

氧化石墨烯气凝胶对浮选尾矿废水中黄原酸盐的高效吸附分离研究

罗彬, 赵庆彪*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年2月18日; 录用日期: 2026年3月11日; 发布日期: 2026年3月26日

摘要

随着矿物开采规模的不断扩大, 尾矿废水已成为全球环境污染的重要来源, 尾矿废水中含有大量丁基黄原酸钾等有毒有害的化学物质。在本工作中, 通过水热法制备了一种新型3D多孔石墨烯气凝胶(GO-aerogel)吸附材料。结合动力学系统地研究GO-aerogel对浮选尾矿废水中黄原酸盐xanthate (KBX)的吸附性能, 吸附动力学符合准二级动力学模型。吸附实验表明该材料吸附模型符合Freundlich, 吸附量最大可达到2482.69 mg/g。吸附过程主要是化学吸附, 多分子层吸附。研究结果表明, GO-aerogel气凝胶有望作为一种去除尾矿废水中黄原酸盐的良好吸附剂。

关键词

气凝胶, 吸附, 黄原酸盐

High Efficiency Adsorption and Separation of Xanthates from Flotation Tailing Wastewater Using Graphene Oxide Aerogels

Bin Luo, Qingbiao Zhao*

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: February 18, 2026; accepted: March 11, 2026; published: March 26, 2026

Abstract

With the continuous expansion of mineral mining scales, tailings wastewater has become a major

*通讯作者。

文章引用: 罗彬, 赵庆彪. 氧化石墨烯气凝胶对浮选尾矿废水中黄原酸盐的高效吸附分离研究[J]. 材料科学, 2026, 16(3): 135-143. DOI: 10.12677/ms.2026.163060

source of global environmental pollution. Such wastewater contains substantial amounts of toxic and harmful chemicals such as potassium butyl xanthate. In this work, a novel three-dimensional porous graphene oxide aerogel (GO-aerogel) adsorbent was prepared via a hydrothermal method. The adsorption performance of GO-aerogel for xanthate (KBX) in flotation tailings wastewater was systematically investigated in combination with kinetics. The adsorption kinetics followed a pseudo-second-order model. Adsorption experiments showed that the adsorption behavior was well described by the Freundlich isotherm, with a maximum adsorption capacity reaching 2482.69 mg/g. The adsorption process was primarily dominated by chemical adsorption and multilayer adsorption. The results demonstrate that GO-aerogel holds great potential as an effective adsorbent for the removal of xanthates from tailings wastewater.

Keywords

Aerogel, Adsorption, Xanthate

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着矿产开采和加工规模的扩大,尾矿废水已成为全球重要的环境污染源。[1]尾矿废水中含有大量有毒有害化学物质,包括残留的浮选剂如黄原酸盐[2]。黄原酸盐 xanthate (KBX)可能对环境产生严重后果,黄原酸盐对动物的主要危害是口腔和皮肤急性中毒[3],黄原酸盐被人体吸收,它们就会在体内水解产生二硫化碳(CS₂),这是一种剧毒化合物[4],如果被人类吸入,会导致神经系统疾病和肝脏器官损伤[5]。因此,找到一种能有效去除黄原酸盐的方法是非常有必要的。

迄今为止,很多文章都已报道过丁基黄原酸盐处理的方法,比如混凝、吸附、氧化(臭氧、芬顿、过氧化氢和电化学等)、微电解、化学沉淀法、生物降解等[6][7]-[11]。由于选矿废水中残留黄原酸盐浓度相对较低,这些技术成本往往很高,吸附法具有处理效率高、环境协调性好、效果稳定、操作简单、投资成本低等优点[12]。因此,吸附法是一种有效处理黄原酸盐可行的方法。例如多层氧化石墨烯对黄原酸盐的吸附量在 313 K 温度下最多可达到 400 mg/g [13]。Baoxun Zhao 等人[6]使用离子液体负载气相二氧化硅(IFS)作为吸附剂从水溶液中去除了 KBX,最高吸附量可达 202.84 mg/g。

