



## 磁性煤系高岭石纳米材料的制备及对 Cr(VI) 的吸附

赵钰琦, 姚素玲, 董宪姝, 郭睿凤, 樊玉萍

(太原理工大学矿业工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 这是一篇矿物材料领域的论文。为开发煤伴生矿产资源高岭石高值化利用技术, 以洗选固废产物煤矸石/煤泥为原料, 采用间接插层-液相剥片法制备煤系高岭石纳米材料 (Coal-measure Kaolinite Nanomaterials, CKN), 在此基础上以化学沉淀法制备磁性煤系高岭石纳米材料 (Magnetic Coal-measure Kaolinite Nanomaterials, MCKN), 通过 XRD、SEM、BET 等表征分析了 MCKN 的物理化学性质, 并对不同质量比 ( $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{CKN})=1:3; 1:4; 1:5; 1:6; 1:7$ ) MCKN 吸附 Cr(VI) 的行为进行探讨。结果表明:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 CKN 的质量比为 1:5 的 MCKN 对 Cr(VI) 的吸附效果较佳; MCKN 磁分离效果良好, 在第 5 次吸附解吸后对 Cr(VI) 的吸附率仍能保持在 87% 以上; CKN 形态较完整, 表面光滑, 呈多层结构, 部分形成纳米管状结构, 但仍然有一部分以片状结构存在; 添加了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  后, MCKN 表面变粗糙, 有明显的 30~40 nm 颗粒状覆盖, 表明 MCKN 的成功制备; CKN 的比表面积高于煤系高岭石, 而 MCKN 的比表面积约为 CKN 的 2 倍; MCKN 对 Cr(VI) 的吸附符合准二级动力学模型, 为化学吸附, 吸附等温线符合 Langmuir 模型, 饱和吸附容量为 17.26 mg/g, 且吸附是吸热自发的过程。综上, 采用煤系高岭石制备的 MCKN 具有良好的吸附 Cr(VI) 的性能, 且便于磁性回收重复利用, 可作为工业应用中以废治废的潜在材料。

**关键词:** 煤矸石; 磁性; 高岭石; 纳米材料; 吸附; Cr(VI)

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.06.001

中图分类号: TD926 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 06-0001-08

**引用格式:** 赵钰琦, 姚素玲, 董宪姝, 等. 磁性煤系高岭石纳米材料的制备及对 Cr(VI) 的吸附[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(6): 1-8.

ZHAO Yuqi, YAO Suling, DONG Xianshu, et al. Preparation of magnetic coal-measure kaolinite nanomaterials and adsorption of Cr(VI)[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(6): 1-8.

煤系高岭石是煤的伴生矿物, 是我国特有的宝贵资源<sup>[1]</sup>。中国是世界上最大的煤炭产出国和消费国, 2019 年中国能源消费总量为 48.7 亿 t 标准煤, 其中煤炭消费量占 56.7%<sup>[2]</sup>, 而煤炭开采洗选的过程中, 产生的矸石占煤炭产量的 10%<sup>[3]</sup>。这些煤伴生矿物在选煤过程中成为矸石和高灰煤泥等固体废弃物, 大量堆积, 不仅占用土地, 形成粉尘污染空气, 矿物中的有害成分通过渗透作用

危害水土, 还会形成地质灾害等环境危害<sup>[4]</sup>。大量研究发现这些固体废弃物 (主要包括矸石和高灰煤泥) 的主要成分是高岭石, 而自然地层中的高岭石, 有活性羟基, 具有一定的比表面积, 极性, 孔隙发达, 具有良好的吸附性能<sup>[5]</sup>, 可作为优良的吸附介质, 在水体污染治理和环境修复中起到了特殊的作用。但是高岭石作为传统吸附材料的比表面积有限, 吸附速率较慢, 另一方面它

收稿日期: 2022-02-08

基金项目: 国家自然科学基金国际 (地区) 合作与交流项目 (51820105006); 山西省自然科学基金项目 (201901D111075); 山西省留学回国人员择优资助项目

作者简介: 赵钰琦 (1996-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为煤基固废综合利用。

通信作者: 姚素玲 (1969-), 女, 副教授, 博士, 硕士研究生导师, 研究方向为煤基固废综合利用。

的回收损失较大,难以多次循环使用,这成为制约其实际应用的瓶颈因素<sup>[6]</sup>。近年来,研究者开始关注高岭石类粘土矿物特殊的层间域,通过采用一系列手段研究了 this 特殊空间的各种物理化学性质,探索了包含离子交换<sup>[7]</sup>、层间吸附<sup>[8]</sup>、片层原位剥离<sup>[9]</sup>、置换插层<sup>[10]</sup>在内的多种有效功能化方式。对于尽可能地将重金属及有机污染物最大程度的缓释控制,将其送入经过优化和改良的高岭石层间域无疑是一种首选方式。吸附材料与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  合成的磁性复合材料,因其优良的磁性而方便分离和回收,引起了越来越多人的关注。这便为解决水体重金属污染问题提出了新的解决办法。

