

煤基NaA分子筛材料的合成及其对Cd²⁺的吸附

刘甜, 郭军康, 张蕾, 王孜昊, 喻先伟, 王家圆, 毕江涛

引用本文:

刘甜, 郭军康, 张蕾, 王孜昊, 喻先伟, 王家圆, 毕江涛. 煤基NaA分子筛材料的合成及其对Cd²⁺的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(2): 443-450.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0971>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd²⁺的吸附研究

蒋子昀, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中Pb²⁺的吸附性能分析

温嘉伟, 王辉, 张浩, 姜军

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1088-1096 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1252>

氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 孙约兵, 王芳丽

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1877-1887 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0310>

丝瓜络固定生物氧化锰吸附重金属离子

孟佑婷

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 859-865 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1033>

改性蛇纹石对Pb²⁺的吸附机理及吸附条件优化

徐鹏超, 可传豪, 吴岩, 刘智, 杜立宇, 杨玉红

农业环境科学学报. 2022, 41(9): 2043-2054 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0091>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘甜, 郭军康, 张蕾, 等. 煤基 NaA 分子筛材料的合成及其对 Cd²⁺ 的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(2): 443-450.

LIU T, GUO J K, ZHANG L, et al. Synthesis of coal-based NaA molecular sieve material and Cd²⁺ adsorption [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42(2): 443-450.



开放科学 OSID

煤基 NaA 分子筛材料的合成及其对 Cd²⁺ 的吸附

刘甜¹, 郭军康^{1*}, 张蕾¹, 王孜昊¹, 喻先伟¹, 王家圆¹, 毕江涛²

(1. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021; 2. 宁夏大学生态环境学院, 银川 750021)

摘要:为实现废弃物资源化利用,采用煤矸石为原料制备分子筛环境修复材料。通过对煤矸石(CG)的硅铝比进行调节,利用煅烧-水热晶化法分别在 500 °C 和 750 °C 下成功合成了 NaA-500 和 NaA-750 两种煤基 NaA 分子筛材料。进一步采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等表征方法探讨了分子筛的结构特征和表观形貌,并对吸附过程进行吸附动力学和等温吸附线的研究分析,以深入探究其对 Cd²⁺ 的吸附特性。结果表明:相比煤矸石,NaA-750 和 NaA-500 对 Cd²⁺ 的最高吸附量分别为 392.9 mg·g⁻¹ 和 208.9 mg·g⁻¹,分别是煤矸石的 4.5 倍和 2.4 倍,且 NaA-750 和 NaA-500 对 Cd²⁺ 的吸附过程遵循准二级动力学规律。吸附等温线结果显示,NaA-500 和 NaA-750 对 Cd²⁺ 的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型。综上所述,以煤矸石为原料制备的 NaA 型分子筛对 Cd²⁺ 的吸附能力明显提升且具有较高的吸附容量,对去除废水中 Cd²⁺ 具有潜在应用价值。

关键词:煤矸石;分子筛;Cd²⁺;吸附;固废资源化

中图分类号:TQ424.25;X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)02-0443-08 doi:10.11654/jaes.2022-0971

Synthesis of coal-based NaA molecular sieve material and Cd²⁺ adsorption

LIU Tian¹, GUO Junkang^{1*}, ZHANG Lei¹, WANG Zihao¹, YU Xianwei¹, WANG Jiayuan¹, BI Jiangtao²

(1.Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2.School of Ecological Environment, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: To realize waste resource utilization, coal gangue has been applied as a raw material to produce molecular sieve environmental remediation materials. NaA-500 and NaA-750 have been successfully synthesized by adjusting the silica-alumina ratio of coal gangue through calcination-hydrothermal crystallization approach at two temperature of 500 °C and 750 °C, respectively. The structural characteristics and apparent morphology of the molecular sieves were further investigated using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) characterization techniques. The adsorption kinetics and isotherm models were employed to evaluate the Cd²⁺ adsorption behavior on the synthesized materials. The maximum adsorption capacity of both coal-based molecular sieve materials towards Cd²⁺ increased significantly, compared with that of coal gangue. The maximum Cd²⁺ adsorption capacity of NaA-750 was 392.9 mg·g⁻¹, and that of NaA-500 was 208.9 mg·g⁻¹, which were 4.5 times and 2.4 times that of coal gangue. The NaA-500 and NaA-750 experimental results showed that the pseudo-second-order models and Langmuir isotherm model were more suitable for fitting the experimental data, respectively. In conclusion, the adsorption performance of NaA molecular sieve which prepared from coal gangue to Cd²⁺ is significantly improved and with high adsorption capacity, indicating that NaA molecular sieve has potential application value for the removal of Cd²⁺ from wastewater.

