

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

李永生, 常 娜, 陈延信, 焦鹏飞, 陈静怡, 黄家莉

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 煤矸石作为大宗煤基固废, 其高附加值资源化利用倍受关注。以煤矸石(CG)为原料, 采用简单碱溶地聚合-水热处理法制备了地质聚合物-沸石复合膜, 并将其应用于水中罗丹明 B(RhB)的去除。X 射线衍射、Fourier 转换红外光谱和 X 射线光电子能谱表征结果表明, 成功制备了地质聚合物-沸石复合膜。该膜表面具有明显的沸石层, 厚度约为 52.1 μm 。抗压强度结果显示沸石复合膜具有良好的自支撑强度(47.01 MPa)。同时, 考察了跨膜负压、RhB 初始浓度、溶液 pH 值对 RhB 去除率的影响, 结果表明: 在跨膜负压为-0.08 MPa、RhB 初始浓度为 10 mg/L、pH 值为 11 条件下, 在连续 60 min 内对 RhB 去除率可达 99.11%。此外, 沸石复合膜在跨膜负压为-0.08 MPa、初始浓度为 10 mg/L、初始 pH 值条件下, 循环使用 6 次后对 RhB 表现出较高的去除稳定性(94.25%), 连续 30 min 内对阳离子染料去除率均可达 99%以上。机理分析表明地质聚合物-沸石复合膜基于尺寸效应和静电效应分离 RhB。地质聚合物-沸石复合膜在分离水中污染物方面具有广阔的应用前景。

关键词: 地质聚合物; 沸石膜; 罗丹明 B; 煤矸石

中图分类号: X705; X703 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0965-12

网络出版时间: 2025-02-19



目前, 染料废水的有效处理是工业废水处理中的一大难点。众多学者提出了去除废水中罗丹明 B(RhB)的方法, 包括吸附法^[1-2]、电化学氧化法^[3]、光催化法^[4]、生物降解法^[5]及膜分离法^[6]等。其中, 膜分离法具有可实现选择性分离、节能、高效、过程简单易控等优势^[7-8]。分离膜分为有机膜和无机膜 2 大类^[9-10]。有机膜机械强度低、耐化学腐蚀性差、易受到有机污染物的影响, 从而限制了其发展^[9]。而无机膜具有机械强度高、尺寸分布可控、耐高温高压、化学性质稳定等优势^[8, 10], 在水处理领域越来越受到关注。然而, 以陶瓷膜为代表的传统无机膜由于其生产成本和能耗较高, 限制了其发展^[11]。因此, 制备出工艺简单、成本低廉的无机膜是重要发展方向之一。

地质聚合物是活性硅铝材料在碱激发剂或酸激发剂的作用下形成的无定形、半结晶态无机硅酸盐胶凝材料^[12-14]。地质聚合物具有特定的三维网架

结构, 且原料廉价易得, 制备工艺简单, 使其在无机膜领域得到了有效应用^[8]。相关报道表明, 地质聚合物具有类沸石结构^[15], 通过水热法原位转换可以合成地质聚合物-沸石复合膜, 沸石优先在膜表层和孔隙中形成, 改变膜表面孔隙性质^[7], 使地质聚合物-沸石复合膜在废水处理中表现出优异的性能。冒进等^[16]以煅烧高岭土为原料, 采用水热合成法原位合成了自支撑八面沸石膜, 在进料温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 、乙醇的质量分数为 70%的条件下, 对乙醇/水混合物体系进行渗透汽化实验, 渗透通量和分离因数分别达到 1.41 $\text{kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 和 16.8。He 等^[7]以循环流化床粉煤灰为原料, 采用地聚-水热工艺合成了地聚合物-沸石(Li-ABW)复合膜, 在跨膜负压为 10 kPa、Cr(VI)浓度为 1000 mg/L、pH 值为 7 的条件下, Cr(VI)去除率可达 85.45%。Shao 等^[17]以粉煤灰为原料, 通过水热法制备了超低成本沸石基纳滤膜, 对亚甲基蓝的截留率达到 97.0%。Król 等^[18]

收稿日期: 2024-09-29。 修订日期: 2024-10-31。

基金项目: 陕西省科学技术研究计划(2022KXJ-008, 2023GXLH-052)。

第一作者: 李永生(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈延信(1974—), 男, 博士, 教授;

常 娜(1980—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-09-29. Revised date: 2024-10-31.

First author: LI Yongsheng (1998—), male, Master candidate.

E-mail: liys0509@163.com

Correspondent author: CHEN Yanxin (1974—), male, Ph.D., Professor;

CHANG Na (1980—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yx_ch@126.com; changna@xauat.edu.cn

通过偏高岭石的碱熔活化获得地质聚合物载体,经水热处理在表面合成 X、Na–P1 沸石膜,这种特殊的结构有望在气体或液体分离过程中得到潜在的应用。Zhang 等^[19]首次以硅灰废料和偏高岭土为原料,合成了一种低成本的自支撑 ECR-1 分子筛膜,并用于海水淡化,当系统负压为 0.08 MPa 时,分子筛膜对混合模拟海水 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Cl^- 离子的截留率平均分别接近 99.99%、97.32%、100%、100%和 96.82%。He 等^[20]以正硅酸四乙酯 (TEOS) 和非水合硝酸铝 (ANN) 为原料,采用溶胶–凝胶法制备了地质聚合物膜,并通过原位水热转化工艺,制备了高强度的自支撑 NaA 沸石膜,对钠离子截留率达到 99.5%。综上所述,利用富含活性硅铝材料的固体废弃物制备地质聚合物–沸石复合膜具有广阔的应用前景。

煤矸石 (CG) 是煤炭开采和洗煤过程中伴生的一种固体废弃物,长期堆放会对环境造成严重影响^[21]。煤矸石的主要物相组成为石英、高岭石、碳,经高温煅烧后可以有效去除其中的碳^[22],同时使高

岭石转化为偏高岭土^[23],从而可作为制备地质聚合物及地质聚合物沸石的材料,进而推进煤矸石高附加值资源化利用,但以煤矸石为原料制备地质聚合物–沸石复合膜的研究鲜有报道。

基于“以废治废”的思路,本工作以煤矸石为原料,通过对煤矸石煅烧活化,并以简单地聚合–水热法制备低成本的地质聚合物–沸石复合膜,用于分离水中的 RhB。本工作旨在开辟煤矸石资源化利用新途径,并为膜分离技术发展奠定一定的理论基础。

1 实验

1.1 实验原料

实验选用的 CG 来源于内蒙古准格尔地区,其组成如表 1 所示。图 1 为 CG 的粒径分布图,CG 在 <20、20~40、40~60、60~80、80~100 μm 和 >100 μm 范围内的粒径分别为 53.56%、17.16%、14.50%、9.51%、4.55%和 0.72%,CG 的中位粒径为 15.62 μm 。

表 1 CG 的化学组成
Table 1 Chemical composition of coal gangue (CG)

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
0.05	0.17	39.23	55.22	0.05	0.84	0.38	0.73	1.00	0.02	2.19

w is mass fraction.

