

# 粉煤灰对水中铅镉的吸附特性和机理研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.03.002

于 峥<sup>1</sup> 王 琼<sup>2</sup>  
罗 铮<sup>1</sup> 王双库<sup>1</sup>  
陈 一<sup>2</sup> 刘 珍<sup>2</sup>

1. 广州珠江电力有限公司  
广东 广州 511457
2. 湖南工业大学  
城市与环境学院  
湖南 株洲 412007

**摘 要:** 通过对粉煤灰样品进行表征,探索了其与铅、镉吸附相关的形态和物化特性,并进行了水中铅、镉的静态吸附实验,通过用 Langmuir、Freundlich 和 Tenkin 方程对吸附等温线进行建模,分析了铅、镉的吸附平衡性质,且进行了吸附动力学研究以描述其吸附过程,研究了潜在的吸附速率控制步骤和吸附机理。结果表明,粉煤灰样品中未燃炭的含量对铅、镉的吸附有着一定影响,而粉煤灰表面环状硅酸盐中的 Al—O/Si—O 或 Si—O—Si/Si—O—Al 官能团对铅、镉的吸附起主要作用。Langmuir 等温线方程拟合结果最佳,说明粉煤灰表面结构均匀,对水溶液中铅、镉的吸附既有物理吸附,又有化学吸附,属于单分子层吸附。在 25 ℃条件下,粉煤灰对水中铅、镉的最大吸附量分别为 69.930 1 mg/g 和 36.904 0 mg/g。相较而言,准二级动力学模型能够更准确地描述吸附过程,说明化学吸附是影响铅、镉在粉煤灰上吸附速率的控制步骤。

**关键词:** 粉煤灰; 铅; 镉; 吸附平衡; 吸附动力学; 吸附机理

**中图分类号:** X773      **文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2021)03-0007-06

**引文格式:** 于 峥, 王 琼, 罗 铮, 等. 粉煤灰对水中铅镉的吸附特性和机理研究 [J]. 包装学报, 2021, 13(3): 7-12.

## 0 引言

中国是世界上最大的煤炭消费国,煤炭消费占全国能源消费总量的 60% 以上<sup>[1]</sup>。粉煤灰是燃煤火力发电厂在煤粉燃烧过程中产生的固体废弃物,是中国目前最大的固体废弃物之一<sup>[2]</sup>。粉煤灰处置不当,会造成严重的空气、水和土壤污染。2018 年,中国的粉煤灰年产量超过 5.5 亿 t,但由于其再利用不足,据预测,到 2020 年底,中国的粉煤灰总量将超过 30

亿 t<sup>[3]</sup>。目前,粉煤灰的综合利用主要为铺路、矿山回填,制备水泥、混凝土和低端建筑材料等,约占粉煤灰产量的 56%<sup>[4]</sup>。这些利用方式只能获得低附加价值的产品,为了充分利用粉煤灰资源,在玻璃陶瓷、农业、高价值产品制造以及水和废水处理领域增加其再利用的附加值,成为当前研究的热点<sup>[5]</sup>。其中,在水和废水处理领域,由于粉煤灰的粗粒度、大比表面积和高孔隙率,许多研究热衷于将其作为低成本吸附剂用以去除重金属离子<sup>[6-9]</sup>。可以说,粉煤灰的再利