本研究利用氧化石墨烯柠檬酸等原料,通过简单的一步水热反应制备了氧化石墨烯(GO-aerogel)复合气凝胶。通过批量吸附动力学和热力学系统地研究了 GO-aerogel 对丁基黄原酸钾(KBX)的吸附性能。此外,通过研究影响因素如物料比、投加量,来确定实验过程中最佳样品,分析并阐明 GO-aerogel 对 KBX 的吸附机制。本研究合成的 GO-aerogel 有望成为去除 KBX 的一种有效吸附材料,并为 3D 多孔气凝胶在选矿废水净化中的应用提供了一定的理论依据。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

单层氧化石墨烯(GO)购自苏州碳丰石墨烯科技有限公司,柠檬酸一水(CA)购自成都市科隆化学品有限公司,无水乙醇(C₂H₅OH)购自上海泰坦科技股份有限公司。丁基黄原酸钾(C₃H₉KOS₂)购自上海泰坦科技股份有限公司。

2.2. GO-Aerogel 材料的制备

首先取 0.2 g GO 加入 20 ml 水溶液中, 在超声清洗仪中超声 1 h, 之后在磁力搅拌器中搅拌 1 h, 取 0.2 g 柠檬酸加入 GO 溶液中, 继续搅拌 1 h, 放入 100 ml 的反应釜中, 在干燥箱中以 120℃ 的温度干燥 12 h, 后冷却至室温, 取出样品放入乙醇与水 1:1 的溶液中, 进行溶剂置换 12 h 以上, 后用 2 L 去离子水洗涤, 最后放入冰箱进行预冷冻 12 h, 放入冷冻干燥箱里干燥 48 h。得到具有三维多孔结构的 GO-aerogel。

2.3. 批量吸附实验

在 50 ml 离心管中称取 0.01 g 制备后的 GO-aerogel 样品, 将其加入 20 mL 配置好的一定浓度的 KBX 溶液中, 在恒温 25℃, 转速 220 r/min 的条件下震荡吸附反应一段时间后, 用 0.45 μm 的注射器取出吸附后的上层清液, 将上层清液在比色管中稀释一定的倍数取吸附后溶液, 用紫外分光光度计测定溶液中剩余的 KBX 浓度。并计算吸附量, 如下列公式(1):

$$q_e = [(C_0 - C_e)V/m] \quad (1)$$

其中, q_e 为 GO-aerogel 吸附 KBX 达到平衡时的平衡吸附量(mg/g), C_0 为溶液中吸附前的 KBX 质量浓度(mg/L), C_e 为吸附完成后溶液中 KBX 的质量浓度(mg/L), V 为溶液吸附前的体积(mL), m 为称取的吸附剂投加的质量(mg)。

2.3.1. 样品质量比对吸附量的影响

在制备样品时, 分别用 GO 和 CA 以 2:1, 1:1, 2:3, 1:2 以及 2:5 的质量比, 用水热的方法制备出上述不同比例样品, 分别称取 10 mg 的 GO-aerogel 加入到初始质量浓度为 100 mg/L 的 KBX 溶液中。

2.3.2. 投加量对吸附量的影响

分别称量 2 mg, 4 mg, 6 mg, 8 mg, 10 mg 的 GO-aerogel 的样品, 加入到 20 ml 的 100 mg/L 的 KBX 溶液中。

2.3.3. 等温吸附实验

在吸附实验中, 制备了 6000 mg/L 的 KBX 储备溶液, 稀释 KBX 溶液达到 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 和 6000 mg/L。在每个吸附测试中, 将 0.01 g 吸附剂加入 20 mL KBX 上述浓度的离心管中。随后, 将离心管在 298 K 的恒温水浴摇床中以 220 rpm 振荡 24 h。然后, 用 0.45 μm 的注射器取出上层清液, 将上层清液在比色管中稀释一定的倍数, 并通过在 301 nm 处使用紫外 - 可见分光光度计测量废水中 KBX 的残留浓度。