Keywords: coal gangue; molecular sieve; Cd²⁺; adsorption; solid waste recycling

收稿日期:2022-09-30 录用日期:2022-12-27

作者简介:刘甜(1998—),女,陕西延安人,硕士研究生,从事土壤重金属污染修复与尾矿资源化研究。E-mail:lt10010020@163.com

*通信作者:郭军康 E-mail:junkangguo@sust.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41977274);陕西省科技创新团队项目(2022TD-09);陕西省重点产业链项目(2022ZDLNY02-02)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41977274); The Program for Scientific and Technical Innovation Project Team of Shaanxi Province, China(2022TD-09); The Key Industry Chain Projects of Shaanxi Province, China(2022ZDLNY02-02)

近年来随着国家工业化和现代化的快速发展,工业原料用量急剧增加,含重金属的废弃物大量产生和排放不可避免地导致地表水、地下水乃至饮用水中重金属含量升高,进而增加了生态环境污染和人民群众健康风险^[1]。重金属镉(Cd)被英国环境部列入优先污染物红名单,并被欧盟列入危险化学物质黑名单^[2]。《全国土壤污染状况调查公报》指出,我国有 2×10^7 hm^2 的土地被重金属污染,其中Cd在所有重金属物质中占据首位,点位超标率为7.0%^[3]。Moynihan等^[4]的研究发现,长时间食用被Cd污染的食品会对肺、肝脏和肾脏等重要身体脏器产生巨大危害,甚至会诱发肿瘤和其他威胁生命的恶性疾病。环境中的Cd污染防治问题已成为全社会关注的热点,如何有效遏制Cd的迁移扩散并修复环境Cd污染是一个亟需解决的问题。

目前水体环境中重金属去除的方法主要有中和沉淀、电化学还原、生物絮凝、植物吸收和吸附法等^[5]。在多种清洁技术中,吸附法因具有效率高、成本低和可循环等特点而在各种污染物去除方面被广泛应用^[6],因此有越来越多的具有吸附性能的天然材料及其衍生物被制备成吸附材料用于去除环境中的重金属离子^[7-8]。大量研究发现,Cd²⁺可以被活性炭、改性污泥或其他低成本吸附剂吸附并去除^[9-10]。吸附剂来源是影响吸附效率和成本的决定性因素,因此寻找一种价格低廉且效果优异的吸附剂材料是当前重金属污染修复领域中的一个研究热点。

煤矸石是我国最大的工业固体废物之一,同时也是一种储备资源,其被广泛用于塌陷区充填、制砖与土地开垦等^[11]。煤矸石的化学成分主要为SiO₂和Al₂O₃,除此之外还有少量的金属氧化物,如CaO、Fe₂O₃、MgO和Na₂O等,矿石成分主要为高岭土、方解石、铝土矿和一些稀有金属矿物等^[12-13]。煤矸石的大规模堆积不仅耗费了大量土地资源,而且在一定程度上污染了土壤、空气和水源^[14]。因此,如何协同解决环境污染和我国矿产开发带来的大宗固废资源化利用问题,成为新的研究热点和难点。

煤矸石的成分与沸石分子筛的成分极其相似,沸石分子筛是一种结晶态的多孔三维硅铝酸盐,其吸附性能取决于孔径大小和结构特征^[15]。有研究按分子筛不同的结构特点,将其分为A型、X型、Y型、USY型和ZSM-5型等^[16]。其中A型分子筛的三维网格结构由四面体构成,而且负电荷晶体又为分子筛带来了许多独特的特性^[17]。此外,A型分子筛还具有较大的色散力和静电力,这使得其具有了优异的吸附重金属的

潜能。

本文采用煤矸石为原料,通过调节其硅铝比,并经过煅烧-水热晶化法制备沸石分子筛吸附剂,采用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等表征手段研究该分子筛的结构特征,并通过吸附试验探究其对Cd²⁺的吸附性能及可能机制,以期为该材料应用于水体中Cd²⁺的去除提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

供试煤矸石(Coal gangue, CG)样品取自陕西省榆林市府谷县冯家塔煤矿;氢氧化钠(NaOH)和三氧化二铝(Al₂O₃)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司,试验用水为超纯水(四川优普UPR-11-10TN)。

1.2 煤矸石理化性质

参考《煤的工业分析方法》(GB/T 212—2008),对供试煤矸石的水分、灰分和挥发物等物理和化学性质进行测定,并对煤矸石进行X射线荧光光谱(XRF)表征;同时对煤矸石预处理样品(P-CG)进行XRD和SEM表征^[18]。

1.3 煤基分子筛的制备^[19]

1.3.1 原料预处理

将煤矸石样品经破碎机破碎至小颗粒,将小颗粒转移到滚轴式球磨机中湿磨4 h后过筛,其中水、原料、球磨珠的总质量比为2:1:1.5^[19],将球磨好的原料转移至鼓风干燥箱内,在100 °C的环境下烘干。烘干后的样品经简单研磨,置于马弗炉中,800 °C下高温煅烧4 h以除去其中的碳和有机质等杂质,并高温破坏煤矸石原有结构^[20],待冷却后过160目筛,收集备用。

1.3.2 调节硅铝比

对煤矸石原料进行XRF测试可知,原料中的 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=3.0$,但是NaA型分子筛硅铝比范围普遍在1.7~2.3,所以加入Al₂O₃调节 $n(\text{Si})/n(\text{Al})=2.0$,加入NaOH调节 $n(\text{Na})/n(\text{Si})=1.0$ 。各物质均匀混合后置于马弗炉中,分别在500 °C和750 °C下煅烧2 h,制备煤基分子筛前驱体。

1.3.3 静置陈化

在分子筛的合成制备过程中,可以利用陈化来实现硅氧四面体和铝氧四面体的重新排列,从而产生晶种,并初步形成骨架结构。将1.3.2部分经过煅烧的试样于25 °C的恒温干燥箱中静置陈化约12 h,从而获得初始凝胶^[21]。

