



# 煤矸石-赤泥基磁性沸石对印染有机污染物的吸附性能

柳丹丹<sup>1</sup>, 陈羽桥<sup>1</sup>, 秦世尧<sup>1</sup>, 邢欣<sup>1</sup>, 燕可洲<sup>2,✉</sup>

1. 太原科技大学环境与资源学院, 太原 030024; 2. 山西大学资源与环境工程研究所, 太原 030006

**摘要** 磁性沸石是一类环境友好型功能材料, 其具有优越的吸附性能和易于分离回收特点, 可有效用于处理印染废水。本研究以煤矸石-赤泥基磁性沸石作为吸附剂, 亚甲基蓝和罗丹明 B 作为模型印染有机污染物, 考察了吸附剂添加量、污染物初始质量浓度、反应温度、pH 值等吸附条件对亚甲基蓝和罗丹明 B 吸附效率的影响, 并采用吸附等温线、吸附动力学模型对吸附数据进行拟合; 同时, 采用 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线、zeta 电位、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段探究了煤矸石-赤泥基磁性沸石对印染有机污染物的吸附机制。结果表明, 煤矸石-赤泥基磁性沸石对水溶液中亚甲基蓝和罗丹明 B 的最大吸附量存在差异, 分别为 90.61、6.07 mg·g<sup>-1</sup>; 磁性沸石对亚甲基蓝和罗丹明 B 的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和拟二级吸附动力学模型; 表明该吸附过程存在化学吸附作用; 结合吸附机理表征发现磁性沸石吸附亚甲基蓝和罗丹明 B 的机制包括孔道吸附、静电吸引、离子交换和氢键作用。

**关键词** 煤矸石; 赤泥; 磁性沸石; 吸附; 亚甲基蓝; 罗丹明 B

印染废水是纺织、印染等企业经预处理、漂白、染色、洗涤等过程排放的废水, 排放量占工业废水排放总量的 17%~20%<sup>[1]</sup>。由于其来源复杂、染料呈现出较高的化学稳定性和有限的生物降解性, 是水处理行业最具挑战性的工业废水之一<sup>[1]</sup>。目前针对印染废水处理的方法主要有吸附、膜分离、混凝沉淀、催化氧化等, 吸附法因其处理效率高、可再生性好、无有毒副产品产生等优势得到广泛关注。常见的吸附剂有活性炭/生物炭材料、分子筛材料、氧化石墨烯基复合材料、聚合物/磁性材料、共价/金属有机框架等, 普遍存在合成成本高、分离回收难等问题<sup>[2]</sup>。因此开发廉价易得原料、性能优异的吸附剂材料非常必要。

煤矸石和赤泥是我国大宗工业固体废弃物, 前者产生于煤炭开采和洗选过程, 后者产生于铝土矿生产氧化铝过程, 煤矸石的主要成分是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>, 此外还有 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、Na<sub>2</sub>O 和微量稀有元素, 赤泥主要成分为 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等, 碱性强。我国煤矸石总堆存量超过 7×10<sup>9</sup> t, 且以 6×10<sup>8</sup>~8×10<sup>8</sup> t·年<sup>-1</sup> 的速度持续增加, 利用率约为 60%; 而赤泥堆存量已超 1×10<sup>9</sup> t, 以 1×10<sup>8</sup> t·年<sup>-1</sup> 的速度增加, 利用率仅为 4% 左右<sup>[3-4]</sup>。目前煤矸石和赤泥主要利用方式为建筑材料的制备, 开发多途径利用方式对其资源化利用非常重要。许多学者分别以煤矸石、赤泥为原料, 改性后将其应用于印染废水污染物的去除<sup>[5-10]</sup>。如冯坤等<sup>[5]</sup> 通过 ZnCl<sub>2</sub> 改性法合成改性煤矸石吸附剂, 用于水体中甲基橙 (MO)、孔雀石绿 (MG) 的吸附, 吸附量分别达到 21.29、27.34 mg·g<sup>-1</sup>。乔改瑞等<sup>[6]</sup> 将煤矸石与氯化锌等激发剂混合“煅烧-活化”得到的材料用于吸附水体中亚甲基蓝 (100 mg·L<sup>-1</sup>), 去除效率达 51.76%。尹娜<sup>[7]</sup> 以煤矸石为原料, 通过碱溶-水热法合成 X 型沸石, 用于碱性品红的吸附, 吸附量达 23 mg·g<sup>-1</sup>。马宏飞等<sup>[8]</sup> 将十二烷基苯磺酸钠改性后赤泥用于废水中亚甲基蓝的吸附, 吸附量达 16.37 mg·g<sup>-1</sup>。AN 等<sup>[9]</sup> 以赤泥为原料, 加入造孔剂与粘结剂合成多孔粒状材料, 并在其表面负载活性锌, 用于印染废水中刚果红的吸附, 吸附量可达 6.5 mg·g<sup>-1</sup>。钱翌等<sup>[10]</sup> 采用焙烧还原-重构法合成赤泥基层状金属氧化物材料, 并用于水体中活性艳蓝染料 (RBB, 50 mg·L<sup>-1</sup>) 的吸附, 去除

收稿日期: 2024-10-31 录用日期: 2025-01-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22378240, 22206146); 山西省基础研究计划资助项目 (202203021212320); 中央引导地方发展资金资助项目 (YDZJSX2021C002)

第一作者: 柳丹丹 (1991—), 女, 博士, 讲师, 研究方向为工业固废资源化利用, liudd@tyust.edu.cn ✉通信作者: 燕可洲 (1988—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为工业固废资源化利用, yankz@sxu.edu.cn

率高达 97%。课题组前期以煤矸石和赤泥为原料,通过混合煤矸石、赤泥调整体系铝硅摩尔比,经碱熔活化、水热晶化转变为沸石相。与此同时,煤矸石和赤泥中分别存在的碳和铁,在还原性碱熔活化过程中可同步转化为磁性相( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),进而保留至水热产物。最终所合成的磁性沸石,其包含磁性相和沸石相两部分<sup>[11-12]</sup>。其中,沸石的基本构成单元是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 的三维框架结构,硅、铝都是以高氧化态形式存在,具有较大的比表面积和丰富的表面活性位点,可用于水体中有机污染物的脱除,而磁性相则能有助于分离回收<sup>[13-14]</sup>。

基于此,本研究以煤矸石-赤泥基磁性沸石作为吸附剂,亚甲基蓝和罗丹明 B 作为模型印染有机污染物,考察了污染物初始质量浓度、吸附剂添加量、反应温度、pH 值等吸附条件对亚甲基蓝和罗丹明 B 吸附效率的影响,并通过吸附数据拟合,分析了煤矸石-赤泥基磁性沸石吸附亚甲基蓝和罗丹明 B 的等温吸附模型和动力学模型。结合  $\text{N}_2$  吸脱附曲线、Zeta 电位、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 手段,分析了煤矸石-赤泥基磁性沸石吸附亚甲基蓝和罗丹明 B 的反应机制,以期为煤矸石-赤泥基磁性沸石用于处理印染废水提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

实验所用煤矸石源自漳村煤矿(山西,长治),赤泥取自国家电投集团山西铝业有限公司(山西,忻州),其化学组成见表 1。将原料置于 105 °C 烘箱中干燥 24 h,在行星式球磨机中粉磨至小于 180 目筛,通过还原焙烧-水热晶化工艺<sup>[12]</sup>合成磁性沸石。此外,本实验中使用的盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、亚甲基蓝(MB)和罗丹明 B (RhB)均为分析纯。

### 1.2 实验方法

1) 沸石合成。将烘干研磨后煤矸石、赤泥、NaOH 按照 Na:Al:Si 摩尔比 3.6:1:1 均匀混合,于  $\text{N}_2$  气氛中 600 °C 焙烧 90 min,  $\text{N}_2$  流量为 0.5  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,冷却至室温备用;将焙烧熟料与去离子水按照 Na: $\text{H}_2\text{O}$  摩尔比 2.8:1 混合,室温搅拌陈化 12 h;转移至水热反应釜中,于 90 °C 水热反应 9 h,反应结束后冷却至室温,离心过滤、水洗,于 80 °C 干燥 24 h 制得磁性 A 型沸石。

2) 吸附实验。以亚甲基蓝和罗丹明 B (MB 和 RhB) 配制不同质量浓度溶液。分别取不同质量的磁性沸石置于 50 mL 有机溶液中,采用盐酸或者氢氧化钠溶液调节体系 pH 值,于不同温度下搅拌反应一定时间。反应结束后过滤后采用分光光度计分别于 664、552 nm 波长下测定 MB 和 RhB 溶液的吸光值。考察吸附剂添加量 (MB, 0.25、0.625、1.25、2.5、5.0、12.5 mg; RhB, 0.25、0.625、1.25、2.5、5.0、12.5 mg)、吸附质质量浓度 (MB, 25、50、100、150、200、300、500  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; RhB, 1、3、5、7、9、15、20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )、吸附温度 (20~50 °C)、吸附 pH 值 (3、5、7、9、11)、吸附时间 (5~120 min) 对吸附效率的影响。

