矿物材料

# 煤矸石制备沸石分子筛及其对酸性废水中 Cu<sup>2+</sup>的吸附 性能

张伟', 亓欣', 苗英威', 吕发奎', 陈政', 李凤刚', 张继柱2

1. 枣庄学院 化学化工与材料科学学院,山东 枣庄 277160;
 2. 浙江大学 山东工业技术研究院,山东 枣庄 277500

中图分类号:TD849<sup>\*</sup>.5; TQ424 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2023)05-0120-07 DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.08.006

摘要 煤矸石中富含 SiO<sub>2</sub>和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可作为制备沸石分子筛的原料。对枣庄矿业集团煤矸石进行低温氧化、酸浸除杂和高温 煅烧,再加以碱熔二次活化等预处理后,进行水热合成反应,制备了沸石分子筛。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、 傅里叶红外光谱(FT-IR)对产物晶体结构、微观形貌和骨架结构进行了表征,表明产物为形态较佳且结晶度较高的 4A 分子筛。 将所制备分子筛用于水中 Cu<sup>2+</sup>的吸附,考察了分子筛用量、溶液 pH 值、吸附时间和温度对吸附效果的影响。结果表明在分子 筛用量为 6.0 g/L、pH 值为 5.0、吸附时间为 180 min、吸附温度为 40 ℃ 时,对 Cu<sup>2+</sup>浓度为 0.01 mol/L 的酸性废水中 Cu<sup>2+</sup>的吸附 率可达 89.2%。吸附动力学分析表明吸附过程符合准二级动力学方程,化学吸附在吸附过程中起主导作用。 关键词 煤矸石;活化;水热合成;分子筛;吸附

# 引 言

沸石分子筛是具有均匀的微孔结构,主要由硅、 铝、氧及其他一些金属阳离子构成的多孔材料。因其 具有优良的吸附、催化和离子交换性能,常用作吸附 剂、催化剂和洗涤剂等<sup>[1-2]</sup>。铜是水体中一种典型的重 金属污染物,含铜废水主要产生于电镀、冶炼、化工 等行业,利用分子筛对含铜废水中的Cu<sup>2+</sup>进行吸附脱 除,是一种常见的水处理方法。

分子筛的合成方法很多,工艺成熟,但传统采用 硅、铝源的化学纯试剂合成分子筛的方法原料价格昂 贵,寻找廉价易得的替代材料制备分子筛可以显著降 低生产成本。煤矸石作为煤炭开采和洗选过程中排 放的一种煤基固废,其堆存量大,综合利用率低<sup>[36]</sup>,主 要化学组成为二氧化硅和氧化铝,与分子筛的成分相 似,为合成分子筛提供了可能。以煤矸石为原料制备 沸石分子筛,既可以缓解煤矸石堆存造成的环境污染 压力,又可以降低沸石分子筛的合成成本,实现煤矸 石的高附加值利用<sup>[34]</sup>。近年来利用煤矸石制备分子 筛并将其用于废水处理得到了广泛研究。任根宽等 以煤矸石为原料通过碱熔一水热法合成的 4A 沸石分 子筛对废水中氨氮的去除率可达 86%<sup>[13]</sup>。CHEN 等<sup>[14]</sup> 研究发现煤矸石合成的 NaX 分子筛对水中 Cd<sup>2+</sup>的最 大平衡吸附量为 38.61 mg/g。BU 等<sup>[15]</sup> 通过碱熔和水 热法合成了 NaY 分子筛,研究表明新鲜制备的和再生 循环五次后的分子筛对水中 Pb<sup>2+</sup>的去除率分别高达 100% 和 63.71%。陈建龙等<sup>[16]</sup>采用碱熔一水热法制备了矸 石基 X 型分子筛,并将其用于水中 Co<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>和 Cr<sup>3+</sup>的吸附,实验表明矸石基 X 型分子筛能有效去除 四种离子。目前针对煤矸石分子筛去除水中氨氮、 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>等污染物的研究较多<sup>[17,21]</sup>,但针对酸性含 铜废水的研究尚有不足。