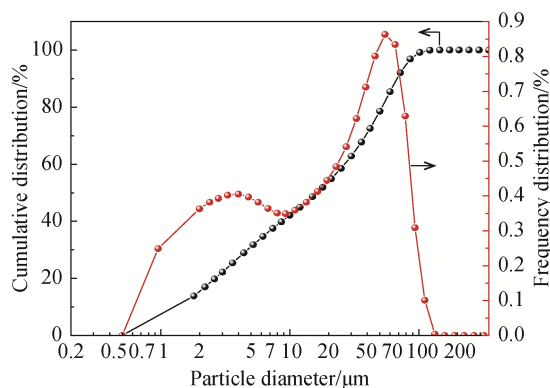


图 1 CG 的粒径分布
Fig. 1 Particle size distribution of CG

氢氧化钠、罗丹明 B、亚甲基蓝、甲基紫、甲基蓝、甲基橙和曙红 Y 试剂来自上海国药化学试剂有限公司,无水偏硅酸钠购自上海龙港硅业科技有限公司,实验过程中水均为去离子水。

1.2 煤矸石基地质聚合物–沸石复合膜的合成

矸石基地质聚合物–沸石复合膜 (CCG–GZCM) 的制备包括 CG 的焙烧活化、地质聚合物膜 (CCG–

GM) 的制备和水热转化 CCG–GZCM。

CG 的焙烧活化: 将 200 g CG 置于马弗炉 800 $^{\circ}\text{C}$ 高温焙烧 2 h 后得到煅烧煤矸石 (CCG)。

CCG–GM 的制备: 按 100 g CCG、10 g NaOH、40 g Na_2SiO_3 、45 g H_2O 将浆料混合均匀,倒入直径为 50 mm、厚度为 5 mm 和 20 mm×20 mm×20 mm (用于抗压强度测试) 的聚四氟乙烯模具中,将模具装入塑料薄膜袋中,于 70 $^{\circ}\text{C}$ 固化 24 h,得到 CCG–GM。

CCG–GZCM 的制备: 水热过程在 250 mL 含有聚四氟乙烯内衬的高压水热反应釜中进行。内衬里加入地质聚合物膜和 100 mL 1 mol/L 的 NaOH 溶液,在 140 $^{\circ}\text{C}$ 水热 12 h,得到 CCG–GZCM。

1.3 煤矸石基地质聚合物–沸石复合膜的表征

采用日本理学 Rigaku ZSX Primus III⁺ 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 对 CG 的化学成分进行表征。采用德国西帕泰克 Helos-Rodos 型激光颗粒分析仪分析 CG 的颗粒尺寸。采用日本理学 Rigaku SmartLab SE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定样品的矿物组成,

测试参数: $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 、扫描速率 $10(^{\circ})/\text{min}$ 、工作电流 40 mA、工作电压 40 kV。采用美国赛默飞世尔科技 Nicolet iS20 型红外光谱仪(FT-IR)测定样品在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内表面化学结构的变化。采用美国赛默飞世尔科技 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品表面元素组成及价态进行分析。采用日本日立 SU8000 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌。采用美国麦克仪器 ASAP 2460 型全自动比表面积及孔径分析仪测试样品的 N_2 吸脱附等温线, 通过计算得到样品的(Brunauer-Emmett-Teller, BET)比表面积及孔径分布。采用上海佑科 N5000 型紫外可见分光光度计测定 RhB 溶液的吸光度, 波长范围 $200\sim 800\text{ nm}$, 吸光度测定范围 $0.0\sim 3.0$ 。采用瑞士梅特勒-托利多 TGA/DSC1 型热重-差式扫描热仪(TG-DSC)对样品进行综合热分析, 测试范围 $30\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。采用浙江路达 YAW-300 型微机控制全自动压力试验机测试 CCG-GM 和 CCG-GZCM 的抗压强度, 试块尺寸 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$, 加载速率 1.5 kN/s 。

1.4 煤矸石基地质聚合物-沸石复合膜的性能

1.4.1 纯水通量 在自制的终端过滤装置上进行膜的纯水通量试验。测试时, 先用 200 mL 去离子水在 0.08 MPa 的真空负压下清洗膜, 然后在不同的跨膜负压($0.02\sim 0.10\text{ MPa}$)下每 10 min 收集 1 次纯水滤液。CCG-GZCM 的纯水通量由式(1)确定:

$$J = \frac{m}{A \times t} \times 100\% \quad (1)$$

式中: J 为纯水通量, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; A 为煤矸石基地质聚合物-沸石复合膜的有效过滤面积, m^2 ; t 为渗透时间, h。

1.4.2 膜分离试验 膜分离试验以不同染料溶液为处理对象, 包括膜渗透通量试验和分离试验。渗透通量的测试方法与纯水通量的测试方法一致。将染料溶液注入装置, 每隔 10 min 收集 1 次渗透剂, 通过式(1)计算。分离试验在($0.02\sim 0.10\text{ MPa}$)不同跨膜负压下进行, 采用紫外分光光度计测定 RhB 溶液的吸光度, 并计算其浓度。染料去除率采用式(2)计算:

$$R = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为染料的去除率; c_0 为染料的初始浓度, mg/L ; c_1 为滤液中染料的浓度, mg/L ; A_0 为染料的初始吸光度; A_1 为滤液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 煤矸石基地质聚合物-沸石复合膜的表征

图 2 为 CG、CCG、CCG-GM、CCG-GZCM 的 XRD 谱。CG 由石英、高岭石组成^[24], 29.52° 处的特征峰可解释为磷化硅, 33.28° 、 35.66° 的特征峰可解释为赤铁矿中的 Fe_2O_3 ^[23]。经 800°C 高温煅烧 2 h 后的 CCG, 高岭石的特征峰几乎完全消失, 而在 $15^{\circ}\sim 25^{\circ}$ 之间形成了 1 个宽泛的弥散包峰, 这表明高岭石在高温煅烧的过程中转化为偏高岭土^[25]。此外, 位于 25.44° 和 27.5° 处的特征峰分别可归因为板钛矿和硫化锰。CCG-GM 和 CCG XRD 谱, CCG-GM 中板钛矿、硫化锰及赤铁矿的特征峰几乎完全消失, 石英的特征峰相较于 CCG 衍射强度明显降低, 这主要是因为 NaOH 和 Na_2SiO_3 作为碱激发剂破坏了 CCG 中原有的矿物结构。此外, 位于 $15^{\circ}\sim 25^{\circ}$ 处的宽弥散包峰向 $20^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 发生了偏移, 这表明偏高岭土发生了聚合反应生成了地质聚合物^[23]。CCG-GZCM 的主要物相组成为 NaP1 沸石^[26], 还有少量的未命名沸石及 NaA 沸石^[24], 表明通过原位水热法成功制备了 CCG-GZCM。

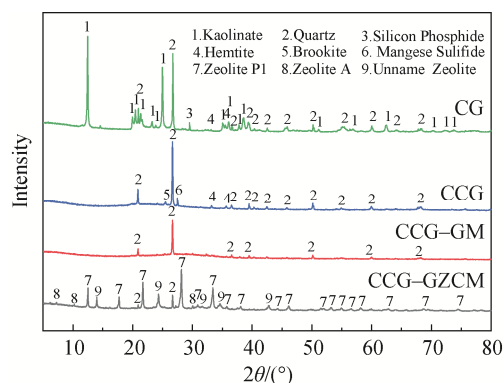


图 2 CG, CCG, CCG-GM 和 CCG-GZCM 的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of CG, CCG, CCG-GM and CCG-GZCM

图 3 分别为 CCG-GM 和 CCG-GZCM 的 SEM 显微照片。由图 3a 和图 3b 可见, CCG-GM 表面微观形貌由无定形的地质聚合物凝胶颗粒和一些明显多孔结构的组成^[23]。横截面形貌显示(图 3c), CCG-GM 是由地质聚合物凝胶均匀堆积形成的。CCG-GZCM 的表面形貌如图 3d 和图 3e 所示, CCG-GM 经原位水热转化后, 复合膜生成了明显的沸石晶粒。CCG-GZCM 的截面形貌如图 3f 所示, 复合膜表层形成了明显的沸石层, 沸石层厚度约为 $52.1\text{ }\mu\text{m}$, 内部由无定形的地质聚合物凝胶颗粒和