饱和吸附量和吸附效率依次按照式 (1) 以及式 (2) 计算。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)/V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $q_e$  表示达到吸附平衡时吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $C_0$  和  $C_t$  表示溶液初始质量浓度和  $t$  时刻质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$  表示溶液的体积, mL;  $m$  表示吸附剂磁性沸石质量, g。

3) 吸附等温线。称取磁性沸石 50 mg, 分别加入到 50 mL 质量浓度为 25、50、100、150、200、300、500  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 MB 和 0.5、1、3、5、7、9  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 RhB 溶液中, 于不同温度 (20、30、40、

表 1 原料煤矸石、赤泥以及磁性沸石化学组成

Table 1 Chemical compositions of coal gangue, red mud and magnetic zeolite

样品	化学组成						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	Others	Al:Si
煤矸石	46.06%	21.33%	2.85%	1.40%	0.45%	27.92%	0.54
赤泥	14.32%	18.50%	28.21%	13.97%	6.58%	18.41%	1.52
磁性沸石	27.38%	20.16%	24.15%	8.69%	13.10%	6.53%	0.96

50 ℃) 反应 2 h, 反应结束过滤分离后, 测试溶液吸光值。计算 MB 和 RhB 吸附量  $q_e$  和吸附效率  $R$ , 进行 Langmuir 和 Freundlich 型吸附等温线拟合<sup>[15]</sup>。

Langmuir 型吸附等温线拟合模型如式 (3) 所示。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (3)$$

Freundlich 型吸附等温线拟合模型如式 (4) 所示。

$$\log q_e = \frac{\log C_e}{n} + \log K_F \quad (4)$$

式中:  $q_m$  表示最大吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $C_e$  表示吸附过程达到平衡时, 所剩溶质的质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_L$  表示 Langmuir 吸附等温模型的吸附系数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $K_F$  表示 Freundlich 吸附等温模型的吸附常数,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $n$  表示与吸附能力相关的常数。

4) 吸附动力学。称取磁性沸石 300 mg, 分别加入到 300 mL 质量浓度为 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 MB 和 5  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 RhB 溶液搅拌反应, 于不同时间点取样 (5、10、15、25、35、45、60、90、120 min), 测试溶液吸光值。计算  $q_t$  和吸附效率  $R$ , 拟一级动力学拟合方程、拟二级动力学拟合方程<sup>[16]</sup> 分别如式 (5) 及 (6) 所示。

$$\log(q_e - q_t) = \log Q_{e,1} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{e,2}^2} + \frac{1}{Q_{e,2}} t \quad (6)$$

式中:  $q_t$  表示  $t$  时刻的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $Q_{e,1}$  表示利用拟一级吸附速率方程计算的饱和吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1$  为拟一级速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $Q_{e,2}$  表示通过拟二级吸附速率方程计算的饱和吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_2$  为拟二级速率常数,  $\text{min}^{-1}$ 。

### 1.3 分析方法

采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, Simultix 12, Tokyo Rigaku Co., Ltd, 日本东京理化器械株式会社) 对原料煤矸石、赤泥及材料磁性沸石的化学组成进行定量分析; 采用 X 射线衍射仪 (XRD, D2 Advance, Bruker, 德国布鲁克分析仪器公司) 对磁性沸石物相组成进行检测, 测试条件: Cu 靶,  $K\alpha$  衍射源, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速率  $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 2Theta 范围为  $5 \sim 80^\circ$ ; 采用扫描电子显微镜 (SEM, S-3400 N, Hitachi, Ltd., 日本株式会社日立制作所) 对磁性沸石微观形貌进行观测, 样品测试前需进行喷金处理; 采用物理吸附仪 (ASAP 2460, Micrometrics, 美国麦克默瑞提克仪器公司) 对磁性沸石、吸附 MB、RhB 后样品的  $\text{N}_2$ -吸脱附曲线进行测试, 测试条件: 120 ℃ 真空脱气预处理 6 h, 测试温度 77 K; 采用紫外可见分光光度计 (UV-Vis, Shimadzu Ltd., 日本岛津仪器公司) 测定吸附前后溶液中亚甲基蓝、罗丹明 B 吸光值, 波长分别为 664 nm, 552 nm; 采用 zeta 电位仪 (zeta, Nano ZS 90, 英国马尔文公司) 测定磁性沸石的表面电荷, 测试条件: 配置磁性沸石质量分数为 0.1% 的水溶液, 0.1 M HCl、0.1 M NaOH 调节 pH 值为 1~10; 采用傅里叶红外光谱分析仪 (FT-IR, Nicolet6700, ThermoFisher, 美国赛默飞世尔科技公司) 测定吸附前后样品的红外图谱, 测试条件: KBr 压片, 波数  $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ ; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Axis Supra 600 W), Shimadzu Co. Ltd, 日本岛津仪器公司) 分析吸附前后样品表面元素状态, 测试条件: Al  $K\alpha$  X 射线源 (1 486.6 eV), 室温。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性沸石表征

采用系列表征方法测试磁性沸石的物理化学性质, 分别见表 1 和图 1、2。由表 1 可知, 煤矸石主要由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成, 其质量分数占比达 67.39%, 铝硅比为 0.54; 赤泥化学组成为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 质量分数分别为 18.50%、14.32%、6.58% 和 28.21%, 铝硅比为 1.52。通过互配合成的磁性沸石其主要化学组成为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 质量分数分别为 20.16%、27.38%、13.10% 和 24.15%, 铝

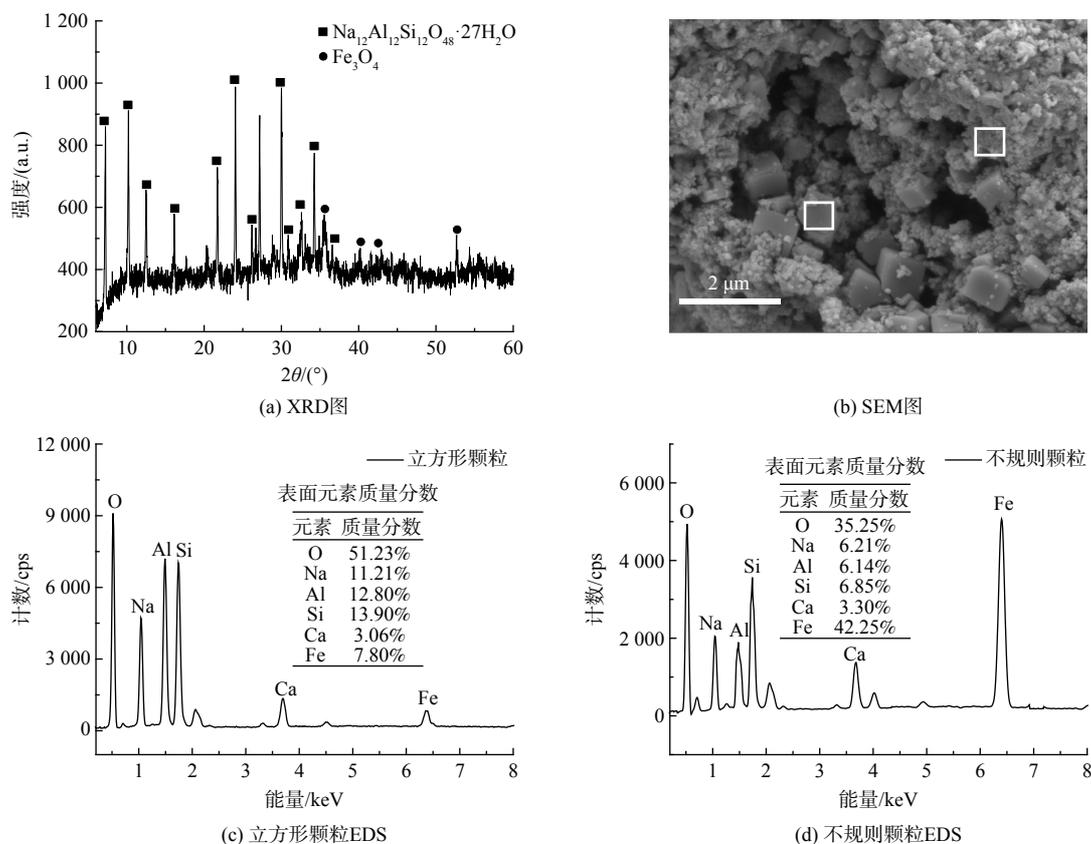


图1 煤矸石-赤泥基磁性沸石的XRD与SEM-EDS图

Fig. 1 XRD pattern and SEM-EDS images of magnetic zeolite based on coal gangue-red mud