**收稿日期:** 2021-03-06

**基金项目:** 广州珠江电力有限公司 2020—2021 年专项基金资助项目 (T-2110201010)

**作者简介:** 于 峥 (1969-), 女, 湖南长沙人, 广州珠江电力有限公司高级工程师, 主要研究方向为环保监测,  
E-mail: yuzheng@gdg.com.cn

**通信作者:** 王 琼 (1979-), 女, 湖南株洲人, 湖南工业大学讲师, 博士, 硕士生导师, 主要从事固体废弃物的资源化利用研究, E-mail: 7570534@qq.com

用非常有利于环境保护和资源利用。

因此,本研究拟通过对粉煤灰样品进行表征,分析粉煤灰的物理、化学和矿物学特征,以典型有毒有害重金属铅、镉为水污染物,进行水中铅、镉的静态吸附实验研究,评价粉煤灰对水中铅、镉的吸附能力,并从吸附平衡和动力学角度探讨铅、镉的吸附机理。根据实验数据,用Langmuir方程、Freundlich方程和Tenkin方程对吸附等温线进行建模,分析铅、镉的吸附平衡性质。同时进行了吸附动力学研究,以描述吸附过程,并研究其潜在的吸附速率控制步骤和吸附机理,以确定粉煤灰作为从水或废水中去除重金属离子的替代吸附剂的适用性,为粉煤灰在废水中的再利用提供理论参考。

## 1 实验方法与过程

### 1.1 样品的制备与表征

粉煤灰样品从广州珠江电力有限公司灰库中收集,分类后置干燥器中备用。

利用各种分析技术对粉煤灰样品的物理化学性质进行表征:

1) 微观形貌。采用美国飞纳公司的Phenom Pure型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)进行分析。

2) 比表面积。通过美国Micromeritics ASAP 2920 BET比表面积仪,在77 K条件下吸附和解吸附 $N_2$ 获得其BET(Brunauer、Emmett和Teller)比表面积。

3) 矿物组成。用德国Bruker D8 ADVANCE型X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测定。

4) 表面的官能团种类。用美国Nicolet iS10型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FITR)测定。

5) 粉煤灰样品的烧失量、细度、含水率等指标,采用粉煤灰全分析的标准方法测定。

### 1.2 水中铅、镉的静态吸附实验

采用静态吸附实验,考察粉煤灰对模拟废水中铅、镉的吸附能力。通过改变粉煤灰吸附时间、重金属离子初始浓度等条件来研究吸附剂的吸附性能。采用 $PbCl_2$ (分析纯,国药集团上海化学试剂有限公司生产)、 $CdCl_2$ (分析纯,南京化学试剂股份有限公司生产)试剂制备铅、镉的单一重金属离子溶液作为模拟废水。实验过程中,先取100 mL已知浓度的模拟含铅、镉废水,放入250 mL具塞锥形瓶中,并

加入0.1 g粉煤灰,然后将锥形瓶放入恒温水浴振荡器中,以120 r/min的转速恒温(25 ℃)振荡一定时间(0~240 min),直至吸附完成后停止。将废水过滤后,取清液测定水中铅、镉的含量(铅、镉的含量采用日本岛津公司生产的A6880型火焰原子吸收分光光度仪测定),然后计算其去除率和单位吸附量 $q$ (即单位质量吸附剂吸附的铅、镉质量,mg/g)。

去除率 $E$ 的计算式为

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%; \quad (1)$$

单位吸附量 $q$ 的计算式为

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{1000M}。 \quad (2)$$

式(1)(2)中:

$C_0$ 为溶液中铅、镉的初始质量浓度,mg/L;

$C_e$ 为溶液平衡时铅、镉的质量浓度,mg/L;

$V$ 为含铅、镉的水溶液体积,mL;