本研究以枣庄地区煤矸石为原料,通过热活化和 碱熔活化激发煤矸石活性,采用水热合成法获得高纯 度的分子筛,并将其用于含铜酸性废水的处理。

# 1 试验部分

#### 1.1 原料、试剂与仪器

煤矸石取自山东枣庄八一选煤厂,经棒磨、球磨

收稿日期:2023-06-16

基金项目:枣庄市科技发展计划项目(2022GX09);枣庄学院博士科研启动资金项目(08-1020746)

作者简介:张伟(2000一),男,山东烟台人,硕士研究生,主要从事矿物综合利用研究,E-mail:zhangwei7942@163.com。

通信作者: 亓欣(1985一), 女, 山东枣庄人, 博士, 讲师, 主要从事煤炭资源清洁利用研究, E-mail: hgkjqx@163.com。

后将粒度控制在 0.074 mm 以下。采用 X 射线荧光光 谱 仪 对 煤 矸 石 原 样 进 行 成 分 分 析,结果 如表 1 所示。

表 1	煤矸石原料化学多元素分析结果	/%
Table	1 Multi–elements analysis results of coal gangue	

成分	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	TiO <sub>2</sub>	其他
含量	36.57	7.70	35.40	9.27	2.33	8.73

废水处理中常用的 4A 分子筛理想硅铝比约为 2, 而由表 1 可以看出,该煤矸石原样中硅铝比 n(SiO<sub>2</sub>)/ n(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 约为 8.12,含二氧化硅较多,故需外加铝源调 节硅铝比以合成沸石分子筛。同时原样中氧化铁、氧 化钙等杂质含量较高,故实验前应酸浸除杂。

采用 XRD 对煤矸石原样进行物相测定,结果见 图 1。由图 1 可以看出,该煤矸石主要矿物成分为石 英和高岭石,在合成分子筛时它们难以直接参与晶化 反应,故需对煤矸石进行活化,后续采用先高温煅烧 热活化后碱熔活化的方式对煤矸石活化改性。



#### 图 1 煤矸石原样 XRD 谱图 Fig. 1 XRD pattern of coal gangue

对煤矸石原料进行热重分析,所得到的 TG-DTG 曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,当温度大于 750 ℃ 时,原料的失重率变缓,说明煤矸石的结构水和可燃 成分已燃烧殆尽,后续选择 750 ℃ 进行煤矸石煅烧处理。

试剂:氢氧化钠、碳酸钠、偏铝酸钠、盐酸、无水 硫酸铜等,均为分析纯。实验用水为去离子水。

仪器: CT→BM 三辊四筒棒磨机、XQM→2 行星式 球磨机、CTM500B 灰分挥发分测定仪、CTWGL 电热 鼓风干燥箱、TU→1810PC 紫外可见分光光度计、SHA→ 82A 数显水浴恒温振荡器、JSM7800F 扫描电子显微 镜、TGA→101 热重分析仪(N<sub>2</sub> 气氛,气速 100 mL/min, 升温速率 10 ℃/min,终温 1 000 ℃)、XRD→600 X 射线 衍射仪(Cu 靶, $\theta/2\theta$  扫描,电压 40 kV,电流 40 mA,扫 描角度 5°~80°,扫速 10°/min)、Nicolet iS50 傅里叶变 换红外光谱仪(KBr 压片测试,波长 400~4 000 nm,扫 描 32 次)。



