的 P 值 ($0.167\ 6>0.05$)，

拟合模型的决定系数 R^2 ($0.982\ 4$) 和校正决定系数 $\text{Adj}R^2$ ($0.959\ 8$)，表明该模型拟合了吸附量的实验数据和理论值。回归方程见式 (1)：

$$A = -53.97 + 14.19 \cdot X_1 + 1.45 \cdot X_2 + 2.39 \cdot X_3 + 0.0045 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0.006 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0.009 \cdot X_2 \cdot X_3 - 3.47 \cdot X_1^2 - 0.01 \cdot X_2^2 - 0.08 \cdot X_3^2 \quad (1)$$

MK-DH 投用量 (X_1)，反应温度 (X_2) 和反应时间 (X_3) 三因素对铅吸附量的响应曲面的交互影响见图 2。由图 2a 和 2b 可知，随着 MK-DH 投用量的增多，吸附量呈先增大后减小的趋势。由于 KH-540 水解生成硅醇，硅醇与 MK-DH 表面的羟基形成氢键，进一步缩合形成稳定的共价键。当 MH-DH 较少时，硅醇间发生聚合反应^[12]，生成大量胶核，硅醇在矿物表面的接枝率降低^[13]；MK-DH 投用量达到 2.2 g 左右时，硅醇对 MH-DH 的接枝率达到最高，但当 MH-DH 过多时，由于硅醇数量的限制，造成接枝率降低。在图 2a 和 2c 中，随着反应温度的升高，吸附量呈先增大后减小的趋势。由于温度升高，KH-540 的水解速度加快，硅醇与 MK-DH 缩合反应的速度也随之加快；当温度进一步升高时，MK-DH 受到乙醇液体分子撞击作用发生的无规则运动增强，导致 MH-DH 中粒子间碰撞的概率增加，矿物颗粒间发生团聚作用^[14]，硅醇与矿物的接枝率降低，吸附量也

表 2 实验结果方差分析表 (ANOVA)
Table 2 Analysis of variance (ANOVA) for the test results

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
Model	65.79	9	7.31	43.46	< 0.000 1	**
X_1 -添加量	3.87	1	3.88	23.05	0.002 0	*
X_2 -温度	2.39	1	2.39	14.26	0.006 9	*
X_3 -时间	1.23	1	1.24	7.36	0.030 1	*
X_1X_2	0.008	1	0.008	0.05	0.829 9	
X_1X_3	0.000 6	1	0.000 6	0.003	0.952 2	
X_2X_3	0.12	1	0.12	0.73	0.421 2	
X_1^2	50.66	1	50.66	301.2	< 0.000 1	**
X_2^2	4.39	1	4.39	26.11	0.001 4	*
X_3^2	0.43	1	0.43	2.56	0.153 7	
残差	1.18	7	0.17			
失拟项	0.8	3	0.27	2.87	0.167 6	不显著
纯误差	0.37	4	0.09			
总和	66.98	16				
方差	Adjust- $R^2 = 0.959\ 8$	$R^2 = 0.982\ 4$				

