

# CTAB 调控多级孔煤矸石沸石的制备及罗丹明 B 的吸附性能研究

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, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 作为介孔调控剂, 通过水热合成制备微孔-介孔煤矸石沸石, 探究 CTAB 添加量及吸附工艺参数对罗丹明 B (RhB) 吸附性能的影响。结果表明: 当各物质摩尔比为  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CTAB}:\text{H}_2\text{O}=2:1:5:0.07:184$  时, 平衡吸附量  $q_e$  为  $4.07\text{mg/g}$ , 去除率为  $81.30\%$ ; 以该最佳 CTAB 添加量制备的沸石进行单因素吸附试验, 确定其对 RhB 的最佳吸附参数为: 初始浓度  $70\text{mg/L}$ 、溶液  $\text{pH}=7$ 、吸附温度  $50^\circ\text{C}$ 、吸附时间  $100\text{min}$ 、沸石投加量  $0.2\text{g}/10\text{mL}$ , 在此条件下, 去除率提高至  $90.3\%$ , 不过受初始浓度等参数变化影响, 平衡吸附量下降至  $3.2\text{mg/g}$ 。本研究成果有望为煤矸石高值化利用提供新路径。

**关键词:** 多级孔煤矸石沸石; 吸附性能; 罗丹明 B

**DOI:** 10.64216/3080-1508.25.12.059

煤矸石作为煤炭开采过程中的固体废物, 随意堆放, 不仅占用了宝贵的土地资源, 还可能引发滑坡、泥石流等地质灾害。威胁着人类的健康和生存<sup>[1]</sup>。沸石是一种多孔的硅铝酸盐材料, 化学分子式为  $\text{Na}_{20+x}\text{Al}_{203}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ 。煤矸石的主要成分为高岭石, 其中含有大量的硅铝酸盐, 是合成沸石的理想原材料<sup>[2]</sup>。传统水热合成法所合成的沸石大多属于微孔, 微孔级沸石在吸附过程中吸附阻力过大, 并且微孔对吸附平衡时饱和吸附量较小, 吸附性能降低, 应用范围比较狭窄<sup>[3]</sup>。本论文

通过添加少量的造孔剂。研究造孔剂添加量对沸石吸附性能的影响。利用煤矸石合成沸石, 并将其应用于水处理领域, 具有很好的工程应用前景与社会环境效益。

## 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。采用 XRF 分析煤矸石的成分如表 1 所示。

表 1 煤矸石主要化学元素分析 (%)

成分	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{MnO}$
烧前	47.852	22.012	5.141	2.484	1.959	0.863	0.58	0.115	0.059
成分	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{NaO}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SrO}$	$\text{Rb}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$	C		合计
烧前	0.059	0.04	0.013	0.01	0.008	0.007	18.8		100

煤矸石 (GC) 中含有大量 Si、Al、C 元素, 含量分别为: 47.852%、22.012% 和 18.8%, CG 中  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 3.70$ 。

### 1.2 制备方法

(1) 高温煅烧活化: 在  $800^\circ\text{C}$  下对煤矸石进行 2h 高温煅烧处理, 得到活化煤矸石 (PCG); (2) 碱熔:  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=5:2:1$  的摩尔比补加  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 混合后放入马弗炉中,  $700^\circ\text{C}$  煅烧 3h。(3) 水热合成: 将碱熔渣细磨, 按  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CTAB}:\text{H}_2\text{O}$  的比例

为  $5:2:1:x:184$  的摩尔比加入 CTAB 和  $\text{H}_2\text{O}$ , 常温搅拌 4h, 转移至水热反应釜中, 在  $180^\circ\text{C}$  条件下恒温反应 8h。将沸石转移至离心管中, 以  $8000\text{rpm}$  离心 5min; 直至上清液 pH 值稳定在  $7.5 \pm 0.3$  范围内。将洗涤后的沸石在  $120^\circ\text{C}$  干燥, 置于研钵中研磨约 5min。用于 RhB 吸附试验。

### 1.3 标准曲线的绘制

配制浓度分别为  $0\text{mg/L}$ 、 $2.0\text{mg/L}$ 、 $4.0\text{mg/L}$ 、 $6.0\text{mg/L}$ 、 $8.0\text{mg/L}$  的 RhB 标准溶液。在最大吸收波长  $554\text{nm}$  下测

定吸光度值 A, 绘制标准曲线如图 2 所示:

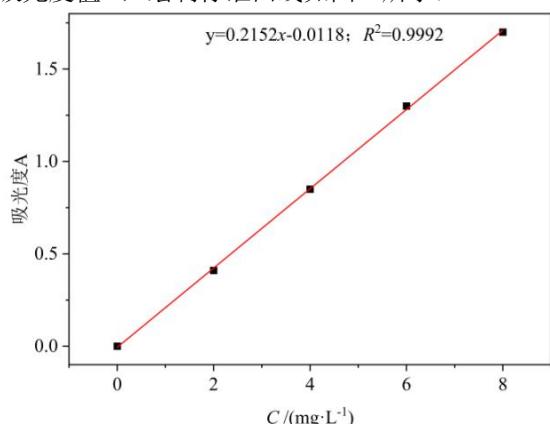


图 1 RhB 标准曲线

## 2 结果与讨论

### 2.1 CTAB 添加量对煤矸石沸石结构及吸附性能的影响

按照  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CTAB}:\text{H}_2\text{O}$  的比例为 2:1:5:x:184; 其中 x 为 0.01、0.03、0.05、0.07、0.09 制备沸石。沸石对 RhB 的吸附量和去除率如图 2 所示:

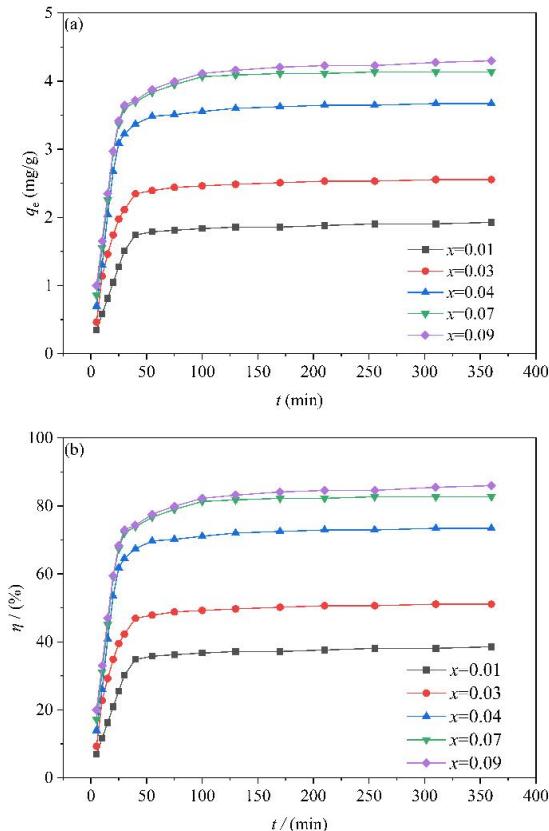


图 2 不同比例 CTAB 下 RhB 的吸附量和去除率

随着 CTAB 比例的增加, 沸石对 RhB 的吸附量和去除率增加, 沸石比表面和孔径增大, 沸石对 RhB 的吸附

性能提高。当 CTAB 添加比例 0.07 时, 所制备的沸石几乎在所有的检测点都接近于最大值<sup>[3]</sup>。

### 2.3 煤矸石沸石对罗丹明 B 的吸附性能研究

#### 2.3.1 吸附时间

移取 50mg/L RhB 溶液 10mL 于锥形瓶中, 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 3 所示。

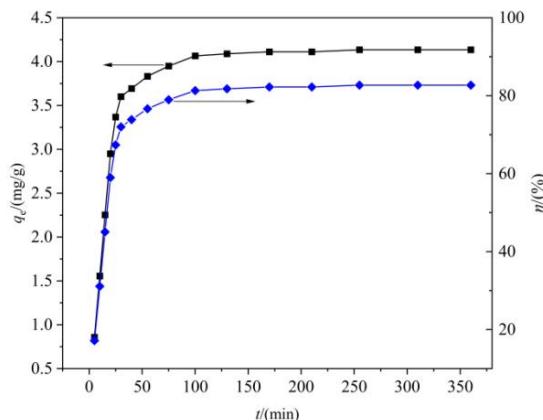


图 3 不同吸附时间对 RhB 的吸附量和去除率

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<sup>[5]</sup>。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%。后续实验选取 100min 作为吸附时间。