2.3.4. 吸附动力学实验

在吸附实验中, 制备了 1000 mg/L 的 KBX 储备溶液, 稀释 KBX 溶液达到 100, 500, 和 1000 mg/L。在每个吸附测试中, 将 0.01 g 吸附剂加入 20 mL KBX 上述浓度的离心管中。随后, 将离心管在 298 K 的恒温水浴摇床中以 220 rpm 分别振荡 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 18 和 24 h。然后, 用 0.45 μm 的注射器取出上层清液, 将上层清液去在比色管中稀释一定的倍数, 并通过在 301 nm 处使用紫外 - 可见分光光度计测量废水中 KBX 的残留浓度。

3. 结果与分析

3.1. 物料比对吸附的影响

图 1 是 GO 和 CA 不同质量比对 KBX 的吸附影响, 从图中可以看出随着 CA 质量的增加, GO-aerogel

对 KBX 的吸附能力先增强, 当 GO 与 CA 的质量比大于 1:1 时, 吸附能力反而降低了, 当 CA 的质量过高时, 多余的 CA 会连接在石墨烯片上, 在彻底洗涤和冷冻干燥过程中被去除, 因此后续实验选择 GO:CA = 1:1 进行进一步研究。

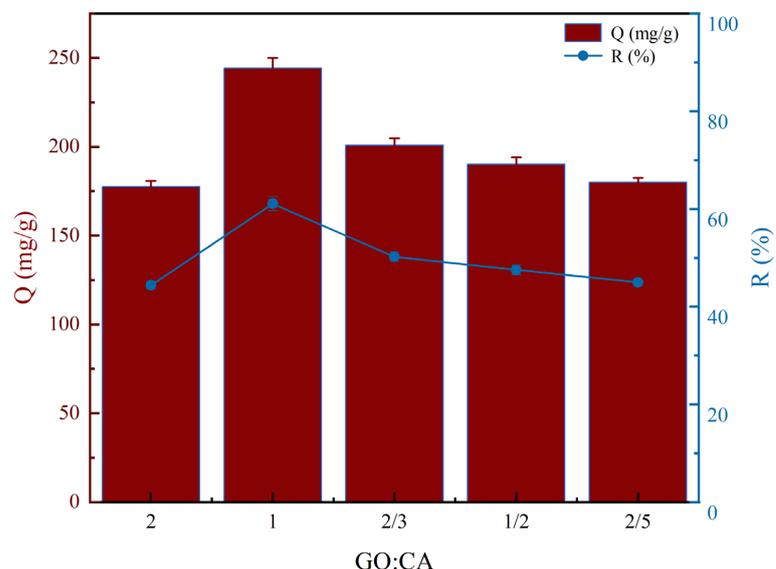


Figure 1. Effect of the mass ratio of GO to CA on the adsorption of 200 mg/L KBX
图 1. GO 和 CA 的质量比对 200 mg/L KBX 的吸附影响

3.2. 投加量对吸附的影响

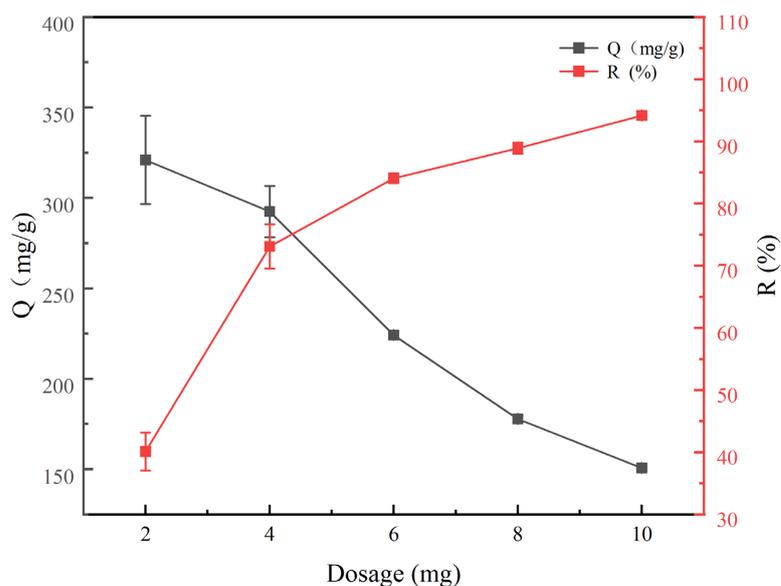


Figure 2. Effect of GO-aerogel dosage on the adsorption of 80 mg/L KBX
图 2. GO-aerogel 不同投加量对 80 mg/L KBX 的吸附影响