含铬废水广泛来源于各行各业,电镀、不锈钢生产、汽车制造、磁带和录像带等生产过程均会产生大量含铬废水,而六价铬具有很强的氧化性和毒性,易被人体吸收并在体内富集<sup>[11]</sup>。本文采用插层剥片法制备煤系高岭石纳米材料 CKN,对比了不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 CKN 质量比制备的 MCKN 对 Cr(VI) 的吸附情况,并对其吸附行为进行分析探讨,对于煤系固体废弃物的高值利用和水体污染处理提供一定的指导意义。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

本文采用煤矸石中高岭石为原料,实验过程中所用的主要药剂为:二甲基亚砜(DMSO)、甲醇(Me)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)、盐酸、无水氯化铝、三氯化铁、硫酸亚铁、氨水和氢氧化钠,皆为分析纯。

### 1.2 制备过程及吸附实验

#### 1.2.1 煤系高岭石纳米材料的制备

将煤系高岭石粉碎,用去离子水洗除杂,过 0.05 mm 筛,取筛下物抽滤烘干后研磨为粉末状;取 25 g 加入 50 mL 二甲基亚砜和 5 mL 去离子水,在 60 °C 下搅拌 6 h 后,乙醇洗涤,烘干研磨,制得二甲基亚砜/高岭石(CKaol-DMSO);在 CKaol-DMSO 中加入 1 mol/L 的  $\text{AlCl}_3$  甲醇溶液,按照 1:10(固液比)混合搅拌反应 30 min,然后用甲醇洗涤,风干后研磨为粉末,制得甲醇/高岭石复合物(CKaol-Me);将适量的 CKaol-Me 加到 1 mol/L 的 CTAC 甲醇溶液中,将混合液加入

反应釜中,于 100 °C 下溶剂热反应 24 h。取出反应所得固体,抽滤、乙醇洗涤两次,再进行超声处理 3 h,随后 60 °C 烘干,制得煤系高岭石纳米材料(CKN)。

#### 1.2.2 磁性煤系高岭石纳米材料的制备

分别配制  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶液 100 mL,使得两溶液混合后铁离子浓度为 0.04 mol/L,其中  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=2:1$ ;将  $\text{FeSO}_4$  溶液移入锥形瓶中,按  $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{CKN})=1:3; 1:4; 1:5; 1:6; 1:7$  的质量比,加入相应 CKN,在室温下搅拌均匀后,保持 60 °C 恒温搅拌并不断滴加  $\text{FeCl}_3$  溶液,在整个过程中采用氨水调节溶液 pH 值,使溶液 pH 值保持在 10,待  $\text{FeCl}_3$  溶液全部滴加结束后,60 °C 稳定温度下继续搅拌 1 h,之后陈化 1 h;用超纯水洗涤所得固体直至上清液呈中性,经甲醇洗涤后的样品,进行抽滤,随后置于真空干燥箱干燥 24 h,即得磁性煤系高岭石纳米材料(MCKN)。

#### 1.2.3 Cr(VI) 的吸附及解析实验

取一定量的 Cr(VI) 标准储备液置于容量瓶中,配置初始浓度为 25 mg/L 的 Cr(VI) 溶液,取若干 100 mL 的 25 mg/L 的 Cr(VI) 溶液,分别加入 0.6 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 CKN 不同质量比的 MCKN,置于恒温振荡器内,设置振幅 150 r/min,时间 240 min,温度 30 °C, pH 值为 3,此时 Cr(VI) 是以重铬酸盐( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )形式存在<sup>[12]</sup>。将已达到吸附平衡的 MCKN 使用永磁磁铁将 MCKN 与溶液分离,倾倒入上清液,将已达到吸附平衡的 MCKN 置于 1 mol/L 的 NaOH 溶液中常温搅拌 60 min,进行解吸,使用超纯水洗涤所得固体直至上清液呈中性,然后将其抽滤烘干,以备重复利用。Cr(VI) 的浓度的测定采用国家标准方法二苯碳酰二肼分光光度法。

#### 1.2.4 材料制备流程、合成机理及吸附过程

MCKN 制备流程、机理及吸附过程见图 1。

### 1.3 其他分析方法

采用 MiniFlex600 型 X 射线衍射仪对 CKN 和 MCKN 进行成分分析;使用 Merlin Compact 对 CKN 与 MCKN 的表面形貌进行观察分析;采用 ASAP2460 物理吸附分析仪测定样品的吸附-脱附等温线( $P/P_0$  在 0.01~0.99 之内),采用 BET 理论计算样品的总比表面积,通过 BJH 模型计算样品的孔容和孔径分布。

