

多孔煤矸石沸石对罗丹明 B 的吸附理论研究

康建

宁夏理工学院 理学与化学工程学院, 宁夏石嘴山, 753000;

摘要: 煤矸石排放量占工业固体废弃物总量的 15%-20%。目前其资源利用率较低, 高值化利用水平仍有待提升。本论文以煤矸石为原料, 水热合成制备多孔煤矸石沸石, 研究煤矸石沸石对罗丹明 B (RhB) 吸附动力学和吸附热力学。吸附热力学研究中, Freundlich 等温模型拟合的 R^2 为 0.9942, 表明该吸附过程符合 Freundlich 等温吸附模型; 吸附动力学研究表明: 沸石对 RhB 的吸附过程符合拟二级动力学模型, 吸附过程为化学吸附过程。本研究可为煤矸石的吸附 RhB 提供坚实的理论支撑。

关键词: 多级孔煤矸石沸石; 吸附性能; 罗丹明 B; 吸附热力学; 吸附动力学

DOI: 10.69979/3041-0673.26.04.024

矸石是煤炭开采、洗选及加工过程中产生的固体废物, 通常占煤炭产量的 10% - 25%。随意堆放的煤矸石不仅占用宝贵的土地资源, 还可能引发滑坡、泥石流等地质灾害, 威胁人类的健康与生存^[1]。煤矸石的主要成分为高岭石, 且富含硅铝酸盐, 是合成沸石的理想原料^[2, 3]。沸石分子筛的吸附动力学与吸附热力学研究是连接基础研究与工业应用的重要桥梁^[4]。本文开展煤矸石基沸石对 RhB 的吸附热力学与吸附动力学理论研究,

对推动沸石分子筛在环保、化工、能源等领域的高效应用具有重要的理论意义与实际价值^[5, 6]。

1 材料和方法

1.1 试验原料

煤矸石取自宁夏某选煤厂。样品经破碎和细磨, 取 200 目筛下的粉末备用。通过 800°C 焙烧预处理, 分析预处理煤矸石化学成分如表 1 所示。预处理煤矸石中含有大量 Si、Al 元素, 含量分别为: 58.166%、27.175%。

表 1 预处理煤矸石主要化学元素分析 (%)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MgO
含量	58.166	27.175	6.64	2.885	2.717	1.0	1.089
成分	SO ₃	MnO	Na ₂ O	ZrO ₂	SrO	Rb ₂ O	ZnO
含量	0.056	0.076	0.047	0.017	0.013	0.010	0.010

1.2 制备方法

(1) 高温煅烧活化: 将煤矸石置于马弗炉中, 800°C 煅烧 2 h, 得到活化煤矸石; (2) 碱熔处理: 根据 Na₂O:SiO₂:Al₂O₃=5:2:1 的摩尔比, 向活化煤矸石中补加适量 SiO₂ 和 Al₂O₃, 混匀后放入马弗炉中 700°C 下煅烧 3h; (3) 水热合成与后处理: 将碱熔渣细磨, 按 Na₂O:SiO₂:Al₂O₃:CTAB:H₂O=5:2:1:0.07:184 的摩尔比加入 CTAB 和 H₂O, 常温搅拌 4h; 随后转移至水热反应釜中 180°C 下反应 8 h。结束后, 以 8000rpm 转速离心 5 min; 采用去离子水洗涤沉淀物, 直至 pH 值稳定在 7.5±0.3 内。随后置于 120°C 烘箱中干燥, 研磨过筛, 用于后续 RhB 吸附性能测试。

1.3 吸附试验

1.3.1 计算公式

移取 25 mL RhB 溶液置于 50 mL 离心管中, 称取一定质量的沸石加入管中, 置于恒温振荡器中在室温下振荡数分钟; 取其上清液后离心, 用紫外分光光度计在最大吸收波长 554 nm 测其吸光度, 计算吸附量 (q_e , mg/g) 和去除率 (η , %) ^[7]。

$$q_e = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 -初始浓度, mg/L; C -平衡浓度, mg/L; V -溶液体积, L; m -沸石投加量, g。