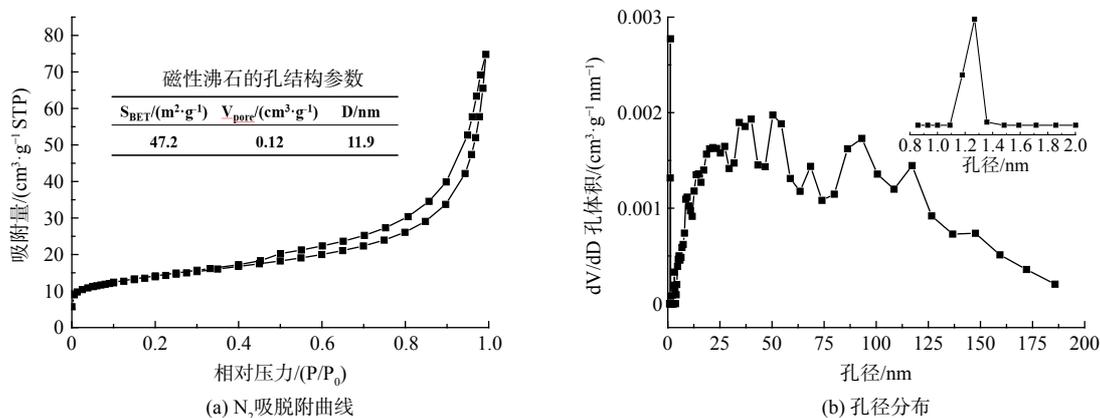


图2 煤矸石-赤泥基磁性沸石的孔结构性质

Fig. 2 Pore structure properties of magnetic zeolite based on coal gangue-red mud

硅比为 0.96, 结合图 1(a) 物相结构分析表明该磁性沸石主要以 A 型沸石 ( $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$ ) 和磁性  $Fe_3O_4$  物相组成。图 1(b) 磁性沸石样品的 SEM-EDS, 呈现出粒径大小均一的立方颗粒与不规则小颗粒, 图 1(c)EDS 结果进一步表明立方形颗粒组成以 A 型沸石<sup>[17]</sup> 为主, 图 1(d) 则以不规则小颗粒以  $Fe_3O_4$  为主。图 2 为磁性沸石的  $N_2$ -吸脱附曲线与孔径分布图, 由图 2(a) 可知, 该磁性沸石的  $N_2$  吸脱附曲线呈现出 II 型吸脱附曲线, 伴有 H3 型回滞环, 表明样品中具有介孔结构, 通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型计算得到其比表面积为  $47 m^2 \cdot g^{-1}$ ; 图 2(b) 是采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算得到磁性沸石的孔径分布曲线图, 孔径分布较宽, 为 0.8~187.5 nm, 其中微孔孔径分布于 1.09~1.36 nm<sup>[18]</sup>。

## 2.2 吸附条件对磁性沸石吸附效率的影响

考察吸附条件包括吸附剂添加量、污染物初始质量浓度、吸附温度、吸附 pH 值对吸附效率的影响，结果分别如图 3、4 所示。

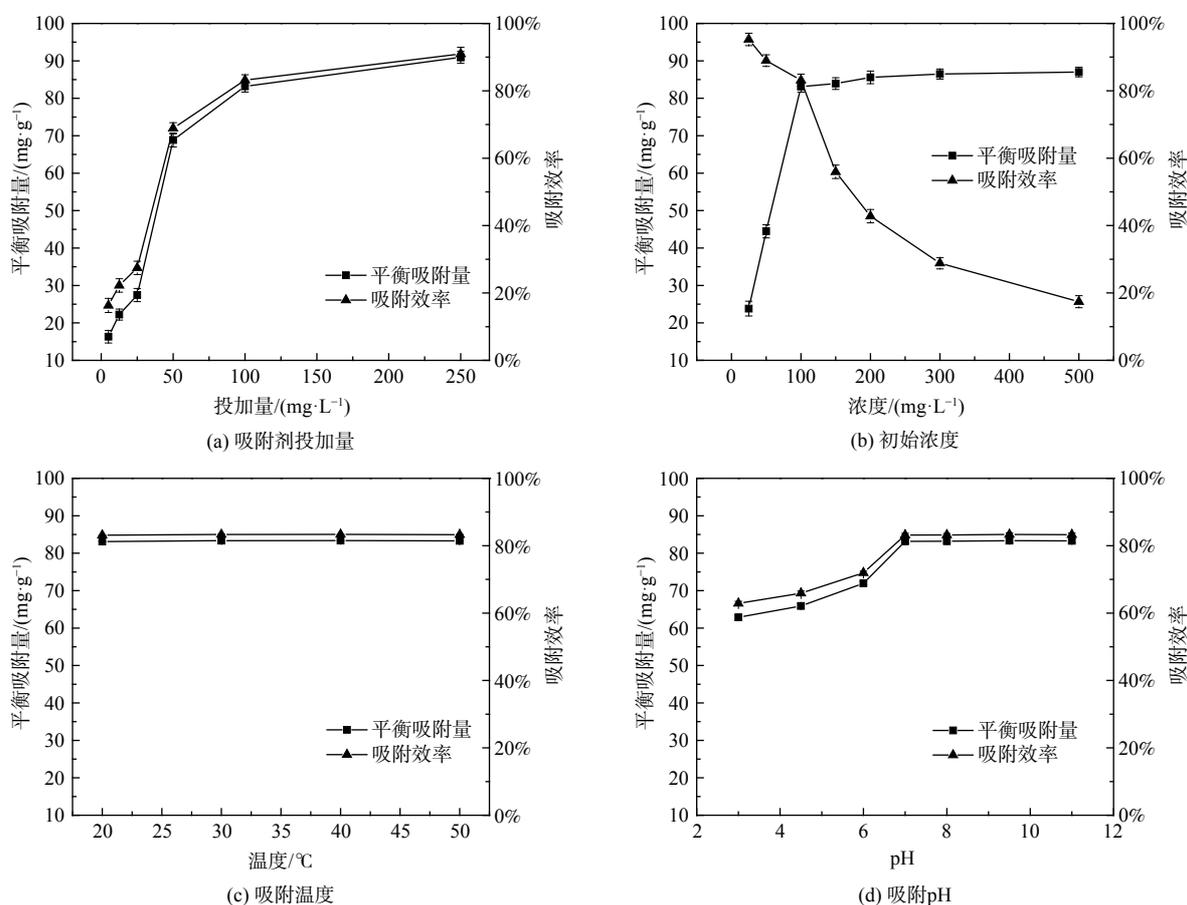


图 3 吸附条件对磁性沸石吸附亚甲基蓝性能的影响

Fig. 3 Effects of adsorption conditions on adsorption performance of methylene blue (MB) by magnetic zeolite

由图 3(a) 与图 4(a) 可知，随着吸附剂添加量的增加，磁性沸石对 MB 和 RhB 的平衡吸附量均呈现先增大后趋于稳定的趋势。吸附初期，液膜扩散和表面吸附是控速步骤，此时磁性沸石吸附剂吸附充分，吸附反应较快。当吸附进行到后期，以颗粒内扩散为主，两种有机物质通过扩散进入吸附剂的内表面和孔道内进行吸附<sup>[19]</sup>。颗粒内扩散反应过程慢，吸附效率逐渐趋于平衡。随着 MB 和 RhB 初始溶液质量浓度的增加，磁性沸石的平衡吸附量逐渐增加，最后趋于平稳，而吸附效率呈现逐渐下降的趋势。其中，对 MB 的吸附约在 100 mg·L<sup>-1</sup> 时达到饱和吸附，对 RhB 的吸附在 20 mg·L<sup>-1</sup> 达到饱和吸附，见图 3(b)、图 4(b)。该结果表明当有机物质量浓度较低时，沸石表面含有大量的活性点空位，能够快速吸附较多的分子；当质量浓度过高，吸附点位有限，污染物质不能被吸附<sup>[14]</sup>。此外，磁性沸石对于 2 种污染物的吸附量有明显差异，对 MB 的吸附量明显高于 RhB，这可能与 MB 和 RhB 分子尺寸大小差异直接相关（MB 分子尺寸为 0.59 nm×1.38 nm，RhB 分子尺寸为 0.98 nm×1.50 nm）。由图 3(c)、图 4(c) 可知，吸附温度对吸附效率的影响较小。随着吸附温度由 20 °C 升高到 50 °C，磁性沸石对 MB、RhB 的吸附效率基本保持不变，表明该磁性沸石对水溶液中有机污染物的吸附在常温下即可进行<sup>[19]</sup>。随着吸附 pH 值的增加，磁性沸石对 MB、RhB 的吸附效率均呈现出先增加后保持稳定的趋势，仅增加幅度有所差异。在 pH 值较低时，磁性沸石表面带正电，与正电的 MB、RhB 相斥，吸附效率较低；随着 pH 值进一步增大，磁性沸石表面带负电，通过静电吸引力与正电的 MB、RhB 结合，吸附效率增大<sup>[18]</sup>。基于上述结果，后续实验选取吸附剂磁性沸石添加量 100 mg·L<sup>-1</sup> 的沸石分别对 100 mg·L<sup>-1</sup> 的 MB 和 5 mg·L<sup>-1</sup> 的 RhB 进行吸附，此时吸附效率分别为 83.2% 和 68.6%。

