

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.12.011

改性聚氯化铝残渣吸附剂制备及其对镍吸附性能

韩晓刚^{1,2*}, 蔡建刚¹, 穆金鑫^{1,2}, 韩鑫琪¹, 王一鸣¹, 张雨哲²

(1. 常州清流环保科技有限公司, 江苏 常州 213144;

2. 常州大学环境科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用聚氯化铝生产压滤残渣(PACR)制备吸附剂(M-PACR), 对吸附剂的结构、形貌等进行表征, 并考察该吸附剂对镍的吸附效果。结果表明, 制备的吸附剂具有类水滑石的结构, 与PACR相比, 其表面变得疏松多孔, 有明显的断层及裂痕。BET分析数据显示, M-PACR较PACR比表面积增大了近6倍, FTIR也表明M-PACR有效融合了Ca-Al和Ca-Fe型吸附剂的特征峰。吸附实验效果表明, M-PACR吸附剂对镍的吸附符合二级吸附动力学模型与Langmuir吸附等温模型。

关键词: 聚氯化铝; 残渣; 吸附; 镍

中图分类号: X703

文献标识码: A

Preparation of Modified Poly Aluminum Chloride Residue Adsorbent and Its Adsorption Performance for Nickel

HAN Xiaogang^{1,2*}, CAI Jiangang¹, MU Jinxin^{1,2}, HAN Xinqi¹, WANG Yiming¹,
ZHANG Yuzhe²

(1. Changzhou Qingliu Environmental Protection Technology Co. Ltd., Changzhou 213144, China;

2. School of Environmental, Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The adsorbent (M-PACR) was prepared by pressure filtration residue (PACR), and the adsorption effect of the adsorbent on nickel was investigated. The results show that the prepared adsorbent has the structure of hydrotalcite like. Compared with PACR, the surface of the adsorbent becomes loose and porous with obvious faults and cracks. BET analysis showed that the specific surface area of M-PACR was nearly 6 times larger than that of PACR. FTIR also showed that M-PACR effectively integrated the characteristic peaks of Ca-Al and Ca-Fe adsorbents. The results of adsorption experiments show that the adsorption of nickel on M-PACR adsorbent conforms to the second-order adsorption kinetic model and Langmuir adsorption isotherm model.

Keywords: polyaluminum chloride; residue; adsorption; nickel

重金属排放对自然界造成的危害是不可逆的, 而且会严重危害动植物生长^[1-2]。镍是最受关注的重金属之一, 根据世卫组织公布的结果, 水体中镍最

高限量为0.005 kg/m³^[3]。常用的从水体中去除重金属的方法有吸附^[4]、化学沉淀^[5]、离子交换^[6]、电絮凝^[7]等。吸附法对于重金属处理具有其材料来源

收稿日期: 2020-10-22

修回日期: 2020-11-14

作者简介: 韩晓刚(1983—), 男, 高级工程师, 主要从事危险废物资源化处置利用技术研究, email: 237414866@qq.com

基金项目: 常州市科技支撑项目(CE20195020)

广、方便操作、成本相对低廉等优势,而研究高效的吸附材料一直是生态环境治理的热点^[8-9]。

我国是水处理剂产品的生产大国,常规工艺生产 1 t 聚合氯化铝液体产品会产生约 20 kg 绝干残渣(PACR)^[10]。“土十条”实施以来,这部分固废再去填埋给生产企业带来的损失巨大,如何走好“以废治废”的转型之路,在即将到来的“十四五”规划期间,显得尤为重要。

笔者以 PACR 为原料,利用其中有效组分,改变其结构功能,制备了一种新的吸附剂(M-PACR),并考察其对于镍的吸附效果,从而为其在去除重金属过程中应用提供实验和理论基础;为 PACR 提供一种新的资源化利用方式,达到固体废物资源化利用的目标。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

(1)实验用 PACR 为笔者所在单位产生。实验用化学试剂主要有硝酸镍、盐酸、氢氧化钠、氧化钙,以上试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。