#### 2.3.2 溶液 pH 值

采用盐酸或氢氧化钠溶液调节吸附体系的 pH 值分别为 1、3、5、7、9、11、13; 不同 pH 值下, 沸石对 RhB 的吸附量与去除率如图 4 所示。

当 pH 为 1~7 时, 沸石对 RhB 的吸附量和去除率整体水平较低, 但随着 pH 的增大而升高, 当 pH=7 时吸附率达到最高点。说明在酸性条件时, 由于溶液中存在大量的  $\text{H}^+$  占据了沸石表面的吸附活性点, 同时中和沸石层间的部分负电荷, 导致整体吸附率较低。当 pH 为 7~13 时, 吸附率几乎没有变化。这是因为随着 pH 增大, 溶液中的  $\text{OH}^-$  增多, 而 RhB 属于阳离子染料, 其很容易与溶液中  $\text{OH}^-$  作用, 导致的 RhB 的正电性降低, 沸石中的

负电荷对 RhB 的静电作用降低<sup>[6]</sup>。所以最佳 pH=7, 此时吸附量为 4.07 mg/g; 去除率为 81.3%。

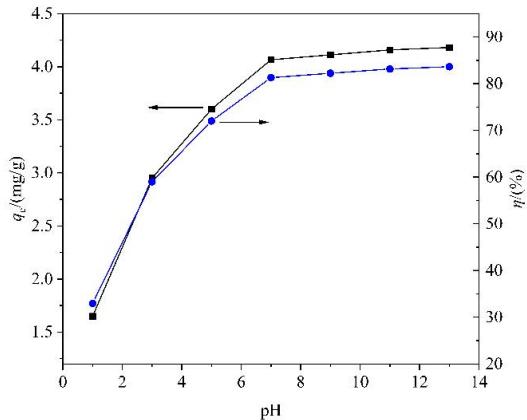


图 4 不同 pH 值下 RhB 的吸附量和去除率

### 2.3.3 吸附温度

其他吸附条件不变, 设置吸附温度分别为 25℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃, 吸附结果见图 5。

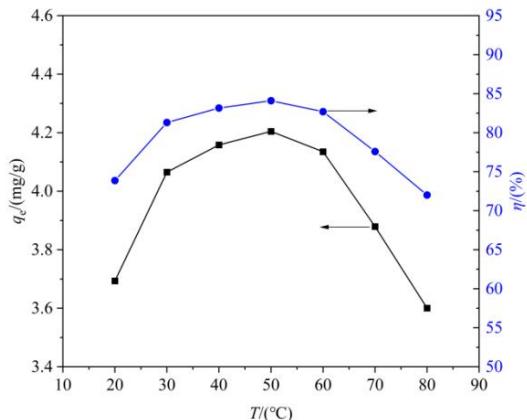


图 5 不同温度下 RhB 的吸附量和去除率

当温度低于 50℃时, 随着温度的升高沸石对 RhB 的去除率迅速升高, RhB 的吸附量和去除率受温度的影响比较大。温度升高, RhB 在沸石分子的外部表面及内部孔内的扩散增强, 故适当地升高温度有利于吸附的进行。温度高于 50℃时, 随着温度的升高去除率缓慢下降, 这是因为当温度较高时, 沸石的脱附速率增加, 导致吸附容量下降, 使其对染料分子的吸附率降低<sup>[7]</sup>。选择适宜的吸附温度为 50℃。

### 2.3.4 初始浓度

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 6 所示。

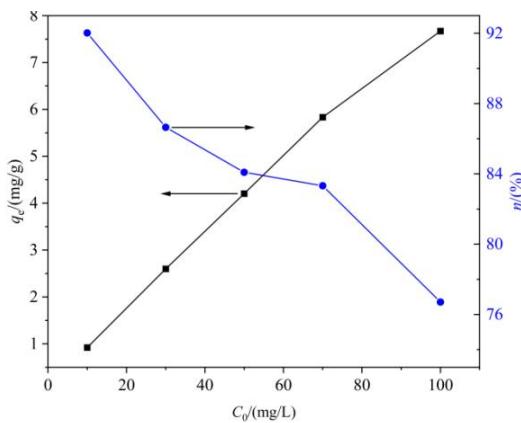


图 6 不同初始浓度下 RhB 的吸附量和去除率

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; 其中, 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, 这是因为在此浓度下, 溶液中染料分子的浓度与沸石孔道内的扩散阻力形成平衡, 且溶液中阳离子浓度适中, 使得静电吸引力与空间位阻达成最佳平衡状态<sup>[8]</sup>。后续初始浓度为 70mg/L。

