

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.02.003

改性含铝废渣对废水中镍的吸附机理和动力学影响

韩晓刚^{1*}, 穆金鑫², 顾玲玲¹, 张淳之³, 陆永生³

(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; 3. 上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对含铝废渣(RAS)进行改性, 制备改性材料(MAS), 对其结构进行表征, 并考察其对 Ni^{2+} 的吸附机理和性能影响。结果表明: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的引入没有改变 RAS 的主要官能团, 其主要组分为 CaTiO_3 、 FeAl_2O_4 和 Fe_3O_4 , 而且改性后的 MAS 对 Ni^{2+} 的吸附速率由膜扩散和内扩散相互作用, 吸附过程是自发吸热过程。

关键词: 改性; 含铝废渣; 镍; 吸附; 废水

中图分类号: X781.1

文献标识码: A

Adsorption mechanism and kinetics of nickel in wastewater by modified aluminum containing waste residue

Han Xiaogang^{1*}, Mu Jinxin², Gu Lingling¹, Zhang Chunzhi³, Lu Yongsheng³

(1. Changzhou Qingliu Environmental Protection Technology Co., Ltd., Changzhou 213144, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The aluminum containing waste residue (RAS) was modified by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and the modified material (MAS) was prepared. The structure was characterized and the adsorption mechanism and properties of Ni^{2+} were investigated. The results show that the introduction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ does not change the main functional groups of RAS, and its main components are CaTiO_3 , FeAl_2O_4 and Fe_3O_4 . Moreover, the adsorption rate of modified MAS for Ni^{2+} is interacted by membrane diffusion and internal diffusion, and the adsorption process is a spontaneous endothermic process.

Keywords: modification; aluminum containing waste residue; nickel; adsorption; wastewater

含铝废渣是无机混凝剂铝盐生产过程产生的主要废物之一, 其主要组分是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CaO 、 TiO_2 和 Fe_2O_3 等^[1]。目前国内有铝盐的生产企业 130 余家, 其累积产能约 885 万吨固体, 生产过程中的固液分离工段从过去的沉渣池改变为现在的板框压滤; 这部分废渣从沉降、堆放到填埋处理, 现在通过降低里

面的阴离子比例和含水率, 部分可以送至水泥厂进行掺用^[2]。即便如此还是不能满足“十四五”关于绿色产品的要求, 仍需要对其深度利用进行探索研究。韩晓刚等^[1, 3]通过碱溶共沉淀的方式制备了水化氯铝酸钙等层状双金属氢氧化物, 分别研究了其对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、甲基橙的吸附性能, 发现其相对于原渣

收稿日期: 2021-12-12

修回日期: 2022-02-20

*通信作者: 韩晓刚(1983—), 男, 博士, 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)

具有优良的性能,对Cr(VI)及甲基橙的吸附量分别达到2.4 mg/g和35.2 mg/g。刘晓红等^[4]选用含铝废渣制备PAFSC,用来处理造纸废水,当温度为80℃、反应时间为20 min时,铝浸取率>95%,而且投加量为400 mg/L时,造纸废水脱色率达到92%,COD去除率为68%。张亚峰等^[5]利用含铝废渣和废玻璃自制沸石处理水中Ca²⁺,当pH=6~8、沸石投加量为20 g/L、反应时间为1 h时,对Ca²⁺吸附量为16 mg/g。

随着化学镀镍^[6]、采矿^[7]、钢铁行业^[8]的快速发展,大量镍被使用并产生了含镍废水,对环境、动植物和人类造成了严重危害。而且镍在自然界中较难通过化学技术或者生物修复技术进行修复。常用的处理镍的方法有:化学沉淀法^[9]、吸附法^[10]、电解法^[11]、离子交换法^[12]、溶剂萃取法^[13]等。

本文通过改性的方式对含铝废渣进行处理后制备吸附材料,研究其对废水中镍的吸附动力学和热力学影响,探讨其相关吸附机理,以期为废水中重金属镍的有效处理提供实验参考。

1 实验

1.1 原料与仪器

实验用RAS为笔者单位生产过程中所产生。主要化学试剂:硫酸镍、硫酸、氢氧化钠、氧化钙等,均为分析纯。

分析仪器主要有:常州荣华仪器设备厂生产的SHA-B型恒温水浴振荡器;上海精科仪器有限公司生产的722型UV-Vis分光光度计;上海雷磁仪器有限公司生产的pH计(PHS-3C型);日本理学电机株式会社生产的D/max2500X射线衍射仪(XRD);广州尼高力科学仪器有限公司生产的Nicolet 380型傅里叶红外光谱仪(FTIR);X射线荧光光谱仪(XRF)为日本Shimadzu Limited生产。