注：*差异显著 ($P<0.05$)，**差异极显著 ($P<0.01$)。

随之降低。在图 2b 和 2c 中, 吸附量随反应时间的延长而增大。硅醇与矿物的缩合反应不断发

生, 直至反应达到平衡, 此时硅醇与矿物的接枝率达到最大值, 吸附量显著提升。

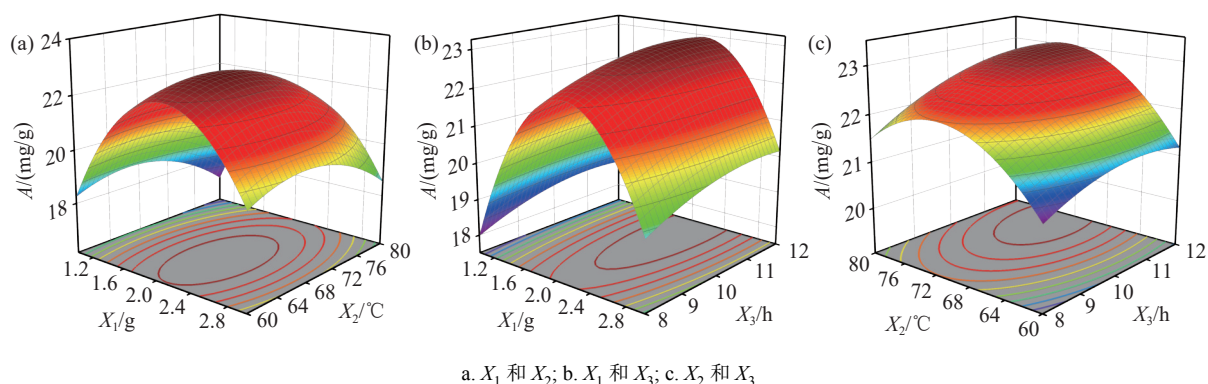


图 2 因素间交互作用对铅吸附量的响应曲面

Fig.2 Response surface of interaction between factors on lead adsorption

由 Design-Expert 软件对回归模型进行优化分析得到最优条件为: MK-DH 投用量 2.56 g, 反应温度 66.83 °C, 反应时间 11.43 h, 在此条件下, 预测所得到的吸附量理论最大值为 23.14 mg/g。对实验结果取整, 选取最优实验条件进行实验, 测得吸附量为 23.02 mg/g, 结果与预测值基本一致。

2.2 吸附剂对 Pb(II) 的吸附效果

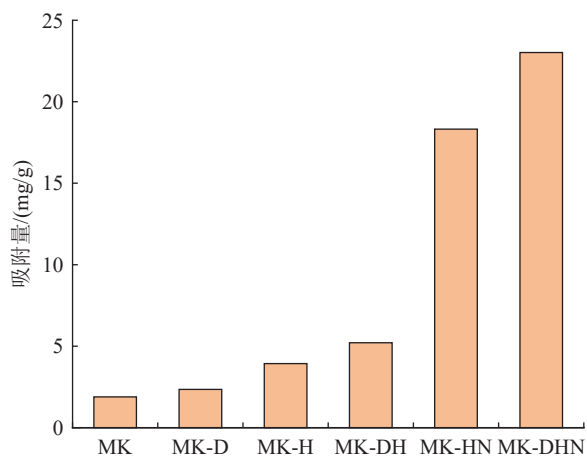
图 3 为不同吸附剂对 Pb(II) 的吸附效果。由图 3 可知, MK-D 对 MK、MK-DH 对 MK-H、MK-DHN 对 MK-HN 都有更大的铅吸附量, 说明插层行为对 Pb(II) 的吸附效果的提升有效; MK-H 的铅吸附量大于 MK, 说明盐酸处理对 Pb(II) 吸附量的提升有积极作用; MK-HN 对

MK-H、MK-DHN 对 MK-DH 来说吸附量均大幅提升, 说明氨基修饰行为对吸附剂性能提升起到了关键作用。其中 MK-DHN 对 Pb(II) 吸附量最高, 较 MK 提高了 12.18 倍。

2.3 材料特性分析

2.3.1 XRD 物相分析

图 4 是吸附材料的 XRD 图谱及氨基修饰煤矸石的 XRD。由图 4a 可知, 煤矸石的主要矿物组成是高岭石, 掺杂少量伊利石、蒙脱石、石英等。由图 4b 可知, 高岭石经 DMSO 插层后衍射峰向低角移动, 晶格间距从 0.72 nm 增大到 1.13 nm, 计算可知高岭石的插层率^[15]为 93.4%, 插层成功。由图 4c 可知, 氨基修饰煤矸石的 XRD 衍射峰与煤矸石基本一致, 说明矿物晶体种类基本不变^[16], 但矿物特征衍射峰强逐渐降低, Hinckley 结晶度指数 (Hi, 表示有序度) 逐渐减小, 结晶度逐渐



MK: 煤矸石; MK-D: 插层煤矸石; MK-H: 盐酸处理煤矸石; MK-DH: 盐酸处理插层煤矸石; MK-HN: 盐酸、KH-540 处理煤矸石; MK-DHN: 氨基修饰后的煤矸石