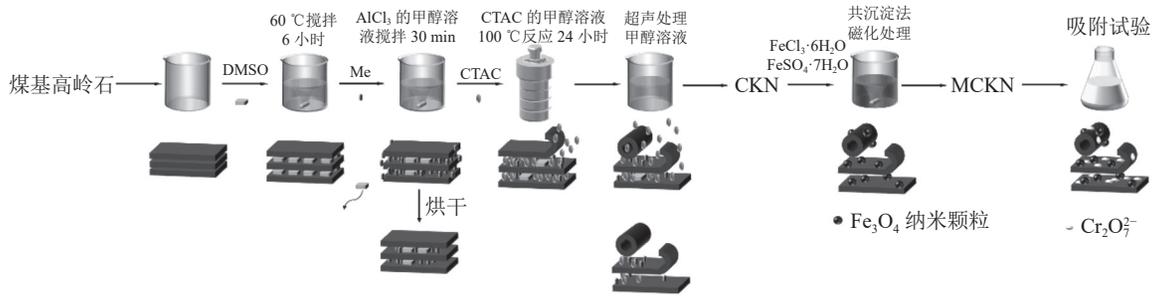


图1 MCKN 制备流程、机理及吸附过程

Fig.1 MCKN preparation process, mechanism and adsorption process

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 CKN 不同质量比制备的 MCKN 对 Cr(VI) 的吸附影响

图2为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:CKN不同质量比所制备的MCKN对Cr(VI)吸附率的影响。由图2可知,添加Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>制备的MCKN对Cr(VI)的吸附率远远高于同等条件下CKN的吸附率51.36%,这是由于Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>本身也具有一定的吸附能力,吸附位点也随之增多,因此两者良好的协同效应。随着Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>质量比的增大,MCKN对Cr(VI)的吸附率呈现先增大后减小的状态,且当Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与CKN的质量比为1:5时,MCKN对Cr(VI)的吸附率达到较优值,即92.34%。随着Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>质量比的继续增大,MCKN对Cr(VI)的吸附率逐渐降低,这可能是由于在复合纳米材料表面的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>过多,遮蔽了一部分反应活性位点,导致MCKN对Cr(VI)的吸附能力下降。因此,选择 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{CKN})=1:5$ 质量比所制备的MCKN作为后续实验样品。

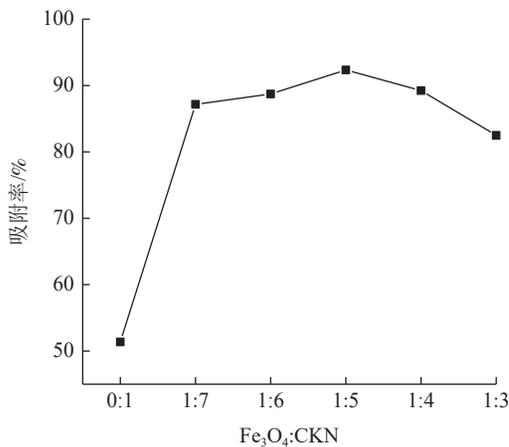


图2  $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{CKN})$  对 Cr(VI) 吸附率的影响  
Fig.2 Effect of  $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{CKN})$  on the adsorption rate of Cr(VI)

### 2.2 MCKN 的分离与解吸重复利用

在同一实验条件下进行Cr(VI)吸附实验,待其吸附达到平衡后,使用永磁磁铁将MCKN与溶液分离。在磁铁作用下,MCKN可以与溶液完全分离,分离速度较快。由此可见MCKN具有优良的磁分离能力,便于Cr(VI)的富集与回收。由图3循环吸附解吸次数对Cr(VI)的吸附的影响可知,经过5次吸附解吸后,再生MCKN对Cr(VI)的吸附率略有下降,在第5次使用后MCKN对Cr(VI)的吸附率仍保持在87%以上,这说明MCKN材料性能稳定,再生性能良好。

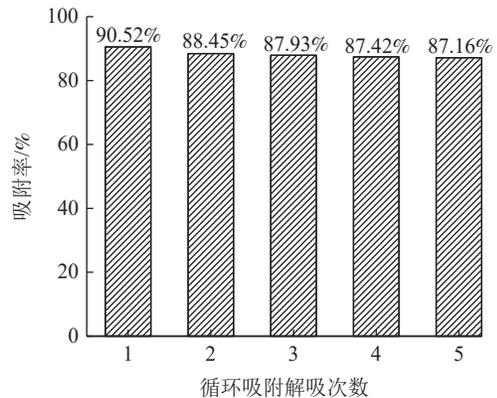


图3 MCKN 对 Cr(VI) 的循环吸附解吸次数

Fig.3 Number of cycles of adsorption and desorption of Cr(VI) by MCKN

### 2.3 磁性煤系高岭石纳米材料的表征分析

#### 2.3.1 XRD 分析

高岭石、CKN 和 MCKN 的 XRD 结果见图4。由图4可知,煤系高岭石中的晶态物质主要是高岭石,高岭石的(001)晶面的衍射峰( $2\theta=12.46^\circ$ ,  $d=0.717\text{ nm}$ )和(002)晶面的衍射峰( $2\theta=24.99^\circ$ ,  $d=0.357\text{ nm}$ )十分尖锐,而且在(001)和(002)晶面间6条衍射峰较为清晰,表明该样品结晶度良好<sup>[13]</sup>。CKN在 $2\theta=19.80^\circ$ ( $d=0.448\text{ nm}$ )处出现衍射峰,这与埃洛石纳米管的衍射峰相似,说明