1.2 实验内容

1.2.1 MAS的制备

称取50 g含铝废渣置于500 mL烧杯中,向其倒入200 mL水,然后放置在磁力搅拌器上,边搅拌边滴加饱和石灰水的上清液,并测定溶液的pH,直至pH=9时停止滴加,采用布氏漏斗抽滤悬浊液,滤饼经水反复洗至近中性后,在烘箱中110±5℃条件下烘干、研磨、筛分,即得MAS。

1.2.2 MAS吸附镍实验

1.2.2.1 吸附动力学

称取1.0 g MAS,置入100 mL质量浓度为40 mg/L的Ni²⁺溶液中。分别在25℃、30℃、45℃下振荡0、1、2、3、4、5、10、20、40、60 min,取上清液离心分离,测定Ni²⁺浓度并计算吸附量。

1.2.2.2 MAS对Ni²⁺吸附过程扩散模型

和吸附过程相关的扩散模型主要有Weber-Morris内扩散模型^[14]和膜扩散传质方程^[15]。两种模型的表达式如下:

Weber-Morris内扩散模型:

$$q_t = Kt^{1/2} + b \quad (1)$$

式中: q_t 为吸附 t min时吸附剂的吸附量,mg/g; K 为Weber-Morris内扩散方程速率常数,mg/(g·min^{1/2}); b 为相关边界层效应; t 为吸附时间,min。

膜扩散传质方程:

$$\ln(1 - \alpha_p) = -k_p t \quad (2)$$

其中 α_p 由以下平衡的分式公式得出:

$$\alpha_p = \frac{[M]_t}{[M]_\infty} \quad (3)$$

式中: $[M]_t$ 和 $[M]_\infty$ 分别为时间 t 和结束时(∞)的吸附量,mg/g。

1.2.2.3 MAS对不同Ni²⁺浓度的吸附

分别向Ni²⁺浓度为40、100、150 mg/L的100 mL含镍废水中投加1.0 g MAS,在 $T=25$ ℃下进行吸附实验。取上清液测定Ni²⁺浓度并计算吸附量。

1.2.2.4 吸附热力学

称取1.0 g MAS加入到100 mL含镍废水中,分别在25、30、45℃下振荡1.5 h后,离心分离,取上清液测定Ni²⁺浓度并计算吸附量。然后根据公式(4)~(7)可以计算出相应的热力学参数 ΔG 、 ΔH 、 ΔS ^[16]。

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

式中: q_e 为吸附平衡时吸附剂的吸附量,mg/g; C_e 为吸附平衡时溶液中Ni²⁺浓度,mg/L; K_d 为分配系数,mL/g; T 为吸附实验的温度,K; R 为理想气态常数,8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹。

1.2.2.5 结果测定

吸附实验结束后,离心,取上清液,按照GB11910—1989规定的实验方法,测定上清液中 Ni^{2+} 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 MAS的表征分析

2.1.1 FTIR分析

RAS(反应前BR)、RAS(反应后AR)、MAS(BR/AR)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的FTIR图,如图1所示。

从图1可以看出,3640 cm^{-1} 附近吸收带为钙氧化物中 Ca—OH 的伸缩振动峰,1460 cm^{-1} 附近吸

收带为 —OH 的弯曲振动峰,1010 cm^{-1} 附近吸收带为 Si—O—Fe 或 Si—O—Al 的伸缩振动峰,529 cm^{-1} 附近吸收带为 Al—O 、 Fe—O 的伸缩振动峰,402 cm^{-1} 附近吸收带为 Al—O 、 Fe—O 的反伸缩振动峰^[17-18]。从RAS(BR)、MAS(BR)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的FTIR中可以看出,由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的用量少,采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对原铝渣进行改性后,并未改变铝渣的主要官能团。从RAS(BR/AR)和MAS(BR/AR)的FTIR中可以看出,由于吸附剂处理的 Ni^{2+} 初始浓度不高,吸收峰并未有较大幅度的改变,RAS(AR)和MAS(AR)在529 cm^{-1} 附近处的吸收带较之前略窄,杂峰略多一些。