NaP1 沸石相互堆积而成, 为复合膜提供了较高的比表面积和良好的自支撑强度^[7]。

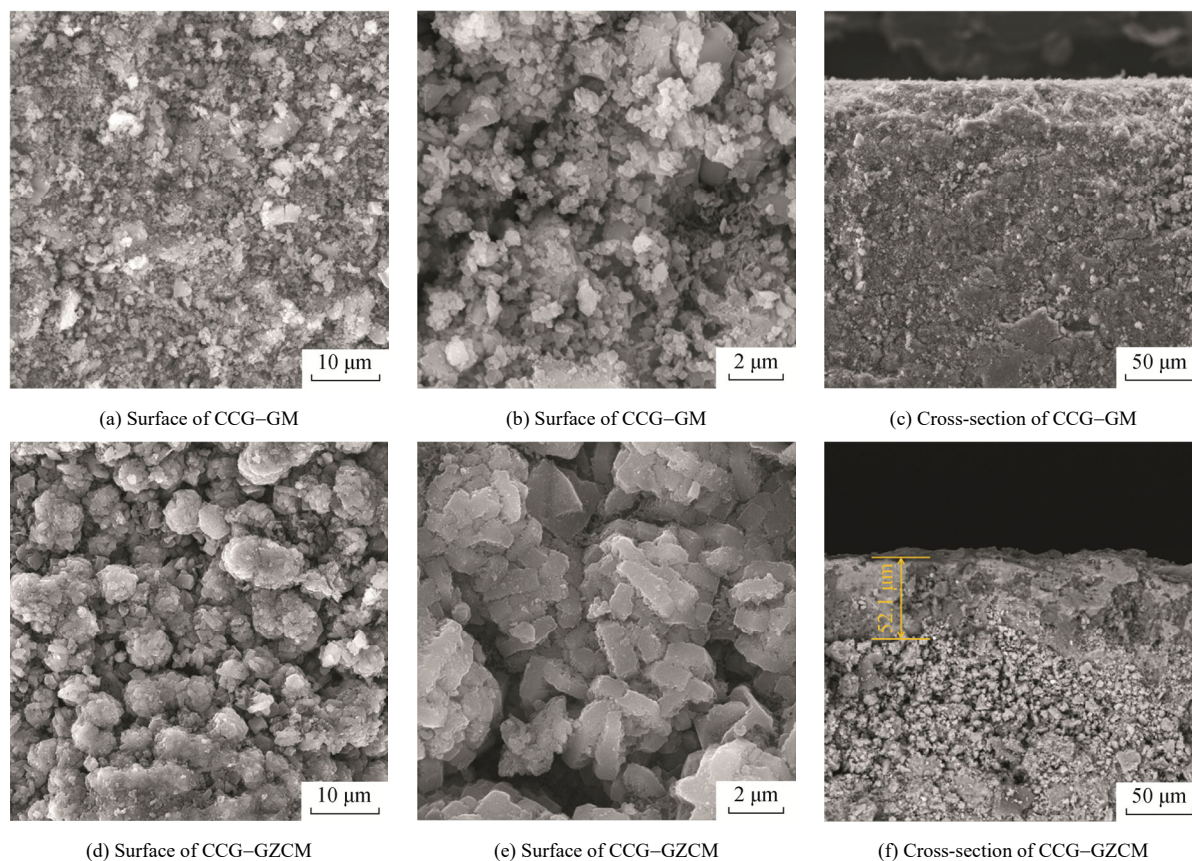


图3 CCG-GM 及 CCG-GZCM 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of CCG-GM and CCG-GZCM

图4为CCG-GM和CCG-GZCM的FT-IR谱, CCG-GM曲线上位于 $3700\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 和 1642 cm^{-1} 的吸收带分别属于地质聚合物中水分子—OH的伸缩振动和弯曲振动^[23], 位于 1451 cm^{-1} 的吸收带是CCG-GCM中NaOH与空气中 CO_2 反应生成碳酸盐的伸缩振动^[27], 位于 1001 、 693 cm^{-1} 和 448 cm^{-1} 处的吸收带源于Si—O—Si(Al)的不对称伸缩振动^[23, 28], 此外, 在 870 cm^{-1} 和 580 cm^{-1} 附近出现的吸收带分别对应四面体铝和八面体铝, 说明CCG-GM具有地质聚合物结构^[23, 27]。对比CCG-GM和CCG-GZCM, CCG-GM经原位水热转化沸石复合膜后, 位于 1001 、 693 cm^{-1} 和 448 cm^{-1} 处的吸收带向更小波段数偏移, 由图2d的CCG-GZCM的XRD谱可见, 沸石复合膜主要物相为P1沸石, 而沸石复合膜位于 991 、 662 cm^{-1} 和 437 cm^{-1} 附近的吸收带可被归因为P1沸石中 $\text{TO}_4(\text{T}=\text{Si}/\text{Al})$ 四面体的不对称拉伸振动, 605 cm^{-1} 附近的吸收带可证明P1沸石中存在双环结构^[26]。综上所述, 说明CCG-GM经原位水热转化后制备了CCG-GZCM。

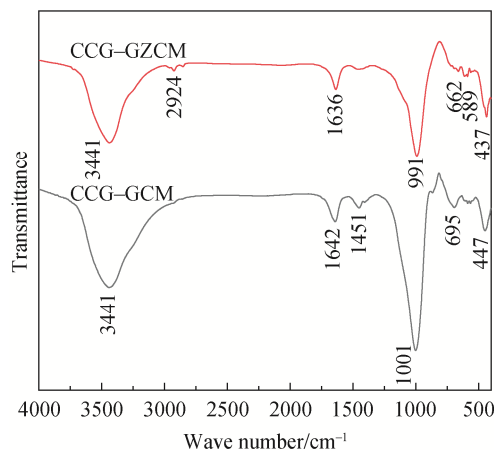


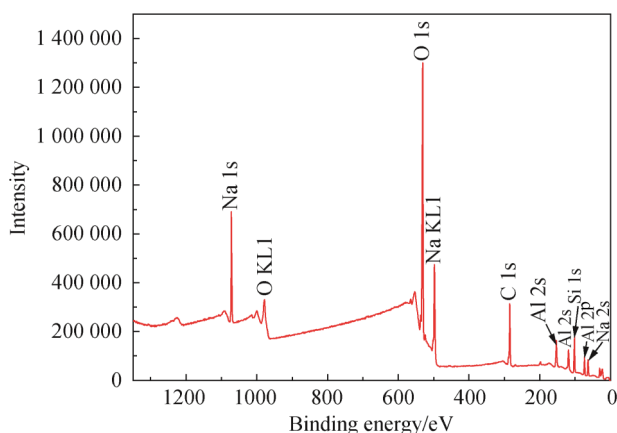
图4 CCG-GCM和CCG-GZCM的FT-IR谱

Fig. 4 FT-IR spectra of CCG-GCM and CCG-GZCM

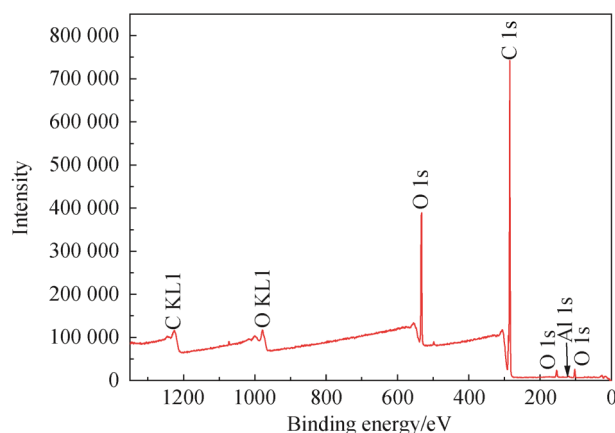
图5为CCG-GM和CCG-GZCM的XPS谱。由图5a和图5b的CCG-GM和CCG-GZCM的XPS全谱可知膜表面的元素主要为Na、Si、O、Al。相关研究表明, 地质聚合物和沸石中的O元素通常以Si—O—Si、Si—O—Al、Si—O—H和Si—O—Na(Li或K)等化学态存在^[7]。如图5c与图5d中, 对

CCG-GM 与 CCG-GZCM 的 O 1s XPS 精细谱进行分峰拟合可知, CCG-GM 中 Si—O—Na、Si—O—Si 和 Si—O—Al 含量较高, 而 CCG-GZCM 中 Si—