CKN 中的高岭石形成了纳米管状结构<sup>[14]</sup>。在  $2\theta=12.46^\circ$  处仍存在高岭石 (001) 晶面衍射峰, 说明 CKN 中的高岭石只有部分形成管状结构, 仍然有一部分以片状结构存在。而  $2\theta=10.33^\circ$  ( $d=0.86\text{ nm}$ ) 处为甲醇插层的特征峰, 说明 CKN 管状和片状结构的层间仍然存在甲醇。MCKN 在  $2\theta=30.1^\circ$ 、 $35.454^\circ$ 、 $43.088^\circ$  处所出现的 (220)、(311) 和 (400) 晶面的特征衍射峰与 PDF 标准卡片中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (PDF#65-3107) 一致, 表明共沉淀法合成的为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子, 但是衍射峰强度较弱, 说明覆着在 MCKN 表面上的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒较少。在  $2\theta=19.82^\circ$  处同样存在衍射峰 ( $d=0.448\text{ nm}$ ), 说明 CKN 在磁化过程中, 纳米结构没有被破坏, 复合材料成功制备。

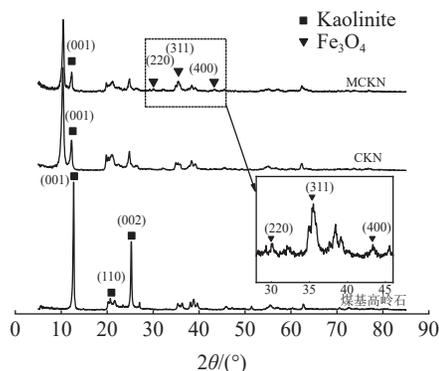


图4 高岭石、CKN 和 MCKN 的 XRD  
Fig.4 XRD patterns of coal-measure kaolinite, CKN and MCKN

### 2.3.2 SEM 分析

煤系高岭石、CKN 和 MCKN 不同放大倍数的 SEM 形貌见图 5。由图 5a、b 可知, 煤系高岭石的假六方片状良好, 但是直径较一般高岭石片来说相对较小, 且大小不均匀, 大片  $1\ \mu\text{m}$  左右, 小片  $200\ \text{nm}$  左右, 整体堆积厚度较大。由图 5c、d 可知, CKN 的外表比较的完整, 表面光滑, 厚度约为  $30\ \text{nm}$  左右。Bate 等通过计算得出单层片状高岭石的厚度为  $0.45\ \text{nm}$ <sup>[15]</sup>, 由图可以看出本实验制备的 CKN 并不是单层的, 而应该是多层结构, 部分呈管状结构, 仍有高岭石片状剥落, 呈小片化状, 这与 XRD 图谱分析结果一致。分析此种现象, 造成这种结果的原因可能是 CKaol-DMSO 在甲醇洗涤过程中, 甲氧基接枝时未完全发生反应, 造成甲醇处理后的片状煤系高岭石在后续的 CTAC 处理过程中无法正常进行, 故在最终产物中仍存在部分煤系高岭石保持了片状的形

貌<sup>[16]</sup>。由图 5e、f 可知, 片状 CKN 的表面负载有直径在  $30\sim 40\ \text{nm}$  的球形  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒, 这是因为 CKN 的加入降低了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶核的成核速度, 使其晶核的生长受阻, 导致  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  变成较小的球形颗粒负载在 CKN 上<sup>[17]</sup>。对比图 5d、f 可以看出, 磁化处理后, 未对 CKN 结构引起破坏, 仍然保持着其结构特点。