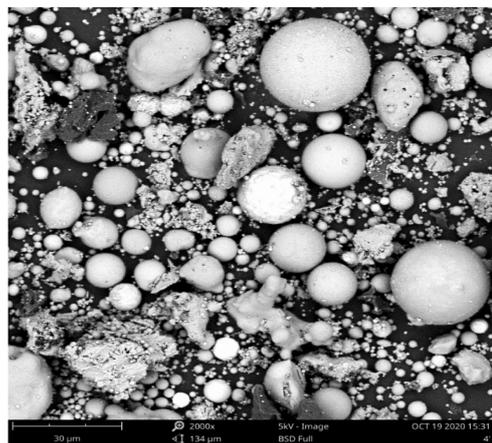
$M$ 为投加粉煤灰的质量,g。

## 2 结果和讨论

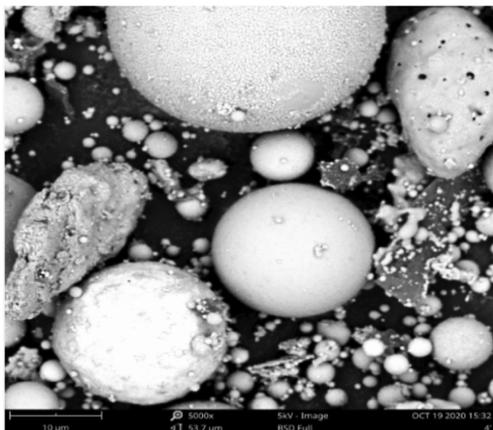
### 2.1 粉煤灰的表征结果

#### 2.1.1 微观形貌

图1为扫描电子显微镜下放大2 000倍和5 000倍的粉煤灰表面形貌特征图,可以看到粉煤灰中有大量的球形颗粒,形状规整,粒径大小不一,有的表面光滑,有的表面有众多的突出物;同时,含有部分团聚的和不规则形状的颗粒,大小不一,部分颗粒表面有可见微孔,较小颗粒附着在作为基质的较大颗粒表面。石英一般以自形晶和六边形形态存在<sup>[10]</sup>。



a) 放大2 000倍



b) 放大 5 000 倍

图 1 粉煤灰的电子显微镜扫描图

Fig. 1 The SEM image of fly ash

此外, 由图 1 还可以观测到有部分层状多孔不定形的黑色未燃碳颗粒。未燃碳可为重金属的吸附提供活性位点, 在提高粉煤灰对铅、镉的吸附能力方面, 有着一定的作用。

### 2.1.2 理化性质

表 1 列出了粉煤灰样品的理化性质测试结果, 由表中数据可知, 粉煤灰的烧失量达 5.36%。结合扫描电子显微镜的观测结果, 可推测其主要为未燃碳, 粉煤灰的 BET 比表面积达  $19.92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 与未燃碳含量大小有一定的关系, 即未燃碳的含量大, BET 比表面积则相应偏大。

表 1 粉煤灰样品的理化性质测试数据

Table 1 Physical and chemical properties of fly ash

样品编号	烧失量 / %	细度 / %	含水率 / %	BET 比表面积 / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
ZJ-1	5.36	38.43	0.51	19.92

### 2.1.3 矿物组成

图 2 所示为粉煤灰的 X 射线衍射图。

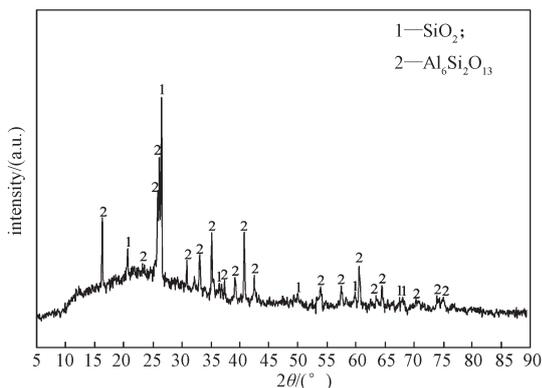


图 2 粉煤灰的 X 射线衍射图

Fig. 2 The XRD image of fly ash

由图 2 可知, 该粉煤灰样品中, 主要存在石英  $\text{SiO}_2$  (质量分数为 26.9%) 和莫来石  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (质量分数为 73.1%) 等物相, 通常由燃烧无烟煤或烟煤产生, 这些丰富的硅、铝等元素, 以及微孔硅铝酸盐的晶体结构, 使得粉煤灰与沸石等天然材料在化学和矿物成份上有相似之处, 具有吸附、离子交换、分子筛和催化剂等特性<sup>[11-12]</sup>。