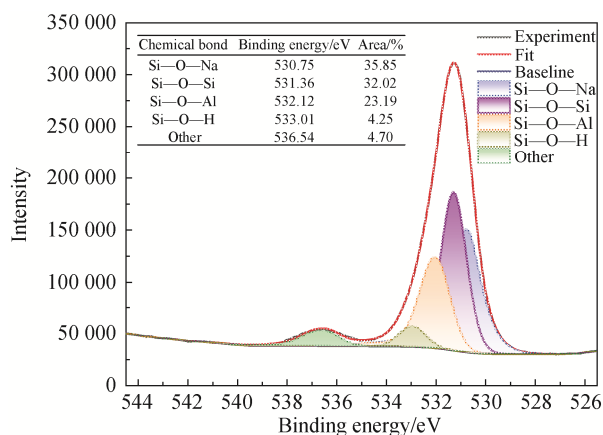
O—Si、Si—O—Al 和 Si—O—H 含量较高, 上述结果表明通过水热转化成功制备了地质聚合物-沸石复合膜。



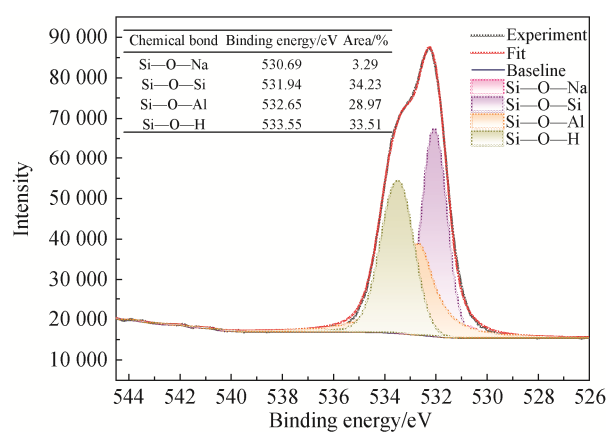
(a) XPS full spectrum of CCG-GM



(b) XPS full spectrum of CCG-GZCM



(c) O 1s fine spectra of CCG-GM



(d) O 1s fine spectra of CCG-GZCM

图 5 CCG-GM 和 CCG-GZCM 的 XPS 谱

Fig. 5 XPS spectra of CCG-GM and CCG-GZCM

图 6 为 CCG-GM(图 6a)和 CCG-GZCM(图 6b)的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。CCG-GM 和 CCG-GZCM 均表现为 IV 型等温线和 H3 型滞后环, 表明 2 种膜具有类似的介孔结构^[7]。孔径分布曲线表明, 2 种膜在 4~50 nm 范围内具有较宽的孔径分布, 这些介孔和大孔是由地聚合物凝胶和沸石颗粒在膜内的随机堆积形成的, 当膜的厚度接近一定值时, 这些孔对地聚合物-沸石复合膜的影响可以消除^[20]。CCG-GM 和 CCG-GZCM 的 BET 比表面积、平均孔径大小、孔体积如表 2 所示。CCG-GM 的 BET 比表面积、平均孔径大小、孔体积分别为 3.99 m²/g、17.92 nm、0.0179 cm³/g, 而 CCG-GZCM 的 BET 比表面积、平均孔径大小、孔体积分别为 22.62 m²/g、6.18 nm、0.0350 cm³/g。CCG-GZCM 相比 CCG-GM 具有更大的比表面积和孔隙体积,

但平均孔径较小, 这是由于 CCG-GM 经水热修饰后导致的^[7]。

图 7 为 CCG-GZCM 从室温到 800 ℃ 的 TG-DSC 曲线。TG 曲线显示 CCG-GZCM 存在 2 个明显质量损失阶段。在第 1 阶段 30~253 ℃ 范围内 CCG-GZCM 质量损失 10.25%, DSC 曲线出现吸热峰(-91.01 J/g), 出现这一现象主要归因于 CCG-GZCM 中封闭的水的损失^[7]。第 2 阶段 253~800 ℃ 范围内 CCG-GZCM 质量损失 3.59%, DSC 曲线未出现明显的吸热峰和放热峰。上述结果表明 CCG-GZCM 具有优异的热稳定性^[29]。

2.2 煤矸石基地质聚合物-沸石复合膜的性能

CCG-GM 和 CCG-GZCM 的抗压强度如表 3 所示, CCG-GM 和 CCG-GZCM 的抗压强度分别为 18.84 MPa 和 47.01 MPa, CCG-GM 经水热转化后

抗压强度显著增强, 表明 CCG-GZCM 具有良好的自支撑强度。

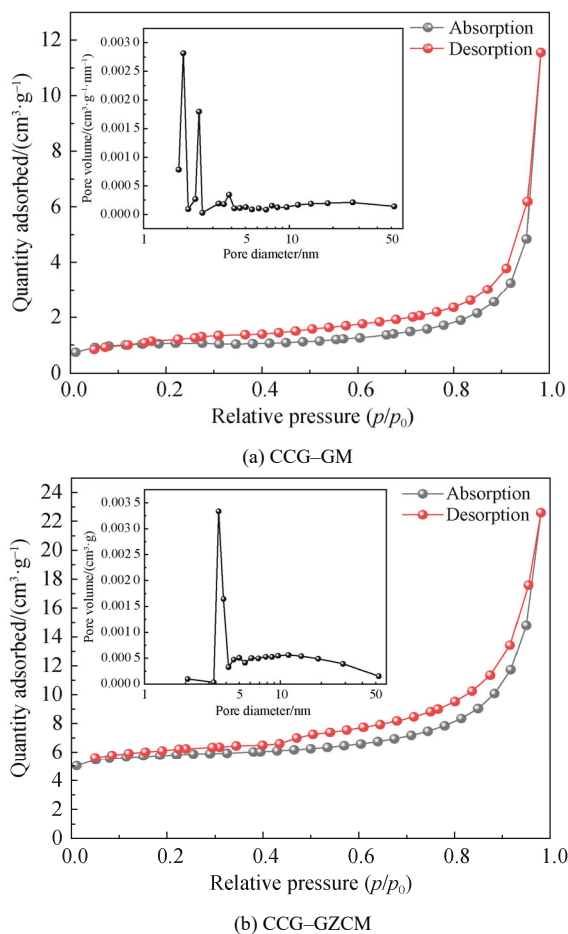


图6 CCG-GM 和 CCG-GZCM 的吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 6 Adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of CCG-GM and CCG-GZCM

表2 CCG-GM 和 CCG-GZCM 的 BET 表面积、平均孔径和孔体积

Table 2 BET surface area, average pore size, and pore volume of CCG-GM and CCG-GZCM

Sample	BET surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	Average pore size/nm	Pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)
CCG-GM	3.99	17.92	0.0179
CCG-GZCM	22.62	6.18	0.0350

不同跨膜负压下的 CCG-GM 的纯水通量如图 8a 所示, 随跨膜负压从 -0.02 MPa 增加到 -0.10 MPa, CCG-GM 的纯水通量由 9.7 kg·m⁻²·h⁻¹ 增加到 41.37 kg·m⁻²·h⁻¹, 呈线性增加现象, 这一现象符合 Darcy 定律^[30] (水通过多孔介质的速度同水力梯度的大小及介质的渗透性能成正比)。

在 RhB 溶液初始 pH 值条件下, 研究了 CCG-GM 在不同跨膜压力对含 10 mg/L RhB 溶液连续

处理 30 min 后去除率和渗透通量的影响, 结果见图 8b。RhB 溶液的渗透通量随着跨膜负压增加也呈线性增加现象, 但低于纯水通量, 这一现象被认为是 RhB 在渗透过程中堵塞膜表层沸石颗粒的孔道而增加传质阻力^[31]。此外, 跨膜负压从 -0.02 MPa 增加到 -0.10 MPa, RhB 的去除率均能达到 99% 以上。