图 3 各吸附剂对 Pb(II) 的吸附容量

Fig.3 Adsorption capacity of various adsorbents for Pb(II)

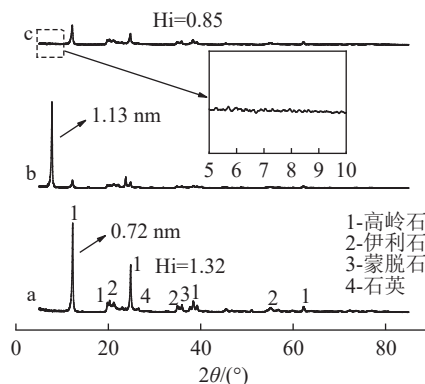


图 4 煤矸石 (a)、插层煤矸石 (b) 和氨基修饰后的煤矸石 (c) 的 XRD

Fig.4 XRD patterns of coal gangue (a) intercalated coal gangue (b) and amino-modified coal gangue (c)

降低^[17]。由 XRD 可知, 2θ 没有出现衍射峰, 表明硅醇未进入矿物层间, 接枝行为主要在端面进行^[8], 与图 1 原理一致。

2.3.2 FTIR 分析

图 5 为煤矸石和氨基修饰后的煤矸石的红外谱图。由图可知氨基接枝后出现了新的红外峰, 其中 $2\ 928$ 、 $2\ 870\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰属于 KH540 中亚甲基的伸缩震动, $1\ 478$ 、 $1\ 384\text{ cm}^{-1}$ 为亚甲基的弯曲震动吸收峰, $1\ 560\text{ cm}^{-1}$ 为 N-H 伸缩振动^[18], 说明氨基已成功引入煤矸石矿物中。红外光谱图中 695 、 752 、 914 cm^{-1} 处的吸收峰是 Si-O-Si 的伸缩振动、弯曲振动产生的, 峰的强度增大说明改性后 Si-O-Si 含量增多^[19], 氨基成功接枝至煤矸石表面。

2.3.3 N_2 吸附-脱附及孔径分布分析

表 3 为煤矸石和氨基修饰煤矸石的孔隙结构分析结果, N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线见图 6。由图 6 可知, 两种吸附剂均属于 IV 型吸附等温线, 孔隙结构主要属于介孔 ($2\sim 50\text{ nm}$) 范围。氨基修饰煤矸石的比表面积较煤矸石略有减小, 平均孔径和总孔容积增加明显。由于在制备吸附剂时盐酸能去除矿物表面的杂质, 疏通孔状通道、增加孔容积, 但在氨基接枝的过程中硅醇

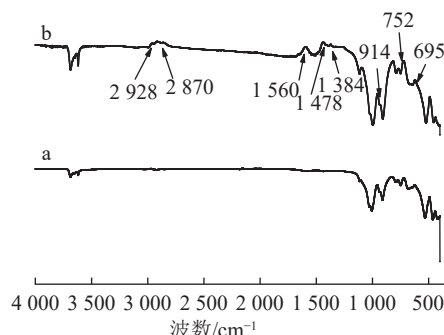


图 5 煤矸石 (a) 和氨基修饰后的煤矸石 (b) 的 FTIR
Fig.5 FTIR of coal gangue (a) and amino modified coal gangue (b)

间发生聚合反应阻塞了小孔, 产生位阻效应, 导致比表面积减少^[20]; 也因小孔被阻塞, 导致氨基修饰煤矸石的平均孔径增大。氨基修饰煤矸石比表面积小, Pb(II) 吸附量却最大, 说明化学吸附占主导地位, 与预想原理一致。

表 3 煤矸石和氨基修饰后的煤矸石的孔结构特性
Table 3 Pore structure characteristics of coal gangue and amino modified coal gangue

	比表面积/ (m^2/g)	总孔容积/ (cm^3/g)	平均孔径/ nm
煤矸石	18.970	0.079	16.176
氨基修饰后的煤矸石	16.895	0.089	20.751