从图 2 中可以明显看出, KBX 的去除率随着 GO-aerogel 用量的增加而增加, 这是因为有更多可用的表面积和足够的活性位点可用于吸附 KBX。气凝胶有质量轻的特点, 10 mg 已经很多, 而在吸附过程中

用的是 50 ml 的离心管, 故 KBX 的溶液浓度一开始定在 20 ml, 考虑到为使材料与溶液充分接触, 而 10 mg 时已经达到 90% 以上, 最后选用的是 10 mg。

3.3. 等温吸附实验

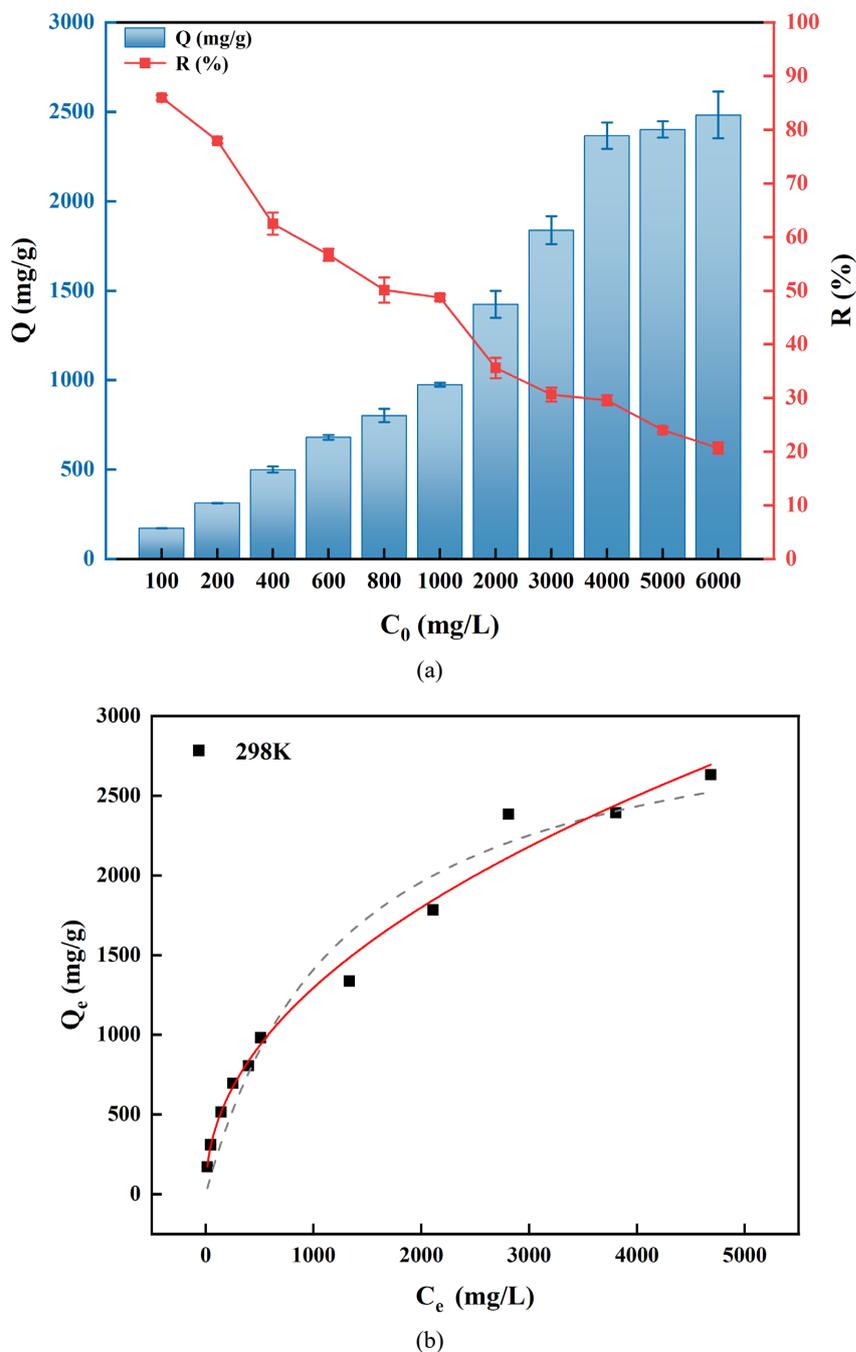


Figure 3. (a) Effect of initial KBX concentration on GO-aerogel adsorption and (b) adsorption isotherm models fitting at 298 K

图 3. (a) 不同 KBX 初始浓度对 GO-aerogel 的影响和 (b) 298 K 下等温线模型拟合

图 3(a)为 GO-aerogel 在 298 K 温度下对不同初始浓度 KBX 的等温吸附曲线。由图 3(a)可知, 随着

KBX 的初始浓度增大的情况下, GO-aerogel 对 KBX 的吸附量也随之增大。朗格缪尔等温线模型的 R^2 为 0.9564, 低于弗罗因德利希等温线模型 R^2 为 0.981。这表明 GO-aerogel 对 KBX 的吸附主要发生在多层吸附, 最高吸附量可达到 2482.69 mg/。

