

综合利用与环保

引文格式: 邓信忠, 张彦甫, 于林辉, 等. 菱镁矿尾矿制备絮状氧化镁基吸附材料及吸附性能研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(4): 132-143.

Deng Xinzong, Zhang Yanfu, Yu Linhui, et al. Preparation and adsorptive performance of flocculent magnesium oxide-based adsorbent derived from magnesite tailings[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(4): 132-143.

菱镁矿尾矿制备絮状氧化镁基吸附材料及吸附性能研究

邓信忠¹, 张彦甫¹, 于林辉², 梁海¹, 周之荣¹, 薛志爽¹

(1. 营口理工学院 辽宁省助剂合成与分离重点实验室, 辽宁 营口 115014;

2. 营口东邦环保科技股份有限公司, 辽宁 营口 115100)

[摘要] 合成类染料废水中含有大量的刚果红(CR)和苋菜红(AM), 对生态系统造成毒性污染, 目前主要采用镁基吸附剂进行吸附处理。菱镁矿在开采与加工过程中约有50%转化为尾矿, 大量尾矿多以堆存方式处置, 其中含有约40%氧化镁。本文以菱镁矿尾矿为原料, 通过电化学沉积法制备性能稳定的MgO吸附剂, 并以CR和AM作为典型阴离子染料污染源, 进行了吸附性能测试, 得到以下主要结论。在本研究电解条件下获得的产物主要结晶相为氧化镁(MgO), 有少量 $S_{24}Mg_{16}Ca_{12}O_{96}$, 该化合物有利于吸附过程的进行; 产物呈“柳絮”状, 且颗粒分布比较均匀, 这可能是由于钙和硫掺杂形成更大的空间位阻导致; 所制备吸附剂的比表面积为 $74.43\text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 22.66 nm 、孔体积为 $0.0027\text{ cm}^3/\text{g}$, 且吸附剂孔径分布峰值多在 20 nm 附近范围, 属于介孔型材料; 在吸附剂投加量 10 mg 、CR和AM初始浓度 500 mg/L 、pH范围 $7\sim 11$ 、吸附时间 50 min 的条件下, CR和AM的最大被吸附量分别为 995.66 mg/g 和 759.56 mg/g ; Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对吸附效率基本没有影响, HCO_3^- 和HA对吸附影响不大; 吸附过程以多分子层吸附为主, 吸附过程更符合伪二级动力学模型, 吸附剂再生吸附性能良好, 循环5次后, CR去除率保持95%以上, AM去除率达到68.5%。氧化镁对CR和AM的吸附过程主要通过静电吸附和氢键相互作用共同驱动, 同时 $S_{24}Mg_{16}Ca_{12}O_{96}$ 的存在可能改善了吸附剂的结构或表面活性, 使得其吸附性能高于纯MgO吸附剂。采用本文方法制备的镁基吸附剂, 具有吸附量大、吸附速率高、再生性能好等特点, 而且不需要高纯原料, 也不需要模板剂或辅助剂, 并且为菱镁矿尾矿的资源化利用开辟了新思路, 具有推广价值。

[关键词] 染料废水; 刚果红(CR); 苋菜红(AM); 吸附; 菱镁矿尾矿; 电解; 氧化镁; $S_{24}Mg_{16}Ca_{12}O_{96}$

[中图分类号] X758; TQ424 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2026)04-0132-12

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.04.014

[收稿日期] 2026-01-03 [修订日期] 2026-03-20

[录用日期] 2026-03-25 [出版日期] 2026-08-01

[第一作者] 邓信忠(1988—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为固体废弃物的资源化利用。

[通信作者] 薛志爽(1989—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为绿色环境友好材料的开发与水处理应用。

[基金项目] 营口理工学院校级科研项目(QNL202432); 辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室(ZJNK2415); 辽宁省区域联合基金(2024LNYKJ14); 营口市“揭榜挂帅”关键技术研究项目(2023 JH3/0200011); 营口市“企业博士双创计划”项目(YKSCJH2024-013); 辽宁省大学生创新创业项目。

0 引言

在当今快速发展的工业社会中, 染料作为色彩赋予的关键元素, 广泛应用于纺织、印染、食品、医药及化妆品等多个领域, 然而, 随着染料使用量的急剧增加, 其带来的环境污染问题也日益严峻^[1, 2]。这些染料不仅影响水体美观, 还可能对生态系统造成长期毒性影响, 危害人类健康, 特别是合成类染

料,如刚果红(CR)和苋菜红(AM),因其化学结构稳定、难以自然降解,成为水体污染的主要来源之一^[3,4]。因此,如何有效处理染料废水,减少其对环境的危害,已成为亟待解决的环境问题。

面对染料废水处理难的问题,科研人员已探索出多种处理方法,包括物理法(如萃取、吸附)、化学法(如氧化、混凝)、生物法(如好氧生物处理、厌氧生物处理)等^[5]。解凡等^[6]制备了磁性聚硅酸铝镁-淀粉絮凝剂,并用该絮凝剂处理浓度为150 mg/L的CR溶液,其去除率最高可达95.0%;李珏秀等^[7]采用微生物燃料电池辅助转盘液膜处理浓度为40 mg/L的AM溶液,其脱色率可达80%以上。尽管这些方法各有优势,但在处理含高浓度染料废水时,往往存在效率低下或二次污染等问题。在此背景下,吸附法因其操作简便、效率高、适用范围广等特点,已成为染料废水处理领域的重要手段^[8]。

吸附法的关键在于吸附剂的选择与设计,理想的吸附剂应具备高吸附容量、良好的选择性和再生性能,同时制备过程应经济环保^[9]。目前,常见的吸附剂主要包括碳材料、分子筛、聚合物、金属-有机框架物和金属氧化物等,但多数仍存在制备工艺复杂、吸附容量有限及再生性能不足等局限^[10]。在众多吸附剂中,镁基吸附剂因其独特的物理化学性质,如丰富的孔隙结构、良好的表面活性和可调节的离子交换能力,展现出对染料分子优异的吸附性能,在水污染治理中具有广阔的应用前景^[11,12]。目前,镁基吸附剂的传统制备方法主要包括高温煅烧、水热合成和化学沉淀法^[13,14]。这些方法通常依赖高纯度原料,并需使用模板剂或辅助剂,工艺复杂且可控性不足,同时产物易发生颗粒团聚,导致比表面积降低和吸附性能下降,从而限制了其大规模应用^[15]。

相比之下,电化学沉积法作为一种新兴材料合成技术,可在较低温度下进行,无需额外模板剂,产物纯度高,并能有效避免颗粒团聚问题,为镁基吸附剂的制备提供了新的思路^[16]。已有研究表明,超声辅助电化学沉积法制备的MgO纳米材料在Pb(II)吸附中表现优异,其中150 W条件下的吸附容量可达68.9 mg/g,显示出该方法在金属离子吸附中的应用潜力^[17]。尽管该方法存在一定能耗,但结合低成本原料(如工业副产物或菱镁矿尾矿),仍有望在整体经济性和资源利用方面展现潜力。

菱镁矿尾矿作为一种丰富且低成本的工业固

体废弃物,具有较高的氧化镁含量(约40%),为电化学沉积法提供了理想的原料来源。我国菱镁矿资源储量和产量均居世界首位,但由于乱采滥挖、加工技术落后及产品附加值低等问题,其综合利用率偏低^[18]。在开采与加工过程中约有50%转化为尾矿,大量尾矿多以堆存方式处置,既造成资源浪费,又带来生态环境隐患^[19]。已有研究尝试利用尾矿制备硫氧镁水泥凝胶材料^[20],复合高铝矾土制备多孔耐火骨料^[21],但尚未见其用于制备镁基吸附剂并应用于染料废水处理的报道。