1.3.4 水热晶化

陈化后的材料被转移到50 mL的聚四氟乙烯内衬中,装入不锈钢反应釜,并置于恒温干燥箱中90 ℃反应9 h,利用高温高压所提供的能量形成分子筛的骨架结构。

1.3.5 洗涤干燥

将晶化后的固体产物转移至铺垫有滤纸的布式漏斗中加以抽滤冲洗,待产品洗至中性程度时,取出滤纸上的试样置于鼓风干燥箱中充分烘干后研磨,即得到分子筛样品。500 ℃和750 ℃下制备的煤基分子筛分别记作NaA-500和NaA-750。

1.4 吸附试验

1.4.1 静态吸附试验

对NaA-500和NaA-750进行Cd²⁺的吸附测试,研究不同溶液pH和不同吸附剂投加量对Cd²⁺吸附的影响。称取恒量样品和20 mL 200 mg·L⁻¹的Cd²⁺溶液,一起转移至50 mL离心管中。使用0.1 mol·L⁻¹ HCl和0.1 mol·L⁻¹ NaOH调节pH,封口黑暗条件下放入摇床,在25 ℃下以180 r·min⁻¹的速度振荡7 h后静置沉淀,通过0.22 μm的滤膜过滤,采用ICP-MS测定滤液中Cd²⁺的浓度。Cd²⁺的去除率(η)和吸附量(Q_e)的计算公式为^[22]:

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

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: C_0 、 C_e 分别表示吸附前、后溶液中Cd²⁺的浓度,mg·L⁻¹; Q_e 表示吸附平衡时的Cd²⁺吸附量,mg·g⁻¹; V 表示溶液的体积,L; m 表示吸附剂的质量,g。

1.4.2 吸附动力学试验

准确称取煤基分子筛材料0.05 g,并投加到20 mL初始浓度为200 mg·L⁻¹的Cd²⁺溶液中。溶液的初始pH调节为6.0,振荡反应在25 ℃、180 r·min⁻¹的恒温振荡箱中进行。在40、80 min和2、4、6、9、12、16、19、24 h收集样品,上清液通过0.22 μm的滤膜过滤,采用ICP-MS测定滤液中的Cd²⁺浓度^[23]。

吸附动力学数据采用准一级动力学方程和准二级动力学方程进行拟合^[23]:

$$\text{准一级动力学方程: } Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$\text{准二级动力学方程: } Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (4)$$

式中: Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时的Cd²⁺吸附量,mg·g⁻¹; t 为吸附时间,min; k_1 为一级吸附速率常

数,min⁻¹; k_2 为二级吸附速率常数,g·mg⁻¹·min⁻¹。

1.4.3 等温吸附试验

Langmuir型和Freundlich型吸附等温线是目前国内外应用最广泛的两种吸附模型,它能反映物质的吸附机理、物质吸附层结构以及吸附剂的宏观结构。工业废水中重金属的排放量大多在0.1~30.0 mg·L⁻¹范围内^[24],为深入研究不同浓度下煤基分子筛对Cd²⁺吸附的影响,本研究使用煤基分子筛为吸附剂,配制一系列初始浓度分别为10、30、50、80、100、200、300、400、500 mg·L⁻¹的Cd²⁺溶液,将溶液的初始pH调节至6.0。准确称量分子筛材料0.05 g,并投加到20 mL上述所制备的不同浓度的Cd²⁺溶液中,然后将其置于恒温振荡器中,在25 ℃下以180 r·min⁻¹的转速振荡7 h,上清液通过0.22 μm的滤膜过滤,采用ICP-MS测定滤液中的Cd²⁺浓度,并计算吸附量。

Langmuir模型和Freundlich模型的表达式分别为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_e} \quad (5)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: C_e 为吸附平衡时Cd²⁺的浓度,mg·L⁻¹; Q_m 为吸附剂对Cd²⁺的最大吸附量,mg·g⁻¹; K_L 为Langmuir平衡常数,min⁻¹; K_F 为与吸附剂吸附容量有关的常数,mg·g⁻¹·min⁻¹; $1/n$ 为吸附指数。

1.5 材料分析与表征

对煤基分子筛材料进行XRD、SEM等测试,探究其形成机理和结构形貌。

所有处理均设置3次重复。

1.6 数据处理

使用Origin 2022进行图形绘制;采用单因素方差分析(ANOVA)和Fisher LSD.进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 煤矸石理化性质分析

供试煤矸石水分、灰分以及挥发分的测定结果见表1。结果表明试样含水率均小于1%,且含水率随粒径的增大而减小;煤矸石的灰分随粒径的增大而增大,挥发分均超过15%。

对煤矸石进行XRF分析,其主要成分见表2。从所测数据结果可知,供试煤矸石的化学成分主要是SiO₂和Al₂O₃,其共占总量的90.66%,另外还伴有少量Fe₂O₃、K₂O、TiO₂、CaO和极少量Na₂O、CuO等。经简单煅烧处理后产生的无定形相,参与反应时活性较高、可塑性好,是合成沸石分子筛的最佳原材料之一。

表1 煤矸石工业分析(%)

Table 1 Proximate analysis of coal gangue(%)

试样 Sample	水分 Moisture	灰分 Ash	挥发分 Volatile
原样	0.75	67.16	17.5
粒径 1~5 mm	0.81	61.85	20.6
粒径 5~10 mm	0.76	65.36	18.5
粒径 10~15 mm	0.72	66.42	17.8