图 2 煤矸石原样 TG-DTG 曲线 Fig. 2 TG-DTG curve of coal gangue

#### 1.2 试验研究

# 1.2.1 分子筛的合成

(1)低温氧化

取粒径 0.074 mm 以下的煤矸石粉末放入瓷舟中, 于灰分挥发分测定仪中 350 ℃ 下低温氧化 1 h, 使煤 矸石中所含的 Fe<sup>2+</sup>氧化为 Fe<sup>3+</sup>, 提高下一步酸浸效果<sup>111</sup>, 反应如式(1)所示:

$$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 \tag{1}$$

(2)酸浸除杂

酸浸法指利用强酸(如盐酸、硫酸等)浸出煤矸石 中铁、钙等杂质<sup>[23]</sup>。配制 4 mol/L 盐酸溶液 250 mL,按 固液比 1:5 加入低温氧化后的煤矸石粉末,70 ℃ 超 声酸浸 2 h 后抽滤,滤饼用去离子水反复冲洗至中性 并干燥。反应如式(2)、(3)所示:

 $Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O$  (2)

$$CaO + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O$$
 (3)

(3)高温煅烧

高温煅烧可以将高岭石相转化为偏高岭石,使其 表面的部分或全部羟基脱掉,从而获得特殊的理化性 能,使煤矸石得到活化。煅烧过程高岭石变化如式(4) 所示<sup>[23]</sup>:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O(高岭石) \xrightarrow{450-750 \circ C}$$
  
 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(偏高岭石) + 2H_2O$  (4)

将酸浸后的煤矸石粉末置于瓷舟中,放置于灰分 挥发分测定仪中在 750 ℃下高温煅烧 2 h,冷却后得 到白色粉末,对其进行 XRD 测试,其谱图如图 3 所示。

由图 3 可以看出,经过煅烧后,煤矸石中的高岭 石衍射峰 2θ=12.36°、24.87°、26.40°<sup>[24]</sup>基本消失,高岭 石失去晶格水变成偏高岭石,偏高岭石为不定形的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 SiO<sub>2</sub>的物理混合体,化学活性远高于高岭石, 为后续合成分子筛提供了有利条件。

### (4)碱熔融二次活化

取高温煅烧后的煤矸石粉末,按质量比1:1.3加 入碳酸钠粉末,在研钵中研磨均匀后放置于灰分挥发



图 3 煅烧后煤矸石 XRD 谱图 Fig. 3 XRD pattern of coal gangue after calcination

分测定仪中 800 ℃ 高温煅烧 2 h。碱熔生成 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 和 NaAlSiO<sub>4</sub>,前者溶于水,后者溶于碱,在后续水热处 理时可单独脱除,平衡煤矸石硅铝比。碱熔过程反应 如式(5)、(6)所示<sup>[25]</sup>:

$$\mathrm{SiO}_2 + \mathrm{Na}_2\mathrm{CO}_3 = \mathrm{Na}_2\mathrm{SiO}_3 + \mathrm{CO}_2\uparrow (5)$$

 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Na_2CO_3 = 2NaAlSiO_4 + CO_2 \uparrow (6)$ 

(5)碱液溶出

因原料中含硅较多,故需额外添加 NaAlO<sub>2</sub> 以提 供铝源,并补充氢氧化钠以形成碱性环境。将碱熔冷 却后的煤矸石粉末按 n(SiO<sub>2</sub>)/n(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=2.0、n(Na<sub>2</sub>O)/ n(SiO<sub>2</sub>)=1.8、n(H<sub>2</sub>O)/n(Na<sub>2</sub>O)=45 的配比向烧杯中依次 加入偏铝酸钠、氢氧化钠和去离子水,在电磁搅拌器 上搅拌溶解 2 h,碱溶温度为 60 ℃。

(6)陈化晶化

将碱溶后的原料加入水热反应釜中,置于95℃ 下水热晶化6h,待水热釜冷却后取出产品,用去离子 水洗涤至中性,干燥后即得产品。制备过程如图4所示。

# 1.2.2 Cu2+吸附实验

配制 0.001、0.004、0.006、0.008、0.010 mol/L 的硫酸铜测试液,采用紫外可见分光光度计测定最高波长下的吸光度,绘制标准工作曲线。取适量沸石分子筛置于试剂瓶中,用移液管准确移取 50 mL 浓度为0.010 mol/L 的铜离子溶液,置于恒温振荡箱中振荡一定时间后,取上层清液过 0.45 μm 滤膜进行吸光度测定,按标准曲线计算出吸附后溶液中的铜离子浓度。