1.3.2 标准曲线的绘制

配制浓度分别为 0mg/L、2.0mg/L、4.0mg/L、6.0mg/L、

8.0mg/L 的 RhB 标准溶液。在最大吸收波长 554nm 下测定吸光度值 A，绘制标准曲线如图 2 所示：

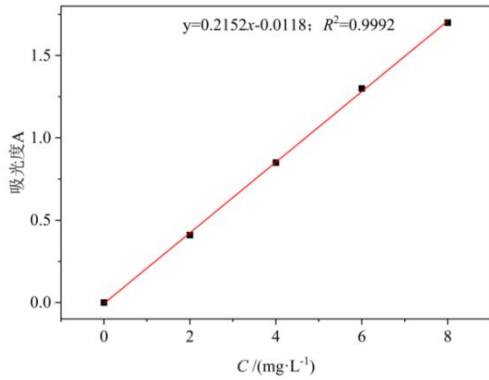


图 1 RhB 标准曲线

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线实验研究

2.1.1 等温吸附模型

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

式中： C_e -RhB 的平衡浓度，mg/L； q_e -平衡吸附量，mg/g； q_m -饱和吸附量，mg/g； K_L -Langmuir 等温吸附常数，L/mg^[8]。

$$(2) \text{Freundlich 方程 } \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

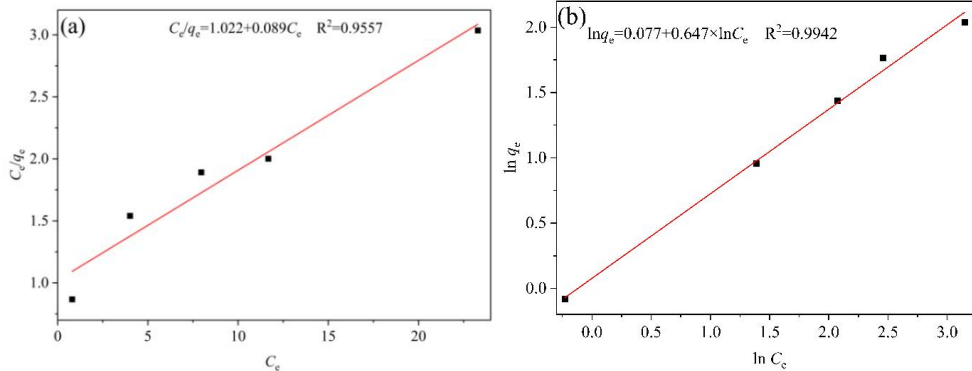


图 3 等温吸附曲线 (a: Langmuir; b: Freundlich)

Langmuir 等温线模型分析拟合得到的 R^2 小于 Freundlich 吸附等温模型($0.9557 < 0.9942$)。拟合的饱和吸附量 q_m 为 11.236 mg/g，远大于实验吸附的最大吸附量 ($q_e=4.07\text{mg/g}$)。Freundlich 参数 $1/n$ 小于 1，沸石

式中： K_F -Freundlich 等温吸附常数，mg/g； n -Freundlich 模型的特征常数。Freundlich 等温吸附模型[9]。

2.1.2 吸附热力学试验

RhB 初始浓度分别为 10mg/L、30mg/L、50mg/L、70mg/L、100mg/L；不同初始浓度下，沸石对 RhB 的吸附量与去除率的影响如图 2 所示。

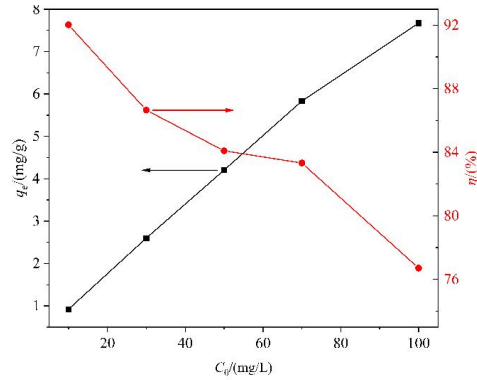
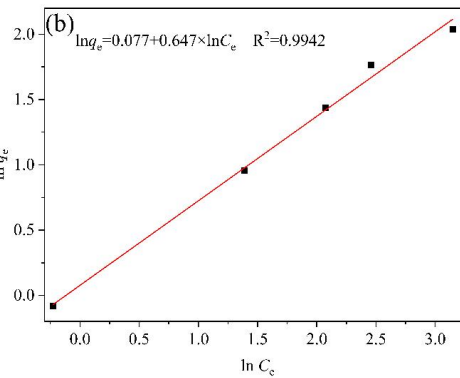