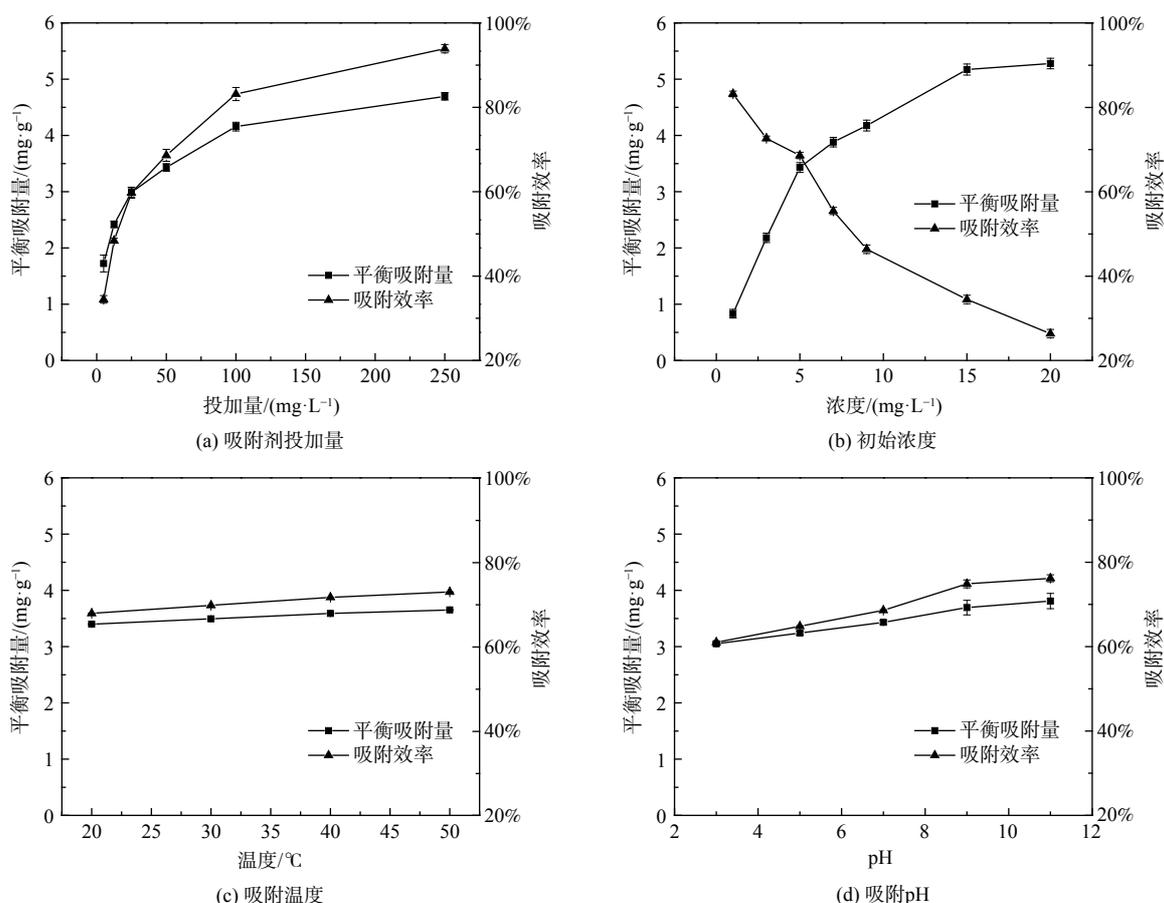


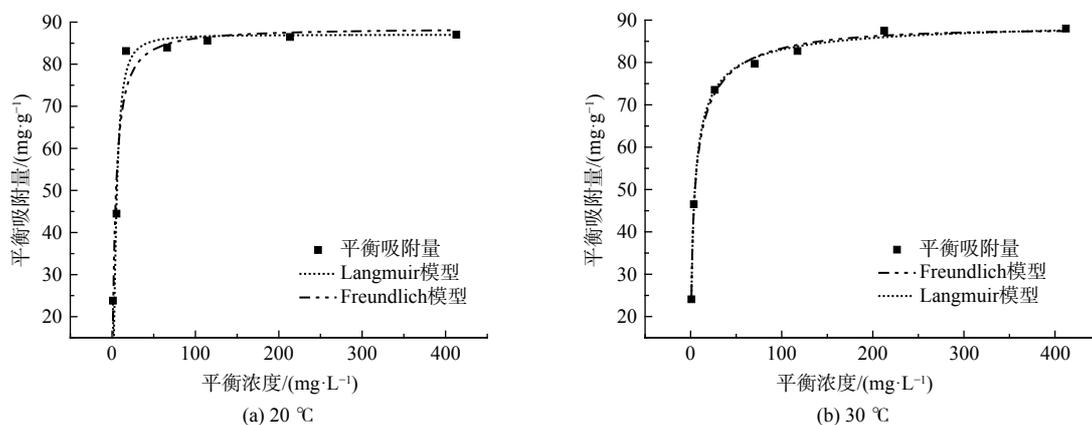
图4 吸附条件对磁性沸石吸附罗丹明 B 性能的影响

Fig. 4 Effects of adsorption conditions on adsorption performance of Rhodamine B (RhB) by magnetic zeolite

### 2.3 吸附等温线

材料的吸附性能和表面特性通常用吸附等温线来表现, Langmuir 和 Freundlich 是最常见的吸附等温线模型<sup>[19]</sup>。不同温度下磁性沸石对 MB 和 RhB 吸附等温线拟合结果如图 5 和图 6 所示。相应的拟合参数见表 2、3。

由图 5 和图 6 可知, 磁性沸石对 MB、RhB 的吸附结果均更符合 Langmuir 等温吸附模型。对于 MB, Langmuir 等温吸附相关系数  $R^2$  介于 0.981 5~0.996 5, Freundlich 等温吸附相关系数  $R^2$  介于 0.975 4~0.995 7 (表 2、3)。对于 RhB, Langmuir 等温吸附相关系数  $R^2$  介于 0.986 9~0.993 7, Freundlich 等温吸附相关系