(2)实验及分析仪器主要有 SHA-B 型恒温水浴振荡器(金坛精达仪器有限公司);TAS-990 火焰原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);PHS-3C 型 pH 计(上海雷磁仪器);Quanta 200 型扫描电镜(荷兰 FEI 公司);JW-BK122F 比表面积分析仪(北京精微高博科学技术有限公司);D8-FOCUS X-射线衍射仪(德国布鲁克公司);Nicolet 380 型傅立叶红外光谱(美国 THERNO FISHER 公司)。

1.2 实验内容

1.2.1 M-PACR 的制备

实验使用 X 射线荧光光谱仪对 PACR 的化学组分进行半定量分析,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,PACR 中主要成分为 CaO、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂,其占比近 87%。

表 1 PACR 化学组成

Tab. 1 Chemical composition of PACR

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Cl	其他
含量/%	2.58	33.50	7.61	22.53	4.42	23.54	1.73	4.09

制备 M-PACR 吸附剂^[11-12]:称取 30 g PACR,将其和氢氧化钠按照质量比 1:2 进行混合,置于银坩埚中,在马弗炉中 800 °C 煅烧 30 min 后,取出冷却。

将冷却后的坩埚和其中凝块置于盛有 150 mL 沸腾水的烧杯中,加热煮沸直至凝块全部溶出,趁热过滤。用盐酸(10%)溶液调整滤液至透亮后,全部转移至 500 mL 三口磨口平底烧瓶。通入氮气,用饱和石灰水缓慢调整至 pH=10,密封常温下磁力搅拌至少 12 h;最后取出反应混合液,抽滤,用去离子水(无 CO₂)反复洗涤 2~3 次固体样品,在 105 °C 下烘干过夜;研磨破碎,过 100 目筛,装袋备用。

1.2.2 M-PACR 吸附镍实验

pH、投加量对吸附性能的影响:取同体积同浓度的镍溶液,分别加入一定质量吸附材料,测定 25 °C 条件下,不同 pH 水浴震荡 2 h 后剩余镍浓度,计算相应的吸附量。

吸附动力学:取相同体积和浓度的镍溶液两份,分别加入 1.0 g PACR 和 M-PACR,在 25 °C 下,水浴中分别震荡 5 min、15 min、30 min、60 min、120 min 和 180 min 后,取上清液,分析溶液中镍浓度,计算相应吸附量。

吸附热力学:取相同体积、不同浓度的镍溶液,分别加入 1.0 g PACR 和 M-PACR,在水浴中 25 °C 下震荡 2 h 后固液分离,分析溶液中剩余镍浓度,计算相应吸附量。

1.3 分析方法

吸附实验结束后,离心。取上清液,用 GB/T 11912—1989 的方法测定其溶液中剩余镍含量。

2 结果与讨论

2.1 M-PACR 吸附材料表征

2.1.1 XRD 分析

对制备的 M-PACR 进行 XRD 分析,如图 1 所示,从图中可以看出,M-PACR 部分具备了水滑石结构在 $2\theta=32^\circ$ 和 38° 的特征峰,并且在 $2\theta=11^\circ$ 和 23° 附近出现两个衍射强度较大的特征峰,分别对应水滑石标准谱图 d003、d006 晶面^[13]。衍射峰峰型尖而窄,基线平稳,对称性好,结晶度高,晶相单一。PACR 由于是铝土矿和碳酸钙在高温条件下烧结而成的材料,所以 $2\theta=32^\circ$ 和 38° 也有同样的衍射峰出现^[14],但是其结构和 M-PACR 完全不同。