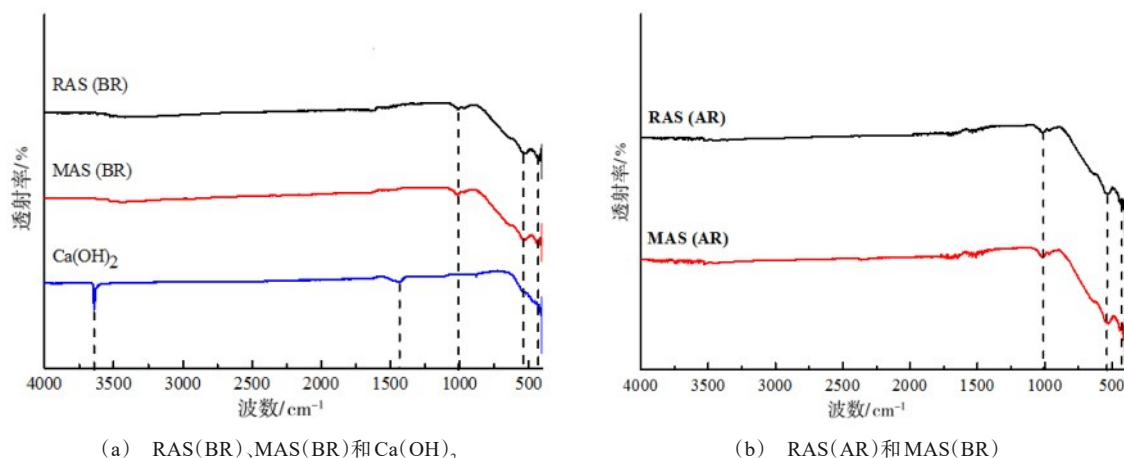


图1 样品的FTIR图

Fig.1 FTIR diagrams of the samples

2.1.2 X射线衍射分析

RAS(BR)、MAS(BR)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的X射线衍射图谱如图2所示。RAS(BR)和MAS(BR)皆在 $2\theta=18.040^\circ$ 、 32.830° 、 36.593° 、 47.270° 、 58.996° 和 64.772° 附近位置出现尖锐的衍射峰, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在 $2\theta=18.040^\circ$ 、 28.804° 、 34.142° 、 47.182° 、 50.945° 、 54.358° 、 62.672° 、 64.422° 和 1.949° 位置出现尖锐的衍射峰。通过图谱分析发现,这些衍射峰分别与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaTiO_3 、 FeAl_2O_4 和 Fe_3O_4 标准PDF卡片较为吻合,因此确定铝废渣中主要成分为 CaTiO_3 、 FeAl_2O_4 和 Fe_3O_4 ,其物相晶型较好,且在活化过程中并未遭到较大破坏。

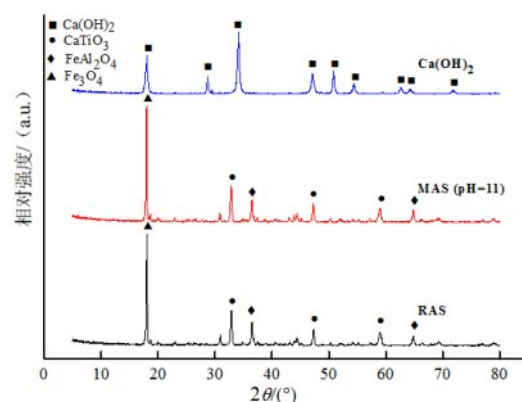


图2 RAS(BR)、MAS(BR)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的XRD图
Fig.2 XRD patterns of RAS(BR), MAS(BR) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$

2.1.3 XRF分析

通过XRF对RAS、MAS (BR)和MAS (AR)的元素以及氧化物进行分析,结果如图3所示。MAS (BR)由于氢氧化钙的引入,其中Ca、O元素以及CaO比例较RAS相比有所升高,或由于碱改性过程中铝废渣总体质量减少,导致MAS (BR)中各金属占比同时上升。通过MAS处理含镍废水后,MAS (AR)比MAS (BR)中Ni元素和NiO含量有所上升,但由于初始 Ni^{2+} 浓度较低,上升数值并不大,各上升