图 2 初始浓度不同下 RhB 的吸附量和去除率

当 RhB 的初始浓度处于 10mg/L-100mg/L 区间时，吸附量呈线性增长，去除率呈快速下降；当初始浓度为 70mg/L 时，吸附量为 5.6 mg/g；去除率为 81.3%。当初始浓度超过 70mg/L 时，去除率快速降低。采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型进行拟合分析，其结果如表 2 和图 3 所示。



对 RhB 吸附主要为单层吸附化学吸附。同时， n 代表样品吸附过程中支撑力的强弱， $1/n$ 越大，吸附能力越弱。 K_F 代表样品的吸附亲和力，表明沸石对 RhB 的吸附效果更好。

表 2 沸石对 RhB 的热力吸附拟合参数

染料	Langmuir 方程参数			Freundlich 方程参数		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R2	n	K_F	R^2
RhB	11.236	0.087	0.9557	1.546	1.080	0.9942

2.2 吸附动力学实验研究

2.2.1 吸附动力学模型

为深入阐释 RhB 在沸石表面的吸附机制特征，采用了两种动力学模型：

(1) 拟一级动力学模型： $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

(5)

(2) 拟二级动力学模型： $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{1}{q_e} t$

(6)

式中： t 为吸附时间，min； q_e 和 q_t 分别为平衡吸附量和 t 时刻的吸附量，mg/g； k 为吸附速率常数^[5]。

2.2.2 吸附动力学方程

移取 50mg/L RhB 溶液 10mL 于锥形瓶中，溶液 pH=7、吸附温度 25°C、加入 0.1g 沸石，在不同时刻移取 1mL 上清液，同时补充 1mL H₂O 维持体系体积恒定。沸石对 RhB 的吸附性能如图 4 所示。

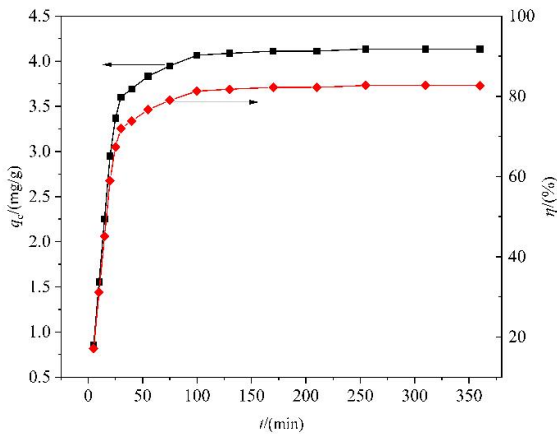


图 4 不同吸附时间对 RhB 的吸附量和去除率

在初始阶段 (0~30min)，沸石表面吸附位点较多，RhB 无需竞争即可快速被吸附；此阶段体系传质阻力较小，吸附量与去除率均呈现快速上升趋势。在中期阶段 (30-60min) 随着吸附时间延长，沸石表面的吸附位点逐渐被 RhB 占据，未被吸附的 RhB 需通过竞争才能结合剩余吸附位点，导致吸附量的上升速率明显减缓^[10]。

表 3 吸附动力学拟合参数

染料	$q_{e,exp}$ (mg/g)	拟一级吸附方程			拟二级吸附方程		
		$k_1/(min^{-1})$	$q_{e,1}/(mg/g)$	R^2	$k_2/(g/mg \cdot min)$	$q_{e,2}/(mg/g)$	R^2
RhB	3.16	0.1105	1.559	0.9386	0.0467	3.40	0.9979

3 结论

(1) 沸石对 RhB 的吸附过程符合拟二级动力学模型，主要吸附过程为化学吸附。

当吸附时间 100min 时，沸石对 RhB 的吸附-解吸过程达到动态平衡状态，吸附量稳定在 4.07mg/g，去除率为 81.3%。

将 0-100min 沸石对 RhB 吸附实验数据分别进行拟一级动力学模型和拟二级动力学模型拟合，得到吸附动力学曲线如图 5 所示。通过直线的截距和斜率计算得 $q_{e,1}$ 、 $q_{e,2}$ 、 k_1 和 k_2 值见表 3。