表2 煤矸石化学成分分析(%)

Table 2 Composition analysis of coal gangue(%)

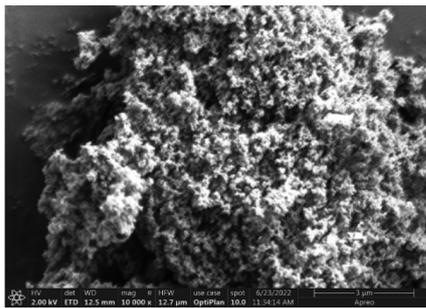
项目 Item	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	CuO
质量分数	58.08	32.58	2.52	1.71	1.65	1.24	0.58	0.16	0.04

图1所示为P-CG的SEM图像和XRD图谱。由SEM图可知P-CG的微观结构为粒径大小不一、结构较疏松的无规则絮状结构。从XRD图谱可知P-CG的主要矿物成分为石英。

2.2 煤基分子筛材料结构表征

NaA-500和NaA-750的SEM图如图2所示。在图2(a)和图2(b) NaA-500的SEM图中立方颗粒和多层片状堆积的微球状颗粒分别为NaA型沸石和X型沸石,其粒径较小且较均匀。在图2(c)和图2(d) NaA-750的SEM图中可见晶面完整、棱角分明、形状规则的立方体。成品分子筛的晶粒在2 μm左右,所含杂质较

(a)SEM图(×10 000)



(b)XRD图谱

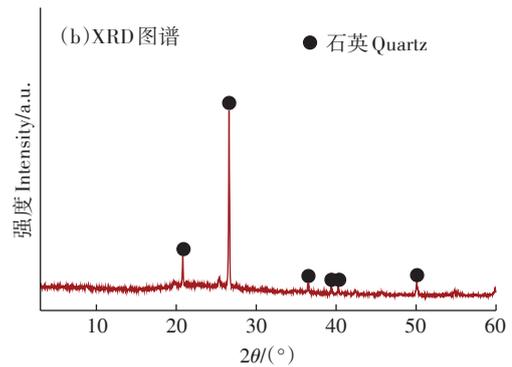
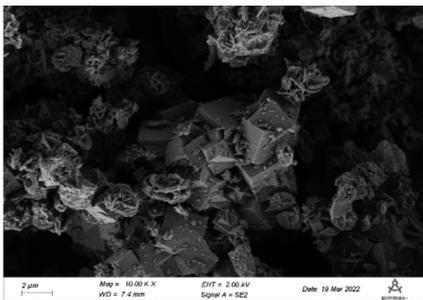


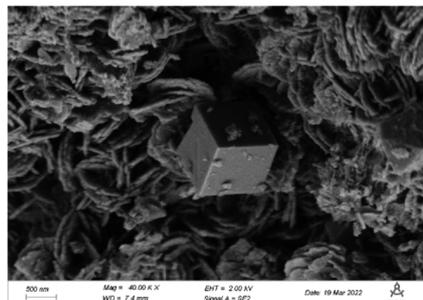
图1 P-CG的形貌及结构

Figure 1 Morphology and structure of P-CG

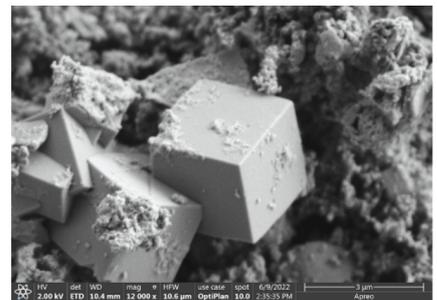
(a)NaA-500的SEM图(×1 000)



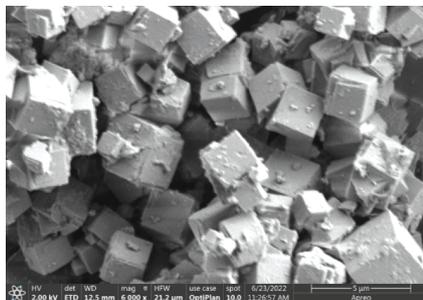
(b)NaA-500的SEM图(×4 000)



(c)NaA-750的SEM图(×12 000)



(d)NaA-750的SEM图(×6 000)