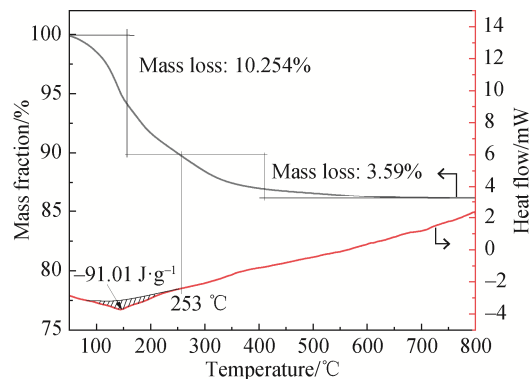


图7 CCG-GZCM 的 TG-DSC 曲线

Fig. 7 TG-DSC curves of CCG-GZCM

表3 CCG-GM 和 CCG-GZCM 的抗压强度

Table 3 Compressive strength of CCG-GM and CCG-GZCM

Sample	Loading pressure/kN	Compressive strength/MPa
CCG-GM	7.54	18.84
CCG-GZCM	18.79	47.01

图 8c 为不同跨膜负压下 CCG-GZCM 纯水通量。结果表明, 随着跨膜负压从 -0.02 MPa 增加到 -0.1 MPa, CCG-GZCM 的纯水通量由 10.99 kg·m⁻²·h⁻¹ 增加到 53.98 kg·m⁻²·h⁻¹, 相较于 CCG-GM 有一定程度的提升, 这是由于经水热转化后的 CCG-GZCM 具有良好的孔隙结构导致的, 由表 2 可知, CCG-GZCM 的 BET 比表面积、孔体积相比 CCG-GM 更大, 也可以证明这一点。

图 8d 为 CCG-GZCM 在 RhB 溶液初始 pH 值条件, 不同跨膜压力下对含 10 mg/L RhB 溶液连续处理 30 min 后去除率和渗透通量的影响。随着跨膜负压从 -0.02 MPa 增加到 -0.1 MPa, RhB 的去除率从 100.00% 下降到 98.67%, 这是因为随着系统负压的增加 RhB 在系统中扩散效应增强而导致的。

在跨膜负压为 -0.08 MPa、RhB 溶液初始 pH 值条件下, CCG-GZCM 对不同初始浓度 RhB 溶液连续 60 min 内去除率和渗透通量的影响如图 8e 所示, 随着 RhB 浓度从 10 mg/L 增加到 50 mg/L, 在连续处理 60 min 时, RhB 的去除率由 97.78% 下降到

82.73%, 同时, 这种去除率下降的现象随着时间的增加而变得越来越显著。此外, 随着处理时间增加, RhB 去除率也会出现下降的现象, 这是由于沸石膜表层的孔道有限, 随 RhB 溶液初始浓度增加和时间

的延长, RhB 染料颗粒会占据沸石颗粒孔道, 吸附位点减少, 而吸附效应降低^[20]。同时, 在一定的跨膜负压下, 由于 RhB 溶液的扩散效应而导致去除率下降。

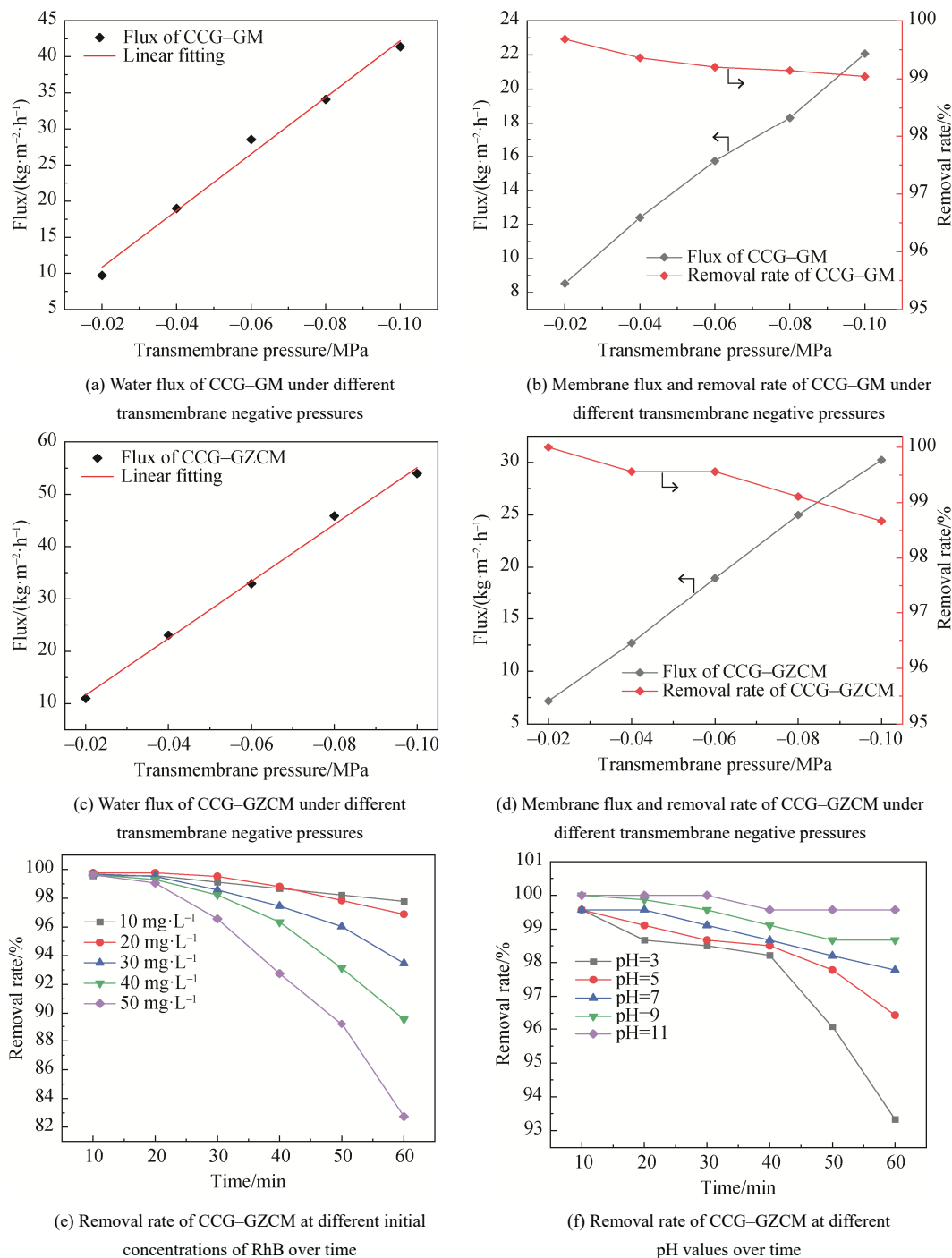


图 8 CCG-GM 及 CCG-GZCM 在不同条件下的性能

Fig. 8 Performance of CCG-GM and CCG-GZCM under different conditions

在跨膜负压为-0.08 MPa 下, CCG-GZCM 对初始浓度为 10 mg/L、不同初始 pH 值的 RhB 溶液连续 60 min 内去除率和渗透通量的影响如图 8f 所

示。随着溶液初始 pH 值由 3 增加到 11, 在连续处理 60 min 时, RhB 的去除率由 93.33% 增加到 99.11%, 这是由于沸石膜表层存在 Zeta 电位^[7], 随

着 pH 值增加, 沸石膜表层负电荷数量增加, RhB 作为典型的阳离子染料, 在其水溶液当中带正电荷, 由于静电效应, RhB 被吸附在沸石膜表层和孔道。此外, 在酸性条件下 H^+ 会与膜电荷发生中和^[23], 使静电效应减少, 导致去除率下降, 反之, 在碱性条件下表现出较高的 RhB 去除率。

图 9 为 CCG-GZCM 在初始 pH 值, 系统负压为 -0.08 MPa 下, 对处理 10 mg/L RhB 的循环利用效率。结果显示 CCG-GZCM 随着循环利用次数的增加, 对 RhB 溶液的去除率逐渐下降, 但下降的幅度并不明显, 在循环利用 6 次以后, 对 10 mg/L RhB 溶液仍能达到 94.25% 以上去除率, 表明 CCG-GZCM 对 RhB 溶液具有良好的去除稳定性。