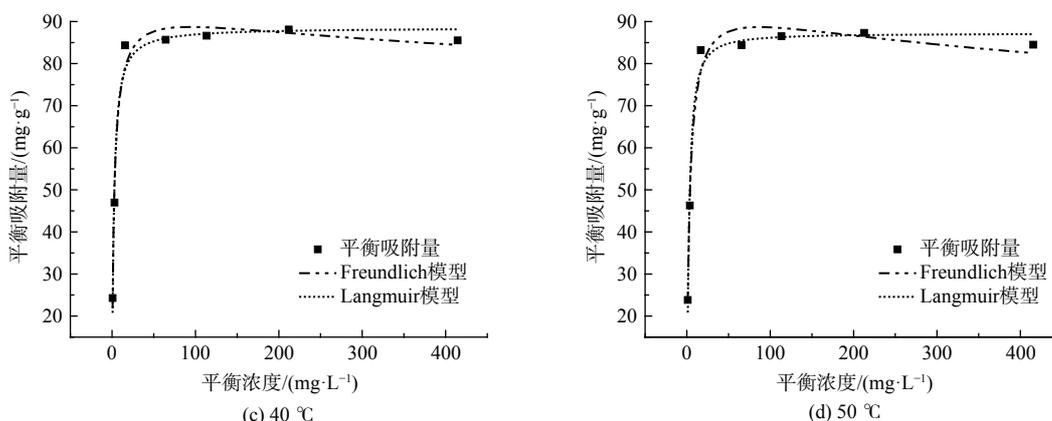


图5 磁性沸石对亚甲基蓝吸附的等温模型拟合

Fig. 5 Adsorption isothermal model fitting curves of MB by magnetic zeolite

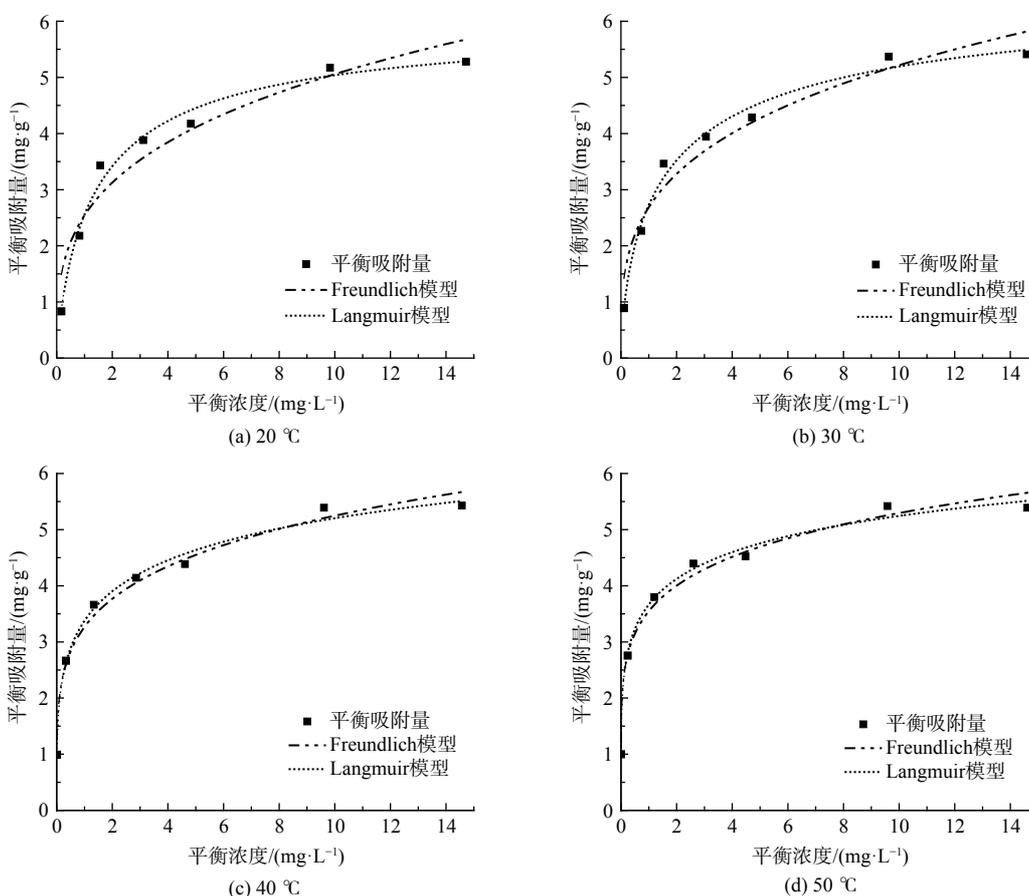


图6 磁性沸石对罗丹明 B 吸附的等温模型拟合

Fig. 6 Adsorption isothermal model fitting curves of RhB by magnetic zeolite

数  $R^2$  介于于 0.932 4~0.982 6 (表 2、3)。该结果表明磁性沸石对 MB、RhB 的吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附模型,表明磁性沸石对 MB、RhB 的吸附属于单分子层吸附<sup>[9]</sup>。磁性沸石的最大吸附量随着吸附温度的升高呈现出轻微增加的趋势,但增加幅度不明显,表明温度对吸附容量影响结果较小,与吸附数据相一致。

此外,本研究中合成的磁性沸石对亚甲基蓝和罗丹明 B 的吸附量存在较大差异,对 MB 最大吸附量为  $90.61 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 优于文献报道 (表 4); 而材料对 RhB 最大吸附量仅为  $6.07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 与文献报道存在差距

表2 磁性沸石对 MB 的吸附等温模型拟合参数

Table 2 The adsorption isothermal models fitting parameters of MB by magnetic zeolite

温度	Freundlich模型			Langmuir模型		
	$n$	$K_F$	$R^2$	$q_m$	$K_L$	$R^2$
20 °C	1.99	26.89	0.954 1	90.61	0.38	0.990 1
30 °C	1.92	26.55	0.995 7	90.39	0.41	0.996 5
40 °C	1.46	28.31	0.975 4	91.51	0.44	0.981 5
50 °C	1.11	20.38	0.977 4	91.17	0.26	0.989 9

表3 磁性沸石对 RhB 的吸附等温模型拟合参数

Table 3 The adsorption isothermal models fitting parameters of RhB by magnetic zeolite

温度	Freundlich模型			Langmuir模型		
	$n$	$K_F$	$R^2$	$q_m$	$K_L$	$R^2$
20 °C	3.33	2.54	0.932 4	6.07	0.73	0.986 9
30 °C	3.45	2.69	0.952 1	6.82	0.67	0.989 6
40 °C	4.76	3.26	0.981 2	6.95	0.51	0.993 5
50 °C	5.88	3.54	0.982 6	6.98	0.54	0.993 7

(表4), 该结果与磁性沸石的孔结构性质相关, 本研究中磁性沸石孔体积较小, RhB 分子在吸附过程会由于孔道堵塞引起吸附量降低。

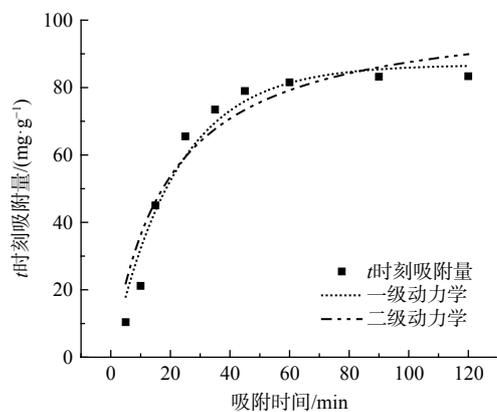
表4 沸石对水溶液中亚甲基蓝和罗丹明 B 的吸附性能比较

Table 4 Comparison of zeolite and its adsorption performance for organic compounds in aqueous solution

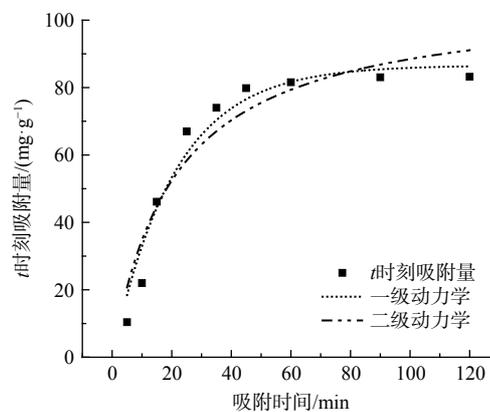
沸石类型	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{pore}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D/nm	有机物	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	来源
磁性沸石	47.2	0.12	11.9	亚甲基蓝	90.61	本研究
磁性沸石	47.2	0.12	11.9	罗丹明B	6.07	本研究
天然沸石	20.00	4.598	19.24	罗丹明B	10.53	[16]
CTMAB-改性沸石	19.38	4.456	19.48	罗丹明B	7.95	[16]
含Beta型沸石复合材料	249.62	0.246	2.4	罗丹明B	64.47	[17]
NaP	16.90	0.124 4	14.58	罗丹明B	15.92	[18]
EMRZ电解锰渣沸石	39.38	—	—	罗丹明B	18.96	[19]
斜发沸石	32	0.12	—	亚甲基蓝	20	[20]
Na-P	82	—	11	亚甲基蓝	9.6	[22]
A	18.166 3	0.88	20.02	亚甲基蓝	16.973	[23]
X	373.845	0.111 2	2.88	亚甲基蓝	41.309	[23]
Y	386.714 9	0.203	3.75	亚甲基蓝	49.266	[23]

## 2.4 吸附动力学

采用拟一级吸附动力学方程、拟二级吸附动力学方程<sup>[20-23]</sup>对吸附数据进行拟合分析, 结果分别如图7、图8所示, 相关拟合参数见表5、6。由图7、图8可知, 随着吸附时间的增加, 磁性沸石对 MB 和 RhB 的