(e)XRD图谱

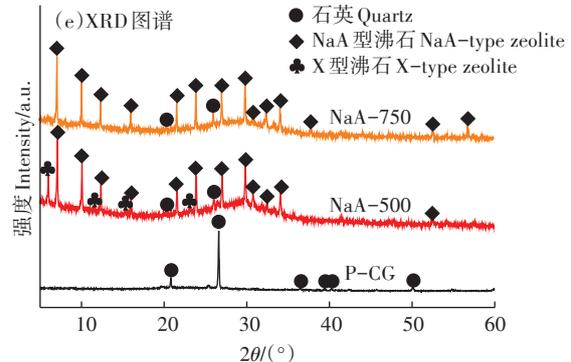


图2 NaA-750和NaA-500分子筛形貌及结构

Figure 2 Morphology and structure of NaA-750 and NaA-500 molecular sieve

少,单晶表面光滑。

XRD图谱如图2(e)所示,产物中石英相减少,且均出现了明显的峰,这与煤矸石中存在规整的结晶性结构有关。煅烧温度为500℃时,产物中具有明显的NaA型沸石的衍射峰,且在 $2\theta=6.14^\circ$ 、 10.04° 、 15.48° 、 23.38° 附近出现了明显的X型沸石的衍射峰。煅烧温度为750℃时,产物在 $2\theta=7.18^\circ$ 、 10.18° 、 16.11° 、 23.99° 、 26.12° 、 27.13° 、 30.84° 及 34.19° 等处均有NaA型沸石的特征峰出现,与NaA型沸石的标准图谱匹配度较好,并且峰形较窄、尖锐对称、强度高,表明合成的分子筛材料有较高的结晶度。从图2可以观察到,煅烧温度在500℃时煤基分子筛材料同时含有X型沸石和NaA型沸石衍射峰,而750℃不仅促成了硅氧四面体和铝氧四面体的聚合,而且制备出的分子筛具有更高的结晶度。这可能是由于从低温到高温,分子筛相发生转变,在较低温度下转化效率低,高温状态下NaA型沸石晶体加快生长,促进了NaA型沸石分子筛晶种的生成。

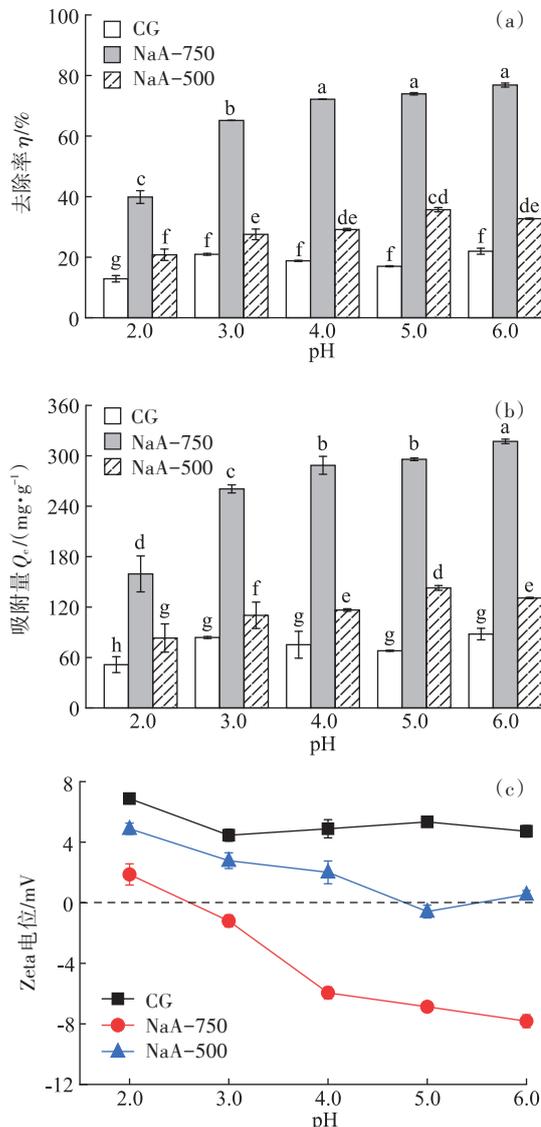
2.3 不同因素对煤基分子筛吸附水中Cd²⁺的影响

2.3.1 溶液pH对吸附效果的影响

吸附效果随pH变化的结果如图3所示。溶液pH是影响吸附剂吸附效果的重要因素,它通过改变吸附剂表面的电性和电荷数量影响吸附质与吸附剂之间的静电作用^[25-26]。如图3(a)所示,CG对Cd²⁺的吸附效果较差,在pH=3.0时对Cd²⁺的去除率为22.0%。由图3(b)可知,NaA-500和NaA-750对Cd²⁺的吸附量随着pH的上升逐渐增加,随后趋于稳定;在pH=2.0时NaA-500和NaA-750对Cd²⁺的去除率分别为20.8%和39.9%,吸附效果相对较差;NaA-500在pH=5.0时对Cd²⁺的吸附量为142.8 mg·g⁻¹,在pH=6.0时对Cd²⁺的吸附量为130.9 mg·g⁻¹,其吸附量在两种pH条件下相近;NaA-750在pH=6.0时对Cd²⁺的吸附效果达到最佳,此时其吸附量和去除率分别为317.2 mg·g⁻¹和76.9%。由图3(c)可知,由于pH=2.0时吸附剂表面带正电,因此与Cd²⁺之间产生静电斥力,不利于煤基分子筛对溶液中Cd²⁺的吸附,当pH≥3.0时,溶液pH大于NaA-750的零电荷点(pHpzc),NaA-750表面的正电荷变为负电荷,由于静电引力此时更利于阳离子Cd²⁺的吸附,从而表现出较好的吸附能力。因此,本文采用pH=6.0为后续吸附试验的条件。

2.3.2 煤基分子筛投加量对吸附效果的影响

图4为CG、NaA-500和NaA-750不同投加量对溶液中Cd²⁺吸附效果的影响。从图4(a)中可以看出,



不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)。下同
Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P < 0.05$). The same below