0.24%和0.20%左右。由于MAS通过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 改性制得,在一定程度上,MAS中—OH会与废水中的 Ni^{2+} 发生络合反应,导致MAS (BR)的O元素含量比MAS (AR)的高一些。也可能存在MAS (BR)中的 Ca^{2+} 与水中 Ni^{2+} 发生离子交换作用,使MAS (AR)中Ca和CaO的含量比MAS (BR)中有所下降^[19]。另外,MAS (BR)表面上的Si会在MAS (BR)表面溶出时与溶液中的 Ni^{2+} 反应,形成Ni、Si共沉淀^[20],导致MAS (AR)中的Si和Ni含量都有所升高。

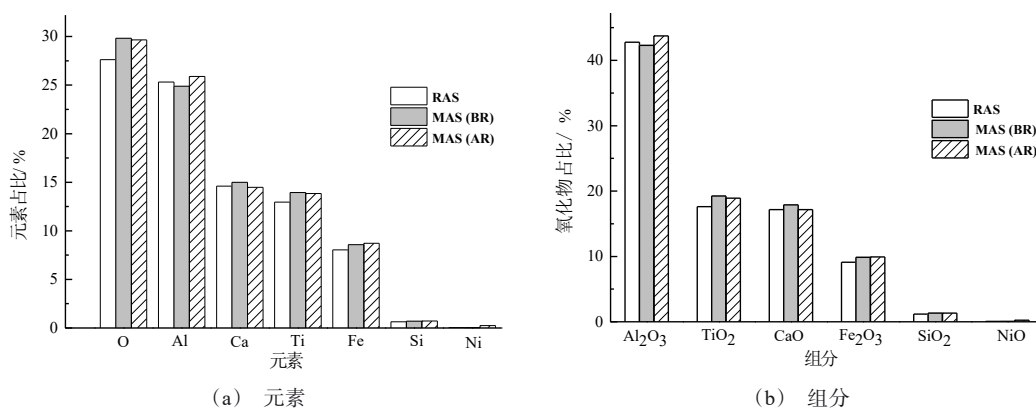


图3 RAS、MAS (BR)和MAS (AR)的元素组成及物质组成图

Fig.3 Diagrams of elemental and material composition of RAS, MAS (BR) and MAS (AR)

2.2 不同温度下的吸附动力学

MAS对废水中的镍在不同温度条件下的吸附动力学见图4所示。从图4可以看出,在吸附30 min后,吸附速率变慢,40 min后基本趋于稳定。温度对吸附效果有较好的推动作用,随着实验温度升高,MAS的吸附量也有一定程度的增加。