基于此,若能将菱镁矿尾矿应用于电化学沉积法制备MgO吸附剂,不仅有助于实现固体废弃物的资源化利用,还可以减少对高品质矿产资源的依赖。本文以菱镁矿尾矿为原料,通过电化学沉积法制备性能稳定的MgO吸附剂,并选取CR和AM作为典型阴离子染料模型,二者分子中均含磺酸基($-\text{SO}_3^-$),在水溶液中带负电荷,能够代表印染废水中常见阴离子染料的特性。本文系统研究其吸附性能,为镁基吸附剂的开发及染料废水高效处理提供参考。

1 试验介绍

1.1 原料与试剂

试验所用原料菱镁矿尾矿取自于辽宁省营口市某矿山公司,通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)分析其化学成分(质量分数),结果见表1。

试验用到的试剂包括:刚果红(CR)、苋菜红(AM)、氯化钠(NaCl)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)、碳酸氢钠(NaHCO_3)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯;腐植酸(HA)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4),购自天津市致远化学试剂有限公司,均为分析纯;1 000 mg/L CR和AM标准溶液购自天津市光复科技发展有限公司。

表1 菱镁矿尾矿化学成分分析表(质量分数)

Table 1 Chemical composition analysis of magnesite tailings(mass fraction)						%
成分	MgCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	其他
含量	78.71	14.02	1.53	2.18	0.41	3.15

1.2 试验方法

1.2.1 电解原液的制备方法

准确称取 26.88 g 研磨后的菱镁矿尾矿粉末加入烧杯中,将 100 mL 浓度为 0.65 mol/L 稀硫酸缓慢滴加到粉末中,烧杯放置在 100 r/min 的磁力搅拌器上,在室温下搅拌 8 h,酸浸过程中在烧杯上用带小孔的保鲜膜密封,防止搅拌过程中溶液飞溅,酸浸结束后采用布氏漏斗进行过滤,取滤液作为电解原液。

1.2.2 吸附剂材料的制备方法

本文采用电沉积法制备氧化镁吸附剂前驱体,电解过程中使用金属钛板作为阴、阳极板,电解槽中间使用阴离子交换膜为隔膜,加入电解原液开始电解。电解过程电流密度为 0.5 A/cm² (电压值为 2.48 V,电流值为 2 A,电解面积为 4 cm²),电解温度为 30℃ 以下,两板极距为 4 cm,电解时间为 2 h,电解结束后将获得的氢氧化镁进行抽滤,并在 85℃ 下烘干 2 h,获得氢氧化镁粉末 3.48 g。将该粉末加入瓷舟里放入马弗炉中煅烧,煅烧温度为 600℃,保温 1 h,自然冷却后得到本试验所使用的吸附剂材料 2.38 g。电沉积制备氢氧化镁的基本原理见式(1)~(3)。



阴离子交换膜阻止阳极生成的氢离子到达阴极室,防止其与生成的氢氧化镁进行反应,保障该电沉积过程能够顺利进行。

1.2.3 吸附性能试验方法

以 CR 和 AM 为吸附对象考察吸附剂的吸附性能。首先按照试验设计配置一定浓度的 CR 和 AM 染料溶液,准确移取 20 mL 加入锥形瓶中,使用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液或 0.1 mol/L 的 HCl 溶液调节溶液的 pH 值。然后称取一定质量的吸附剂投入容量瓶,用橡胶塞将瓶盖盖紧后将其置入恒温摇床中,设置摇床温度和转速进行吸附试验,到达设定的吸附时间后将容量瓶取出。最后,采用布氏漏斗过滤分离吸附剂,滤液采用分光光度计测定吸光度,并利用标准曲线计算滤液中的剩余染料的浓度。本文主要考察染料初始浓度(20~1 000 mg/L)、吸附时间(10~160 min)、初始 pH 值(4~12)、共存离子(Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻、HA(腐植酸))等单因素对吸附剂吸附性能的影响。

染料的吸附量(q_e)和去除率(R)按式(4)进行计算。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (4)$$

式中: q_e 为染料的吸附量,mg/g; C_0 为染料的初始浓度,mg/L; C_e 为染料的平衡浓度,mg/L; m 为所用吸附剂的重量,g; V 为染料溶液的体积,L。

同时进行吸附剂在吸附染料过程中的等温吸附和动力学研究。等温吸附采用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行,其方程见式(5)(6),动力学研究采用伪一级动力学和伪二级动力学模型进行,其方程见式(7)(8)。

$$q_e = q_m K_L \frac{C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

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

$$\ln(q_e - q_i) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_i} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

式中: q_m 为最大吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数,L/mg; K_F 为 Freundlich 平衡吸附常数,mg·(L·mg⁻¹)^{1/n}/g; q_i 为 t 时刻每克吸附剂吸附的吸附量,mg/g; k_1 、 k_2 分别为伪一级和伪二级吸附的速率常数,单位分别为 min⁻¹ 和 g/(mg·min)。

1.2.4 表征方法

对吸附剂材料的微观结构和表面形貌采用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Sigma 300, German)进行观察;吸附剂材料的晶体结构采用粉末 x 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance, German)进行测试;吸附剂材料的比表面积及孔隙度分析采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET, Micromeritics ASAP2020 HD88, American)进行计算;被吸附染料溶液前后浓度变化采用紫外可见分光光度计(UV-2500, Japan, CR 最大吸收波长 λ =500 nm, AM 最大吸收波长 λ =521 nm)进行检测。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

2.1.1 XRD 分析

为探究吸附剂的物相组成,对其进行 X 射线衍射分析,结果如图 1 所示,在 5°~85° 的衍射角范围内观察到 24.6°、32.8°、36.9°、42.9°、62.3°、74.4°、78.8° 处有可见衍射峰,分别可与 MgO(COD: 96-

400-1315)、 $S_{24}Mg_{16}Ca_{12}O_{96}$ (COD: 96-901-6288)相对应。根据分析结果可得,以菱镁矿尾矿为原料制得的吸附剂主要结晶相为氧化镁(MgO),但同时还检测出少量其他物质($S_{24}Mg_{16}Ca_{12}O_{96}$),该化合物属于钙与硫的掺杂体系,这种独特的掺杂结构可能对染料的吸附过程产生积极影响,为开发高性能吸附剂提供了潜在的可能性与理论依据^[22]。

2.1.2 SEM分析

为了探究吸附剂的微观形貌,进行了不同倍数的电镜分析测试,结果见图2。图2(a)表明,使用电化学沉积法制得的吸附剂呈现团状结构,粒度在1~10 μm 之间;图2(b)表明,吸附剂整体微观形貌非常蓬松,类似“柳絮”状,且颗粒分布比较均匀,这