为了进一步深入探究 GO-aerogel 对 KBX 的吸附方式及其吸附机理, 分别使用 Langmuir 模型、Freundlich 模型 2 种吸附模型对测得实验数据进行非线性拟合, 其方程分别见公式(2) (3)

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \tag{2}$$

$$q_m = K_F C_e^{1/n} \tag{3}$$

式中, q_e 为 GO-aerogel 在吸附达到平衡时的 KBX 吸附量(mg/g), q_m 为吸附剂的饱和吸附量(mg/g), K_L 为 Langmuir 吸附常数(L/mg), C_e 为吸附平衡时溶液中 KBX 的浓度(mg/L); K_F 为 Freundlich 的吸附容量常数, n 为 Freundlich 的吸附强度常数

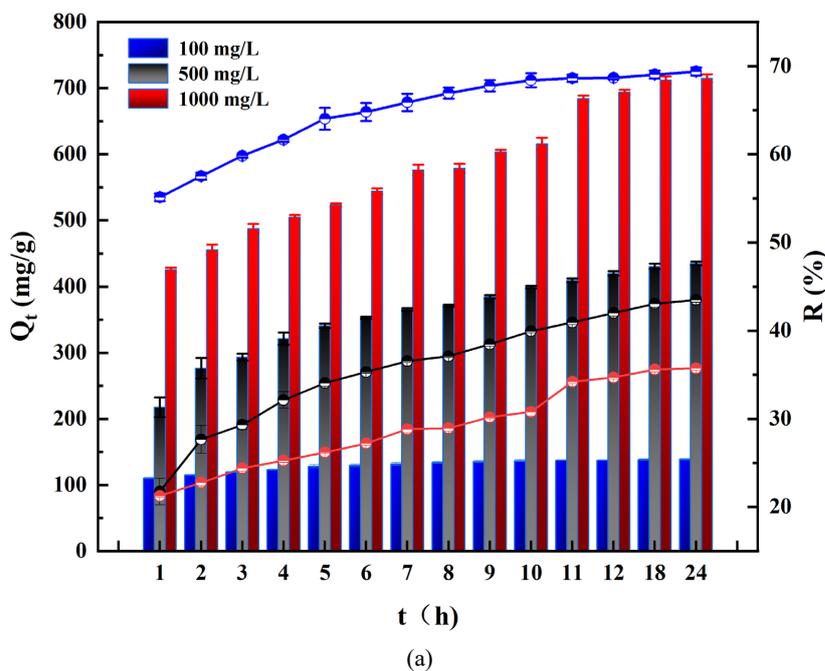
表1是两种模型的拟合参数, 由表格中的内容可知, GO-aerogel 吸附 KBX 的吸附行为更符合 Freundlich 模型, 拟合度高于 Langmuir, 拟合度良好, 得到的 R^2 为 0.981, 说明 GO-aerogel 吸附 KBX 主要发生在多层吸附, 在低浓度时, 吸附质易吸附剂表面的活性位点快速捕获, 导致吸附速率加快, 吸附容量有明显增长, 伴随着 C_e 的升高, 吸附位点逐渐饱和, 吸附容量增长变缓, 但始终没有达到吸附平衡。从 Freundlich 模型参数 $1/n < 1$, 可以得到吸附剂表面均匀性较好, 但吸附剂表面的活性位点能量并非完全一致。