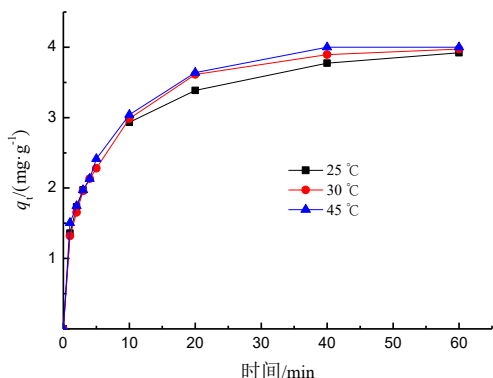


图4 MAS对 Ni^{2+} 在不同温度下的吸附影响

Fig.4 Adsorption effect of MAS on Ni^{2+} at different temperature

2.3 MAS对 Ni^{2+} 吸附过程的扩散模型

2.3.1 Weber-Morris内扩散模型

依据图4中25 °C条件下的实验结果通过公式(1)计算Weber-Morris内扩散模型及其特性参数,见图5和表1。由图5可知,MAS对 Ni^{2+} 的吸附分为3个过程:膜扩散过程(K_1)、内扩散过程(K_2)和吸附平衡过程(K_3)。首先, Ni^{2+} 通过MAS吸附剂表面附着的流体介膜,从液相进入到吸附剂外表面(K_1)。之后,吸附剂外表面的 Ni^{2+} 通过吸附剂内的孔道进入到内表面(K_2)。最后, Ni^{2+} 到达吸附剂内表面的吸附位点,快速达到吸附平衡状态(K_3)。通过 $K_1 > K_2 > K_3$ 可知,膜扩散过程吸附速率最快,原因是初期吸附过程为表面吸附,铝渣改性后,表面更粗糙,比表面积更大,表面上与 Ni^{2+} 结合的羟基等基团增加;达到内扩散过程后,由于受到吸附剂内部孔道等的阻碍,阻力增大,且与 Ni^{2+} 结合的羟基等基团被逐渐占据,吸附速率变慢;吸附平衡过程时, K_3 值接近于0,吸附速率基本保持平缓状态。且 K_2 过程相应方程未过

原点,可见 MAS 对 Ni^{2+} 的吸附速率由膜扩散和内扩散相互作用。

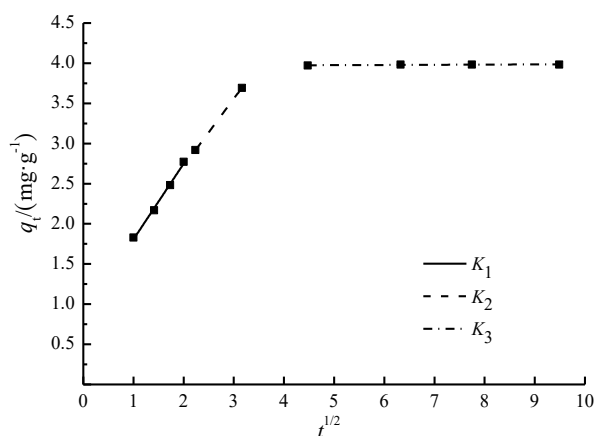


图5 MAS 吸附 Ni^{2+} 的 Weber-Morris 内扩散模型图

Fig.5 Diagram of Weber-Morris internal diffusion model for MAS adsorption of Ni^{2+}

表1 MAS 吸附 Ni^{2+} 的动力学特性参数

Tab.1 Kinetic characteristic parameters for MAS adsorption of Ni^{2+}

Weber-Morris 内扩散模型参数	K_1	K_2	K_3
拟合数值	0.953	0.847	0.002

2.3.2 膜扩散传质方程

结合图4中 25 °C 的实验结果以及公式(2)的表达式,以 t 为横坐标, $\ln(1-\alpha_p)$ 为纵坐标作图,图6为膜扩散传质方程图。将 t 值和 t 对应的 $\ln(1-\alpha_p)$ 数值进行线性拟合,得到的方程如下:

$$y = -0.27502x - 0.13189 \quad (8)$$

方程(8)不符合方程(2)的形式,其未过原点。由此可见,对于分析吸附速率的控制过程,Weber-Morris 内扩散模型比膜扩散传质模型更合适。

2.4 不同浓度对 MAS 吸附性能的影响

MAS 不同浓度对 Ni^{2+} 吸附性能的影响如图7所示。从图7中可以看出,随着初始浓度增加,MAS 对 Ni^{2+} 的吸附量也在增加,说明 MAS 对 Ni^{2+} 有较好的去除效果。

2.5 吸附热力学

热力学实验结果见图8所示。利用公式(4)~(7)计算相应的热力学参数 ΔG 、 ΔH 、 ΔS ,见表2。由表2可得,在不同温度下, $\Delta G < 0$,表明 MAS 吸附 Ni^{2+} 的过程为自发反应; $\Delta H > 0$,表明 MAS 吸附 Ni^{2+} 的过

程为吸热反应; $\Delta S > 0$,表明在 MAS 吸附 Ni^{2+} 的过程中固/液界面的无规性增加,MAS 对 Ni^{2+} 的亲和力较好。 K_d 值随着温度的升高而逐渐增大,说明升高温度有利于 MAS 对 Ni^{2+} 的吸附。