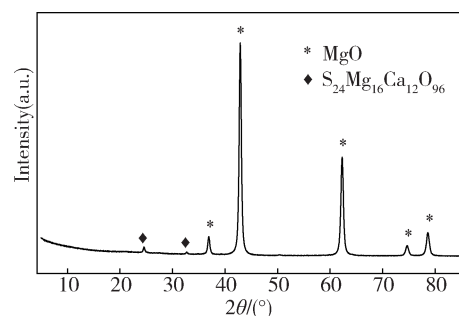
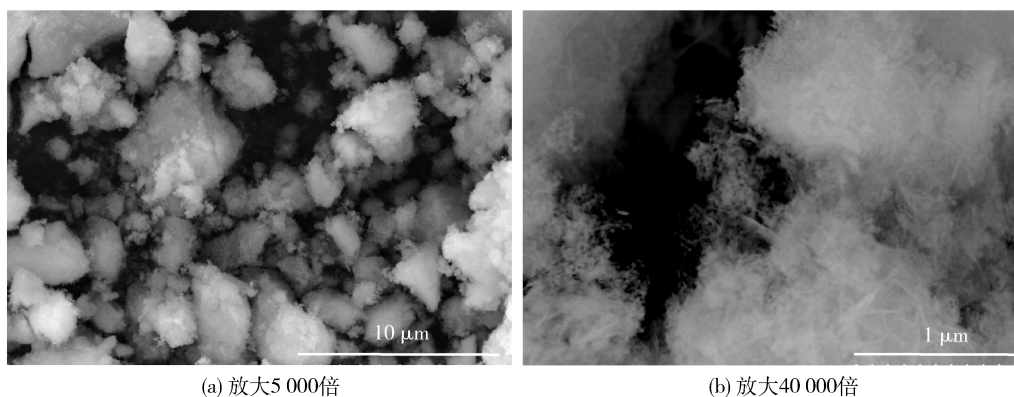


图1 吸附剂的XRD图

Fig. 1 XRD pattern of the adsorbent

可能是由于钙和硫掺杂形成更大的空间位阻导致^[23],这表明吸附剂具有较大的比表面积,可能有助于其吸附性能的提升。



(a) 放大5 000倍

(b) 放大40 000倍

图2 吸附剂的SEM图

Fig. 2 SEM Images of the adsorbent at different magnifications

2.1.3 BET分析

为进一步探究吸附剂的内部结构,对其进行BET测试分析(图3)。从图3可以看出,在相对较高压力下($p/p_0 > 0.80$),吸附剂的氮气吸附-脱附曲线存在回滞环,为 H_3 型滞后环的IV型等温线,具有介孔结构典型的曲线特征。通过计算和孔径分布曲线分析可得,试验所制备吸附剂的比表面积为74.43 m^2/g 、孔径为22.66 nm、孔体积为0.0027 cm^3/g ,且吸附剂孔径分布峰值多在20 nm附近范围,属于介孔型材料。

2.2 吸附剂吸附性能分析

2.2.1 染料初始浓度对吸附性能的影响

染料的初始浓度是决定其能否有效克服固液两相传质阻力并实现顺利扩散的关键因素^[24]。在吸附剂投加量10 mg、温度25℃、吸附时间6 h、pH为6的条件下,考察染料初始浓度对吸附性能的影响,结果如图4(a)所示。

响,结果如图4(a)所示。

由图4(a)可以看出,随着染料初始浓度的提高,吸附量呈现线性增加,主要原因是固定质量(10 mg)下吸附剂的活性位点为定值,在吸附低浓度的染料情况下,活性位点远大于染料所需,随着浓度的增加,更多的染料分子竞争吸附位点,使得吸附率逐渐增加,所以在CR浓度800 mg/L、AM浓度700 mg/L以下时呈现线性增加;染料初始浓度进一步提高,吸附剂对这两种染料的吸附量变化不大,这是因为在固定的吸附剂剂量下,活性位点的数量是有限的,随着染料初始浓度的增加,吸附剂表面的活性位点趋于饱和^[25],导致吸附量趋于稳定,所以CR浓度800 mg/L以上时,吸附量为1 200 mg/g左右(增幅变小),AM浓度700 mg/L以上时,吸附量为1 100 mg/g左右(增幅变小),同时可证明该吸附剂对CR的吸附效果要略优于AM。

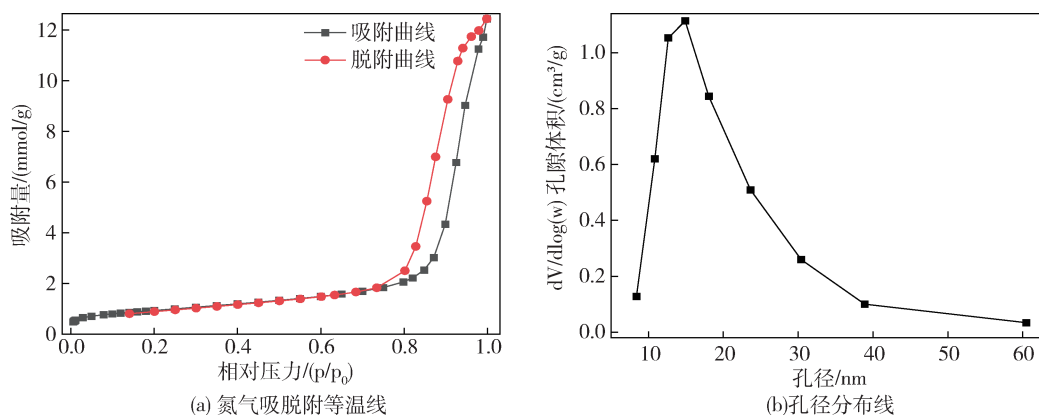


图3 吸附剂的比表面积测试结果

Fig. 3 BET analysis results of the adsorbent

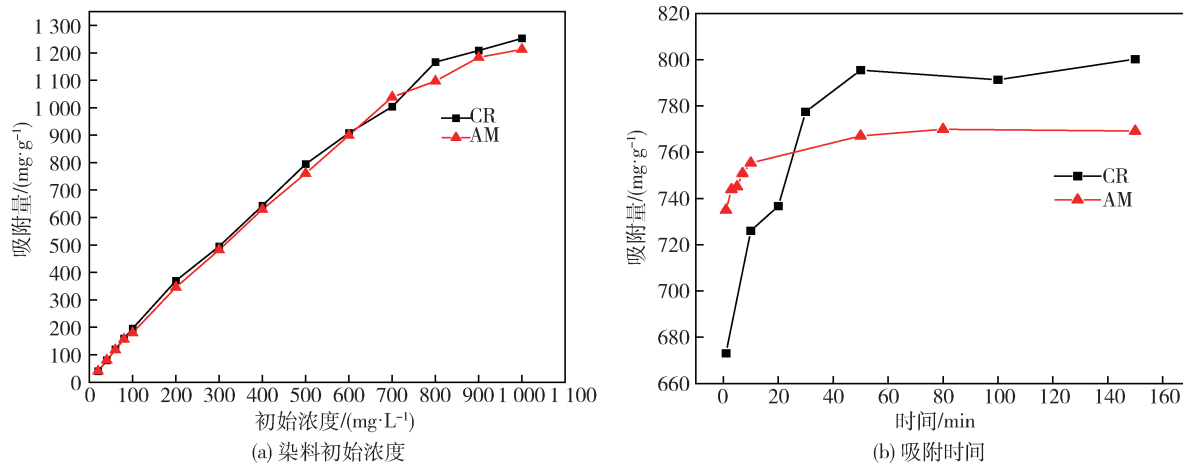


图4 染料初始浓度和吸附时间对吸附性能的影响

Fig. 4 Effect of initial dye concentration and adsorption time on the adsorption performance

2.2.2 吸附时间对吸附性能的影响

吸附时间取决于吸附速率,高的吸附速率代表吸附剂可以在短时间内达到吸附平衡^[26]。在吸附剂投加量 10 mg、温度 25℃、染料初始浓度 500 mg/L、pH 为 6 的条件下,考察吸附时间对吸附性能的影响,其结果如图 4(b)所示。