### 2.3.5 吸附剂投加量

吸附剂投加量分别为 0.05g、0.1g、0.2g、0.3g、0.4g。不同投加量下, 沸石对 RhB 的吸附量与去除率的影响如图 7 所示。

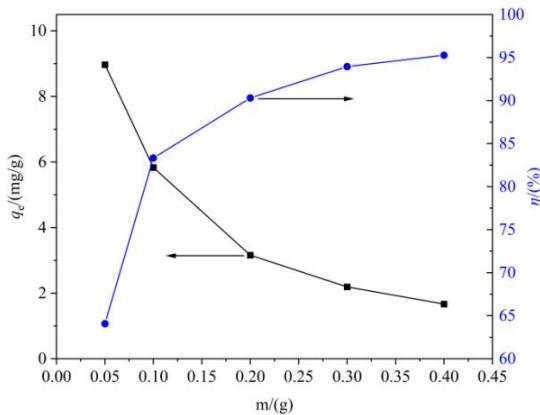


图 7 吸附剂投加量不同对 RhB 的吸附量和去除率

当吸附剂用量处于 0.05g-0.4g 时, RhB 的吸附量呈下降趋势, 而去除率呈上升趋势; 当用量为 0.20g 时, 吸附量为 3.2 mg/g; 去除率为 90.3%。沸石投加量增加时, 其总比表面积随之增大, 活性位点总量增多, 溶液中的 RhB 可更充分地占据活性位点, 因此去除率迅速上升; 当吸附剂投加量超过 0.2g 后, 会引发“位点冗余效应”, 导致活性位点利用率下降<sup>[9]</sup>。综合考虑确定投

加量为 0.2g。

### 3 结论

当 SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>O:CTAB:H<sub>2</sub>O 为 2:1:5:0.07:184 时, 平衡吸附量 q<sub>e</sub> 为 4.07mg/g, 去除率为 81.30%。初始浓度 70mg/L、溶液 pH=7、吸附温度 50℃、吸附时间 100min、沸石投加量为 0.2g/10mL, 在此条件下, 最大吸附量提升至 3.2mg/g, 去除率稳定维持在 90.3%。

### 参考文献

- [1] 李亚清, 宋沆, 邓军, 等. 煤矸石固废资源化利用制备分子筛研究现状及进展 [J]. 材料导报, 2025, 39(15): 147-157.
- [2] WANG Q, XU W, CAI J, et al. Study on the Synthesis of LTA-Type Molecular Sieves from Coal Gangue and Aluminum Ash and Its Adsorption Properties towards Cu<sup>2+</sup> [J]. Crystals, 2024, 14(4).
- [3] LIU Y, QIU X, FAN Y, et al. From natural clinoptilolite to hierarchical designed porous geopolymers-zeolite monoliths: Synthesis, characterization and formation mechanism [J]. Construction and Building Materials, 2023, 408.
- [4] ZHENG Y, ZHOU J, MA Z, et al. Preparation of a High-Silicon ZSM-5 Molecular Sieve Using Only Coal Gangue as the Silicon and Aluminum Sources [J]. Materials, 2023, 16(12).
- [5] 田芳. 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 [D]. 内蒙古师范大学, 2022. DOI: 10.27230/d.cnki.gnmsu.2022.001161.
- [6] 李永生, 常娜, 陈延信, 等. 煤矸石基多孔地质聚合物 - 沸石复合膜的制备及其分离性能 [J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(04): 965-976. DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.20240626.
- [7] 柳丹丹, 陈羽桥, 秦世尧, 等. 煤矸石-赤泥基磁性沸石对印染有机污染物的吸附性能 [J]. 环境工程学报, 2025, 19(03): 671-683. DOI: CNKI:SUN:HJJZ.0.2025-03-017.
- [8] 郭振坤, 范雯阳, 周珊, 等. 利用煤矸石制备 4A 分子筛及吸附性能的研究 [J]. 无机盐工业, 2017, 49(02): 78-81.
- [9] 刘富平, 刘宏芳, 刘润龙, 等. Pb(II) 和 Cd(II) 在人造沸石上竞争吸附位点的研究 [J]. 太原科技大学学报, 2024, 45(02): 182-186+192. DOI: CNKI:SUN:TYZX.0.2024-02-013.

作者简介: 康建 (1987.04—), 男, 汉族, 重庆市忠县, 宁夏理工学院, 硕士研究生, 讲师, 主要研究方向: 固废资源化利用。

项目基金: 宁夏高等学校科学研究项目 (NXLG2022155)。