图3 水环境对分子筛吸附Cd²⁺效果的影响

Figure 3 Effects of solution quality on adsorption of Cd²⁺ by molecular sieve

CG对Cd²⁺的吸附效果较差,在投加量为0.15 g时对Cd²⁺的去除率达到76.8%。在3种材料投加量相同的条件下,NaA-500和NaA-750对Cd²⁺的吸附能力显著强于CG,随着吸附剂投加量的增大,Cd²⁺的去除率先增大,然后趋于稳定。当吸附剂投加量为0.05 g时,NaA-500和NaA-750对Cd²⁺的去除率分别达到94.9%和98.8%。如图4(b)所示,随着吸附剂投加量的增加,NaA-500和NaA-750对Cd²⁺的吸附量均呈现出逐渐减少的趋势,这是因为随着分子筛材料投加量的增加,其相对比表面积和吸附位点的数量也逐渐增加,

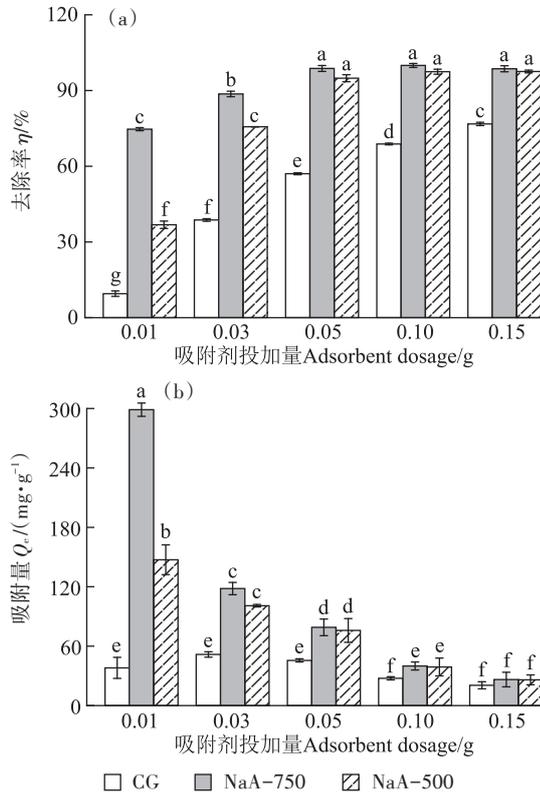


图4 煤基分子筛投加量对 Cd²⁺ 吸附效果的影响
Figure 4 Effects of coal-based molecular sieve dosage on Cd²⁺ adsorption

但是当吸附剂添加过量时,溶液中的吸附位点总数迅速增加,吸附剂的一些吸附位点不能被完全占据,导致单位吸附位点的 Cd²⁺ 吸附量降低,从而表现出单位吸附量的减少。因此,本文采用吸附剂投加量 0.05 g 为后续吸附试验的条件。

2.4 煤基分子筛对 Cd²⁺ 的吸附动力学及等温吸附线分析

2.4.1 吸附动力学分析

图 5 为 NaA-500 和 NaA-750 材料对 Cd²⁺ 的吸附量随着时间的变化规律。图 5 显示, Cd²⁺ 在两种材料上的吸附量随着接触时间的增加而增加,所有吸附过程皆可分为快速吸附阶段和缓慢吸附阶段。NaA-500 和 NaA-750 在 0~360 min 时吸附快速,随后在 360~1 440 min 时吸附缓慢,总体吸附量表现为 NaA-750 > NaA-500。

通过准一级动力学方程和准二级动力学方程拟合得到的两种分子筛的吸附动力学参数见表 3。由表 3 可知, NaA-750 和 NaA-500 对 Cd²⁺ 的吸附过程更符合准二级动力学模型,其准二级动力学模型理论平衡吸附量 Q_e 分别为 311.4 $mg \cdot g^{-1}$ 和 150.8 $mg \cdot g^{-1}$, NaA-750 的 Q_e 为 NaA-500 的 2.1 倍。准二级动力学

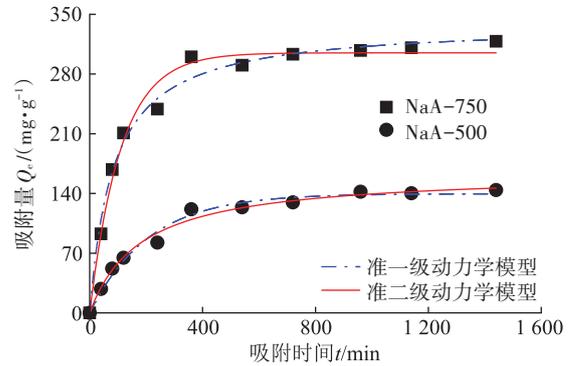


图5 煤基分子筛对 Cd²⁺ 吸附动力学分析
Figure 5 Kinetic analysis of Cd²⁺ adsorption on coal-based molecular sieves

表3 吸附动力学模型拟合参数

Table 3 Kinetic parameters for Cd²⁺ adsorption by NaA-750 and NaA-500

样品 Sample	准一级动力学模型 Pseudo-first-order dynamic model			准二级动力学模型 Pseudo-second-order dynamic model		
	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
NaA-750	298.7	0.009	0.983	311.4	5.5	0.988
NaA-500	130.7	0.005	0.988	150.8	3.3	0.992

模型中的 k_2 是动力学中的重要参数,可以反映吸附速率的快慢, k_2 越大则吸附速率越快^[27],由表 3 可知 NaA-750 和 NaA-500 的理论吸附速率 k_2 分别为 5.5 $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ 和 3.3 $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ 。