数据表明,吸附剂对 CR 和 AM 均在前 50 min 内呈现快速的吸附过程,主要原因是在吸附初期,吸附剂的活性位点较多,能够快速吸附溶液中染料。然而,在吸附时间超过 50 min 后,二者吸附量均变化不大,且上升趋势趋于停止,该现象主要是随着吸附时间的延长,吸附剂的活性位点被占据,即吸附剂达到饱和,导致吸附量呈现稳定状态,吸附剂对 CR 和 AM 达到吸附平衡时的吸附量分别为 795.52 mg/g 和 769.92 mg/g。试验结果表明,吸附剂对 CR 和 AM 的吸附均能够快速达到平衡,且吸附

剂对 CR 的吸附效果优于 AM。

2.2.3 体系 pH 对吸附性能的影响

吸附体系的 pH 会影响染料分子的电离和吸附剂的表面特性。染料和吸附剂表面官能团在不同的 pH 范围内可能产生不同的电荷,这反过来影响染料和吸附剂之间的静电作用^[23]。在吸附剂投加量 10 mg、温度 25℃、染料初始浓度 500 mg/L、吸附时间 50 min 的条件下,考察体系 pH 对吸附性能的影响,结果如图 5(a)所示。

由图 5(a)可以看出,在体系 pH 为 4~6 时,吸附剂对染料 CR 和 AM 的吸附量比较低,这是因为在酸性环境中,较高浓度的氢离子(H^+)会与染料离子竞争活性位点,影响吸附剂对染料的吸附,并且氢离子会溶解部分吸附剂表面的氧化镁,导致 MgO 在溶液中发生水解或转化为其他形态,这些变化会影响吸附剂和染料之间的相互作用,从而降低吸附量。

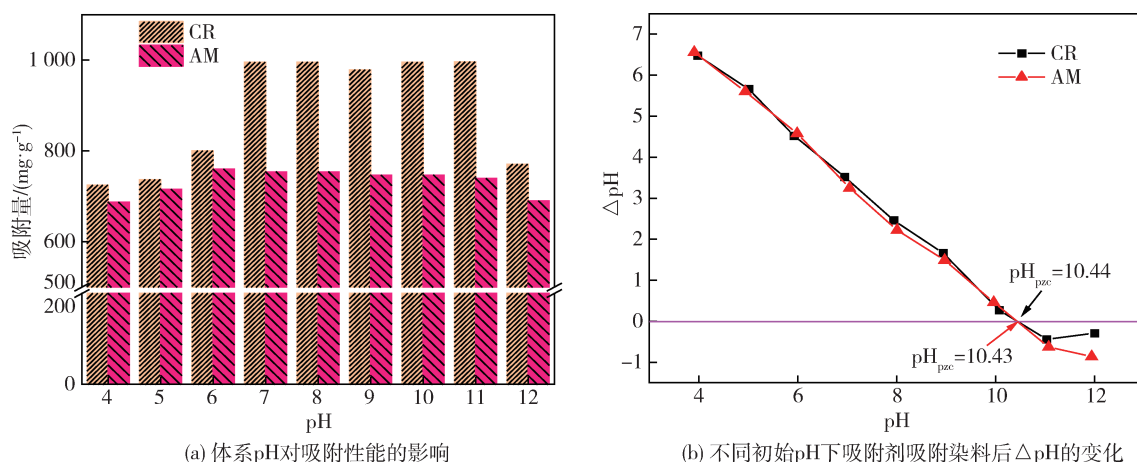


图5 体系pH对吸附性能的影响及不同初始pH下吸附剂吸附染料后 Δ pH的变化

Fig. 5 Effect of solution pH on the adsorption performance and variation of Δ pH after dye adsorption under different initial pH values

随着体系pH的提高,吸附剂对染料的吸附性能提升,主要原因是吸附剂中的MgO是一种碱性氧化物,具有碱性氧化物的通性,其表面带有负电荷,在pH较低的环境中,溶液中富含氢离子,这些氢离子可以与吸附剂表面的负电荷进行作用,促进了吸附过程,导致在pH值7~11范围内随着pH的增加吸附量增加,但是吸附量变化不大,吸附剂对CR、AM达到的最大吸附量分别为995.66 mg/g和759.56 mg/g。

由图5(b)所示(Δ pH=pH_{终点}-pH_{初始}),制备的吸附剂零点电位为10.4左右,而pH超过11后,吸附剂对染料的吸附量开始降低,主要原因是吸附剂表面呈现负电位,而随着氢氧根离子(OH⁻)的浓度上升,与吸附剂表面的负电荷发生排斥,从而减弱了吸附剂对染料的吸附效果,并且吸附的染料为阴离子染料,也会导致两者产生排斥现象,最终导致吸附量下降,而且pH值越高,下降越严重。

2.2.4 共存离子对吸附性能的影响

由于工业废水的水体成分十分复杂,废水中存在的其他阴离子可能会与阴离子染料竞争结合位点,从而影响对目标污染物的吸附,因此研究共存离子对吸附性能的影响至关重要。为了研究阴离子对染料CR和AM的吸附性能影响,选择Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻、HA(腐植酸)五种离子,分别配置每种吸附剂和共存离子质量比为1:1、1:10、1:20且染料浓度100 mg/L的共存溶液体系,

在吸附剂10 mg、吸附时间50 min、pH为7的条件下,考察共存离子对吸附性能的影响,结果如图6所示。

由图6可以看出,Cl⁻、SO₄²⁻和NO₃⁻对两种染料的吸附效率基本没有影响,无论吸附剂与共存离子的质量比如何;而HCO₃⁻和HA在吸附剂与共存离子质量比为1:1时对吸附无明显影响,但当质量比增大至1:10或1:20时,则对两种染料的吸附均产生一定抑制作用,这可能是高浓度HCO₃⁻和HA溶液可能与阴离子染料形成络合物或复合物,这些络合物可能不易被吸附剂吸附,或者在吸附过程中解离,导致染料在溶液中的浓度增加,从而表现出抑制吸附的效果。也曾有学者的试验证实过HCO₃⁻会对氧化镁吸附CR起到抑制作用^[25]。此外对于大分子的HA,其存在可能会在吸附剂表面形成一层覆盖物,占据了原本可供染料分子吸附的位点,由于空间位阻效应,染料分子难以接近并吸附到吸附剂表面,抑制了吸附剂的吸附行为。所以,该吸附剂在实际废水使用过程中需要注意HCO₃⁻和HA的浓度,以防止吸附剂吸附性能下降。