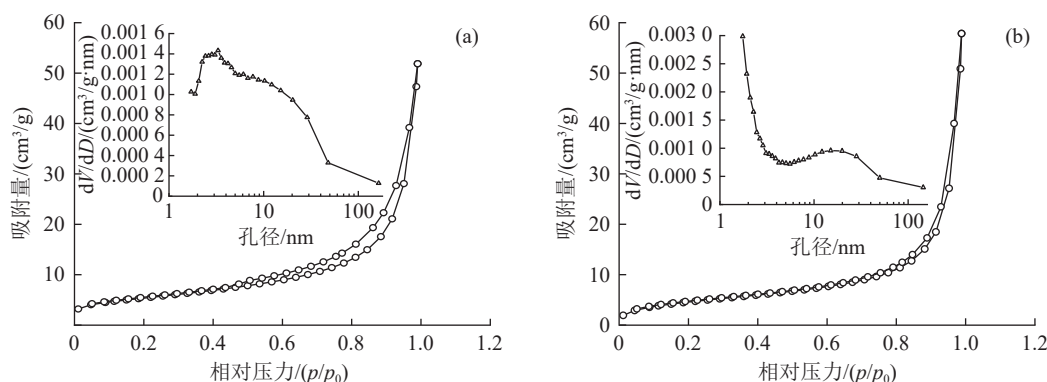


图 6 煤矸石 (a) 和氨基修饰后的煤矸石 (b) 的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig.6 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of coal gangue (a) and amino-modified coal gangue (b)

2.3.4 Zeta 电位表征

细粒物料在溶液中的动电性质对解释固体颗粒表面的吸附机理有着重要作用^[21], 煤矸石、盐酸和 KH-540 处理后的煤矸石和氨基修饰后的煤矸石的 Zeta 电位分别为 -30.15 、 27.47 和 35.33 mV , 煤矸石显负电性, 其余均显正电性。根据矿物-溶液界面的 Stern 双电层模型, 煤矸石表面的羟基吸附正电荷, 由于水化作用形成双电层, 使其表面带负电^[22]; 氨基改性后, 矿物表面由于氨基的存

在形成电离层, 因此带正电。氨基修饰后的煤矸石较盐酸和 KH-540 处理后的煤矸石的电位更大, 说明氨基修饰的煤矸石表面接枝了更多的氨基, 结合 Pb(II) 吸附量可知, 矿物表面氨基接枝率是吸附性能的关键。

2.4 氨基修饰煤矸石对 Pb(II) 吸附行为研究

2.4.1 吸附等温线

为研究氨基修饰后的煤矸石对 Pb(II) 的吸附特性, 采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对 $35\text{ }^\circ\text{C}$

下其吸附 Pb (II) 的实验结果进行拟合分析, 结果见图 7 与表 4。氨基修饰后的煤矸石对 Pb (II) 吸附反应更符合 Langmuir 吸附模型^[22], 说明其对

水中 Pb (II) 以单分子层吸附为主, 饱和吸附量为 29.274 mg/g。

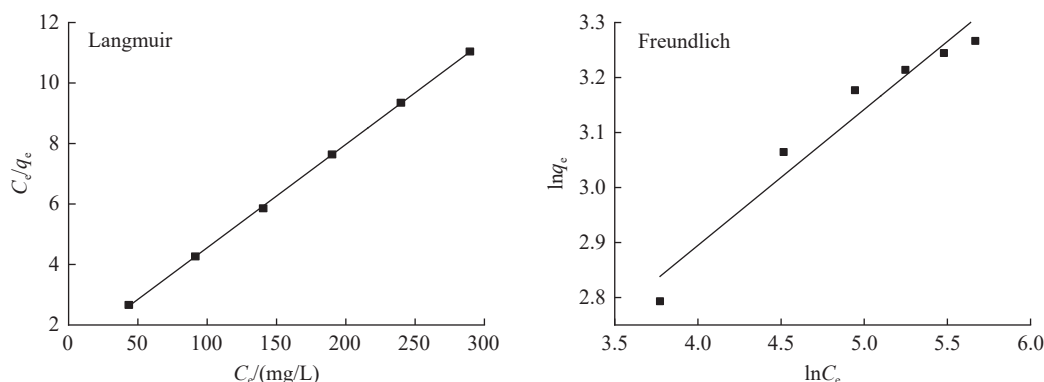


图 7 氨基修饰后的煤矸石吸附 Pb (II) 的 Langmuir 和 Freundlich 的吸附等温曲线
Fig.7 Langmuir and Freundlich adsorption isotherms of Pb (II) on amino-modified coal gangue