Table 1. Fitted isothermal parameters for KBX absorption by GO-aerogel

表 1. GO-aerogel 对 KBX 的等温吸附线拟合结果

Langmuir			Freundlich		
q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F	n	R^2
3213.04	7.8	0.9564	48.79	2.107	0.9849

3.4. 吸附动力学实验



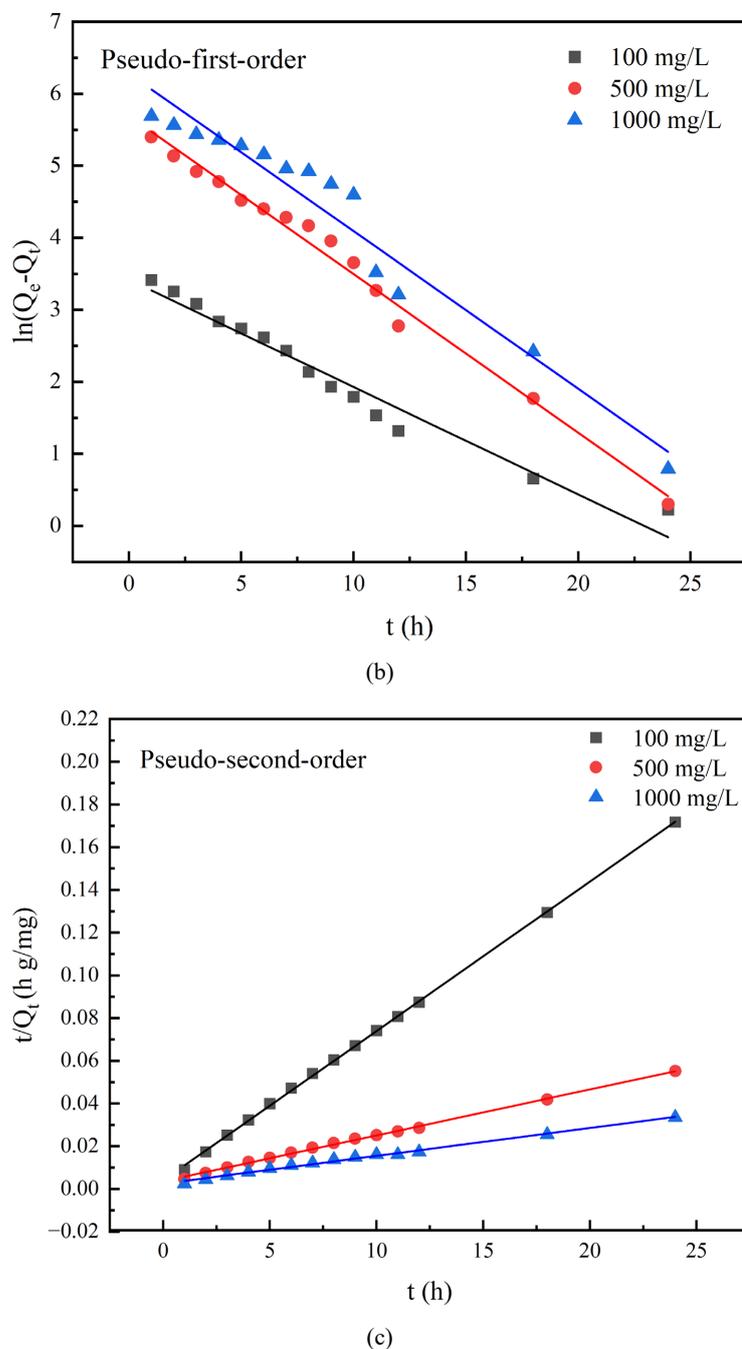


Figure 4. (a) Effect of contact time on KBX adsorption, (b) pseudo-first-order kinetic model, and (c) pseudo-second-order kinetic model