2.3 吸附剂等温吸附研究及动力学分析

2.3.1 等温吸附研究

采用Langmuir等温线模型、Freundlich等温线模型进一步探究吸附剂对染料不同初始浓度吸附数据进行处理,拟合出的吸附等温线及相关参数见图7和表2。

由图7可以看出,在CR平衡浓度低于200 mg/L

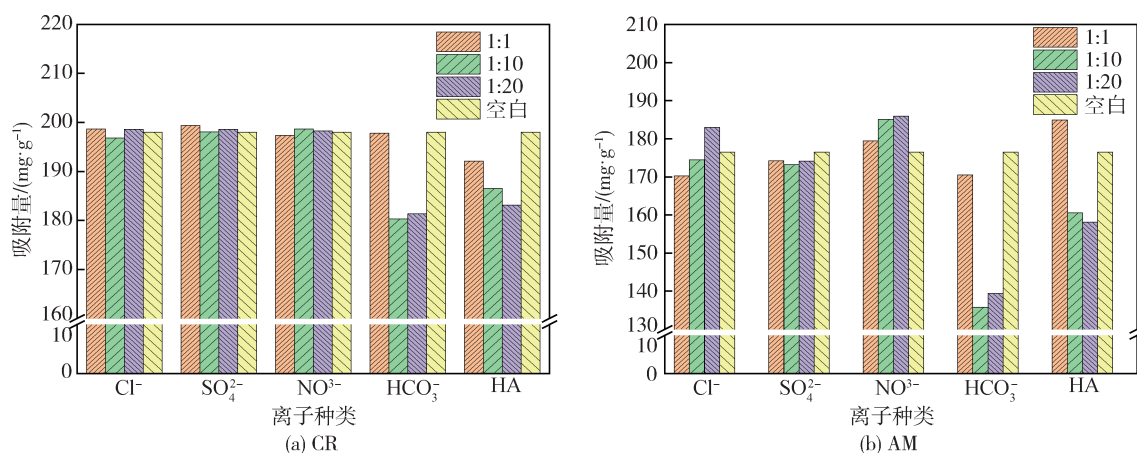


图6 共存离子对吸附性能的影响

Fig. 6 Effect of coexisting ions on the adsorption performance

(AM平衡浓度低于100 mg/L)时,其平衡吸附量随着染料浓度的增加呈快速上升趋势;而当CR平衡浓度高于200 mg/L(AM平衡浓度高于100 mg/L)时,平衡吸附量的增长趋于平缓,其平衡吸附量分别约为CR 2 000 mg/g和AM 1 200 mg/g。

由表2可以看出,吸附剂对CR(AM)的吸附过程Freundlich模型拟合结果 $R^2=0.985\ 7(0.980\ 4)$,而Langmuir模型拟合结果 $R^2=0.9575(0.976\ 0)$,表明吸附剂对该染料的吸附过程更符合Freundlich模

型,吸附剂对该染料的吸附过程以多分子层吸附为主,并且两者的 $1/n$ 值都小于0.5,表明制备的吸附剂对CR和AM的亲和力很强,吸附过程容易进行,所以吸附量较大且吸附速率快。

2.3.2 动力学研究

吸附动力学研究可以揭示污染物的去除速率,为探索吸附性能提供重要的数据。通过应用伪一级动力学模型和伪二级动力学模型对吸附试验数据进行拟合分析,结果如图8所示。

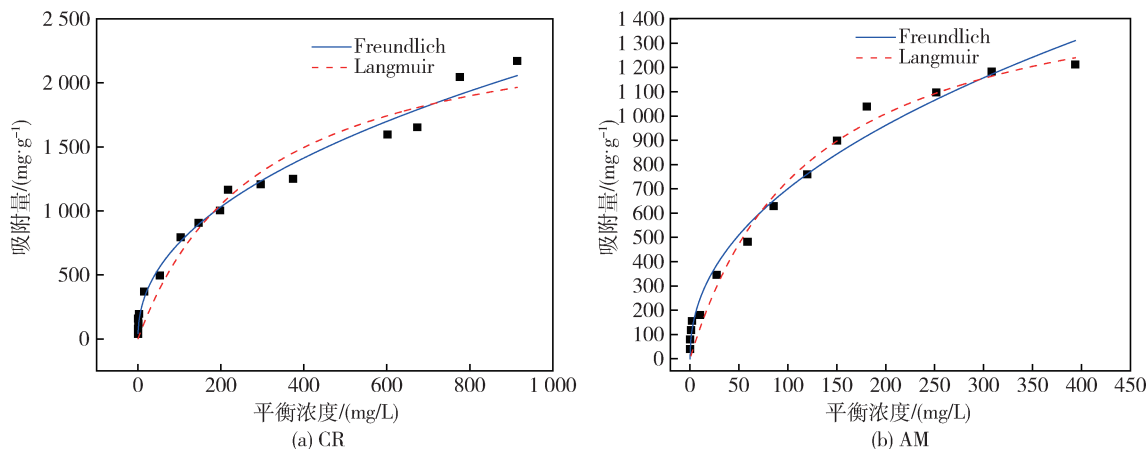


图7 吸附剂去除染料的等温线模型拟合

Fig. 7 Isotherm model fitting for dye removal by the adsorbent

表2 吸附剂去除染料的吸附等温线参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters for dye removal by the adsorbent

染料	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/[\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}]$	n	R^2
CR	2 599.009 0	0.003 4	0.957 5	92.981 4	2.201 7	0.985 7
AM	1 622.567 0	0.008 2	0.976 0	85.313 6	2.187 3	0.980 4

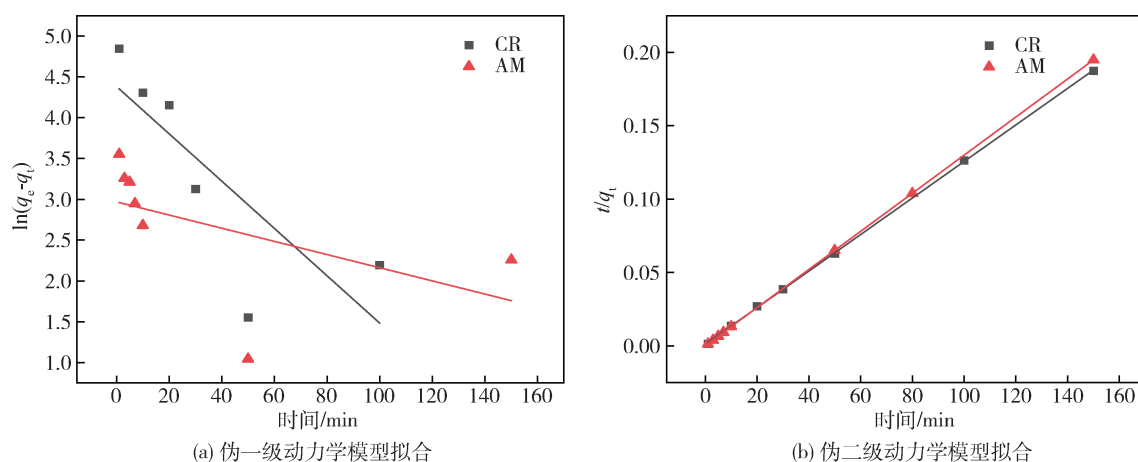


图8 吸附剂去除染料的伪一级动力学模型拟合和伪二级动力学模型拟合

Fig. 8 Pseudo-first-order kinetic model fitting and pseudo-second-order kinetic model fitting for dye removal by the adsorbent

根据拟合曲线的相关系数(表3),伪二级动力学模型在拟合CR和AM的吸附数据时表现更佳,此外,利用伪二级动力学模型计算得出的平衡吸附量与试验得出值更为接近。由此表明,该吸附剂对CR和AM的吸附过程更符合伪二级动力学模型,其吸附行为以化学吸附为主。

2.4 吸附剂再生性能研究

为探究吸附剂的循环再生能力,对吸附后的吸附剂进行脱附再生试验。脱附过程用乙醇清洗,在25℃、180 r/min的摇床中将吸附后的吸附剂脱附处理4 h,然后将获得的再生吸附剂进行吸附试验;重

复进行5次吸附-脱附试验。试验结果如图9所示。

表3 吸附剂去除染料的吸附动力学参数

Table 3 Adsorption Kinetic Parameters for Dye Removal by the Adsorbent

染料	伪一级动力学			伪二级动力学		
	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e / (\text{mg/g})$	$k_2 / (\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	R^2
CR	79.983 5	0.028 9	0.647 2	806.451 6	0.001 2	0.999 9
AM	19.458 0	0.008 1	0.270 6	769.230 8	0.008 9	1