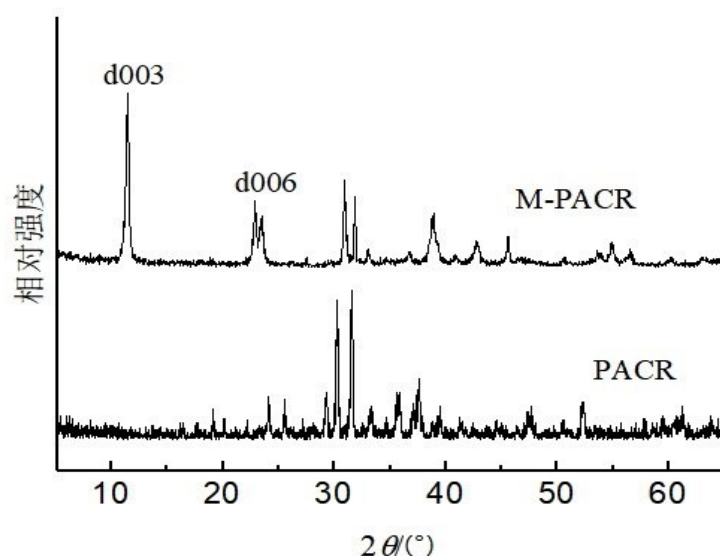


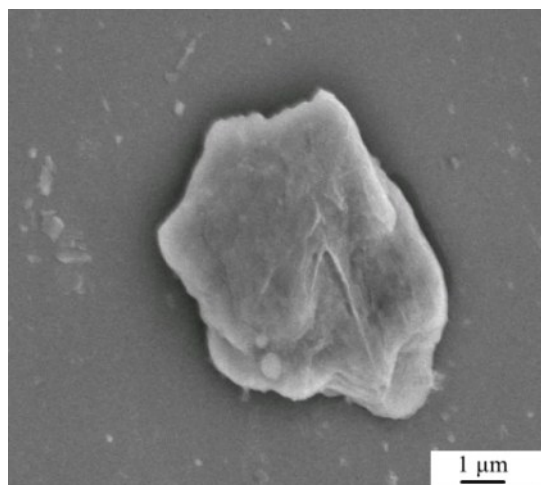
图1 PACR和M-PACR的XRD图

Fig.1 XRD of M-PACR and PACR

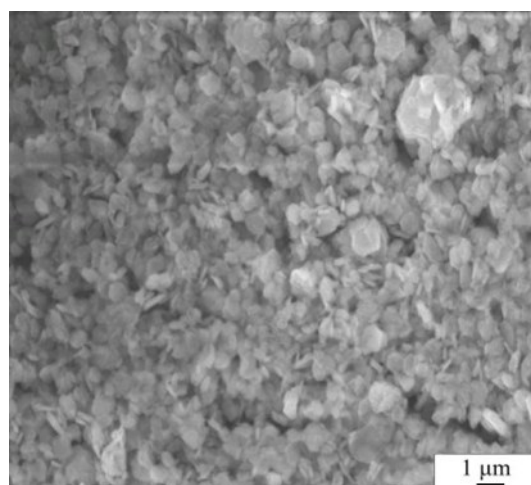
2.1.2 SEM分析

对M-PACR样品进行SEM分析,如图2所示。PACR本身为颗粒状固体粉末,平均粒径约为0.2~0.3 μm,颜色为黄褐色,质地较硬^[10,15]。图2照

片可以看出,M-PACR经过高温碱溶共沉淀后,其既有较大层状结构又有明显的断层及裂痕,这样既可以提供更大的比表面积和更多活性位点附着点,又可以使材料本身的结构能够具有较高的稳定性^[6]。