### 2.1.4 傅里叶变换红外光谱

对粉煤灰样品进行了傅里叶变换红外光谱分析, 所得结果如图 3 所示。

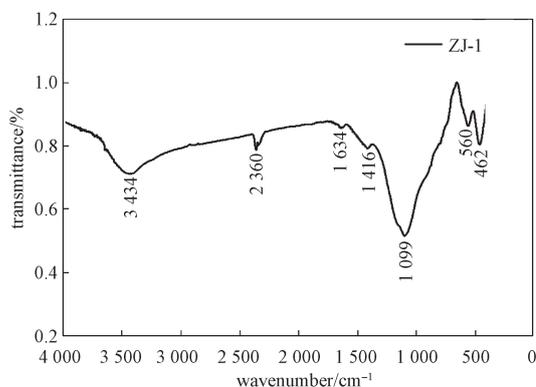


图 3 粉煤灰的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of fly ash

由图 3 所示粉煤灰的红外光谱图可以得知, 粉煤灰样品在  $0 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  范围内有 7 个峰, 分别位于  $462, 560, 1099, 1416, 1634, 2360, 3434 \text{ cm}^{-1}$  处, 通常以峰值强度代表不同化学键的含量。根据粉煤灰的傅里叶变换红外光谱图, 位于  $462 \text{ cm}^{-1}$  和  $560 \text{ cm}^{-1}$  处的振动峰为  $\text{Si-O-Al}$  的伸缩和弯曲振动特征吸收峰, 说明样品中含有铝、硅成分; 位于  $1099 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰与石英的  $\text{Si-O}$  伸缩振动有关。一般来说, 这些化学键存在于环状硅酸盐中, 并且表现出与具有吸附能力的分子筛相似的特性<sup>[12]</sup>。位于  $1416 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰与未燃烧充分的  $\text{C-H}$  的振动有关, 峰强相对比较大, 说明粉煤灰中未燃碳的含量比较高; 位于  $1634 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰为粉煤灰结合水的  $-\text{OH}$  振动引起的特征吸收峰; 而  $3434 \text{ cm}^{-1}$  附近的宽吸收峰为由  $-\text{OH}$  振动引起的; 这两处的峰值被认为是由粉煤灰表面的水分子引起的  $-\text{OH}$  和  $\text{H-O-H}$  的拉伸和变形振动造成的<sup>[13]</sup>。位于  $2360 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰可能为  $\text{CO}_2$  干扰引起的。

### 2.2 吸附平衡分析

吸附等温线模型描绘了在吸附平衡时, 吸附质在



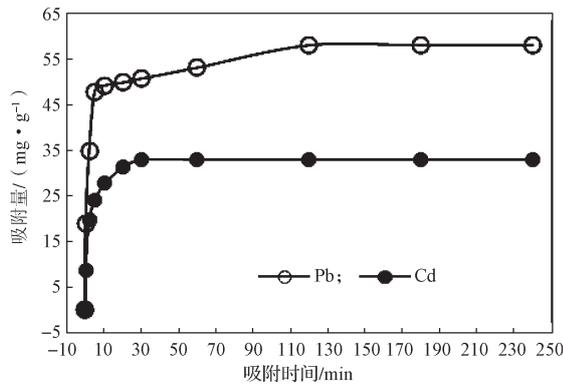


图5 粉煤灰对水中铅、镉的吸附过程曲线

Fig. 5 Adsorption process diagram of lead & cadmium on fly ash

由图5可以看到,在粉煤灰对铅吸附的过程中,前5 min内的吸附速率较快,而在5~60 min的吸附速率明显减慢,至120 min时基本达到吸附平衡状态。在粉煤灰对镉吸附的过程中,前2 min的吸附速率较快,2~20 min的吸附速率明显减慢,30 min时基本达到吸附平衡状态。

动力学模型,是广泛使用的解释重金属吸附的模型<sup>[14]</sup>,它可以揭示吸附机理,预测吸附速率控制步骤。本研究用3个简化的动力学模型拟合实验数据,分别是颗粒内扩散模型、准一级动力学模型和准二级动力学模型,实验数据和计算数据之间的偏差用相关系数 $R^2$ 表示, $R^2$ 值越接近于1,表明吸附动力学模型更接近描述的吸附过程。