吸附效果用吸附率和吸附容量表征,计算公式如式 (7)、(8)所示:

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \tag{7}$$

$$q_{\rm e} = \frac{(C_1 - C_2) \times V}{m} \tag{8}$$

式中: $\eta$  为吸附率; $C_1$ 、 $C_2$ 分别为吸附前后铜离子浓度 (mol/L); $q_e$  为吸附容量(mg/g);V为溶液的体积(L); m 为分子筛用量(g)。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 产物的表征

#### 2.1.1 XRD 谱图

合成产物的 XRD 谱图如图 5 所示。由图 5 可见 产物 衍射峰位置及强度均与 4A 分子筛 PDF 卡片 38-0323 的特征峰较吻合,且谱图峰形窄,强度高,在 20=12°~15°之间没有出现羟基方钠石的峰,同时没有 其他晶型分子筛的杂峰,说明所制备的产物为较纯净 的 4A 分子筛,且结晶度相对较好。

#### 2.1.2 SEM 分析

为观察分子筛形貌, 对其进行 SEM 分析, 所得结 果如图 6 所示。由图可见, 所制备的产物表面较洁净, 棱角分明, 结构清晰, 呈立方体形状, 且晶体大小均匀, 粒径约为 2.5 µm, 基本不含杂质。SEM 显示产物基本 符合 4A 分子筛的结构形态特征。

#### 2.1.3 FT-IR 分析

产物的红外光谱谱图如图 7 所示,煤矸石原样中 3 619.66 cm<sup>-1</sup> 及 3 695.86 cm<sup>-1</sup> 处尖峰为高岭石的内、外 羟基振动所形成,高温煅烧后两处峰完全消失。煅烧后 煤矸石中 1 092.34 cm<sup>-1</sup> 处 Si-O 伸缩振动峰、798.21 cm<sup>-1</sup> 处 Si-O-Al 的振动峰以及 475.25 cm<sup>-1</sup> 处 Si-O 弯曲振 动峰都是偏高岭石形成,说明高温煅烧后高岭石转化 为偏高岭石。合成产物中 468.20 cm<sup>-1</sup> 处出现一个低 频峰,可能是 Si-O 键或 Al-O 键的弯曲振动导致, 554.05 cm<sup>-1</sup> 处为沸石外部连接的双四元环骨架的特征



**图 4** 煤矸石合成分子筛流程 Fig. 4 Flow chart of synthesizing molecular size

Fig. 4 Flow chart of synthesizing molecular sieve from coal gangue

2.2



图 5 产物 XRD 谱图 Fig. 5 XRD pattern of the product

振动峰,表明双环结构的沸石晶体框架的形成,而

图 6 产物 SEM 图片 Fig. 6 SEM images of the product

由图 8 可以看出,随分子筛用量的增大,吸附率 呈先上升后平缓趋势,而吸附容量明显降低,这是因 为随分子筛用量增大,其所提供的吸附活性位点增多, 可促进吸附作用。分子筛用量从 0.05 g 上升到 0.40 g 时,吸附率从 34.61% 到 90.80%,当用量大于 0.30 g 时, 吸附率增加幅度不大,说明分子筛对水中 Cu<sup>2+</sup>的吸附