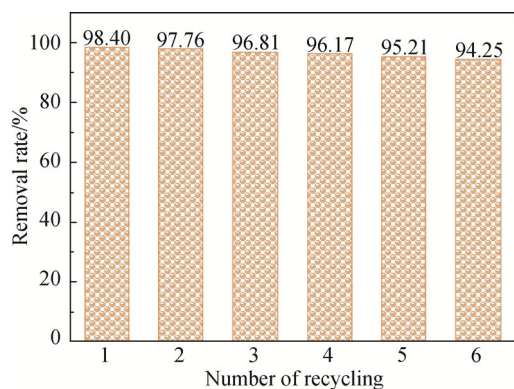
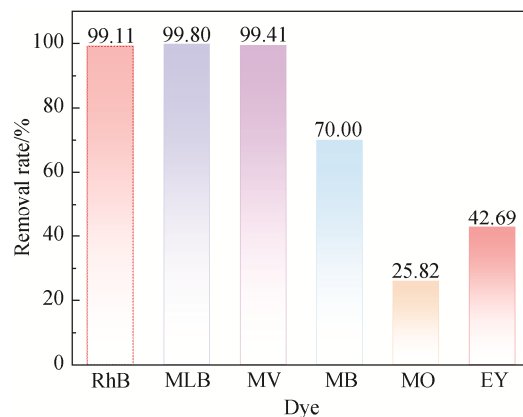


图 9 CCG-GZCM 的循环利用效率

Fig. 9 Circular utilization efficiency of CCG-GZCM

CCG-GZCM 在系统负压为 -0.08 MPa、初始 pH 值、初始浓度为 10 mg/L 情况下, 对不同类型染料连续处理 30 min 的去除率如图 10 所示。结果显示, CCG-GZCM 对 RhB、亚甲基蓝(MLB)、甲基紫(MV)等阳离子染料的去除率均可达到 99% 以上, 而对甲基蓝(MB)、甲基橙(MO)、曙红 Y(EY)

等阴离子染料去除率分别为 70.00% 、 25.82% 、 42.69% 。这表明 CCG-GZCM 对阳离子型染料具有较好的去除率, 这是因为 CCG-GZCM 表面存在 Zeta 电位, 会与染料分子发生静电吸附的作用所导致的^[7]。



MLB is methylene blue; MV is methyl violet; MB is methyl blue; MO is methyl orange; EY is Eosin Y.

图 10 CCG-GZCM 对不同染料选择去除性

Fig. 10 CCG-GZCM selects the removal properties of different dyes

2.3 膜分离 RhB 机理分析

图 11 为 CCG-GZCM 分离 RhB 的机理。在膜分离的过程中, RhB 溶液在跨膜负压的作用下发生扩散效应向膜的另一侧转移。由于 Zeta 电位作用, 沸石膜表层表现为负电荷, 而溶液中的 RhB 粒子由于其特定的结构而表现为正电荷, 当 RhB 与荷电膜接触时由于静电相互作用会迅速占据沸石膜表层孔道, 起到有效去除 RhB 作用, 根据图 8f 可以看出, 随着溶液初始 pH 值增加, RhB 去除率逐渐增加, 这是由于在较高的 pH 值下 OH^- 占主导, 使膜负电荷增加, 增加了静电效应。此外, 由于尺寸效

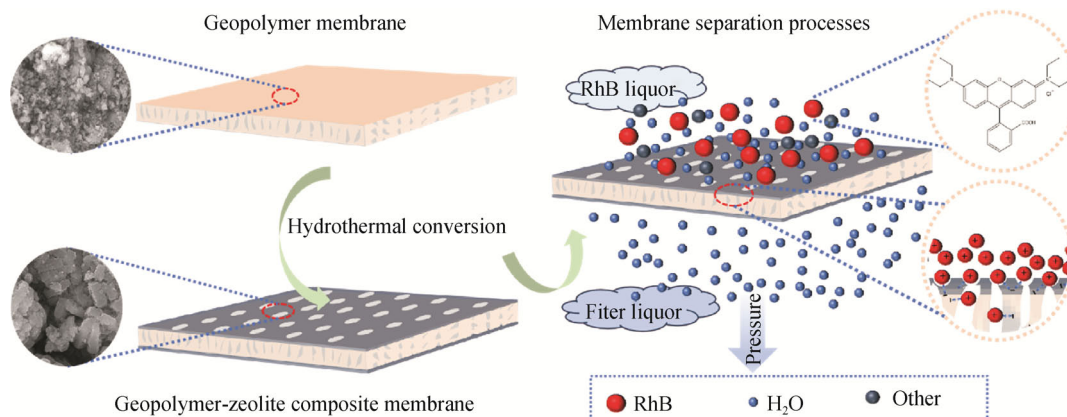


图 11 CCG-GZCM 分离 RhB 机理

Fig. 11 Mechanism diagram of RhB separation by CCG-GZCM

应, 在水溶液中水合半径较大的 RhB 离子被有效截留, 而在静电相互作用下被吸附于沸石孔道的 RhB 增加了溶液的传质阻力使尺寸效应增加^[31], 如图 8c 和图 8d 所示, 在相同在操作条件下, 膜分离 RhB 的渗透通量低于膜分离纯水时的渗透通量。综上, CCG-GZCM 基于尺寸效应和静电效应分离水中 RhB。

2.4 煤矸石基地质聚合物-沸石复合膜与其它膜的比较

表 4 总结了国内外以不同原料合成不同种类无机地质聚合物基复合膜, 并应用于不同类型废水处理的情况。由表 4 可知, 无机地质聚合物基复合膜

几乎都是由粉煤灰、高岭土、硅锰渣等富含活性硅铝材料制备而成, 而以此制备的复合膜在不同类型废水(重金属离子、医药、染料等)处理、海水淡化、醇-水分离方面均得到良好的应用。对于水处理领域来说, 如何实现良好的经济效益, 更大程度上降低处理成本, 也是尤为重要的一点。以煤矸石为原料制备地质聚合物-沸石复合膜, 在系统负压为 -0.08 MPa 下, 对阳离子型染料表现出了较高的去除率以及去除稳定性。综合来看, 以煤矸石为原料制备地质聚合物-沸石复合膜, 不仅可以实现大宗煤基固废煤矸石的高附加值利用, 而且在废水处理方面具有良好前景。

表 4 不同复合膜的比较
Table 4 Comparison of different composite membranes

Membrane	Raw material	Application	Flux/(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	Treatment efficiency	Reference
Geopolymer-zeolite (Li-ABW) composite membrane	Circulating fluidized bed fly ash (CFBFA)	Separate Cr(VI) ion from Aqueous solutions	8.21	85.45%	[7]
Self-supported ECR-1 zeolite membrane	Silica fume and metakaolin	Seawater desalination	0.75	Na ⁺ (99.99%). K ⁺ (97.32%). Mg ²⁺ (100.00%) Ca ²⁺ (100%) Cl ⁻ (96.82%).	[19]
Self-supporting NaA zeolite membranes	Tetraethyl orthosilicate (TEOS) and aluminum nitrate non-ahydrate (ANN)	Desalination through a pervaporation process	3.86	99.50%	[20]
Metakaolin-based geopolymer membrane	Metakaolin	Black liquor treatment	286.62	TSS (96.00%) COD (91.75%) BL (98.97%)	[32]
Geo-rGO-TiO ₂ Nanocomposites membrane	Metakaolin, TiO ₂ NPs, and rGO	Seawater desalination	2.29	91.00%	[33]
TiO ₂ -immobilized porous geopolymer composite membrane	Commercial-grade kaolin	Removal of antibiotics in hospital wastewater	1771.00 (TiO ₂ 0%) 1217.00 (TiO ₂ 2%) 974.00 (TiO ₂ 6%) 499.00 (TiO ₂ 10%)	20.00%–40.00% (TiO ₂ 0%) 31.00%–58.00% (TiO ₂ 2%) 52.00%–66.00% (TiO ₂ 6%) 74.00%–86.00% (TiO ₂ 10%)	[34]
Zeolitized diatomite/kaolinite geopolymer	Natural kaolinite and diatomite	Seawater desalination	7.82	99.60%	[35]
Silicomanganese slag-based geopolymer membrane	Silicomanganese slag	Oil/water separation	1114.70	≥98.00%	[36]
Defective analcime/geopolymer composite membrane	Fly ash	Filtration of organic pollutants	340.00–440.00	97.00%	[17]
Pervaporation membrane based on laterite zeolite-geopolymer	Laterite	Ethanol-water separation	3630.00	98.00%	[37]

TSS—Total suspended solids; COD—Chemical oxygen demand; BL—Black liquor.