(a) 20 °C



(b) 30 °C

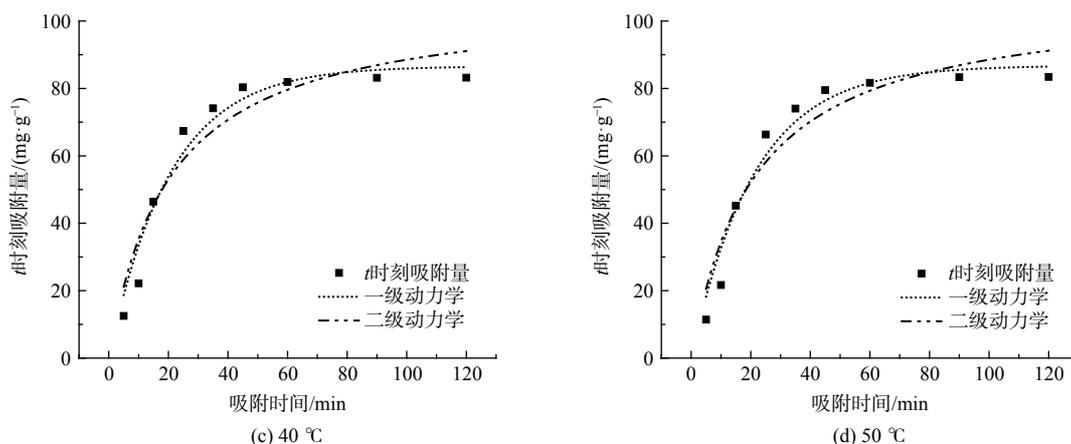


图7 磁性沸石对 MB 吸附动力学模型拟合

Fig. 7 Adsorption kinetic model fitting of MB by magnetic zeolite

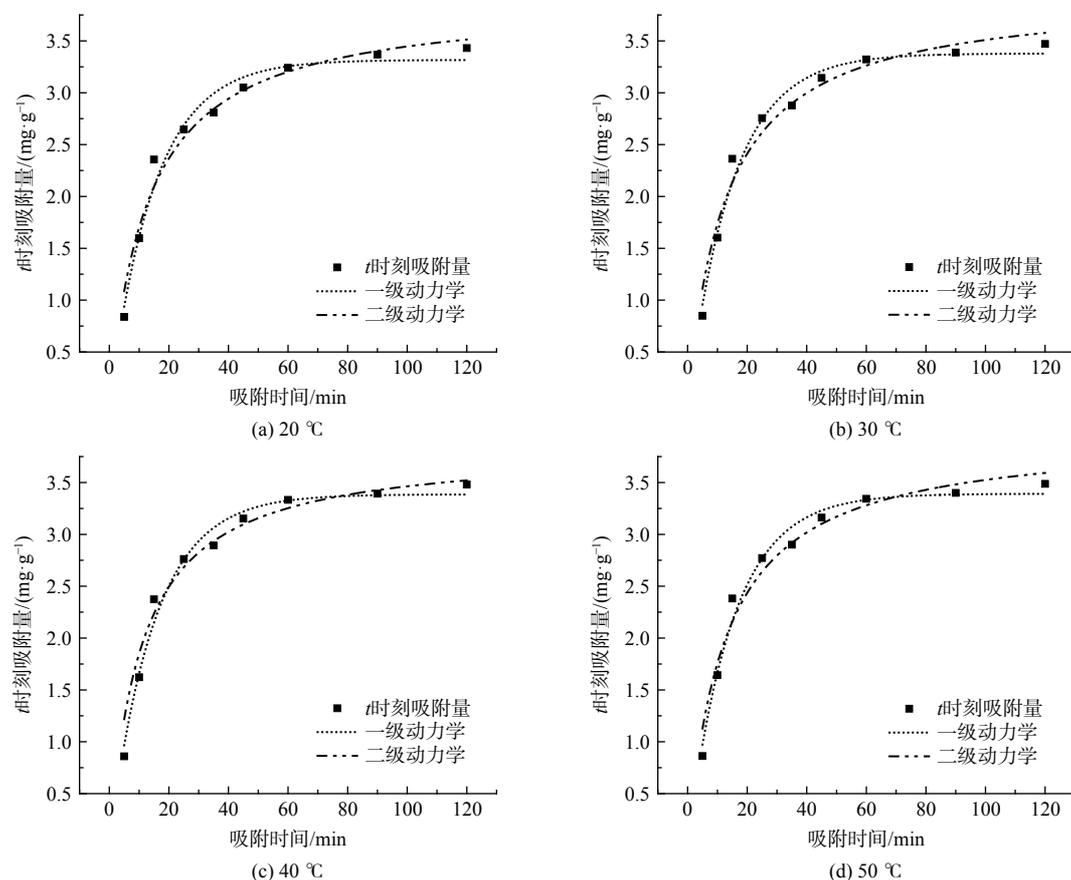


图8 磁性沸石对 RhB 吸附的动力学模型拟合

Fig. 8 Adsorption kinetic model fitting of RhB by magnetic zeolite

吸附量逐渐增加, 吸附效率逐渐增大, 说明吸附剂与污染物之间的结合需要一定时间<sup>[20]</sup>。磁性沸石对 MB 的吸附约在 60 min 时达到吸附饱和; 对 RhB 的吸附约在 100 min 才达到饱和。对于 MB, 拟一级吸附动力学相关系数  $R^2$  介于 0.956 9~0.960 5, 拟二级吸附动力学相关系数  $R^2$  介于 0.987 1~0.991 9; 对于 RhB, 拟一级吸附动力学相关系数  $R^2$  介于 0.976 8~0.983 4, 拟二级吸附动力学相关系数  $R^2$  介于 0.983 7~0.992 2。拟合结果表明不同温度下, 磁性沸石对 MB、RhB 的吸附过程更符合拟二级动力学模型, 说明该吸附过程受到化学吸附的影响<sup>[21]</sup>。此外, 当温度从 20 °C 升高到 50 °C 时, 磁性沸石对 MB 吸附速率常数呈现出先增大后减

表 5 MB 的拟一级、拟二级吸附动力学模型拟合参数

Table 5 Adsorption kinetics fitting parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order of MB

温度	拟一级吸附动力学模型			拟二级吸附动力学模型		
	$Q_{e,1}$	$k_1$	$R^2$	$Q_{e,2}$	$k_2$	$R^2$
20 °C	86.75	0.046 3	0.959 6	106.92	4.138 2	0.983 9
30 °C	86.57	0.047 9	0.956 9	106.84	4.504 5	0.987 1
40 °C	86.57	0.048 7	0.959 7	106.39	4.658 8	0.989 2
50 °C	86.78	0.047 2	0.960 5	107.25	4.714 1	0.991 9

表 6 RhB 的拟一级、拟二级吸附动力学模型拟合参数

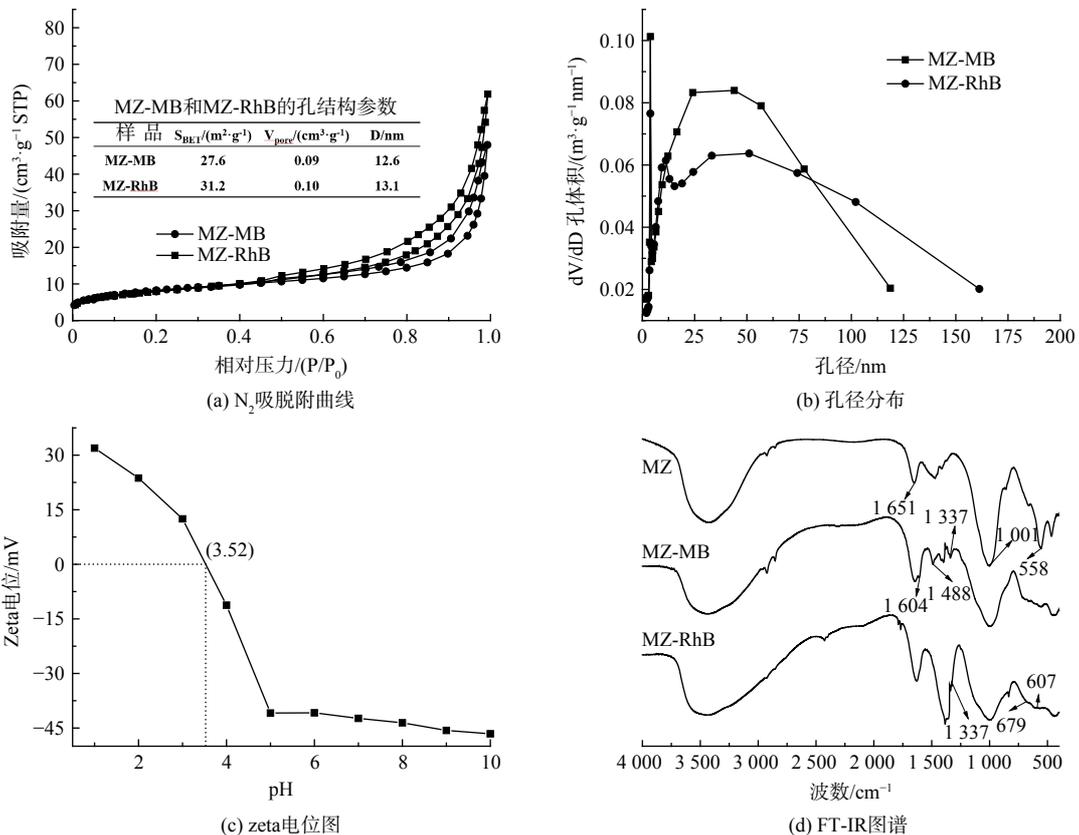
Table 6 Adsorption kinetics fitting parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order of RhB