图 7 各样品 FT-IR 谱图 Fig. 7 FT-IR spectrums of samples

已趋于平衡,综合考虑吸附效果和经济成本,确定该 实验条件下最佳分子筛用量为 0.30 g。

1002.15 cm<sup>-1</sup> 附近出现较强的硅氧四面体与铝氧四面

体的 Si-O 与 Al-O 的不对称伸缩振动峰。以上几处

表明预处理后的煤矸石经水热合成的产物晶化程度 较高,无杂晶存在,形貌为立方体状,含有 4A 分子筛

特征骨架,为典型的4A分子筛,可以用于废水吸附。

2.2.1 分子筛用量对含铜废水吸附效果影响

由 XRD 分析、SEM 扫描电镜分析及 FT-IR 测试

煤矸石基沸石分子筛对含铜废水的吸附效果

向 50 mL 浓度 0.01 mol/L 的硫酸铜溶液中分别投

入 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35 和 0.40 g 分

子筛,置于恒温振荡箱中恒温 40 ℃ 振荡 3 h 后,取样

检测并计算吸附率和吸附容量,结果如图8所示。

吸收峰均为4A分子筛骨架振动的特征峰型<sup>19</sup>。

#### 2.2.2 溶液 pH 对含铜废水吸附效果影响

本实验只研究酸性废水中的吸附效果,各取 50 mL 含铜废水分别调节 pH 值为 2.0、3.0、4.0、5.0,40 ℃ 恒



图 8 分子筛用量对铜离子吸附效果的影响 Fig. 8 Adsorption performance at different dosage of molecular sieve

温振荡 3 h 后取样检测并计算其吸附率和吸附容量, 所得曲线如图 9 所示。

由图 9 可以看出,当溶液 pH 很低时,分子筛基本 不吸附 Cu<sup>2+</sup>,这是因为溶液中的 H<sup>+</sup>与 Cu<sup>2+</sup>发生了分子 筛表面活性位点的竞争,争夺了吸附位置,影响了 Cu<sup>2+</sup> 的吸附。随着 pH 的增大,溶液中 H<sup>+</sup>减少,吸附率和吸 附容量明显上升,最高吸附率可达 89.2%。



图 9 溶液 pH 对铜离子吸附效果的影响 Fig. 9 Adsorption performance at different solution pH

#### 2.2.3 吸附时间对含铜废水吸附效果影响

在 40 ℃、pH=5 的条件下, 向锥形瓶中加入 0.3 g 分子筛和 50 mL 含铜废水, 并在振荡 10 min、20 min、 30 min、50 min、120 min 和 180 min 时取样检测并计算 吸附率和吸附容量, 所得曲线如图 10 所示。





由图 10 可以看出,当吸附时间在 10~40 min 时, 含铜废水吸附率和吸附量急剧上升,50 min 后,吸附 速度变慢。因为刚开始时,分子筛表面吸附位点充裕, 且溶液中 Cu<sup>2+</sup>含量高,故吸附率较大。随着时间推移, 多数分子筛表面吸附位点被占据,吸附趋于平衡,在 180 min 时吸附率基本不变。

# 2.2.4 温度对含铜废水吸附效果影响

取 0.3g分子筛加入 50 mL 含铜废水中,分别于 20 ℃、 25 ℃、30 ℃ 和 40 ℃ 的环境中恒温振荡 3 h 后取样检 测并计算吸附率和吸附容量,所得曲线如图 11 所示。



**图 11** 吸附温度对铜离子吸附效果影响 Fig. 11 Adsorption performance at different temperature

由图 11 可以看出,随温度的升高,Cu<sup>2+</sup>的吸附率 和吸附容量均增大。温度从 20 ℃ 升高到 40 ℃ 时,分 子筛对铜离子的吸附率从 65.12% 增加到 89.21%,吸 附容量从 69.46 mg/L 增大到 95.16 mg/L。

#### 2.3 吸附动力学实验

对吸附数据进行拟合, 拟合结果如图 12 所示, 拟合曲线符合准二级动力学方程, 相关系数 R<sup>2</sup> 为 0.999, 说明所制备的 4A 沸石分子筛对 Cu<sup>2+</sup>的吸附为化学吸附, 其吸附机理为分子筛骨架中与晶格结合较弱的平衡阳离子与 Cu<sup>2+</sup>发生离子交换。