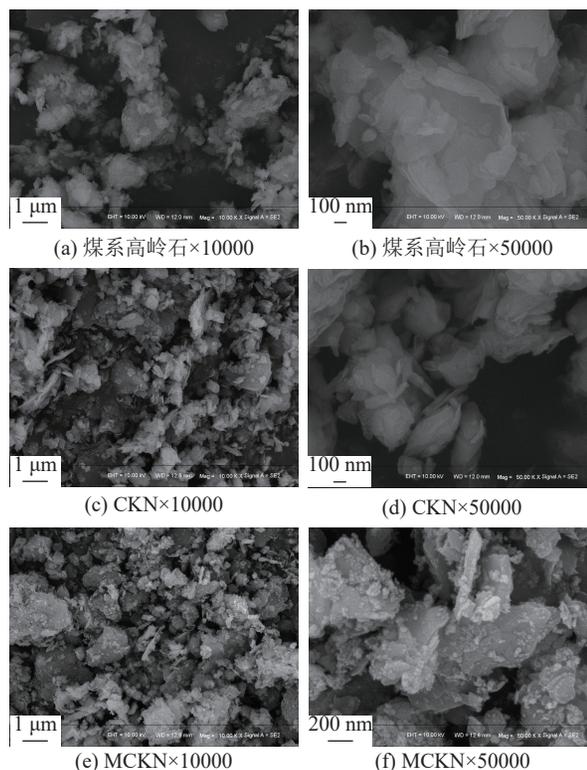


图5 煤系高岭石、CKN 和 MCKN 的 SEM  
Fig.5 SEM of coal-measure kaolinite, CKN and MCKN

### 2.3.3 氮气吸-脱附分析

高岭石、CKN 和 MCKN 的孔结构分析见表 1, 氮气吸附-脱附等温线及孔径分布曲线见图 6。高岭石、CKN 和 MCKN 都属于 IV 型吸附等温曲线, 这是吸附质在吸附氮气时发生了毛细管凝聚效应导致的, 由此可见, 本文的三种样品形成的孔隙结构都属于介孔的范畴。由表 1 可知, 高岭石、CKN 和 MCKN 的比表面积分别为  $18.970$ 、 $24.297$  和  $52.121\ \text{m}^2/\text{g}$ , 总孔容为  $0.080$ 、 $0.123$  和  $0.205\ \text{cm}^3/\text{g}$ , 平均孔径分别为  $16.177$ 、 $18.700$  和  $14.481\ \text{nm}$ 。可见 CKN 的比表面积高于煤系高岭石, 这是由于 CKN 中的高岭石堆叠的层状结构被打开, 使得比表面积增大; MCKN 的比表面积约为 CKN 的 2 倍, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的添加显著增加了样品的比表面积。这也印证了 CKN 和 MCKN 对

Cr(VI)的吸附规律。

表1 煤系高岭石、CKN和MCKN的孔结构分析

Table 1 Pore structure analysis of coal-measure kaolinite, CKN and MCKN

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	总孔容积/(cm <sup>3</sup> /g)	平均孔径/nm
煤系高岭石	18.970	0.080	16.177
CKN	24.297	0.123	18.700
MCKN	52.121	0.205	14.481

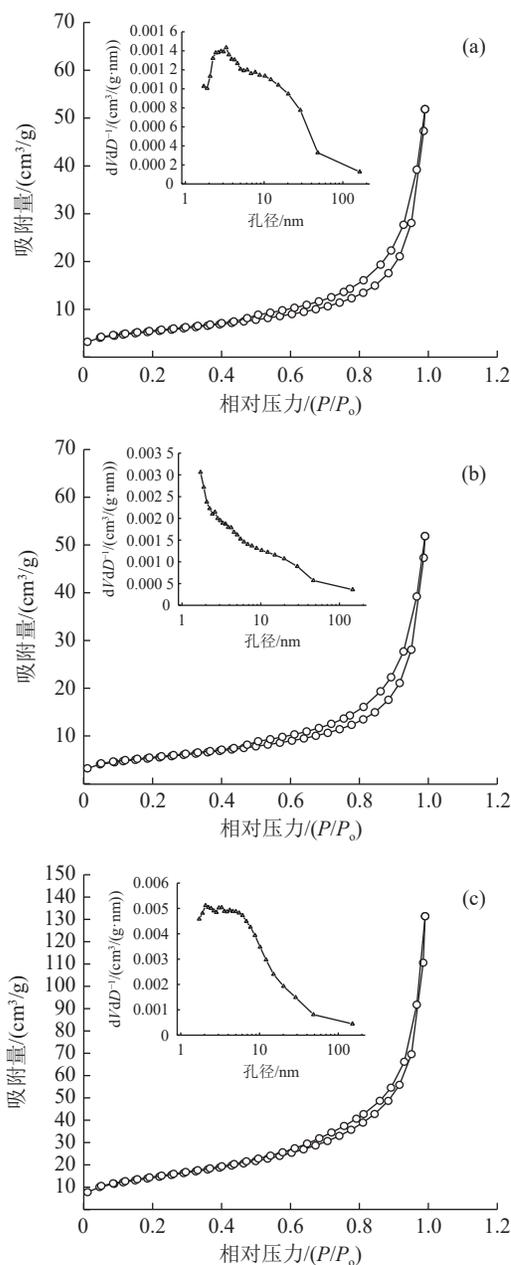


图6 (a)煤系高岭石、(b)CKN和(c)MCKN的N<sub>2</sub>吸附脱附等温线及孔径分布

Fig.6 N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherms and pore size distribution (a) coal-measure kaolinite, (b) CKN and (c) MCKN

### 3 磁性煤系高岭石纳米材料对Cr(VI)的吸附行为

#### 3.1 吸附等温线

为了描述MCKN和Cr(VI)之间的吸附特性,采用Langmuir和Freundlich吸附等温模型对30℃下MCKN吸附Cr(VI)平衡后的数据进行拟合分析,其结果见表2和图7。采用Langmuir等温线模型分析拟合得到的R<sup>2</sup>大于Freundlich吸附等温模型(0.992>0.961),拟合吸附量Q<sub>L</sub>为21.95 mg/g,与Cr(VI)实验吸附容量17.26 mg/g更接近,说明Langmuir等温线模型能够更好的描述Cr(VI)在MCKN表面的吸附行为,即MCKN对含Cr(VI)