温度	拟一级吸附动力学模型			拟二级吸附动力学模型		
	$Q_{e,1}$	$k_1$	$R^2$	$Q_{e,2}$	$k_2$	$R^2$
20 °C	3.32	0.066 4	0.976 8	3.89	0.019 7	0.983 7
30 °C	3.38	0.066 7	0.982 9	3.96	0.019 9	0.991 5
40 °C	3.39	0.067 2	0.983 4	3.84	0.020 0	0.984 4
50 °C	3.39	0.067 6	0.983 4	3.39	0.024 3	0.992 2

小的趋势, 这表明适度升温有利于磁性沸石对 MB 的吸附, 同时也说明在适度温度下该吸附过程为吸热过程<sup>[21, 23]</sup>。磁性沸石对 RhB 吸附速率常数呈现出依次增大的趋势, 这表明升温有利于磁性沸石对 RhB 的吸附。然而, 随着温度升高, 磁性沸石对 MB、RhB 吸附的速率常数总体变化较小, 基于经济性与能耗考量, 均采用 20 °C 吸附。

### 2.5 吸附机制

为进一步探究吸附机理, 对煤矸石-赤泥基磁性沸石以及吸附 MB、RhB 前后样品进行表征分析, 结果如图 9 所示。由图 9(a) 可知, 磁性沸石在吸附 MB、RhB 后样品的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线中最高吸附量降低 (相比于图 2(a)), 但吸脱附曲线类型并未发生变化, 结合孔径分布曲线 (图 9(b)), 吸附后孔径分布变窄, 均表明吸附后部分孔道堵塞; 吸附后样品的比表面积、平均孔径、孔体积均有所降低, 进一步证明材料对 MB、RhB 的吸附存在孔道吸附。图 9(c) 表明磁性沸石材料的表面电荷随 pH 值的增加呈现出降低的趋势, 且在优化吸附条件 pH 为 9 时材料 zeta 电位为 -45.6 mV, 表明吸附过程磁性沸石表面是负电荷, 可通过静电吸引作用吸附正电荷的 MB、RhB。此外, 由图 9(d) 吸附前后磁性沸石 FT-IR 图谱分析可知, 其结构中化学键的振动未发生明显变化, 包括表面吸附水 O-H 键的弯曲振动峰 (1 651 cm<sup>-1</sup>)<sup>[24]</sup>、Si-O-Al 的非对称伸缩振动峰



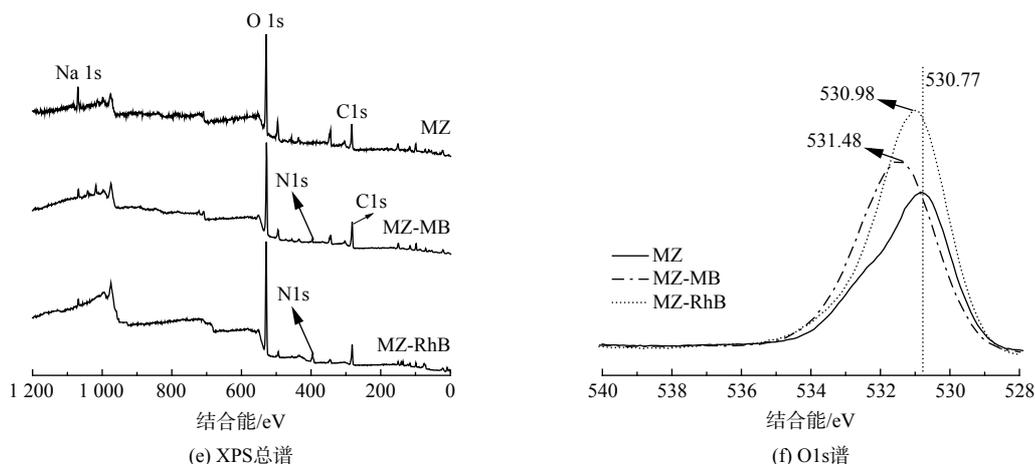


图 9 磁性沸石吸附 MB、RhB 前后样品表征

Fig. 9 Characterization of magnetic zeolite before and after adsorption for MB and RhB

( $1\ 001\ \text{cm}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>、Fe-O 伸缩振动峰 ( $558\ \text{cm}^{-1}$ )<sup>[26]</sup>，吸附后样品中出现了属于 MB、RhB 分子中的特征峰，包括芳香环的伸缩振动 ( $1\ 604\ \text{cm}^{-1}$ )<sup>[27]</sup>、C-N 和 C-O 的特征吸收峰 ( $1\ 337$ 、 $1\ 001\ \text{cm}^{-1}$ )<sup>[28]</sup>、苯环特征吸收峰 ( $679\ \text{cm}^{-1}$ )<sup>[29]</sup>；结合图 9(e) 磁性沸石吸附前后样品 XPS 全谱中除磁性沸石结构中 Si 2p、Al 2p、C 1s、O 1s、Na 1s 之外，吸附后出现了与 MB、RhB 结构中存在的氮原子相关的新峰 N 1s，位于  $400.2\ \text{eV}$ ，代表了 -NH<sub>2</sub> 和 C-N 键<sup>[30-31]</sup>；均表明磁性沸石确实吸附了水溶液中 MB、RhB。此外，图 9(e) 磁性沸石吸附 MB、RhB 后样品 XPS 总谱中 Na 1s 峰的峰强减弱，表明吸附过程存在离子交换作用，且通过对 O1s 图谱分析发现，O1s 的峰位向高结合能方向移动，图 9(f)，表明磁性沸石吸附 MB、RhB 过程存在氢键作用。这主要归因于磁性沸石表面羟基氧原子的部分负电荷与 MB、RhB 中氮原子的部分正电荷之间形成氢键，O 原子周围电子云密度降低<sup>[31]</sup>。综合比较分析，以赤泥、煤矸石为原料，通过还原焙烧-水热晶化制备得到的磁性沸石可用于水溶液中有机污染物的吸附，且对污染物的吸附均有一定效果。吸附机制包括孔道吸附、静电吸引、离子交换和氢键作用。然而，上述表征分析也呈现出吸附 MB、RhB 后样品之间存在差异，如样品比表面积、孔径降低程度不一，O1s 峰位偏移程度不一，结合 MB、RhB 分子尺寸大小与平衡吸附量的差异，均表明分子尺寸较大的 RhB 进入磁性沸石孔道内部并与其活性位点结合几率较小，导致吸附效率较低（图 10）。

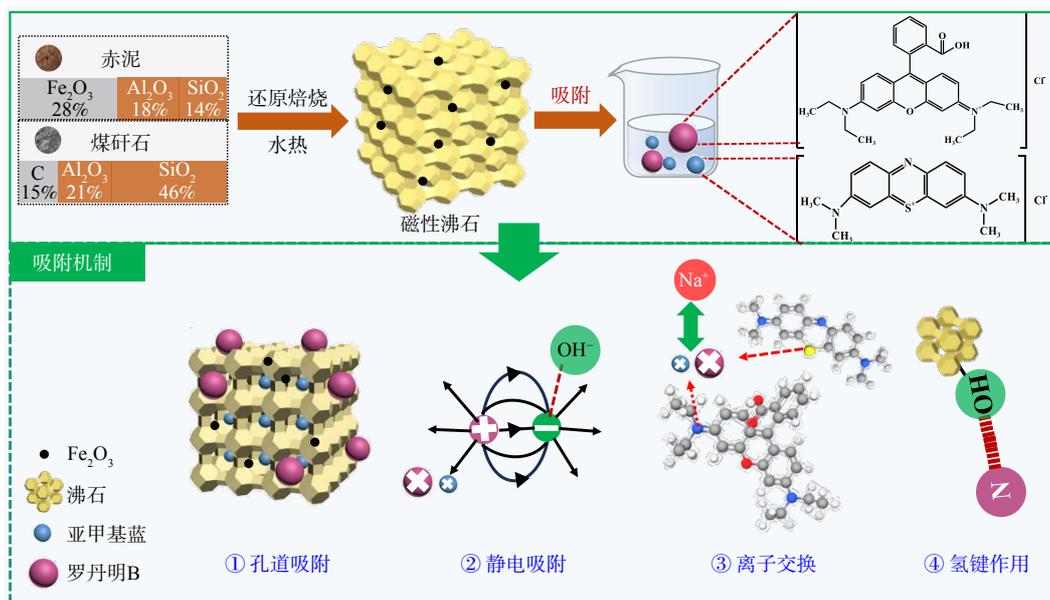


图 10 磁性沸石对 MB 和 RhB 的吸附机理图

Fig. 10 Adsorption mechanism of magnetic zeolite for MB and RhB

### 3 结论

1) 赤泥-煤矸石基磁性沸石对水体中有机物 MB 的吸附优化条件为吸附温度 20 °C, pH 值为 9, 吸附时间 60 min。对 RhB 的吸附优化条件为吸附温度 20 °C, pH 值为 9, 吸附时间 100 min。