图 4. (a) 不同吸附时间对 KBX 的影响, (b) 伪一级动力学模型, (c) 伪二级动力学模型

为了更好的理解吸附过程,研究了 KBX 对 GO-aerogel 在时间依赖性上的影响,如图 4(a)所示,GO-aerogel 对低浓度 100 mg/L KBX 和 500 mg/L KBX 的吸附在 12 h 内基本达到最大吸附量,而后趋于稳定,然而对 1000 mg/L KBX 的吸附在 18 h 内才能达到最大吸附量,后吸附量趋于稳定。所观察到的趋势可以通过用可结合位点来进行解释,故后续为保证各实验条件下达到吸附平衡,将吸附过程中的接触时间设置为 24 h。从图 4(b)动力学研究结果表明,在三种不同浓度下,GO-aerogel 吸附 KBX 的 PFO、IPD 和

Elovich 动力学模型相关系数 R^2 值均低于 PSO 模型。表中数据进一步表明, PSO 吸附模型预测的吸附容量与实验吸附容量十分吻合, 这说明 GO-aerogel 对 KBX 的吸附主要受吸附剂表面化学键的形成控制。

为了更深入探究 GO-aerogel 对 KBX 的吸附情况, 用准一级模型、准二级模型来拟合吸附动力学曲线, 方程分别为公式(4) (5)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中 k_1 (min^{-1}) 为准一级吸附速率常数, k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) 为准二级吸附速率常数。

拟合参数见表 2, 由拟合结果可知, 相较于准一级模型, 准二级模型对动力学曲线拟合更好, 对于 100 mg/L 浓度, R^2 约为 0.999 大于准一级的 0.962。拟合结果表明 GO-aerogel 对 KBX 的吸附是化学吸附。伪二级速率常数(K_2)显示出显著的浓度依赖性: 当 KBX 的浓度从 100 mg/L 增加到 500 mg/L 最后增加到 1000 mg/L 时, GO-aerogel 的 K_2 值从 0.0062 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ 降低至 0.0022 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ 最后至 0.0013 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$, 这种负相关性归因于吸附位竞争效应, 在低浓度下, BX⁻与表面活性位的相互作用占主导地位, 在高浓度条件下, 离子间竞争加剧, 导致吸附位利用率降低, 进而导致吸附速率下降。

Table 2. Fitted kinetic parameters for KBX absorption by GO-aerogel

表 2. GO-aerogel 对 KBX 的吸附动力学拟合结果

准一级动力学模型				
C_0 (mg/L)	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	K_1	Q_e (mg/g)	R^2
100	141	-0.149	276.08	0.962
500	436	-0.219	543.55	0.945
1000	718	-0.176	1000.93	0.988
准二级动力学模型				
C_0 (mg/L)	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	K_2	Q_e (mg/g)	R^2
100	141	0.007	152.9	0.999
500	436	0.0036	375.89	0.998
1000	718	0.0013	654.51	0.9915

4. 结论

(1) 以 GO-aerogel 为吸附剂, 对尾矿废水溶液中的 KBX 进行吸附, 用吸附等温模型和动力学模型对其实验结果进行拟合, 得到的吸附等温曲线符合 Freundlich 模型, 动力学曲线符合准二级动力学模型, 表明该吸附过程为化学吸附, 并且得到最大吸附量约 2482.69 mg/g, 当吸附 100 mg/L 时, 720 min 时达到吸附平衡。