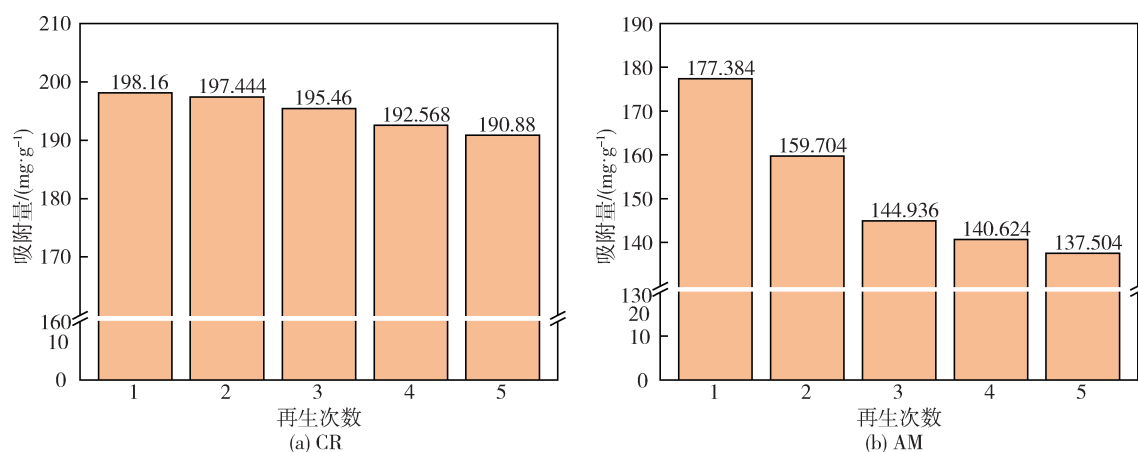


图9 吸附剂去除染料再生性能图

Fig. 9 Regeneration performance of the adsorbent for dye removal

由图9可以看出,随着循环次数的增加,吸附剂对染料的吸附性能有所降低,但是降幅不大,尤其是对于CR,5次后吸附量仍在190 mg/g以上,去除率

保持在95%以上;而对于AM前两次再生吸附容量降低比较快,后面三次吸附降低幅度较小,5次之后去除率也达到了68.5%。研究数据表明该吸附剂具

有良好的可再生性能,且对CR比AM表现出更强的再生性能。

2.5 吸附机理探究

为了探讨该吸附剂对染料的吸附机理,在吸附剂投加量为10 mg、温度25℃、染料初始浓度500 mg/L、pH为6的条件下,与纯MgO吸附剂作对照进行吸附对比试验。结果表明,该氧化镁基吸附剂对CR和AM的吸附容量分别为795.52 mg/g和769.92 mg/g,明显高于纯MgO的543.21 mg/g和456.81 mg/g,这提示 $S_{24}Mg_{16}Ca_{12}O_{96}$ 的存在可能改善了吸附剂的结构或表面活性,从而增强了整体吸附性能^[27]。

为进一步解析吸附机制,本文通过红外光谱研究吸附剂在吸附CR和AM前后的化学结构,结果如图10所示。吸附前在 $1\,459.02\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰在吸附后向 $1\,435.64\text{ cm}^{-1}$ 方向发生位移,验证了染料分子与吸附剂表面活性位点之间发生了相互作用^[28]。该吸收峰被归因于表面碳酸根(CO_3^{2-})中C-O键的振动,该碳酸根可能来源于吸附剂在干燥或储存过程中与空气中 CO_2 反应生成的表面 $MgCO_3$ 结构,其波数的降低表明该结构的化学环境受到了扰动。在 $1\,127.21\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰可归因于S=O基团的伸缩振动,说明该信号来源于 $S_{24}Mg_{16}Ca_{12}O_{96}$ 。吸附后该峰明显减弱甚至消失,提示 $S_{24}Mg_{16}Ca_{12}O_{96}$ 中的硫氧官能团可能与染料分子中的极性基团发生相互作用,从而促进染料的吸附^[29]。 $3\,698.02\text{ cm}^{-1}$ 处峰是-OH键伸缩振动,吸附后比吸附前的峰值更大,说明吸附后吸附剂材料的有机官能团增加,同样表明成功吸附了CR和AM^[30]。

在 $3\,444.77\text{ cm}^{-1}$ 处,吸附前出现了强烈的吸

收峰,归属于氢键相关的-OH振动。吸附后向 $3\,445.17\text{ cm}^{-1}$ 移动,表明吸附剂表面氢键作用发生了变化^[31]。这一现象进一步证明了氢键作用在吸附过程中起到关键作用,即吸附剂表面的羟基与染料分子中的极性基团之间形成了氢键相互作用。进一步,吸附后吸附剂在 $1\,044.05\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰,归属于染料中S=O非对称和对称伸缩振动,主要由染料中磺酸根基团($-SO_3^-$)引起,表明吸附剂表面通过静电吸附作用与染料中的负电荷基团发生了相互作用,促进了染料分子的吸附^[32]。因此,氧化镁对CR和AM的吸附过程主要通过静电吸附和氢键相互作用共同驱动。表面带正电的Mg-OH基团可与阴离子染料分子中的 $-SO_3^-$ 等带负电官能团发生静电吸引,而表面羟基与染料分子中的极性基团之间则可能形成氢键,从而增强吸附作用,其吸附机理如图11所示。

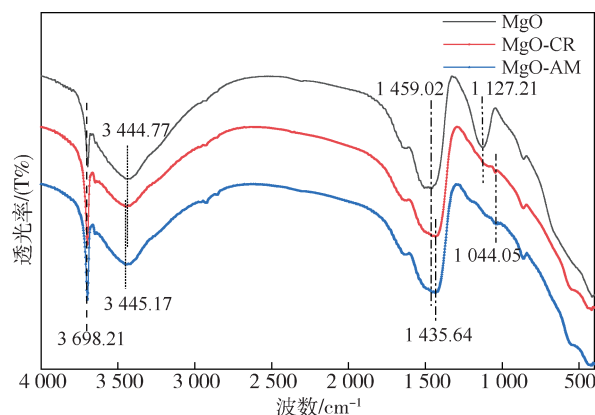


图10 吸附剂吸附前后红外分析图

Fig. 10 FTIR analysis of the adsorbent before and after dye adsorption

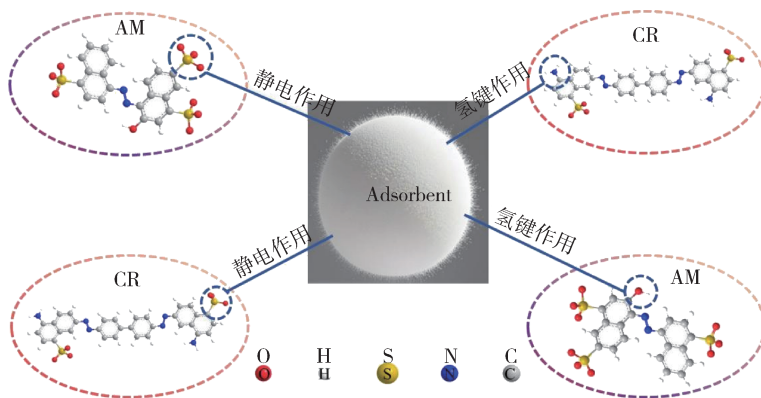


图11 吸附剂对CR和AM的吸附机理图

Fig. 11 Schematic diagram of adsorption mechanism for CR and AM

3 结论

纯MgO吸附剂性能优异,本研究以菱镁矿尾矿为原料,通过电化学沉积法获得了高性能的吸附剂,并对其吸附CR和AM的性能进行了系统研究,且与纯MgO吸附剂性能进行了对比,得到以下主要结论。