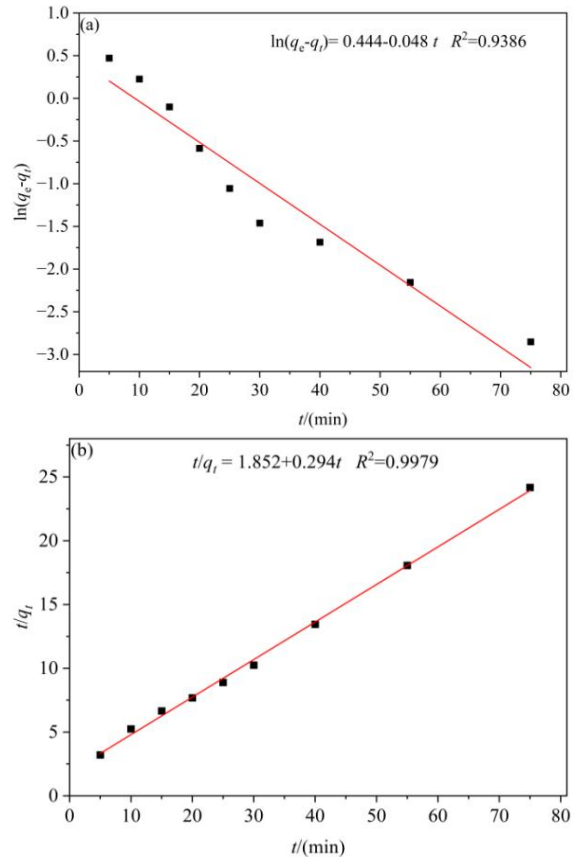


图 5 拟动力学曲线 (a: 拟一级; b: 拟二级)

由表 3 可知，拟一级动力学相关系数 R^2 为 0.9386，拟二级动力学相关系数 R^2 为 0.9979。拟二级动力学模型的平衡吸附量 (3.4mg/g) 更接近实验值 (3.16mg/g)，且拟二级动力学相关系数更接近 1，沸石对 RhB 的吸附过程更符合拟二级动力学模型学模型，其主要过程为化学吸附^[11]。

(2) 沸石吸附 RhB 染料的过程与 Freundlich 等温吸附模型拟合所得的 R^2 为 0.9942，该过程为 Freundlich 等温吸附过程。

参考文献

- [1] ZHENG Q, ZHOU Y, LIU X, et al. Environmental hazards and comprehensive utilization of solid waste coal gangue [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2024, 34(2): 223-39.
- [2] KONG W, LI X, LI F, et al. Iron-modified coal gangue/rice husk biochar composites for enhanced removal of aqueous As(V) [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 360.
- [3] JIN Y, LIU Z, HAN L, et al. Synthesis of coal-analcime composite from coal gangue and its adsorption performance on heavy metal ions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423.
- [4] 韦岩松* 李 邓 黄 李. 纳米 TiO₂ 改性煤矸石复合材料的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2021, 49(4).
- [5] YANG S, QIAO J, KANG C, et al. Study on the preparation of polyurethane foam and adsorption of gallium ions in gangue acid leach solution [J]. Materials Today Communications, 2025, 43.
- [6] LI Q-W, ZHU Y-R, REN L-F, et al. Experimental investigation on ammonia-nitrogen adsorption performance of ZSM-5 molecular sieve prepared from coal gangue and fly ash [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 71.
- [7] WANG Y, DENG L, ZHANG L, et al. Synthesis of Low-Silicon X-Type Zeolite from Lithium Slag and Its Fast Exchange Performance of Calcium and Magnesium Ions [J]. Materials, 2024, 17(13).
- [8] YAN K, ZHANG J, LIU D, et al. Feasible synthesis of magnetic zeolite from red mud and coal gangue: Preparation, transformation and application [J]. Powder Technology, 2023, 423.
- [9] WANG C, FENG K, WANG L, et al. Characterization of coal gangue and coal gangue-based sodalite and their adsorption properties for Cd²⁺ ion and methylene blue from aqueous solution [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2023, 25(3): 1622-34.
- [10] 田芳 (硕士学位论文). 包头地区煤矸石合成 NaA 沸石及其对三苯甲烷类染料的吸附性能研究 [J]. 内蒙古师范大学, 2022.
- [11] 孙昊勇 (硕士学位论文). 粉煤灰基沸石的制备及其对重金属离子的吸附性能研究 [J]. 南昌大学, 2024.