(a) M-PACR放大10000倍



(b) M-PACR放大5000倍

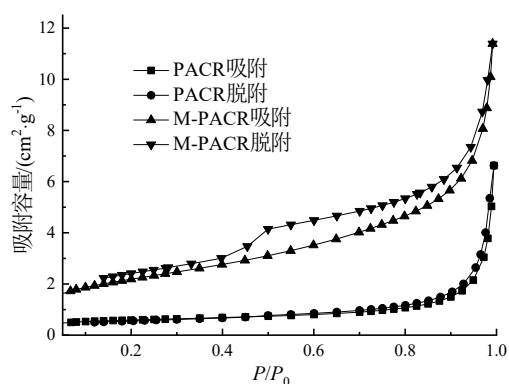
图2 M-PACR的SEM照片

Fig.2 SEM photos of M-PACR

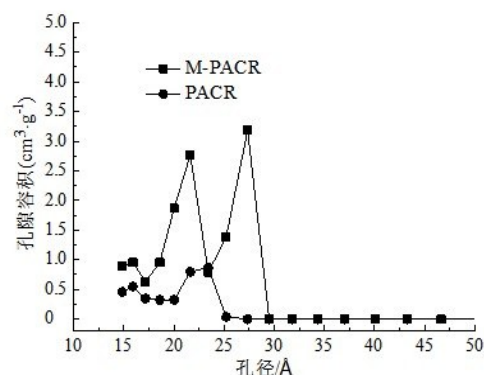
2.1.3 BET测定

PACR和M-PACR氮气吸附-解吸比表面积测定如图3所示,从图中可见,M-PACR的N₂吸附-脱附

等温线为典型IV型等温线,表明其为介孔材料^[16],改性后的CaFeAl-LDH与改性前相比,具有更大的吸附容量。



(a) PACR 和 M-PACR 吸附-脱附曲线



(b) PACR 和 M-PACR 孔分布曲线

图3 PACR 和 M-PACR 的氮气吸附表征

Fig.3 N₂ adsorption characterization of PACR and M-PACR

PACR 和 M-PACR 的孔结构特征参数如表 2 所示。

表 2 PACR 和 M-PACR 的孔结构特征

Tab.2 Pore structure characteristics of PACR and M-PACR

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{langmuir}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
PACR	2.06	2.81	2.08
M-PACR	12.60	15.70	1.91

由此可知, CaFeAl-LDH 的比表面积相比于 PACR 增加了近 6 倍; 该结果表明, 改性后的 CaFeAl-LDH 孔结构性质得到了进一步改善, 这主要是由

于改性剂给 PACR 提供了更多的活性位点。这与 SEM 的表征相互印证。

2.1.4 FTIR 分析

对 PACR 和 M-PACR 的红外光谱分析, 见图 4。从图 4 可以看出, PACR 自身并没有特别突出的峰, 但是 M-PACR 在 3500 cm^{-1} 处出现了较宽的吸收峰, 这是由于 OH 伸缩振动引起的, OH 弯曲振动引起的吸收峰在 1600 cm^{-1} 附近^[17]。Fe-OH 吸收峰在 1466 cm^{-1} 和 625 cm^{-1} , Al-OH 的吸收峰在 847 cm^{-1} 、 681 cm^{-1} ; 而 Ca-OH 的在 459 cm^{-1} 处^[16]。说明 M-PACR 具备了 Ca-Al 型和 Ca-Fe 型 LDH 的特征峰, 将两种很好地结合在一起。