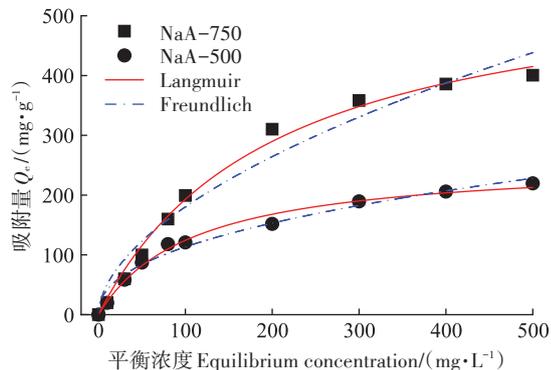
2.4.2 等温吸附模型分析

采用 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型拟合的吸附结果见图 6,相关参数如表 4 所示。由表 4 可知, NaA-750 和 NaA-500 用 Langmuir 吸附等温模型所拟合的 R^2 均大于其 Freundlich 吸附等温模型,且 Langmuir 吸附等温方程拟合的 Q_m 分别为 392.9 $mg \cdot g^{-1}$ 和 208.9 $mg \cdot g^{-1}$,接近实测值。Langmuir 等温线拟合结果表明, NaA-750 和 NaA-500 对 Cd²⁺ 的吸附符合 Langmuir 等温单层吸附的假设。

表 5 总结了近年来相关文献所报道的以煤矸石、硅藻土、沸石等为原料所制备的不同吸附剂对 Cd²⁺ 的 Q_m ,从表 5 中可以看出本研究所制备的吸附剂 NaA-750 和 NaA-500 相比其他天然原料合成的吸附剂,对 Cd²⁺ 的吸附量更高,具有较强的吸附特性。

3 结论

(1) 本研究以固体废弃物煤矸石为原料,经过煅

图6 煤基分子筛对Cd²⁺吸附的吸附等温线Figure 6 Adsorption isotherms on Cd²⁺ of coal-based molecular sieves表4 Cd²⁺吸附等温线模型相关参数Table 4 Isotherm model constants and correlation for adsorption of Cd²⁺ from aqueous solution

样品 Sample	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	K_L/min^{-1}	R^2	n	$K_f/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
NaA-750	392.9	0.005	0.991	0.552	14.2	0.962
NaA-500	208.9	0.009	0.987	0.435	15.3	0.979

表5 制备材料吸附能力比较

Table 5 Adsorption results of Cd²⁺ onto different adsorbents

吸附剂 Adsorbent	类型 Type	吸附元素 Adsorbed element	最大吸附量 $Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	参考文献 References
巯基改性煤矸石 (CG-SH)	粉末	Cd	110.4	[28]
煤基NaX沸石	粉末	Cd	38.6	[29]
钠基蒙脱石	粉末	Cd	11.1	[30]
直沸石A(ZA)	粉末	Cd	103.2	[31]
NaA-750	粉末	Cd	392.9	本研究
NaA-500	粉末	Cd	208.9	本研究

烧-水热晶化法成功制备了两种高结晶度的NaA型分子筛吸附材料。

(2)相对于煤矸石原料,本研究所合成的煤基分子筛材料对Cd²⁺有很好的吸附效果,其中750℃制备的NaA-750材料对Cd²⁺的最大吸附量为392.9 mg·g⁻¹,500℃制备的NaA-500材料对Cd²⁺的最大吸附量为208.9 mg·g⁻¹。两种分子筛材料对Cd²⁺的吸附过程均符合准二级动力学模型,且其对Cd²⁺的吸附符合Langmuir等温式单层吸附的假设。

(3)采用煤矸石为原料制备分子筛作为环境修复新材料,实现了固体废弃物的资源化利用,同时将其投入到重金属污染修复事业中,为达到以废治污的目

的提供了新的参考。

参考文献:

- [1] 李平, 吴刚. 城市水污染现状及其治理对策研究[J]. 环境与发展, 2020, 32(10):57-58. LI P, WU G. Study on current situation of urban water pollution and countermeasures[J]. *Environment and Development*, 2020, 32(10):57-58.
- [2] HUANG Y, HE C, SHEN C, et al. Toxicity of cadmium and its health risks from leafy vegetable consumption[J]. *Food & Function*, 2017, 8(4):1373-1401.
- [3] 陈能场, 郑煜基, 何晓峰, 等. 《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9):1689-1692. CHEN N C, ZHENG Y J, HE X F, et al. Analysis of the Report on the national general survey of soil contamination[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9):1689-1692.
- [4] MOYNIHAN M, PETERSON K E, CANTORAL A, et al. Dietary predictors of urinary cadmium among pregnant women and children[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 575:1255-1262.
- [5] LI Z, WANG L, QIN L, et al. Recent advances in the application of water-stable metal-organic frameworks: Adsorption and photocatalytic reduction of heavy metal in water[J]. *Chemosphere*, 2021, 285:131432.
- [6] XU J, CAO Z, ZHANG Y, et al. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2018, 195:351-364.
- [7] LEI C, XIAN J Y, ZENG D Z, et al. Sorption and desorption of Co(II) on montmorillonite in presence and absence of fulvic acid[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007, 275(1):209-216.
- [8] YU S, REN A, CHENG J, et al. Comparative study on sorption of radiocobalt to montmorillonite and its Al-pillared and cross-linked samples: Effect of pH, ionic strength and fulvic acid[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007, 273(1):129-133.
- [9] LEYVA-RAMOS R, RANGEL-MENDEZ J R, MENDOZA-BARRON J, et al. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto activated carbon[J]. *Water Science and Technology*, 1997, 35(7):205-211.
- [10] REDDAD Z, GERENTE C, ANDRES Y, et al. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(9):2067-2073.
- [11] WANG S, WANG X. Potentially useful elements (Al, Fe, Ga, Ge, U) in coal gangue: A case study in Weibei coal mining area, Shaanxi Province, northwestern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(12):11893-11904.
- [12] XU H, DU H, KANG L, et al. Constructing straight pores and improving mechanical properties of gangue-based porous ceramics[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2021, 9(12):2129.
- [13] 陈乐. 煤矸石合成NaA沸石及对模拟含氟、含磷废水的吸附性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2020. CHEN L. Synthesis of NaA zeolite from coal gangue and adsorption of F⁻ and PO₄³⁻ in simulated wastewater[D]. Hohhot: Inner Mongolia Normal University, 2020.
- [14] ZHANG Y, YANG X, Tighe S. Evaluation of mechanical properties and microscopic structure of coal gangue after aqueous solution treatment[J]. *Materials*, 2019, 12(19):3207.