2) 吸附等温线拟合结果表明磁性沸石对 MB、RhB 的吸附更符合 Langmuir 等温吸附模型, 最大吸附量分别为 90.61、6.07 mg·g<sup>-1</sup>。动力学拟合结果表明磁性沸石对 MB、RhB 的吸附符合拟二级动力学模型。

3) 赤泥-煤矸石基磁性沸石对水中 MB、RhB 吸附机制包括孔道吸附、静电吸引、离子交换和氢键作用, 但分子尺寸较大的 RhB 进入磁性沸石孔道内部并与其活性位点结合几率较小, 吸附效率较低。

### 参考文献

- [1] YAN B T, DAI Y M, XIN L L, et al. Research progress in the degradation of printing and dyeing wastewater using chitosan based composite photocatalytic materials[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 263: 130082.
- [2] UGOCHUKWU E, OLUWASEYI D S, KANIKA D, et al. A review on treatment technologies for printing and dyeing wastewater (PDW)[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 50: 103273.
- [3] 杨腾飞, 陈伟, 李秋, 等. 用于煤矸石覆盖层的赤泥基密封材料性能及微观结构研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37: 3037-3041.
- [4] 王晓丽, 李秋义, 陈帅超, 等. 工业固体废物在新型建材领域中的应用研究与展望[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38: 3456-3464.
- [5] 冯坤, 李红艳, 崔建国, 等. MCGA 的制备及其吸附有机染料的性能及机理研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2022, 53(10): 3838-3848.
- [6] 乔改瑞, 蔡会武, 姬成. 活化煤矸石吸附印染废水的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(4): 1054-1057.
- [7] 尹娜. 煤矸石合成沸石及其在印染废水中的应用研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2016.
- [8] 马宏飞, 宁春莹, 李薇, 等. 活化赤泥对染料废水吸附性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2017, 29(9): 1320-1325.
- [9] AN D D, YU S, YANG Y L, et al. A strategy-purifying wastewater with waste materials: Zn<sup>2+</sup> modified waste red mud as recoverable adsorbents with an enhanced removal capacity of congo red[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 645: 694-704.
- [10] 钱翌, 周绍杰. 赤泥基层状金属氧化物对 2 种常见染料的吸附[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3): 1402-1408.
- [11] 张吉元, 柳丹丹, 郭晓芳, 等. 赤泥-煤矸石协同还原焙烧回收 Fe、Al 有价元素[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(10): 3306-3315.
- [12] YAN K Z, ZHANG J Y, LIU D D, et al. Feasible synthesis of magnetic zeolite from red mud and coal gangue: Preparation, transformation and application[J]. *Powder Technology*, 2023, 423: 1-13.
- [13] GADORE V, MISHRA S R, YADAV N, et al. Advances in zeolite-based materials for dye removal: Current trends and future prospects[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 166: 112606.
- [14] OLADOYE P O, KADHOM M, KHAN I, et al. Advancements in adsorption and photodegradation technologies for Rhodamine B dye wastewater treatment: Fundamentals, applications, and future directions[J]. *Green Chemical Engineering*, 2023, 4(12): 1-21.
- [15] HA K, FSH M, EIGHAMAZ N A, et al. Experimental and electrical studies of Na-X zeolite for the adsorption of different dyes[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 332: 115877.
- [16] 程王玉. 有机改性沸石吸附水中罗丹明 B 和萘[D]. 广州: 暨南大学, 2016.
- [17] 李艳香. 氧化石墨烯/分子筛复合材料的制备及其吸附罗丹明 B 的性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2016.
- [18] ZHANG Y N, HAN H J, WANG X H, et al. Utilization of NaP zeolite synthesized with different silicon species and NaAlO<sub>2</sub> from coal fly ash for the adsorption of Rhodamine B[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125627.
- [19] LI C X, YU Y, ZHANG Q W. Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and rhodamine B by zeolite obtained from electrolytic manganese residue[J]. *Earth and Environmental Science*, 2020, 612: 012038.
- [20] DOSA M, GRIFASI N, GALLETI C, et al. Natural zeolite clinoptilolite application in wastewater treatment: methylene blue, zinc and cadmium abatement tests and kinetic studies[J]. *Materials*, 2022, 15(22): 8191.
- [21] ENDAR H, YONEMURA S, MITOMA Y, et al. Methylene blue removal by chitosan cross-linked zeolite from aqueous solution and other ion effects: Isotherm, kinetic, and desorption studies[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2022, 2022: 1853758.
- [22] WANG C, YU J, FENG K, et al. Synthesis of porous magnetic zeolite-based material and its performance on removal of Cd<sup>2+</sup> ion and methylene blue from aqueous solution[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 345: 112256.
- [23] 郭文宁, 杨艳玲, 孙瑜, 等. 粉煤灰基沸石对亚甲基蓝染料的吸附性能研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2023, 41(4): 15-26.
- [24] ZAVAREH S, FARROKHZAD Z, DARVISHI F. Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water[J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2018, 155: 1-8.
- [25] GUO Y X, YAN K Z, CUI L, et al. Improved extraction of alumina from coal gangue by surface mechanically grinding modification[J]. *Powder Technology*, 2016, 302: 33-41.
- [26] YANG K, PENG H B, WEN Y H, et al. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. *Applied surface science*, 2010, 256(10): 3093-3097.
- [27] CHEN B, LONG F X, CHEN S J, et al. Magnetic chitosan biopolymer as a versatile adsorbent for simultaneous and synergistic removal of different sorts of dyestuffs from simulated wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123926.
- [28] XIAO W N, GARBA Z, SUN S C, et al. Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 253: 119989.
- [29] WENG X L, GUO M Y, LUO F, et al. One-step green synthesis of bimetallic Fe/Ni nanoparticles by eucalyptus leaf extract: Biomolecules identification, characterization and catalytic activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 904-911.

- [30] YANG Z H, CHEN X H, LI S Y, et al. Effective removal of Cd(II) from aqueous solution based on multifunctional nanoporous silicon derived from solar kerf loss waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121522.
- [31] CHEN C, FU Q S, CHEN X D, et al. An effective pre-burning treatment boosting adsorption capacity of sorghum distillers grain derived porous carbon[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 124: 108914.

(责任编辑:陶雪)

## Adsorption performance of coal gangue-red mud based magnetic zeolite for dyeing organic compounds

LIU Dandan<sup>1</sup>, CHEN Yuqiao<sup>1</sup>, QIN Shiyao<sup>1</sup>, XING xin<sup>1</sup>, YAN Kezhou<sup>2,\*</sup>

1. School of Environment and Resources, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Institute of Resources and Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

\*Corresponding author, E-mail: [yankz@sxu.edu.cn](mailto:yankz@sxu.edu.cn)

**Abstract** Magnetic zeolite as a kind of environment-friendly functional material is widely used to treat printing-dyeing wastewater because of the excellent adsorption and easy separation & recovery properties. In this study, coal gangue-red mud based magnetic zeolite was used as adsorbent to adsorb methylene blue and rhodamine B, respectively. The effects of different conditions (adsorbent dosage, initial concentration, reaction temperature and pH) on the adsorption efficiency of methylene blue and rhodamine B were investigated. The adsorption isotherm and kinetic models were used to fit the adsorption data. Furthermore, the adsorption mechanism was explored by N<sub>2</sub> adsorption-desorption curves, zeta potential, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that the adsorption efficiency of magnetic zeolite for methylene blue and rhodamine B in aqueous solution was significantly different. The maximum adsorption capacities for methylene blue and rhodamine B were 90.61 and 6.07 mg·g<sup>-1</sup>, respectively. The adsorption process of methylene blue and rhodamine B by magnetic zeolite conformed to the Langmuir isotherm adsorption model and pseudo second-order adsorption kinetic model, indicating that chemical adsorption existed in adsorption process. Combined with the characterization of the adsorption mechanism, it was found that the mechanisms of magnetic zeolite adsorbing methylene blue and rhodamine B includes pore adsorption, electrostatic attraction, ion exchange, and hydrogen bonding.

**Keywords** coal gangue; red mud; magnetic zeolite; adsorption; methylene blue (MB); rhodamine B (RhB)