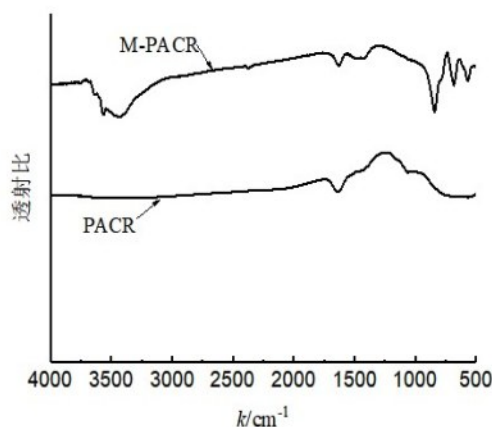


图4 PACR 和 M-PACR 的 FTIR 图

Fig.4 FTIR spectra of PACR and M-PACR

2.2 pH对吸附剂吸附性能的影响

不同pH值条件下,M-PACR对镍的吸附结果如图5所示。可以看出,当pH由1增加到7时,M-

PACR对镍吸附量都随之增加,其原因是由于 H^+ 和 Ni^{2+} 在M-PACR表面活性点位的竞争所致^[17]。

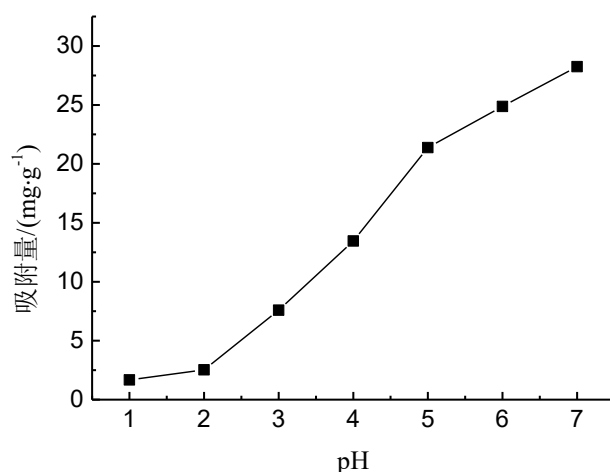


图5 pH值对M-PACR吸附镍的影响

Fig.5 Effect of pH value on adsorption of Ni by M-PACR

2.3 投加量对吸附剂吸附性能的影响

不同投加量条件下,M-PACR对镍吸附结果如图6所示,可以看出,CaFeAl随着投加量的增加,吸附量均呈现减小的趋势且减小程度逐渐降低。主要

是因为随着投加量增加,提供的反应基团在持续增加,但是水质中镍含量有限,其不能完全发挥吸附材料性能^[19]。

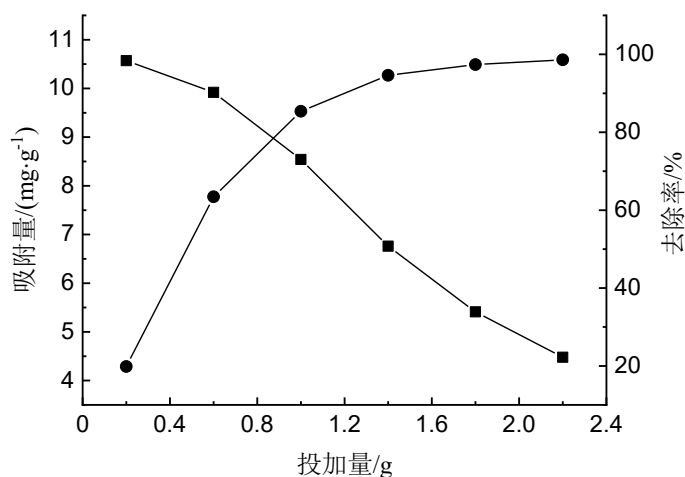


图6 投加量对M-PACR吸附镍的影响

Fig.6 Effect of dosage on adsorption of Ni by M-PACR

2.4 吸附动力学

PACR和M-PACR的动力学数据见图7。由图7

可知,M-PACR对镍吸附性能明显好于PACR。120 min后,吸附速率变慢,基本趋于稳定。M-

PACR 的平衡吸附量为 $23.72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

吸附动力学常用吸附速率方程见式(1)及式(2)^[20]:

Lagergren 一级吸附动力学方程:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

二级吸附动力学方程:

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

式中: q_e 和 q_t 分别表示平衡时和时间为 t 时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 和 k_2 分别表示 Lagergren 一级和二级吸附速率常数, 单位分别为 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