1)所制备吸附剂主要成分为MgO,同时含有少量其他物质($S_{24}Mg_{16}Ca_{12}O_{96}$);吸附剂整体微观形貌蓬松,类似“柳絮”状,且颗粒分布比较均匀;吸附剂比表面积为 $74.43\text{ m}^2/\text{g}$,孔径为 22.66 nm 、孔体积为 $0.0027\text{ cm}^3/\text{g}$,且孔径分布峰值多在 20 nm 附近范围,属于介孔型材料。

2)在CR和AM初始浓度为 500 mg/L 、吸附剂投加量 10 mg 、温度 25°C 、吸附时间为 50 min 、pH在 $7\sim 11$ 之间的条件下,该吸附剂的吸附效果最好,吸附量分别为 995.66 mg/g 和 759.56 mg/g ;共存离子试验表明,高浓度的 HCO_3^- 和HA(吸附剂与共存离子质量比大于 $1:10$)可能与阴离子染料形成络合物或复合物,进而对吸附剂的吸附产生一定的抑制作用。

3)等温吸附及动力学研究表明,CR和AM均可较好地被Freundlich模型和伪二级动力学模型拟合,该吸附过程以多分子层化学吸附为主。

4)再生性能研究表明,吸附剂对CR和AM均表现出良好的吸附再生能力,经过5次再生试验后,CR去除率仍保持95%以上,AM去除率达到68.5%。

5)吸附机理分析表明,本研究所制备吸附剂对CR和AM的吸附容量分别为 795.52 mg/g 和 769.92 mg/g ,明显高于纯MgO的 543.21 mg/g 和 456.81 mg/g ,原因是 $S_{24}Mg_{16}Ca_{12}O_{96}$ 的存在可能改善了纯MgO吸附剂的结构或表面活性,从而增强了整体吸附性能;吸附剂对CR和AM的吸附主要由静电作用和氢键共同驱动。

[参考文献]

- [1] Rumah H T, Ibrahim M B, Gumel S M. Identification of natural dyes with halochromic properties and their potential use as food spoilage indicators[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2024, 53: 1088–1099.
- [2] 赵雪卿, 王中慧, 王永伟, 等. 废弃香烟过滤嘴基氮掺杂多孔炭的制备及吸附性能研究[J]. *无机盐工业*, 2025, 57(7): 110–119.

Zhao Xueqing, Wang Zhonghui, Wang Yongwei, et al. Study on

preparation of nitrogen-doped porous carbon materials derived from used cigarette filters and their adsorption properties [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2025, 57(7): 110–119.

- [3] Wang J, Che K K, Yang P, et al. A simple method to synthesize three-dimensional network adsorbent of nanocellulose dispersed $\text{Fe}(\text{OH})_3$ for enhanced adsorption of congo red [J]. *Fibers And Polymers*, 2024, 25: 4575–4586.
- [4] 张飞刚, 刘中利. $\text{CuO/g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料在有机染料降解和超级电容器中的应用研究[J]. *无机盐工业*, 2025, 57(1): 129–136.
- Zhang Feigang, Liu Zhongli. Study on application of $\text{CuO/g-C}_3\text{N}_4$ composites in organic dye degradation and supercapacitors [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2025, 57(1): 129–136.
- [5] 张涵飞, 申红艳, 刘有智. MG复合材料的制备及其对甲基橙的吸附性能研究[J]. *无机盐工业*, 2025, 57(6): 100–107.
- Zhang Hanfei, Shen Hongyan, Liu Youzhi. Study on preparation of MG composite material and its adsorption properties for methyl orange [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2025, 57(6): 100–107.
- [6] 解凡, 张浩, 王润楠, 等. 磁性聚硅酸铝镁-淀粉絮凝剂处理刚果红模拟废水[J]. *化工环保*, 2024, 44(1): 130–137.
- Xie Fan, Zhang Hao, Wang Runnan, et al. Treatment of simulated wastewater containing congo red using magnetic polysilicate containing aluminum and magnesium-starch flocculant [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2024, 44(1): 130–137.
- [7] 李珏秀, 刘纪林, 杨草原, 等. 微生物燃料电池辅助转盘液膜光催化降解染料废水[J]. *中原工学院学报*, 2022, 33(2): 51–57.
- Li Juexiu, Liu Jilin, Yang Caoyuan, et al. Degradation of dye wastewater by microbial fuel cell assisting rotating disk thin-film photocatalysis integrated system [J]. *Journal of Zhongyuan University of Technology*, 2022, 33(2): 51–57.
- [8] Alguacil F J, López F A. Organic dyes versus adsorption processing[J]. *Molecules*, 2021, 26(18): 5440–5440.
- [9] 石瀚晋, 张益硕, 唐丽, 等. 生物炭负载纳米零价锰对铀(VI)的去除性能及机理研究[J]. *中国有色冶金*, 2025, 54(3): 149–160.
- Shi Hanjin, Zhang Yishuo, Tang Li, et al. Removal performance and mechanism of uranium(VI) by biochar loaded with nano zero-valent manganese [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2025, 54(3): 149–160.
- [10] He D, Jiang L, Yuan K, et al. Synthesis and study of low-cost nitrogen-rich porous organic polyaminals for efficient adsorption of iodine and organic dye [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137119.
- [11] 聂新斌, 杨红军, 李建伟, 等. CCUS技术及镁基功能材料在其中的应用[J]. *应用化工*, 2024, 53(5): 1242–1246.
- Nie Xinbin, Yang Hongjun, Li Jianwei, et al. Progress of