3 结论

以煤矸石为原料, 采用碱激发地聚合-水热处理方法合成了一种自支撑煤矸石基地质聚合物-沸

石复合膜, 并将其应用于水中 RhB 的去除。结果表明, 煤矸石基地质聚合物-沸石复合膜由内部的无定形地质聚合物和表层 NaP1 沸石及少量的 NaA 沸石组成, 水热法能够有效地修饰地聚合物的孔

隙结构, 将地聚合物膜转化为具有更大 BET 比表面积、更高孔隙体积和更小平均孔径的地聚合物-沸石复合膜。在跨膜压力-0.08 MPa, RhB 初始浓度 10 mg/L, pH 值为 11 的条件下, 沸石复合膜在连续 60 min 内表现出较高的 RhB 去除率(99.11%)。此外, 沸石复合膜在跨膜压力-0.08 MPa, 初始浓度 10 mg/L, 初始 pH 值条件下, 循环使用 6 次后对 RhB 表现出较高的去除稳定性(94.25%), 对阳离子型染料连续处理 30 min 去除率均达到 99%以上。该地聚合物-沸石复合膜不仅为煤矸石固体废物的高附加值利用提供了一定的参考依据, 且在水中污染物治理方面也具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] CHANG S Q, ZHANG X L, WANG C, et al. Efficient adsorption of rhodamine B using synthesized Mg-Al hydrotalcite/sodium carboxymethylcellulose/sodium alginate hydrogel spheres: Performance and mechanistic analysis[J]. *Heliyon*, 2024, 10(9): e30345.
- [2] IANOŞ R, PĂCURARIU C, MUNTEAN S G, et al. Combustion synthesis of iron oxide/carbon nanocomposites, efficient adsorbents for anionic and cationic dyes removal from wastewaters[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 741: 1235–1246.
- [3] LEI X P, HU S M, LIU K, et al. Electrochemical oxidation of Rhodamine B in dye wastewater by a novel boron-doped diamond electrode: Parameter optimization and degradation mechanism[J]. *Desalin Water Treat*, 2024, 317: 100243.
- [4] ZHANG Y H, LI J W, SHEN Y X, et al. Construction of stable Ti^{3+} - TiO_2 photocatalytic membrane for enhanced photoactivity and emulsion separation[J]. *J Membr Sci*, 2021, 618: 118748.
- [5] ZHOU L A, WU Y L, JIANG Q, et al. Pyrolyzed sediment accelerates electron transfer and regulates rhodamine B biodegradation[J]. *Sci Total Environ*, 2023, 905: 167126.
- [6] DU C H, ZHANG X Y, MA X M. The surface tunability and dye separation property of PVDF porous membranes modified by P(MMA-b-MEBIm-Br): Effect of poly(ionic liquid) brush lengths[J]. *J Polym Res*, 2020, 27(3): 79.
- [7] HE P Y, ZHANG Y J, CHEN H, et al. Low-cost and facile synthesis of geopolymer-zeolite composite membrane for chromium(VI) separation from aqueous solution[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 392: 122359.
- [8] 张枫桦, 张耀君, 贺攀阳, 等. 新型地质聚合物基分离膜的制备与应用研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(14): 60–72.
ZHANG Fengye, ZHANG Yaojun, HE Panyang, et al. *Mater Rep*, 2023, 37(14): 60–72.
- [9] 王金满, 张启纲. 膜技术在水处理中的应用及发展[J]. *塑料包装*, 2020, 30(4): 1–3.
WANG Jinman, ZHANG Qigang. *Plast Packag*, 2020, 30(4): 1–3.
- [10] 龚之宝, 孙伟振, 李朋洲, 等. 无机膜分离技术及其研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(8): 1985–1989.
GONG Zhibao, SUN Weizhen, LI Pengzhou, et al. *Appl Chem Ind*, 2019, 48(8): 1985–1989.
- [11] 于慧, 高学理, 张志坤. 无机膜制备及应用[J]. *化学工程与装备*, 2011(11): 155–157.
YU Hui, GAO Xueli, ZHANG Zhikun. *Chem Eng Equip*, 2011(11): 155–157.
- [12] KINNUNEN P, ISMAILOV A, SOLISMAA S, et al. Recycling mine tailings in chemically bonded ceramics—A review[J]. *J Clean Prod*, 2018, 174: 634–649.
- [13] 包申旭, 周海林, 张一敏, 等. 地质聚合物的制备与应用研究现状[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2024(5): 126–135.
BAO Shenxu, ZHOU Hailin, ZHANG Yimin, et al. *Nonferrous Met Extr Metall*, 2024(5): 126–135.
- [14] 冯凯, 张耀君, 贺攀阳, 等. 酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物的制备及催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(10): 2061–2069.
FENG Kai, ZHANG Yaojun, HE Panyang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(10): 2061–2069.
- [15] ROŽEK P, KRÓL M, MOZGAWA W. Geopolymer-zeolite composites: A review[J]. *J Clean Prod*, 2019, 230: 557–579.
- [16] 冒进, 王艺频, 刘菁, 等. 地质聚合物原位合成八面沸石膜及其渗透汽化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(9): 1244–1250.
MAO Jin, WANG Yipin, LIU Jing, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(9): 1244–1250.
- [17] SHAO N N, TANG S Q, LI S, et al. Defective analcime/geopolymer composite membrane derived from fly ash for ultrafast and highly efficient filtration of organic pollutants[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 388: 121736.
- [18] KRÓL M, MOZGAWA W. Zeolite layer on metakaolin-based support[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 282: 109–113.
- [19] ZHANG Y J, CHEN H, HE P Y, et al. Developing silica fume-based self-supported ECR-1 zeolite membrane for seawater desalination[J]. *Mater Lett*, 2019, 236: 538–541.
- [20] HE Y, CUI X M, LIU X D, et al. Preparation of self-supporting NaA zeolite membranes using geopolymers[J]. *J Membr Sci*, 2013, 447: 66–72.
- [21] ZHENG Q W, ZHOU Y, LIU X, et al. Environmental hazards and comprehensive utilization of solid waste coal gangue[J]. *Prog Nat Sci Mater Int*, 2024, 34(2): 223–239.
- [22] LIU S F, YAN S, LI Y, et al. Synthesis of zeolite A with high whiteness from coal gangue by two-step pretreatment method[J]. *Asia Pac J Chem Eng*, 2022, 17(3): e2760.
- [23] MEI Y J, PANG J, WANG X, et al. Coal gangue geopolymers as sustainable and cost-effective adsorbents for efficient removal of Cu(II)[J]. *Environ Technol Innov*, 2023, 32: 103416.
- [24] CHEN J L, LU X W. Synthesis and characterization of zeolites NaA and NaX from coal gangue[J]. *J Mater Cycles Waste Manag*, 2018, 20(1): 489–495.
- [25] GE Y Y, CUI X M, KONG Y, et al. Porous geopolymeric spheres for removal of Cu(II) from aqueous solution: Synthesis and evaluation[J]. *J Hazard Mater*, 2015, 283: 244–251.
- [26] LIU Y, YAN C J, ZHAO J J, et al. Synthesis of zeolite P1 from fly ash under solvent-free conditions for ammonium removal from water[J]. *J Clean Prod*, 2018, 202: 11–22.
- [27] YI C, MA H Q, CHEN H Y, et al. Preparation and characterization of coal gangue geopolymers[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 187: 318–326.
- [28] HUANG G D, JI Y S, LI J, et al. Improving strength of calcinated coal gangue geopolymer mortars via increasing calcium content[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 166: 760–768.
- [29] YAO Z T, XIA M S, YE Y, et al. Synthesis of zeolite Li-ABW from fly ash by fusion method[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 170(2–3): 639–644.
- [30] SHUKLA A, KUMAR A. Separation of Cr(VI) by zeolite-clay composite membranes modified by reaction with NO_x [J]. *Sep Purif*