表 4 氨基修饰后的煤矸石吸附 Pb (II) 的 Langmuir 和 Freundlich 的吸附等温线方程常数
Table 4 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm equation constants of Pb (II) adsorption on amino- modified coal gangue

Langmuir		Freundlich	
$q_m/(\text{mg/g})$	29.274	n	4.040
$K_L/(\text{L/mg})$	0.030	$K_F(\text{mg/g})$	6.723
R^2	0.999	R^2	0.948

2.4.2 吸附动力学

为研究氨基修饰后的煤矸石对 Pb (II) 的吸

附机理, 采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对其吸附 Pb (II) 的吸附过程进行拟合, 结果见图 8 与表 5。分析比较准一级动力学模型与准二级动力学模型参数可知, 氨基修饰后的煤矸石对 Pb (II) 的吸附更符合准二级动力学模型, 相关系数 R^2 大于 0.99, 同时准二级动力学方程拟合得到的理论平衡吸附量为 23.98 mg/g, 与实验得到的平衡吸附量更接近。因此, 氨基修饰后的煤矸石对铅的吸附更符合准二级动力学方程。

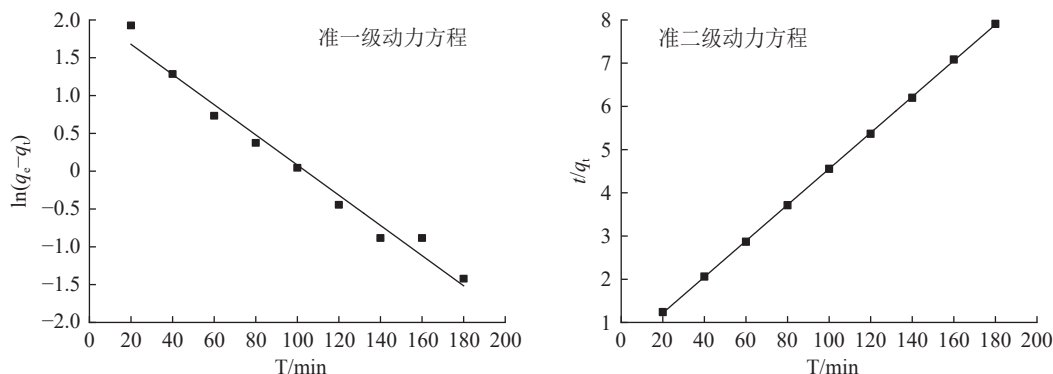


图 8 氨基修饰后的煤矸石吸附 Pb (II) 的吸附动力学方程曲线
Fig.8 Adsorption kinetic equation curve of Pb (II) on amino modified coal gangue

2.4.3 吸附热力学

对氨基修饰后的煤矸石吸附 Pb (II) 的过程进行热力学分析, 结果见表 6, 吉布斯自由能 (ΔG) 小于 0, 说明氨基修饰后的煤矸石吸附 Pb (II) 是自发进行的; Pb (II) 在氨基修饰煤矸石上的吸附焓变 (ΔH) 大于 40 kJ/mol, 说明是

吸热的化学吸附。

2.4.4 吸附机理分析

铅在溶液中主要以 Pb (II) 的形式存在并与氨基修饰后的煤矸石发生反应。氨基修饰后的煤矸石表面有大量活性氨基和羟基基团, 其与 Pb (II) 之间发生的配位作用、表面络合作用和