- [15] MOLINER M, MARTINEZ C, CORMA A. Multipore zeolites: Synthesis and catalytic applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(12):3560–3579.
- [16] 王思阳. 赤峰地区煤矸石合成X型沸石及其对铜、汞离子吸附性能的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2019. WANG S Y. Synthesis of zeolite X from coal gangue of Chifeng and its adsorption for Cu^{2+} and Hg^{2+} [D]. Hohhot: Inner Mongolia Normal University, 2019.
- [17] AHMARUZZAMAN M. A review on the utilization of fly ash[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36:327–363.
- [18] REN L, WU Q, YANG C, et al. Solvent-free synthesis of zeolites from solid raw materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(37):15173–15176.
- [19] 周建民. 煤矸石制备NaA分子筛的改性及其吸附机理研究[D]. 上海: 上海大学, 2020. ZHOU J M. The study on modification and adsorption mechanism of NaA zeolite synthesized from coal gangue[D]. Shanghai: Shanghai University, 2020.
- [20] QIAN T, LI J. Synthesis of Na-A zeolite from coal gangue with the in-situ crystallization technique[J]. *Advanced Powder Technology*, 2015, 26(1):98–104.
- [21] HAN J, HA Y, GUO M, et al. Synthesis of zeolite SSZ-13 from coal gangue via ultrasonic pretreatment combined with hydrothermal growth method[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 59:104703.
- [22] 王超, 宋卫锋, 杨佐毅, 等. 工业固废基地聚合物的制备及其吸附Pb(II)的性能[J]. 环境科学学报, 2021, 41(7):2700–2711. WANG C, SONG W F, YANG Z Y, et al. Synthesis of industrial wastes-based geopolymer and its adsorption capacity for Pb(II)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(7):2700–2711.
- [23] 蒋子瑜, 徐敏, 伍钧. 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4):876–883. JIANG Z Y, XU M, WU J. Adsorption of Cd^{2+} by potassium ferrate/potassium permanganate-modified vinasse biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(4):876–883.
- [24] 李梦琳, 温丽丽, 王琮禾, 等. 中国与欧盟金属产量及工业废水中重金属污染物排放区域和行业分布变化研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2017, 53(6):1053–1067. LI M L, WEN L L, WANG Z H, et al. Variation of metal production, regional and industrial distributions of heavy metals discharge from industrial wastewaters of China and European Union[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2017, 53(6):1053–1067.
- [25] 谢厦, 徐应明, 闫翠侠, 等. 酸碱复合改性海泡石亚结构特征及其对Cd(II)吸附性能[J]. 环境科学, 2020, 41(1):293–303. XIE S, XU Y M, YAN C X, et al. Substructure characteristics of combined acid-base modified sepiolite and its adsorption for Cd(II)[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1):293–303.
- [26] 师杰, 赵志伟, 崔福义, 等. 化学改性强化活性炭纤维吸附重金属离子[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, 48(8):102–107. SHI J, ZHAO Z W, CUI F Y, et al. Enhancement of heavy metals adsorption on activated carbon fibers by chemically modification[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2016, 48(8):102–107.
- [27] ACISLI O, ACAR I, KHATAEE A. Preparation of a fly ash-based geopolymer for removal of a cationic dye: Isothermal, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 83:53–63.
- [28] SHANG Z, ZHANG L W, ZHAO X, et al. Removal of Pb(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution by mercapto-modified coal gangue[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231:391–396.
- [29] CHEN J, LU X. Equilibrium and kinetics studies of Cd(II) sorption on zeolite NaX synthesized from coal gangue[J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2018, 8(1):94–101.
- [30] 魏凤, 徐怀洲, 向春晓, 等. 不同前处理方式下钠基蒙脱石对重金属镉的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3):456–463. WEI F, XU H Z, XIANG C X, et al. Research on Ca^{2+} adsorption using Na-montmorillonite through different pretreatment methods[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3):456–463.
- [31] ZHANG S, LV T, MU Y, et al. High adsorption of Cd(II) by modification of synthetic zeolites Y, A and mordenite with thiourea[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(12):3117–3125.

(责任编辑:李丹)