- Technol, 2007, 52(3): 423–429.
- [31] MENG L J, WU M J, CHEN H S, et al. Rejection of antimony in dyeing and printing wastewater by forward osmosis[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 745: 141015.
- [32] CHEN C N, XU M X, DENG X F, et al. Preparation of metakaolin-based geopolymer membrane and its application in black liquor treatment[J]. *Appl Clay Sci*, 2023, 232: 106773.
- [33] SUBAER S, FANSURI H, HARIS A, et al. Pervaporation membranes for seawater desalination based on geo-rGO–TiO₂ nanocomposites: Part 2-membranes performances[J]. *Membranes*, 2022, 12(11): 1046.
- [34] SANGUANPAK S, SHONGKITTIKUL W, SAENGAM C, et al. TiO₂-immobilized porous geopolymer composite membrane for removal of antibiotics in hospital wastewater[J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135760.
- [35] ABUKHADRA M R, EID M H, EL-SHERBEENY A M, et al. Effective desalination of brackish groundwater using zeolitized diatomite/kaolinite geopolymer as low-cost inorganic membrane; Siwa Oasis in Egypt as a realistic case study[J]. *J Contam Hydrol*, 2022, 244: 103923.
- [36] HE P Y, ZHANG Y J, CHEN H, et al. Development of a facile and robust silicomanganese slag-based geopolymer membrane for oil/water separation[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2021, 627: 127072.
- [37] SUBAER, HARIS A, IRHAMSYAH A, et al. Pervaporation membrane based on laterite zeolite-geopolymer for ethanol-water separation[J]. *J Clean Prod*, 2020, 249: 119413.

Preparation of Coal Gangue-Based Porous Geopolymer–Zeolite Composite Membrane and Its Separation Performance

LI Yongsheng, CHANG Na, CHEN Yanxin, JIAO Pengfei, CHEN Jingyi, HUANG Jiali

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

Introduction The treatment of dye wastewater remains a formidable challenge within the realm of industrial wastewater management. The existing methods for treating dye wastewater include adsorption, electrochemical oxidation, photocatalysis, biodegradation, and membrane separation. Among these, membrane separation is particularly advantageous due to its energy efficiency, high efficacy, and ease of process control. Separation membranes can be categorized into two primary types, *i.e.*, organic and inorganic membranes. Inorganic membranes have attracted significant attention due to their high mechanical strength, controllable size distribution, resistance to high temperature and pressure, and chemical stability. Despite these benefits, the advancement of conventional inorganic ceramic membranes is hindered by their complex preparation processes and high energy demands. This limitation underscores a urgent need for the development of simple and cost-effective inorganic membranes. A promising innovation in this field is a geopolymer-zeolite composite membrane, which is synthesized through in-situ hydrothermal conversion following the formation of reactive silica-aluminum materials under alkali or acid excitation. Coal gangue (CG), as a solid waste from coal mining primarily composed of SiO₂ and Al₂O₃, can be used as a raw material for the production of geopolymer-zeolite composite membrane. In this paper, A cost-effective geopolymer-zeolite composite membrane was prepared by a polymerization-hydrothermal method with CG as the main raw material for the separation of RhB in water. The objective was to propose a novel utilization strategy for CG and to lay a foundation for the development of membrane separation technology.

Methods Coal gangue (CG) (Zhunger, Inner Mongolia, China) was calcinated at 800 °C for 2 h, resulting in the formation of calcined coal gangue (CCG). The CCG was then uniformly mixed with other additives in a mass ratio of CCG:NaOH:Na₂SiO₃:H₂O (100:10:40:45). This mixture was poured into polytetrafluoroethylene moulds with the diameters of 50 mm and thicknesses of 5 mm. The samples were cured at 70 °C for 24 h to produce coal gangue-geopolymer membrane (CCG-GM). Afterwards, the CCG-GM was hydrothermally treated in a 100 mL 1 mol/L NaOH solution at 140 °C for 12 h, resulting in a coal gangue-geopolymer-zeolite composite membrane (CCG-GZCM).

The prepared CCG-GZCM was incorporated into a custom-built terminal filtration system, and its performance was evaluated *via* measuring the pure water flux, membrane flux, and RhB removal rate under varying conditions (*i.e.*, system pressure, initial RhB solution concentrations, and pH values of the RhB solution). In addition, the circular utilization of CCG-GZCM was also examined to assess its reusability. The selectivity of CCG-GZCM for the removal contaminants (*i.e.*, RhB, methylene blue (MLB), methyl violet (MV), methyl blue (MB), methyl orange (MO), and eosin Y (EY)) was determined.

Results and discussion The XRD patterns reveals that CG primarily consists of quartz and kaolinite. Upon calcination at 800 °C for 2 h, kaolinite in CG transforms into metakaolinite, thus froming CCG. For alkali activation, a broad diffraction peak of CCG initially appears at 15°–25°, and then shifts to 20°–40°, indicating the conversion of CCG into a geopolymer, thus forming CCG-GM. Subsequently, CCG-GZCM, with a main phase composition of NaP1 zeolite, is obtained *via in-situ* hydrothermal transformation of CCG-GM. The FTIR spectra of CCG-GZCM confirm the presence of NaP1 zeolite absorption bands. The XPS spectra further identify Na, Si, O, and Al as the predominant elements on the surfaces of both CCG-GM and CCG-GZCM. Note that CCG-GZCM exhibits a larger specific surface area and pore volume, compared to CCG-GM, albeit with a smaller average

pore size. The TG-DSC spectra indicate that the weight loss of CCG-GZCM primarily occurs at 30–253 °C, indicating its good thermal stability. In addition, the compressive strength of CCG-GM also increases from 18.84 MPa to 47.01 MPa (CCG-GZCM) after hydrothermal transformation.

CCG-GZCM exhibits varying removal efficiencies for different dye types. At an initial concentration of 10 mg/L and a pH value of 7, the pure water flux and membrane flux to RhB solution of CCG-GM and CCG-GZCM increase linearly with the increase of system pressure, while the RhB removal rate decreases linearly. At a system pressure of –0.08 MPa and a pH value of 7, the RhB removal rate by CCG-GZCM gradually decreases with the increase of initial concentration within 60 min. Conversely, at the same system pressure and an initial RhB concentration of 10 mg/L, the RhB removal rate by CCG-GZCM gradually increases with increasing pH value of the RhB solution within 60 min, and the maximum is 99.11%. However, when the system pressure maintains at –0.08 MPa, at an initial RhB concentration of 10 mg/L and an initial pH value of 11, the RhB removal rate by CCG-GZCM decreases with an increasing number of cycles, reducing to 94.25% after 6 cycles. In addition, CCG-GZCM demonstrates different removal rates within 30 min for different dye types. It achieves a high removal rate of exceeding 99% for cationic dyes including RhB, MLB, and MV. In contrast, the removal rates for anionic dyes, including MB, MO, and EY, are 70.00%, 25.82%, and 42.69%, respectively.

Conclusions The pore structure of geopolymer membrane was modified and converted it into CCG-GZCM with larger specific surface area, higher pore volume and smaller average pore size by a hydrothermal method. The CCG-GZCM was characterized by an amorphous geopolymer matrix with NaP1 zeolite and a minor presence of NaA zeolite on the surface. At a system pressure of –0.08 MPa, an initial RhB concentration of 10 mg/L, and a pH value of 11, the CCG-GZCM achieved a remarkable RhB removal rate of 99.11% for 60 min. In addition, the CCG-GZCM also demonstrated a high circular utilization efficiency for RhB removal, maintaining a removal rate of exceeding 99% for cationic dyes for 30 min. The CCG-GZCM could be used as a promising approach for the effective utilization of coal gangue, having a significant potential for application in water pollutant treatment.

Keywords geological polymer; zeolite membrane; Rhodamine B; coal gangue