表 5 氨基修饰后的煤矸石吸附 Pb（Ⅱ）的吸附动力学常数

Table 5 Adsorption kinetic constants of Pb（Ⅱ）on amino-modified coal gangue			
准一级		准二级	
$q_e/（\text{mg/g}）$	7.98	$q_e/（\text{mg/g}）$	23.98
$K_1/（1/\text{mg}）$	0.020	$K_2/（\text{g}/（\text{mg}\times\text{min}））$	0.005
R^2	0.979	R^2	0.999

表 6 氨基修饰后的煤矸石吸附 Pb（Ⅱ）的热力学参数

Table 6 Thermodynamic parameters of Pb（Ⅱ）adsorption on amino-modified coal gangue			
反应温度/K	$\Delta G/（\text{kJ/mol}）$	$\Delta H/（\text{kJ/mol}）$	$\Delta S/（\text{J/mol}）$
298.15	-16.64		
308.15	-18.57	40.69	192.31
318.15	-20.49		

共沉淀作用^[23]大幅提高了吸附剂对铅的吸附容量。吸附机理见图 9。

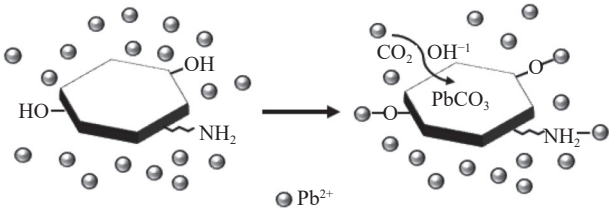


图 9 氨基修饰后的煤矸石吸附 Pb（Ⅱ）的机理
Fig.9 Mechanism of Pb（Ⅱ）adsorption on amino-modified coal gangue

3 结 论

（1）以煤矸石为原料，对其进行插层、盐酸和 KH-540 处理后能大幅度提升铅（Ⅱ）的吸附量。

（2）氨基修饰煤矸石的较佳制备条件：2.56 g 的 MK-DH 投入 KH-540 的水解液（25 mL 乙醇，1 mL KH-540，0.3 mL 去离子水），反应温度为 66.5 ℃，反应时间为 10.5 h，氨基修饰煤矸石的吸附容量从原矿的 1.89 mg/g 提升至 23.02 mg/g。

（3）对氨基修饰后的煤矸石进行了 XRD、FTIR、氮气吸附解析及孔径分析、Zeta 电位分析，发现矿物表面氨基的接枝率决定了吸附剂的吸附性能。

（4）吸附动力学和热力学表明，氨基修饰后的煤矸石对 Pb（Ⅱ）的吸附更符合准二级动力学模型，以化学吸附为主，且吸附过程是自发进行的吸热过程；氨基修饰煤矸石的等温吸附反应更符合 Langmuir 吸附模型，以单分子层吸附为主。

参考文献：

[1] 李建华, 苏小宁. 高质量发展下要素价格扭曲对煤炭资源型城市经济增长的影响研究——基于创新的中介效应分析[J]. 煤炭经济研究, 2021, 41(8):11-17.

LI J H, SU X N. The impact of factor price distortion on economic growth in coal resource-based cities under high quality development: an analysis of the mediating effect of innovati[J]. Coal Economy Research, 2021, 41(8):11-17.

[2] HIROYUKI MATSUURA, XIAO YANG, GUANGQIANG LI, et al. Recycling of ironmaking and steelmaking slags in Japan and China[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 29(4):739-749.

[3] XIANGXUE WANG, LONG CHEN, LIN WANG, et al. Synthesis of novel nanomaterials and their application in efficient removal of radionuclides[J]. Science China (Chemistry), 2019, 62(8):933-967.

[4] AKLIMA NARGIS, AHSAN HABIB, MD NAZRUL ISLAM, et al. Source identification, contamination status and health risk assessment of heavy metals from road dusts in Dhaka, Bangladesh[J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 121(11):159-174.

[5] 陈宇. 膨润土改性材料对重金属离子和有机物的吸附研究[D]. 重庆:西南大学,2018.

CHEN Y. Adsorption of heavy metal ions and organic matter by bentonite modified materials [D]. Chongqing: Southwest University, 2018.