#### 1) 颗粒内扩散模型

颗粒内扩散模型通常用于描述粒子内扩散过程和求解内部扩散系数,表示如下:

$$q_t = kt^{0.5} + C \quad (6)$$

式中: $q_t$ 为时间 $t$ (min)时的铅或镉吸附量,mg/g;

$k$ 为微粒内扩散系数,mg/(g·min<sup>1/2</sup>);

$C$ 是与边界层厚度有关的常数,mg/g。

#### 2) 准一级动力学模型

准一级动力学模型通常用于描述外部传质过程和预测平衡吸附容量,表示如下:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

式中: $q_e$ 为平衡时的铅或镉吸附量,mg/g;

$k_1$ 是准一级动力学方程的速率常数, min<sup>-1</sup>。

#### 3) 准二级动力学模型

准二级动力学模型主要用于描述活化位点的化学吸附。在该模型中,化学吸附是吸附速率控制步骤。

准二级动力学模型可以表示如下:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (8)$$

式中: $k_2$ 为准二级方程的吸附速率常数,g/(mg·min);

$k_2 q_e^2$ 为初始吸附速率,mg/(g·min)。

计算所得25℃条件下粉煤灰对水溶液中铅、镉的吸附动力学模型相关参数见表3。

表3 粉煤灰对水溶液中铅、镉的吸附动力学模型参数

Table 3 Adsorption kinetic parameters obtained from fly ash for adsorption of lead & cadmium in aqueous solution

吸附动力学模型	污染物	相关参数		
		$k/(\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1})$	$C/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$
颗粒内扩散模型	Pb	0.211 6	-3.342 5	0.538 4
	Cd	0.339 9	-2.671 1	0.521 7
准一级模型		$k_1/\text{min}^{-1}$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$
	Pb	0.015 1	16.945 5	0.762 4
	Cd	0.110 4	20.544 6	0.943 5
准二级模型		$k_2 q_e^2/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$
	Pb	24.330 9	58.823 5	0.999 5
	Cd	31.348 0	33.222 6	0.999 9

由表3中的吸附动力学模型参数值可以得知,铅、镉吸附的颗粒内扩散动力学模型计算值与实验结果之间有较大差异,相关系数 $R^2$ 值分别仅为0.538 4和0.521 7,不能很好地描述铅、镉在粉煤灰上的吸附过程。铅吸附的准一级动力学模型相关系数 $R^2$ 值为0.762 4,不能很好地描述铅在粉煤灰上的吸附过程;而镉吸附的准一级动力学模型相关系数 $R^2$ 值为0.943 5,可以在一定程度上描述镉在粉煤灰上的吸附过程,但是计算的镉吸附量 $q_e$ 值与实验数据有一定差异,说明相对于粒内扩散而言,外部传质在影响镉的吸附速率上起到了一定作用。而铅、镉吸附的准二级动力学模型的相关系数 $R^2$ 值分别为0.999 5和0.999 9,能很好地描述铅、镉在粉煤灰上的吸附过程,并且计算所得的铅、镉吸附量 $q_e$ 值非常接近实验数据,初始吸附速率 $k_2 q_e^2$ 值也与实验数据非常吻合,说明该模型与实验数据的拟合程度较高,说明相对于粒内扩散和外部传质而言,化学吸附是影响铅、镉在粉煤灰上吸附速率的控制步骤。由于准二级动力学模型来自Langmuir吸附等温线方程,较高的相关系数 $R^2$ 表明

铅、镉在粉煤灰上的吸附遵循 Langmuir 吸附等温线方程。

### 3 结论

本文主要研究了从广州珠江电力有限公司灰库中收集的粉煤灰对废水中的铅、镉的吸附能力，并对其吸附机制进行了评价和探索。通过对粉煤灰样品的表征、水中铅镉的静态吸附实验、吸附平衡和动力学研究，探讨了铅、镉的吸附机理，得出如下结论：

1) 粉煤灰样品中未燃炭的含量对铅、镉的吸附有一定影响，粉煤灰表面的环状硅酸盐中的 Al—O/Si—O 或 Si—O—Si/Si—O—Al 官能团，对铅、镉的吸附起主要作用。