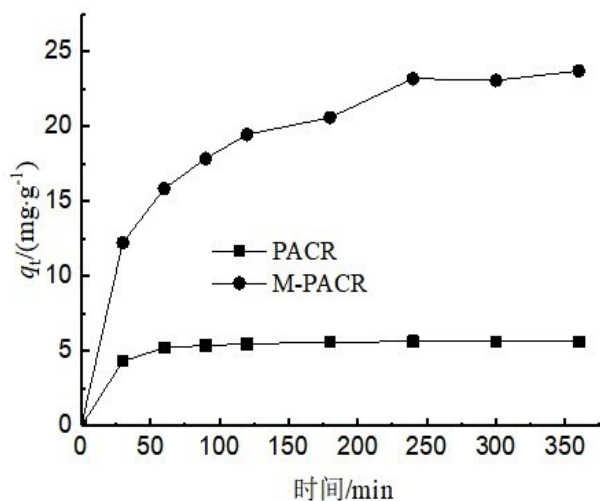


图 7 PACR 与 M-PACR 对镍在不同时间的吸附效果

Fig. 7 Adsorption of Ni by PACR and M-PACR at different time

将图 7 数据代入 Lagergren 一级反应动力学和二级反应动力学中进行线性回归, 回归参数见表 3, 由表 3 可知, 两种吸附剂对镍的吸附行为符合二级

动力学模型, 线性相关系数 R^2 分别为 0.998 和 0.997。

表 3 PACR 和 M-PACR 吸附镍的动力学模型参数

Tab.3 kinetic model parameters of Ni adsorption by PACR and M-PACR

吸附剂	一级动力学模型			二级动力学模型		
	$k_1/(10^{-2} \text{ min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(10^{-2} \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
M-PACR	0.0161	12.71	0.993	0.00137	25.25	0.998
PACR	4.9800	2.51	0.968	1.60000	2.08	0.997

2.5 吸附热力学

PACR 和 M-PACR 的热力学数据见图 8。由图 8 可知, 两种吸附剂对镍的吸附趋势基本一致, 但 M-PACR 对镍的吸附效果明显高于 PACR, 其吸附饱和

量达到 $23.72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

吸附热力学方面常用的吸附速率方程见式(3)

及式(4)^[21]:

Langmuir 吸附等温式:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0 C_e} \quad (3)$$

Freundlich 吸附等温式:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (4)$$

式中, q_e 为单位质量吸附剂吸附污染物的量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为平衡时溶液中剩余污染物的量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q^0 为构成单分子层吸附时单位质量吸附剂的饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 、 K_F 为常数; n 为与温度等因素有关的常数。

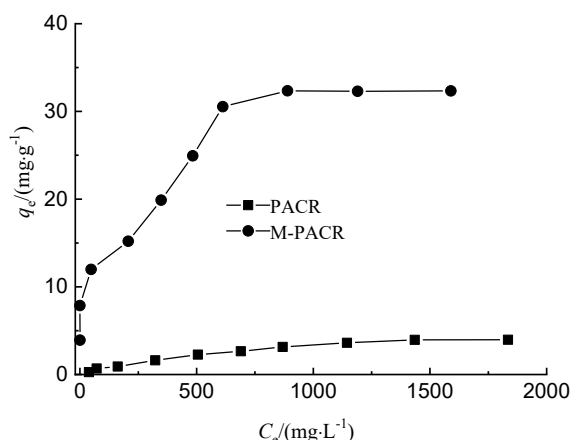


图8 PACR与M-PACR吸附镍的吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherms of Ni on PACR and M-PACR

分别采用Langmuir和Freundlich两种吸附模型对实验数据进行拟合,其结果见表4。由表4中的线

性相关系数(R^2)可以看出,M-PACR对镍的吸附都符合Langmuir吸附等温式。

表4 PACR和M-PACR吸附镍的等温线参数

Tab.4 isotherm parameters of Ni adsorption by PACR and M-PACR

吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	$Q^0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(10^{-3}\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
M-PACR	32.99	0.0056	0.998	7.52	3.03	0.970
PACR	3.96	0.0022	0.993	0.36	1.67	0.974