[6] 陈理想. 有机粘土矿物的制备与表征及其对重金属吸附性能的研究[D].广州:华南理工大学,2015.

CHEN L X. Preparation and characterization of organic clay minerals and their adsorption properties for heavy metals [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.

[7] 梁学峰. 黏土矿物表面修饰及其吸附重金属离子的性能规律研究[D].天津:天津大学,2015.

LIANG X F. Study on surface modification of clay minerals and their adsorption properties of heavy metal ions [D]. Tianjin:Tianjin University, 2015.

[8] CHENG JIANGGUO, ZHANG JIE, XIE FEI, et al. Application and properties of organic emulsion coated phosphogypsum in aluminous rock based mineral polymer composite[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2021, 36(6):830-838.

[9] 张乾, 张白梅, 张玉德, 等. 机械力化学法制备硅烷接枝高岭石的研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(3):942-946.

ZHANG Q, ZHANG B M, ZHANG Y D, et al. Preparation of

- silane grafted kaolinite by mechanochemical method[J]. *Silicate Bulletin*, 2017, 36(3):942-946.
- [10] PEILIANG CONG, YAQIANCHENG. Advances in geopolymer materials: A comprehensive review[J]. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*, 2021, 8(3):283-314.
- [11] YONGHAO DI, FANG YUAN, XIAOTIAN NING, et al. Functionalization of diatomite with glycine and amino silane for formaldehyde removal[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2022, 29(2):356-367.
- [12] 尚志新. γ -巯丙基三乙氧基硅烷对白炭黑改性机理及工艺优化[D]. 北京: 中国矿业大学 (北京), 2020.
- SHANG Z X. Mechanism and process optimization of silica modification by γ -mercaptopropyl triethoxy silane [D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2020.
- [13] 李清江, 杨莹, 蒋莉, 等. 表面改性纳米二氧化硅粒子制备与分散性表征分析[J]. *实验技术与管理*, 2019, 36(10):159-162.
- LI Q J, YANG Y, JIANG L, et al. Preparation and dispersion characterization of surface modified nano-silica particles[J]. *Experimental Technology and Management*, 2019, 36(10):159-162.
- [14] 赵雪淞, 史帅, 王冬旭, 等. 甘肃张掖煤系高岭土湿法改性实验研究[J]. *非金属矿*, 2020, 43(6):60-63.
- ZHAO X S, SHI S, WANG D X, et al. Experimental study on wet modification of coal measure kaolin in Zhangye, Gansu[J]. *Nonmetallic Ore*, 2020, 43(6):60-63.
- [15] ZOGO MFEGUE BERENGER, MBÉY JEAN AIMÉ, COULIBALYSANDOTINLASSINA, et al. DMSO deintercalation in kaolinite-DMSO intercalate: Influence of solution polarity on removal[J]. *Journal of Composites Science*, 2021, 5(4):97-97.
- [16] 安文峰, 胡应模, 张丹丹, 等. 硅烷偶联剂 KH 570 对电气石表面改性条件优化与表征[J]. *矿产综合利用*, 2021, 227(1):193-198.
- AN W F, HU Y M, ZHANG D D, et al. Optimization and characterization of surface modification conditions of tourmaline by silane coupling agent KH 570[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021, 227(1):193-198.
- [17] 许乃岑, 沈加林, 骆宏玉. X 射线衍射和红外光谱法分析高岭石结晶度[J]. *资源调查与环境*, 2014, 35(2):152-156.
- XU N C, SHEN J L, LUO H Y. X-ray diffraction and infrared spectroscopy analysis of kaolinite crystallinity[J]. *Resource Investigation and Environment*, 2014, 35(2):152-156.
- [18] IS FATIMAH. Preparation, characterization and physicochemical study of 3-amino propyl trimethoxy silane-modified kaolinite for Pb (II) adsorption[J]. *Journal of King Saud University - Science*, 2018, 30(2):250-257.
- [19] 陈慧雯. 黏土基复合颜料的制备及稳定性机理研究[D]. 北京: 中国地质大学 (北京), 2021.
- CHEN H W. Preparation and stability mechanism of clay-based composite pigments[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2021.
- [20] ZHIJIE LIANG, WENXIN SHI, ZHIWEI ZHAO, et al. The retained templates as “helpers” for the spherical meso-silica in adsorption of heavy metals and impacts of solution chemistry[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 496:382-390.
- [21] WENXIANG NI, LUYANG YANG, XIAOLIN ZHANG, et al. Effect of sulfate on Cu (II) sorption to polymer-supported nano-hydrated ferric oxides: Experimental and modeling studies[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 33(5):319-326.
- [22] 熊健, 林海宇, 李原杰, 等. 富有机质页岩中不同矿物的解吸规律[J]. *石油学报*, 2022, 43(7):989-997.
- XIONG J, LIN H Y, LI Y J, et al. Desorption law of different minerals in organic-rich shale[J]. *Petroleum Journal*, 2022, 43(7):989-997.
- [23] XUEFENG LIANG, JUN HAN, YINGMING XU, et al. Sorption of Cd²⁺ on mercapto and amino functionalized palygorskite[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 322:194-201.