(2) GO-aerogel 对 KBX 的投加量在 10 mg 时吸附效果最合适, 且 GO 和 CA 的质量比为 1:1 时, 吸附效果明显更好。

基金项目

国家自然科学基金重点项目, 白云鄂博中贫氧化矿悬浮磁化焙烧梯级分选基础研究, 52130406。

参考文献

- [1] Tang, J., Hou, B., Li, Z., Liu, J., Wang, Z., Shu, J., *et al.* (2025) Adsorption-Catalytic Synergistic Fenton Degradation of Potassium Butyl Xanthate in Flotation Tailing Wastewater by Renewable Iron-Loaded Sludge: Performance, Kinetics and Mechanism. *Separation and Purification Technology*, **359**, Article ID: 130533. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130533>
- [2] Wu, W., Zheng, Q., Liang, J., Zhao, H., Liu, B., Li, Y., *et al.* (2024) Mining Flotation Reagents: Quantitative and Robust Analysis of Metal-Xanthate Complexes in Water. *Journal of Hazardous Materials*, **476**, Article ID: 134873. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.134873>
- [3] Duarte, D.J., Hoondert, R.P.J., Amato, E.D., Dingemans, M.M.L. and Kools, S.A.E. (2024) Making Waves: Xanthates on the Radar—Environmental Risks and Water Quality Impact. *Water Research X*, **24**, Article ID: 100232. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2024.100232>
- [4] Shen, Y., Nagaraj, D.R., Farinato, R. and Somasundaran, P. (2016) Study of Xanthate Decomposition in Aqueous Solutions. *Minerals Engineering*, **93**, 10-15. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.04.004>
- [5] Zheng, Y., Yuan, F., Gao, D., Liu, L., Wang, L. and Hu, X. (2023) Improved Visible-Light-Driven Activity of Micro Graphite/BiOI Nanocomposite for Effective Removal of Xanthate from Wastewater. *Materials Research Bulletin*, **158**, Article ID: 112080. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112080>
- [6] Zhao, B., Deng, L., Wang, Y., Li, G. and Cao, Y. (2024) Efficient Adsorption of Butyl Xanthate by Imidazolium Ionic Liquid Modified Fumed Silica. *Journal of Molecular Liquids*, **395**, Article ID: 123892. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123892>
- [7] Bao, H., Wu, M., Meng, X., Lin, S., Kang, J. and Sun, W. (2024) Electrochemical Oxidation Degradation of Xanthate and Its Mechanism: Effects of Carbon Chain Length and Electrolyte Type. *Journal of Cleaner Production*, **448**, Article ID: 141626. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141626>
- [8] Yuan, J., Ding, Z., Li, J., Yu, A., Wen, S. and Bai, S. (2024) An Innovative Method to Degrade Xanthate from Flotation Tailings Wastewater in Acid Mine Drainage (AMD) System: Performance, Degradation Mechanism and Pathways. *Journal of Environmental Management*, **349**, Article ID: 119395. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119395>
- [9] Yuan, J., Ding, Z., Gong, X., Yu, A., Wen, S. and Bai, S. (2024) Degradation of Residual Xanthate in Flotation Tailing Wastewater by Activated H₂O₂ with Natural Ilmenite: A Heterogeneous Fenton-Like Reaction Catalyzed at Natural pH. *Separation and Purification Technology*, **332**, Article ID: 125819. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125819>
- [10] Yang, S., Sun, H., Su, S., Han, G. and Huang, Y. (2021) Fabrication, Characterizations and Performance of a High-Efficiency Micro-Electrolysis Filler for Isobutyl Xanthate (IBX) Degradation. *Journal of Hazardous Materials*, **403**, Article ID: 123640. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123640>
- [11] Lin, H., Qin, K., Dong, Y. and Li, B. (2022) A Newly-Constructed Bifunctional Bacterial Consortium for Removing Butyl Xanthate and Cadmium Simultaneously from Mineral Processing Wastewater: Experimental Evaluation, Degradation and Biomineralization. *Journal of Environmental Management*, **316**, Article ID: 115304. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115304>
- [12] Rezaei, R., Massinaei, M. and Zeraatkar Moghaddam, A. (2018) Removal of the Residual Xanthate from Flotation Plant Tailings Using Modified Bentonite. *Minerals Engineering*, **119**, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.012>
- [13] Li, L., He, M., Feng, Y., Wei, H., You, X., Yu, H., *et al.* (2021) Adsorption of Xanthate from Aqueous Solution by Multilayer Graphene Oxide: An Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **4**, 725-732. <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00310-4>