图 12 合成沸石分子筛吸附过程的二级动力学拟合 Fig. 12 Pseudo-second order kinetic fitting curve of adsorption process

# 3 结论

(1)首先采用低温氧化、酸浸除杂及高温煅烧后

碱熔的方法,对煤矸石进行活化,然后采用水热法制 备了较纯净的 4A 分子筛,制备条件为: *n*(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)= 2.0、*n*(Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>)=1.8、*n*(H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O)=45、60 ℃下陈 化 2 h,水热合成釜 95 ℃下晶化 6 h。

(2)表征分析表明合成产物的晶化程度高,晶体 结构完整,轮廓清晰呈立方体,颗粒粒度均匀,存在明 显的4A分子筛特征骨架。

(3)在分子筛用量为 6.0 g/L、pH=5.0、吸附时间 180 min、温度为 40 ℃ 时,分子筛对初始浓度为 0.01 mol/L 的含铜废液中 Cu<sup>2+</sup>的吸附率可达 89.2%,主要为 化学吸附。

本文关于煤矸石分子筛对 Cu<sup>\*\*</sup>的吸附机理研究 还不够深入,后续还将结合表征测试和计算模拟展开 深入探索。本文研究结果表明以枣矿集团煤矸石为 原料制备分子筛并将其用于酸性含铜废水的吸附具 有较强的可行性。枣庄作为因煤而兴的城市,煤矸石 资源丰富、价格低廉,该方法可为枣庄地区煤矸石的 高值化利用开辟一条路径。

#### 参考文献:

- [1] 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(2):78-81.
   GUO Z K, FAN W Y, ZHOU S, et al. Preparation and adsorption properties of 4A zeolite from coal gangue[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 49(2):78-81.
- [2] 吴涛, 杜美利, 司玉成, 等. 黄陵煤矸石制备4A分子筛的研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(5): 1348-1353.
  WU T, DU M L, SI Y C, et al. Preparation of 4A molecular sieve using Huangling coal gangue[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(5): 1348-1353.
- [3] LI J Y, WANG J M. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 239: 117946.
- [4] 周楠,姚依南,宋卫剑,等.煤矿矸石处理技术现状与展望[J].采矿与安全工程学报,2020,37(1):136-146.
   ZHOU N, YAO Y N, SONG W J, et al. Present situation and prospect of coal gangue treatment technology[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2020, 37(1): 136-146.
- [5] 李振, 雪佳, 朱张磊, 等. 煤矸石综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(6): 165–178.
  LI Z, XUE J, ZHU Z L, et al. Research progress on comprehensive utilization of coal gangue[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(6): 165–178.
- [6] 贾鲁涛, 吴倩云. 煤矸石特性及其资源化综合利用现状[J]. 煤炭技术, 2019, 38(11): 37-40.
  JIA L T, WU Q Y. Properties and comprehensive utilization status of coal gangue resource[J]. Coal Technology, 2019, 38(11): 37-40.
- [7] 郭丽,李平,田红丽,等.高硅煤矸石一步碱熔法合成4A分子筛研究[J].应用化工,2016,45(9):1726-1728.
  GUO L, LI P, TIAN H L, et al. Synthesis of 4A-zeolite from coal gangue with high silica of Ningdong mining by one-step alkali fusion[J].
  Applied Chemical Industry, 2016, 45(9): 1726-1728.
- [8] 孔德顺,吴红,连明磊.高铁含量煤矸石制备4A分子筛的研究[J]. 硅酸盐通报,2019,38(9):2999-3003.

KONG D S, WU H, LIAN M L. Study on the preparation of 4A zeolite from coal gangue with high iron content[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(9): 2999–3003.