(下转第 174 页)

substances were served as pore-forming agents and iron-based substances contributed to the catalyzing graphitization. The optimal activation temperature and activator dosage were investigated, and the physicochemical structure of representative samples was analyzed using techniques including Scanning Electron Microscopy(SEM), nitrogen adsorption testing, Raman spectroscopy and X-ray diffraction(XRD). The electrochemical energy storage characteristics were evaluated. On this basis, the effect of N and P element doping on the structure and electrochemical performance of the porous carbon was investigated. The results indicate that, the pore structure of the porous carbon evolves from ultra-micropores to micropores and hierarchical pores, while the carbon microcrystals transition from amorphous to graphitic structures during the one-step chemical activation process with K_2FeO_4 . Specifically, with a coal-to- K_2FeO_4 mass ratio of 1:1 and an activation temperature of 900 °C, the porous carbon attains a specific surface area of 1 220.82 m²/g. At a current density of 0.5 A/g, its capacitance reaches 149.47 F/g, and even at a high current density of 10 A/g, a capacitance retention rate of 77.39% is maintained. The electrochemical performance of the porous carbon is also enhanced to a certain extent after N and P element doping, with a specific capacitance reaching 167.45 F/g, and the capacitance retention rate increased to 87.98%. This porous carbon material, which is characterized by its cost-effectiveness, accessibility, and environmental friendliness, has great potential for industrial applications.

Keywords: smokeless coal; coal-based porous carbon; co-activation of potassium and iron; nitrogen and phosphorus doping; electrode material; supercapacitor

////////////////////////////////////
(上接第 164 页)

Preparation of Amino Modified Coal Gangue and its Adsorption of Pb (II)

LIU Bojun, YAO Suling, DONG Xianshu, FU Yuanpeng

(School of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: The development of coal gangue adsorbent can not only effectively utilize it, but also reduce the treatment cost of heavy metal ion wastewater. A series of adsorbent materials were prepared by intercalation, hydrochloric acid pretreatment and amino modification using coal gangue from JinnengTashan Coal Preparation Plant as raw materials. The experimental conditions were optimized by Box-Behnken experimental design method. The adsorption properties of Pb (II) in water were investigated. The physical and chemical properties of the adsorption materials were analyzed by XRD, FTIR, BET and Zeta potential. The results showed that the adsorption capacity of Pb (II) by coal gangue after intercalation, hydrochloric acid pretreatment and amino modification was increased from 1.89 mg/g of the raw ore to 23.02 mg/g. The grafting rate of amino groups on the surface of coal gangue is the key to adsorption performance. The adsorption of Pb (II) by the adsorbent conforms to the pseudo-second-order kinetic model, and the isothermal adsorption conforms to the Langmuir adsorption model. The amino-modified coal gangue prepared from coal gangue has the advantages of low cost, good adsorption performance, and potential industrial application value.

Keywords: coalgangue; silane coupling agent; adsorbent; Box-Behnken experimental design; Pb (II).