- CCUS technology and the application of magnesium-based functional materials[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(5): 1242-1246.
- [12] Sugita H, Morimoto K, Saito T, et al. Simultaneous removal of arsenate and fluoride using magnesium-based adsorbents[J]. Sustainability, 2024, 16(5): 1774.
- [13] 赵鹍, 石翎, 张栋强, 等. 沉淀法合成氧化镁吸附剂及其对氟化物的吸附机理[J]. 化工进展, 2025, 44(2): 971-981.
- Zhao Yu, Shi Ling, Zhang Dongqiang, et al. Synthesis of magnesium oxide adsorbent through the precipitation method and its adsorption mechanism for fluoride[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(2): 971-981.
- [14] Egbosuba T C, Okoye J N, Ogbuehi G I, et al. Mechanistic study of phosphoric acid activated magnesium oxide nanoparticles for the removal of crystal violet and methylene blue from textile wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(3): 116974.
- [15] 张珏伟. 改性钙基-镁基小球循环捕获烟气CO₂性能的研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2019.
- Zhang Juwei. Study on cyclic capture of CO₂ in flue gas by modified calcium-based and magnesium-based pellets[D]. Beijing: China University of Mining and Technology Beijing, 2019.
- [16] Cohen Y S, Sadhujan S, Durairarasu M, et al. The play of bismuth disproportionation: formation of Bi(I) species during cluster-like electrodeposition mechanism[J]. Electrochimica Acta, 2025, 513: 145576.
- [17] Zhang Q Q, He L J, Zhao Z R, et al. Synthesis of MgO nanomaterials using ultrasonic electrodeposition and their adsorption performance for Pb(II)[J]. Journal of the Indian Chemical Society, 2024, 101: 101146.
- [18] 兰志鹏, 苑小舟, 杨欣, 等. 菱镁矿及其尾矿化学法除杂技术进展[J/OL]. 耐火材料, 1-8[2025-09-03]. <https://link.cnki.net/urlid/41.1136.TF.20250815.1543.005>.
- Lan Zhipeng, Yuan Xiaozhou, Yang Xin, et al. Progress in chemical impurity removal technology of magnesite and its tailings[J/OL]. Refractories, 1-8[2025-09-03]. <https://link.cnki.net/urlid/41.1136.TF.20250815.1543.005>.
- [19] 原华, 丁仕兵, 朱紫琪, 等. 菱镁矿尾矿粉联合EICP加固粉土的试验研究[J]. 中国有色金属学报, 2025, 35(4): 1429-1440.
- Yuan Hua, Ding Shibing, Zhu Ziqi, et al. Experimental study on reinforcement of silt by magnesite tailings powder combined with EICP[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2025, 35(4): 1429-1440.
- [20] 王帅超, 刘文刚, 刘文宝, 等. 菱镁矿尾矿中钙质量分数对硫氧镁水泥胶凝性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2024, 55: 4217-4225.
- Wang Shuaichao, Liu Wengang, Liu Wenbao, et al. Influence of calcium mass fraction of magnesite tailings on cementing properties of magnesium oxysulfate cement[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2024, 55: 4217-4225.
- [21] 管文宇, 马北越, 李广明, 等. 不同烧结温度下MgAl₂O₄-Mg₂SiO₄基多孔耐火骨料的设计与制备[J/OL]. 材料与冶金学报, 1-11[2025-09-03]. <https://link.cnki.net/urlid/21.1473.tf.20250610.1031.002>.
- Zan Wenyu, Ma Beiyue, Li Guangming, et al. Design and preparation of MgAl₂O₄-Mg₂SiO₄ based porous refractory aggregates at different sintering temperatures[J/OL]. Journal of Materials and Metallurgy, 1-11[2025-09-03]. <https://link.cnki.net/urlid/21.1473.tf.20250610.1031.002>.
- [22] Moussavi G, Mashayekh-Salehi A, Yaghmaeian K, et al. The catalytic destruction of antibiotic tetracycline by sulfur-doped manganese oxide (S-MgO) nanoparticles[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 210: 131-138.
- [23] 狄跃忠, 马广超, 沈自强, 等. SO₄²⁻对电沉积法制备氢氧化镁的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2020, 41(10): 1415-1420.
- Di Yuezhong, Ma Guangchao, Shen Ziqiang, et al. Effect of SO₄²⁻ on preparation of magnesium hydroxide by electrodeposition[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2020, 41(10): 1415-1420.
- [24] Kurnia K A, Rahayu A P, Islami A F, et al. Insight into the adsorption of dyes onto chitin in aqueous solution: an experimental and computational study[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, 15: 104293.
- [25] Priyadarshini B, Patra T, Sahoo T R. An efficient and comparative adsorption of congo red and trypan blue dyes on MgO nanoparticles: kinetics, thermodynamics and isotherm studies[J]. Journal of Magnesium And Alloys, 2021, 9: 478-488.
- [26] 谢鹏永. 菱镁矿煅烧产物的综合试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- Xie Pengyong. The comprehensive study on calcined product of magnesite[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture & Technology, 2017.
- [27] Liang H, Jiang Y, Wang S, et al. Facile and scalable synthesis of long-life porous MgO-nanofiber functionalized biochar adsorbent from magnesite for phosphate recycling[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 129234.
- [28] Abd-Elhamid A I, Abu Elgoud E M, Emam S S, et al. Superior adsorption performance of citrate modified graphene oxide as nano material for removal organic and inorganic pollutants from aqueous solution[J]. Scientific Reports, 2022, 12: 9204.
- [29] Bo C, Jia Z, Liu B, et al. Copolymer-type magnetic graphene oxide with dual-function for adsorption of variety of dyes[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2022,

- 138; 104499.
- [30] 白晶, 李刚, 赵美, 等. 原位沉淀法制备氢氧化镁/硅藻土复合材料及其对甲基橙的吸附[J]. 材料工程, 2025, 53(4): 187–193.
- Bai Jing, Li Gang, Zhao Mei, et al. Preparation of magnesium hydroxide/diatomite composites by in-situ precipitation method and adsorption of methyl orange [J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(4): 187–193.
- [31] Li K R, Li X, Li B D. Investigation the adsorption behavior of functional carbon-based composites for efficient removing anions/cations in single and multicomponent systems [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 289: 120737.
- [32] Wang R C, Yao C, Peng C Y, et al. Ultra-strong adsorption of organic dyes and antibiotic onto the alk-MXene/ ZIF adsorbents with a specific intercalation structure[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 149916.

Preparation and adsorptive performance of flocculent magnesium oxide-based adsorbent derived from magnesite tailings

Deng Xinzong¹, Zhang Yanfu¹, Yu Linhui², Liang Hai¹, Zhou Zhirong¹, Xue Zhishuang¹

(1. Liaoning Key Laboratory of Chemical Additive Synthesis and Separation, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China;

2. Yingkou Dongbang Environmental Science and Technology Co., Ltd., Yingkou 115100, China)

Abstract: The wastewater from synthetic dye industries contains substantial amounts of Congo Red (CR) and Amaranth (AM), which pose significant toxic threats to ecosystems. Consequently, magnesium-based adsorbents have been widely applied for the treatment of such dye-containing wastewater. Approximately 50% of magnesite ore is converted into tailings during mining and processing. These tailings, which contain about 40 wt% MgO, are mainly disposed of by landfilling. In this study, magnesite tailings were employed as a precursor to synthesize a structurally stable MgO-based adsorbent through electrochemical deposition. CR and AM were chosen as representative anionic dyes to assess the adsorption performance of the adsorbent. The main conclusions are summarized as follows. The primary crystalline phase of the product obtained under optimized electrolysis conditions was MgO, with a trace amount of $S_{24}Mg_{16}Ca_{12}O_{96}$, which facilitated the adsorption process. The product exhibited a flocculent morphology with uniformly dispersed particles, which could be attributed to the enhanced steric hindrance induced by Ca and S co-doping. The prepared adsorbent exhibited a specific surface area of 74.43 m²/g, an average pore diameter of 22.66 nm, and a pore volume of 0.0027 cm³/g, and the pore-size distribution was centered at approximately 20 nm, confirming its mesoporous nature. Under optimal conditions (adsorbent dosage = 10 mg, initial CR and AM concentrations = 500 mg/L, pH = 7–11, and contact time = 50 min), the maximum adsorption capacities for CR and AM reached 995.66 mg/g and 759.56 mg/g, respectively. Coexisting ions such as Cl⁻, SO₄²⁻ and NO₃⁻ showed minimal influence on adsorption efficiency, while HCO₃⁻ and humic acid (HA) exhibited only minor effects. The adsorption process was dominated by multilayer adsorption, with the kinetic data fitting well to the pseudo-second-order model. The adsorbent showed excellent regeneration performance, retaining CR and AM removal efficiencies above 95% and 68.5% after five successive cycles. The adsorption of CR and AM onto MgO was mainly governed by electrostatic interactions and hydrogen bonding. Meanwhile, the incorporation of $S_{24}Mg_{16}Ca_{12}O_{96}$ further enhanced the structural stability and surface reactivity of the adsorbent, thereby improving its overall adsorption performance compared with pristine MgO. The magnesium-based adsorbent prepared via this method exhibited high adsorption capacity, fast adsorption rate, and excellent reusability. Moreover, its synthesis did not require high-purity precursors, templates, or additives, providing a promising strategy for the resource utilization of magnesite tailings.

Key words: dye wastewater; congo red (CR), amaranth (AM); adsorption; magnesite tailings; electrolysis; magnesium oxide (MgO); $S_{24}Mg_{16}Ca_{12}O_{96}$