表2 MCKN对Cr(VI)的吸附等温线参数

Table 2 MCKN adsorption isotherm parameters for Cr(VI)

Langmuir		Freundlich				
Q <sub>L</sub> /(mg/g)	K <sub>L</sub> /(L/mg)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub> /(mg/g)	R <sup>2</sup>
21.95	0.028	0.125~0.588	0.992	2.21	2.03	0.961

表中:Q<sub>L</sub>为拟合平衡时的吸附量,mg/g;K<sub>L</sub>为Langmuir模型的平衡常数,L/mg;n为Freundlich模型的特征常数;K<sub>F</sub>为Freundlich模型的平衡常数,mg/g。

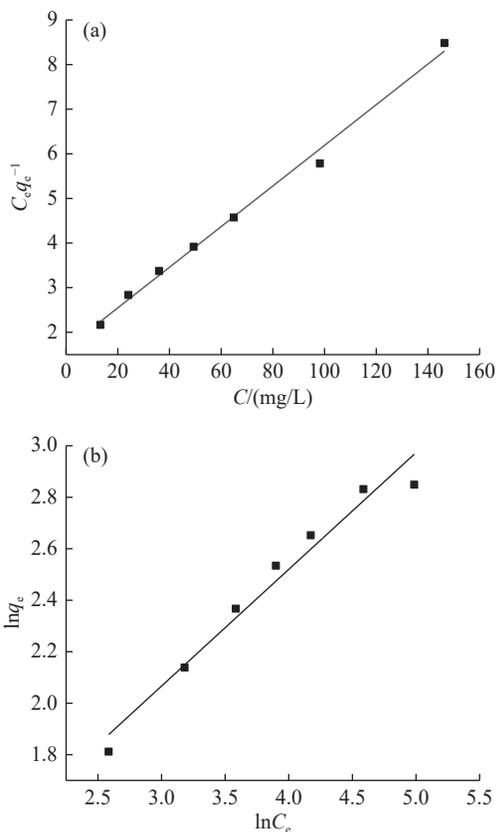


图7 MCKN吸附Cr(VI)的等温线拟合结果  
Fig.7 Fitting results of isotherm of Cr(VI) adsorption by MCKN

分子的吸附过程属于单层吸附。通过  $R_L$  可以描述 Langmuir 等温线的基本特征，来判断吸附的难易情况，此时  $0 < R_L < 1$ ，表明 MCKN 对 Cr(VI) 的吸附过程是易于进行的<sup>[18]</sup>。

### 3.2 吸附动力学

为了推测 MCKN 对 Cr(VI) 的吸附机理，采用准一级和准二级吸附动力学方程对吸附过程进行的线性拟合，结果见表 3 和图 8。准一级和准二级动力学方程拟合得到的相关系数  $R^2$  分别是 0.995 和 0.999，均接近 1，结合准二级动力学方程平衡吸附量  $q_e$  为 3.91 mg/g，与 Cr(VI) 实际实验吸附容量更为接近。因此，MCKN 对 Cr(VI) 的吸附过程符合准二级动力学方程，更倾向于化学吸附。

表 3 MCKN 对 Cr(VI) 的吸附动力学参数  
Table 3 Adsorption kinetic parameters of Cr(VI) by MCKN

准一级			准二级		
$q_e/(mg/g)$	$K_1/min^{-1}$	$R^2$	$q_e/(mg/g)$	$K_2/(g/(mg/min))$	$R^2$
1.05	0.013	0.996	3.91	0.047	0.999

表中： $q_e$ 为拟合吸附平衡时的吸附量，mg/g； $K_1$ 为准一级吸附平衡速率常数， $min^{-1}$ ； $K_2$ 为准二级吸附平衡速率常数， $g/(mg/min)$ 。

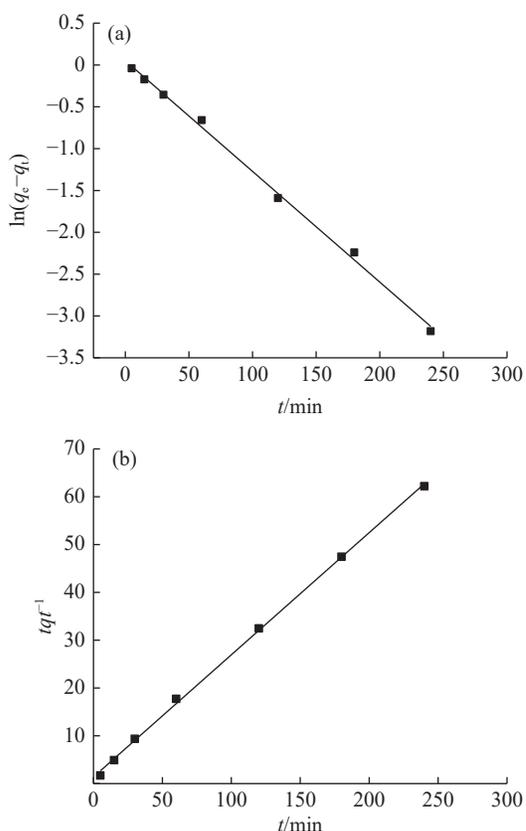


图 8 MCKN 吸附 Cr(VI) 的动力学拟合结果

Fig.8 Kinetic fitting results of MCKN adsorption of Cr(VI)