- [9] 许红亮,程维高,李牧,等.煤矸石制备4A分子筛工艺研究[J].非 金属矿,2011,34(2):14-16.
   XU H L, CHENG W G, LI M, et al. Preparation of 4A-zeolite from coal gangue[J]. Non-Metallic Mines, 2011, 34(2): 14-16.
- [10] 孔德顺, 连明磊, 范佳鑫, 等. 劣质煤矸石合成4A沸石分子筛[J]. 中国陶瓷, 2013, 49(6): 37-39.
  KONG D S, LIAN M L, FAN J X, et al. Synthesis of 4A molecular sieves from poor quality coal gangue[J]. China Ceramics, 2013, 49(6): 37-39.
- [11] 孔德顺,李琳,范佳鑫,等.高铁高硅煤矸石制备P型分子筛[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(6): 1052-1056.
  KONG D S, LI L, FAN J X, et al. Preparation of P type molecular sieves from gangue of high iron and high silica content[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(6): 1052-1056.
- [12] 杨建利, 杜美利, 于春侠, 等. 煤矸石制备4A分子筛的研究[J]. 西 安科技大学学报, 2013, 33(1): 61-65.
  YANG J L, DU M L, YU C X, et al. Preparation of molecular sieve using coal gangue[J]. Journal of Xi' an University of Science and Technology, 2013, 33(1): 61-65.
- [13] 任根宽. 用煤矸石合成4A沸石分子筛处理氨氮废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1533-1538.
  REN G K. Removal of ammonia-nitrogen in wastewater with 4A zeolite molecular sieve synthesized from coal gangue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(4): 1533-1538.
- [14] CHEN J L, LU X W. 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.
- [15] BU N J, LIU X M, SONG S L, et al. Synthesis of NaY zeolite from coal gangue and its characterization for lead removal from aqueous solution[J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31: 2699–2710.
- [16] 陈建龙, 卢新卫, 张萌萌, 等. 矸石基X 型分子筛对水中Co<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>和 Cr<sup>1+</sup>的去除[J]. 环境工程学报, 2017, 8(9): 3625–3632.
  CHEN J L, LU X W, ZHANG M M, et al. Removal of Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> from aqueous solution by zeolite X prepared from coal gangue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 8(9): 3625–3632.
- [17] 万琼, 孙永庆, 张新艳, 等. 煤矸石基沸石分子筛在水处理中的研究进展[J]. 水处理技术, 2021, 47(9): 1-5.
  WAN Q, SUN Y Q, ZHANG X Y, et al. Research progress of coal gangue-based zeolite molecular sieve in water treatment[J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(9): 1-5.
- [18] GE Q L, MOEEN M, TIAN Q, et al. Highly effective removal of Pb<sup>2+</sup> in aqueous solution by Na-X zeolite derived from coal gangue[J].
   Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(7): 7398–7408.
- [19]梁止水,高琦,刘豪伟,等.煤矸石制备 NaX型分子筛及其对Cd\*的吸附性能[J].东南大学学报(自然科学版),2020,50(4):741-747.
  LIANG Z S, GAO Q, LIU H W, et al. Synthesis of NaX zeolite from

coal gangue and its adsorption capability for Cd<sup>2+</sup>[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2020, 50(4): 741–747.

 [20] 夏彬, 王晓丽, 张艳. 鄂尔多斯煤矸石合成 A 型沸石吸附剂试验 研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(4): 1462-1466.
 XIA B, WANG X L, ZHANG Y. Synthesis of zeolite A adsorbents by coal gangue in Erdos[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(4): 1462-1466.