2) Langmuir 等温线方程在 3 个等温线方程中表现出最佳的拟合结果，说明粉煤灰表面结构均匀，对水溶液中铅、镉的吸附作用既有物理吸附，又有化学吸附，属于单分子层吸附。在 25 ℃ 条件下，粉煤灰对水中铅、镉的最大吸附量分别为 69.930 1 mg/g 和 36.904 0 mg/g。

3) 准二级动力学模型能够更准确地描述吸附过程，更好地预测粉煤灰对铅、镉的吸附能力，说明相对于粒内扩散和外部传质而言，化学吸附是影响铅、镉在粉煤灰上吸附速率的控制步骤。

#### 参考文献：

- [1] WANG D L, WAN K D, YANG J Y. Measurement and Evolution of Eco-Efficiency of Coal Industry Ecosystem in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 209(1): 803–818.
- [2] YAO Z T, JI X S, SARKER P K, et al. A Comprehensive Review on the Applications of Coal Fly Ash[J]. Earth-Science Reviews, 2015, 141: 105–121.
- [3] TAŞTAN B E. Clean up Fly Ash from Coal Burning Plants by New Isolated Fungi Fusarium Oxysporum and Penicillium Glabrum[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 200: 46–52.
- [4] LUO Y, WU Y H, MA S H. Utilization of Coal Fly Ash in China: A Mini-Review on Challenges and Future Directions[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(15): 18727–18740.
- [5] GORME J B, MANIQUIZ M C, KIM S S, et al. Characterization of Bottom Ash as an Adsorbent of Lead from Aqueous Solutions[J]. Environmental Engineering Research, 2010, 15(4): 207–213.
- [6] THAKUR B, BISWAS M, BANDYOPADHYAY K, et al. Fixed Bed Column Adsorption Studies Using Fly Ash for Removal of Cadmium from Aqueous Solution[J]. Journal of the Institution of Engineers: India Series A, 2013, 94(3): 161–168.
- [7] BAYAT B. Combined Removal of Zinc (II) and Cadmium (II) from Aqueous Solutions by Adsorption onto High-Calcium Turkish Fly Ash[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2002, 136: 69–92.
- [8] POGRZEBA M, GALIMSKA-STYPA R, KRZYŻAK J, et al. Sewage Sludge and Fly Ash Mixture as an Alternative for Decontaminating Lead and Zinc Ore Regions[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 187(1): 4120.
- [9] FAN C, GAO Y L, ZHANG Y C, et al. Remediation of Lead and Cadmium from Simulated Groundwater in Loess Region in Northwestern China Using Permeable Reactive Barrier Filled with Environmentally Friendly Mixed Adsorbents[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 1486–1496.
- [10] OLIVEIRA M L S, MAROSTEGA F, TAFFAREL S R, et al. Nano-Mineralogical Investigation of Coal and Fly Ashes from Coal-Based Captive Power Plant (India): An Introduction of Occupational Health Hazards[J]. The Science of the Total Environment, 2014, 468/469: 1128–1137.
- [11] ASOKBUNYARAT V, HULLEBUSCH E D, LENS P N L. Coal Bottom Ash as Sorbing Material for Fe(II), Cu(II), Mn(II), and Zn(II) Removal from Aqueous Solutions[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2015, 226(5): 1–17.
- [12] FRANUS W, WDOWN M, FRANUS M. Synthesis and Characterization of Zeolites Prepared from Industrial Fly Ash[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014, 186(9): 5721–5729.
- [13] ZHOU Q, DUAN Y F, ZHU C. Adsorption Equilibrium, Kinetics and Mechanism Studies of Mercury on Coal-Fired Fly Ash[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2015, 32(7), 1405–1413.
- [14] FEBRIANTO J, KOSASIH A N, SUNARSO J, et al. Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Heavy Metals Using Biosorbent: A Summary of Recent Studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 616–645.

(责任编辑：廖友媛)

(下转第 20 页)