### 3.3 吸附热力学

对 20、30、40、50、60 °C 下 MCKN 吸附 Cr(VI) 的过程进行热力学分析，吸附热力学拟合参数见表 4。 $K_e$  随着温度的提高而增大且吸附焓变  $\Delta H$  为正值，说明 MCKN 对 Cr(VI) 的吸附是吸热过程，即吸附量随着温度的升高而增大，因为  $\Delta H$  的绝对值大于 50 kJ/mol，所以可以判断 MCKN 对 Cr(VI) 的吸附为化学吸附<sup>[18]</sup>，这与吸附动力学的结果相同；由吉布斯自由能  $\Delta G$  小于零可知，MCKN 与 Cr(VI) 的吸附作用是自发的。

表 4 MCKN 吸附 Cr(VI) 的热力学参数  
Table 4 Thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption by MCKN

吸附温度/K	$K_e$	$\Delta G/(KJ/mol)$	$\Delta H/(KJ/mol)$	$\Delta S/(J/mol)$
293.15	2.18	-18.74		
303.15	2.36	-19.57		
313.15	2.54	-20.41	57.14	83.42
323.15	2.72	-21.24		
333.15	2.89	-22.08		

## 4 结 论

(1) 以煤系高岭石为原料，采用插层-液相剥片法制备 CKN，在此基础上，以化学沉淀法按照  $m(Fe_3O_4):m(CKN) = 1:3、1:4、1:5、1:6、1:7$  的质量比，成功合成了 MCKN。

(2)  $Fe_3O_4$  与 CKN 的质量比为 1:5 时，MCKN 对 Cr(VI) 的吸附效果较佳，吸附率达到 92.34%，远高于同等条件下 CKN 的吸附率 51.36%；MCKN 的磁分离性能良好，分离速度较快，连续 5 次吸附解吸后 MCKN 对 Cr(VI) 的吸附率仍保持在 87% 以上，再生性能良好；MCKN 对 Cr(VI) 的等温吸附符合 Langmuir 模型，属于单层吸附，且对 Cr(VI) 分子的吸附过程是易于进行的；MCKN 的吸附动力学符合准二级动力学模型，对 Cr(VI) 的吸附过程主要受化学吸附控制；MCKN 对 Cr(VI) 的吸附是吸热过程，且吸附是自发过程。

(3) CKN 外表比较完整，表面光滑，呈多层结构，部分形成管状结构，但仍然有煤系高岭石以片状结构存在；经磁化处理后的 MCKN 表面均匀地负载了  $Fe_3O_4$  颗粒，CKN 本身的纳米结构没有被破坏；CKN 的比表面积高于煤系高岭石，而 MCKN 的比表面积约为 CKN 的 2 倍，成功合成