3 结论

本文使用聚氯化铝压滤残渣(PACR)为原料经强碱热熔共沉淀的方法制备新型吸附剂M-PACR,并对其进行表征:从SEM照片可以看出M-PACR既有较大层状结构又有明显的断层及裂痕,XRD表明其具备了类水滑石的结构,BET分析结果说明其比表面积较改性前有了很大提高。通过对模拟废水中镍的吸附实验说明M-PACR随着pH升高吸附量也在增加,对镍的吸附过程动力学满足二级动力学方程;热力学满足Langmuir吸附等温式,饱和吸附量为 $32.99\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] Peng G, Deng S, Liu F, et al. Superhigh adsorption of nickel from electroplating waste water by raw and calcined electroplating sludge waste[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 246(2): 118948.1-118948.8.
- [2] Firdaus F, Idris M S F, Yusoff S F M. Adsorption of nickel ion in aqueous using rubber-based hydrogel[J]. Journal of Polymers & the Environment, 2019, 27 (8): 1770-1780.
- [3] Pahlavanzadeh H, Motamedi M. Adsorption of nickel, Ni (II), in aqueous solution by modified zeolite as a cation-exchange adsorbent[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020, 65(1): 185-197.
- [4] Liu Z N, Zhang Y Y, An Y K, et al. Influence of coal fly ash particle size on structure and adsorption properties of forming adsorbents for Cr^{6+} [J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science Edition), 2016(31): 58-63.
- [5] Sun W, Cao L M, Yang J. Effect of crystallographic structure of iridium based oxides on electrochemical degradation[J]. Electrochimica Acta, 2018(260): 483-488.
- [6] Tan B, Zhao H M, Zhang Y B, et al. Amphiphilic PA-induced three-dimensional graphene macrostructure with enhanced removal of heavy metal ions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018(512): 853-861.
- [7] Xia Y J, Dai Q Z, Chen J M. Electrochemical degradation of aspirin using a Ni doped PbO_2 electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015(744): 117-125.

- [8] 马海清, 黄芳, 崔龙哲, 等. 磁性沸石的制备及其对水溶液中镍的吸附[J]. 水处理技术, 2016, 42(4): 65-68.
- [9] 钱程, 张卫民. 纳米 HAP 复合型材料吸附水中镍离子性能[J]. 无机盐工业, 2019, 51(2): 45-49.
- [10] 李润生, 沈开义, 李凯. 我国水处理混凝剂的发展新趋势[J]. 中国给水排水, 2010, 26(8): 145-146.
- [11] Lu Y S, Zhang Z W, Xu Y F, et al. CaFeAl mixed oxide derived heterogeneous catalysts for transesterification of soybean oil to biodiesel[J]. Bioresource Technology, 2015, 190: 438-441.
- [12] 韦世强. 铝酸钙渣提取氧化铝的试验研究[J]. 轻金属, 2012(12): 9-11.
- [13] 张在屋. CaFeAl 类水滑石制备生物柴油及废矿物油脱色研究[D]. 上海: 上海大学, 2015.
- [14] 韩晓刚, 刘转年, 陆亭伊, 等. 改性聚氯化铝残渣吸附剂制备及其除磷性能[J]. 无机盐工业, 2019, 51(4): 59-62.
- [15] 黄志刚, 章兴华, 陆洋, 等. 铝酸钙粉矿物相红外光谱及铝溶出率分析[J]. 无机盐工业, 2012, 44(9): 17-20.
- [16] 范伟, 王亮, 郑怀礼, 等. 基于红外光谱分析研究矿化剂对铝酸钙粉制备的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(5): 1214-1217.
- [17] Tang S K, Wang L P, Zhang Y, et al. Study on preparation of Ca/Al/Fe₃O₄ magnetic composite solid catalyst and its application in biodiesel transesterification[J]. Fuel Processing Technology, 2012, (95): 84-89.
- [18] Zawrah M F. Investigation of lattice constant, sintering and properties of nano Mg-Al spinels[J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 382(1-2): 362-370.
- [19] Liu Z N, Zhang Y Y, An Y K, et al. Influence of coal fly ash particle size on structure and adsorption properties of forming adsorbents for Cr(VI)[J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science), 2016, 31(1): 58-63.
- [20] 刘转年, 王艺, 陈龙, 等. 不同变质程度超微煤粉对重金属离子的吸附性能[J]. 化工进展, 2015, 34(8): 3173-3178.
- [21] 唐祝兴, 侯金铭, 余孟. 磁性金属有机骨架材料 Fe₃O₄@Cu₃(BTC)₂ 的制备及其对孔雀石绿的吸附性能[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(9): 24-30.