- [21] 马志军,郑云生,周智静,等.煤矸石基方沸石分子筛对Cr<sup>\*\*</sup>的吸附 性能研究[J].非金属矿,2022,45(1):78-82.
   MA Z J, ZHENG Y S, ZHOU Z J, et al. Study on the adsorption of Cr<sup>\*\*</sup> on coal gangue based analcite molecular sieve[J]. Non-metallic Mines, 2022, 45(1):78-82.
- [22] 康超, 乔金鹏, 杨胜超, 等. 煤矸石中有价关键金属活化提取研究 进展[J]. 化工学报, 2023, 74(7): 2783-2799.
   KANG C, QIAO J P, YANG S C, et al. Research progress on activation extraction of valuable metals in coal gangue[J]. CIESC Journal, 2023, 74(7): 2783-2799.
- [23] CAO Z, CAO Y D, DONG H J, et al. Effect of calcination condition on the microstructure and pozzolanic activity of calcined coal gangue [J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 146: 23–28.
- [24] 胡芳华, 王万绪, 杨效益, 等. 煤系高岭土合成洗涤剂助剂用纯4A 沸石[J]. 煤炭学报, 2009, 34(10): 1364–1369.
  HU F H, WANG W X, YANG X Y, et al. Pure zeolite 4A synthesized from coal kaolinite for use as detergents builder[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(10): 1364–1369.
- [25] KONG D S, JIANG R L. Preparation of NaA zeolite from high iron and quartz contents coal gangue by acid leaching–alkali melting activation and hydrothermal synthesis[J]. Crystals, 2021, 11(10): 1198.
- [26] 漆才文, 尹艳山, 吴紫华, 等. 湘西煤燃烧过程中矿物质演化规律的FTIR, XRD和XPS研究[J]. 煤炭转化, 2022, 45(3): 18-25.
  QI C W, YIN Y S, WU Z H, et al. Study on mineral transformation during the combustion of Xiangxi coal by FTIR, XRD and XPS[J].
  Coal Conversion, 2022, 45(3): 18-25.

# Preparation of Molecular Sieve from Coal Gangue and Adsorption Performance for Cu<sup>2+</sup> in Acid Wastewater

ZHANG Wei<sup>1</sup>, QI Xin<sup>1</sup>, MIAO Yingwei<sup>1</sup>, LV Fakui<sup>1</sup>, CHEN Zheng<sup>1</sup>, LI Fenggang<sup>1</sup>, ZHANG Jizhu<sup>2</sup>

1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, Shandong, China; 2. Shandong Industrial Technology Research Institute of Zhejiang University, Zaozhuang 277500, Shandong, China

**Abstract:** Coal gangue is rich in SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and can be used as raw material for zeolite molecular sieve. A molecular sieve was prepared by coal gangue from Zaozhuang Mining Group, through the process of low-temperature oxidation, acid leaching, high-temperature calcination, activated by alkali melting, and further hydrothermal reaction. The crystal structure, morphology, and skeleton structure of the product were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) respectively. The results showed that the product was a 4A molecular sieve with good morphology and high crystallinity. The prepared molecular sieve was used for the adsorption of Cu<sup>2+</sup> in aqueous solution, and the effects of molecular sieve dosage, solution pH value, adsorption time, and temperature on the adsorption effect were investigated. Adsorption experiments showed that its adsorption rate for Cu<sup>2+</sup> reached 89.2% in the acid wastewater containing 0.01 mol/L of copper, when the dosage was 6.0 g/L, the pH value was 5.0, the adsorption time was 180 min, and the adsorption temperature was 40 °C. The adsorption kinetics analysis showed that the adsorption process conformed to quasi second-order kinetic equation, and chemical adsorption played a dominant role in the adsorption process.

Keywords: coal gangue; activation; hydrothermal synthesis; molecular sieve; adsorption

引用格式:张伟, 亓欣, 苗英威, 吕发奎, 陈政, 李凤刚, 张继柱. 煤矸石制备沸石分子筛及其对酸性废水中 Cu<sup>2+</sup>的吸附性能[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(5): 120-126.
 ZHANG Wei, QI Xin, MIAO Yingwei, LV Fakui, CHEN Zheng, LI Fenggang, ZHANG Jizhu. Preparation of molecular sieve from coal gangue and adsorption performance for Cu<sup>2+</sup> in acid wastewater[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(5): 120-126.

投稿网址: http://kcbhyly.xml-journal.net

E-mail: kcbh@chinajoumal.net.cn