的MCKN不仅提高了对Cr(VI)的吸附能力，而且有助于后续磁性回收重复利用。

## 参考文献：

- [1] 付元鹏, 张秀文, 董宪姝, 等. 基于XRD分析高岭石在浮选尾煤中分布规律[J]. *矿产综合利用*, 2017(2):79-84.  
FU Y P, ZHANG X W, DONG X S, et al. Analysis of the distribution of kaolinite in flotation tailings based on XRD[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(2):79-84.
- [2] 国务院发展研究中心资源与环境政策研究所. 中国能源革命进展报告(2020)[M]. 北京: 石油工业出版社, 2020.  
Institute of Resources, Environment and Policy, Development Research Center of the State Council. China Energy Revolution Progress Report(2020)[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2020.
- [3] 王鹏涛. 煤矸石综合利用的现状及其存在的问题研究[J]. *科学技术创新*, 2019(16):182-183.  
WANG P T. Research on the current situation and existing problems of comprehensive utilization of coal gangue[J]. *Science and Technology Innovation*, 2019(16):182-183.
- [4] 罗丽萍, 刘应冬, 范良千. 攀枝花地区煤矸石中重金属元素浸出行为研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):59-65.  
LUO L P, LIU Y D, FAN L Q. Leaching behavior of main heavy metal from coal gangue in the Panzhihua[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):59-65.
- [5] 左骁遥, 房晓红, 曾凡桂. 二氧化碳在高岭石孔隙中吸附的分子模拟[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):163-167.  
ZUO X Y, FANG X H, ZENG F G. Molecular simulation of carbon dioxide adsorption in kaolinite pores[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):163-167.
- [6] Komarneni S, Fyfe C A, Kennedy G J. Order-disorder in 1:1 type clay minerals by solid-state  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  magic angle-spinning NMR spectroscopy[J]. *Clay Minerals*, 1985.
- [7] S Yariv, ILapides, A. Nasser, et al. Infrared study of the intercalation of potassium halides in kaolinite[J]. *Clays & Clay Minerals*, 2000, 48(1):10-18.
- [8] V Nicolosi, Chhowalla M, Kanatzidis M G, et al. Liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2013, 340(6139): 1420-1420.
- [9] 张先如, 孙嘉, 徐政. PEG在微波诱导下对高岭石插层及剥片的研究[J]. *无机化学学报*, 2005(9):1321-1326.  
ZHANG X R, SUN J, XU Z. Research on PEG intercalation and peeling of kaolinite under microwave induction[J]. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2005(9):1321-1326.
- [10] 黄丽, 陈征贤, 黄怀国, 等. HTMAC改性膨润土吸附水中六价铬的动力学和热力学研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(1):113-117+101.  
HUANG L, CHEN Z X, HUANG H G, et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of hexavalent chromium in water by HTMAC modified bentonite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(1):113-117+101.
- [11] 夏璐, 邓啟敏, 黄中航, 等. 三乙烯四胺基蔗渣纤维素的制备及其对 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 的吸附[J]. *金属矿山*, 2017(12):179-184.  
XIA L, DENG Q M, HUANG Z H, et al. Preparation of triethylenetetramine-based bagasse cellulose and its adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$ [J]. *Metal Mines*, 2017(12):179-184.
- [12] 许乃岑, 沈加林, 骆宏玉. X射线衍射和红外光谱法分析高岭石结晶度[J]. *资源调查与环境*, 2014, 35(2):152-156.  
XU N C, SHEN J L, LUO H Y. X-ray diffraction and infrared spectroscopy analysis of kaolinite crystallinity[J]. *Resources Investigation and Environment*, 2014, 35(2):152-156.
- [13] 赵亚婭. 埃洛石纳米管及其改性产品在废水处理中的应用研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.  
ZHAO Y F. Research on the application of halloysite nanotubes and their modified products in wastewater treatment[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2010.
- [14] Gardolinski J E F C, Lagaly G. Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination[J]. *Clay Minerals*, 2005, 40(4):547-556.
- [15] 李晓光. 高岭石的自适应变形及其纳米卷结构研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2018.  
LI X G. Adaptive deformation of kaolinite and its nano-roll structure research[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2018.
- [16] 邢敏, 雷西萍, 韩丁, 等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /高岭土磁性复合材料对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附性能[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(9):2204-2211.  
XING M, LEI X P, HAN D, et al. Adsorption performance of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /kaolin magnetic composites for  $\text{Cu}^{2+}$ [J]. *Journal of Composite Materials*, 2019, 36(9):2204-2211.
- [17] Ozean A. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite[J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2006, 277:90-97.
- [18] 陈国华. 应用物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.  
CHEN G H. Applied Physical Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.

## Preparation of Magnetic Coal-measure Kaolinite Nanomaterials and Adsorption of Cr(VI)

ZHAO Yuqi, YAO Suling, DONG Xianshu, GUO Ruifeng, FAN Yuping

(School of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

**Abstract:** This is an article in the field of mineral materials. In order to develop the high-value utilization technology of coal associated mineral resources kaolinite, coal-measure kaolinite nanomaterials(CKN) were prepared by indirect intercalation-liquid phase exfoliation method using coal gangue/slime, which is a solid waste product from washing, as raw materials. On this basis, the magnetic coal-measure kaolinite nanomaterials (MCKN) were prepared by chemical precipitation method, and the physical and chemical properties of MCKN were analyzed by XRD, SEM, BET, etc, and the different quality the ratio ( $m(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ :  $m(\text{CKN})=1: 3, 1: 4, 1: 5, 1: 6, 1: 7$ ) MCKN adsorption of Cr (VI) behavior was discussed. The results show that MCKN with a mass ratio of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  to CKN of 1:5 has the best adsorption effect on Cr(VI), MCKN has a good magnetic separation effect, and the adsorption rate of Cr(VI) can still be maintained after the fifth adsorption and desorption above 87%. CKN has a relatively complete morphology, a smooth surface, and a multilayer structure, some of which form nanotube structures, but some of them still exist in sheet-like structures. After loading  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , the surface of MCKN becomes rough, with an obvious 30~40 nm granular coating, indicating the successful preparation of MCKN, and the specific surface area of MCKN is higher than that of coal- measure kaolinite, while the specific surface area of MCKN is about twice that of CKN. The adsorption of Cr(VI) by MCKN conforms to the quasi-second-order kinetics, the model is chemical adsorption. The adsorption isotherm conforms to the Langmuir model, the saturated adsorption capacity is 17.26 mg/g, and the adsorption is an endothermic spontaneous process. In summary, the coal-measure kaolinite MCKN has good adsorption performance of Cr(VI), and is convenient for magnetic recovery and reuse, and can be used as a potential material for waste treatment in industrial applications.

**Keywords:** Coal gangue; Magnetic; Kaolinite; Nanomaterials; Adsorption; Cr(VI)