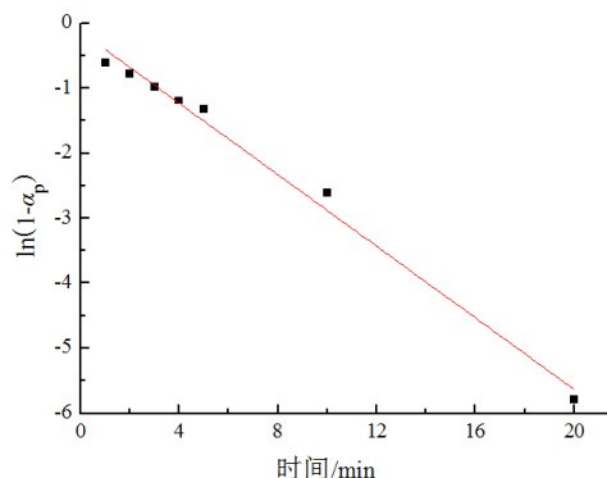


图6 MAS 吸附 Ni^{2+} 的膜扩散传质模型图

Fig.6 Diagram of film diffusion mass transfer equation for model for MAS adsorption of Ni^{2+}

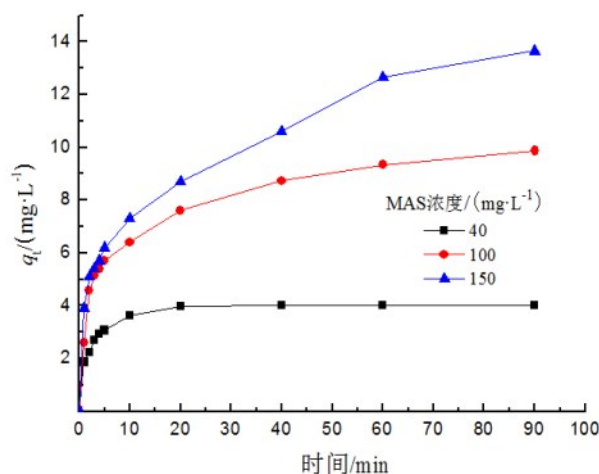


图7 不同浓度下 MAS 对 Ni^{2+} 的吸附效果

Fig.7 Adsorption effect of MAS on Ni^{2+} at different concentrations

表2 MAS 吸附 Ni^{2+} 的热力学参数

Tab.2 Thermodynamic parameters for MAS adsorption of Ni^{2+}

吸附材料	温度/ K	$\Delta G/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta H/$ (kJ·mol ⁻¹)	$K_d/$ (mL·g ⁻¹)
MAS	298	-6.088	200.735	53.731	10.572
	303	-7.092			19.091
	318	-10.103			44.076

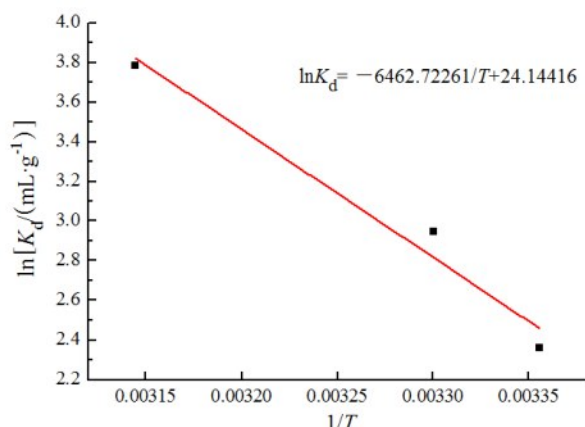


图8 MAS吸附Ni²⁺过程中lnK_d~1/T拟合图

Fig.8 Fitting diagram of lnK_d-1/T for MAS adsorption of Ni²⁺

3 结论

通过Ca(OH)₂对含铝废渣进行改性制得MAS,并研究了其对废水中Ni²⁺的吸附机理和动力学实验。研究表明:Ca(OH)₂的引入并未破坏RAS中的官能团,其中的钙钛氧化物、铁铝氧化物和四氧化三铁等物质在活化过程中并未遭到较大破坏。MAS对Ni²⁺的吸附速率由膜扩散和内扩散相互作用,是自发热反应,温度对吸附过程的进行有利。

参考文献

- [1] 韩晓刚,顾一飞,闵建军,等. 聚氯化铝残渣制备水化氯铝酸钙及其对六价铬的吸附[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(4): 308-312.
- [2] 何青峰,何朝晖,杨玉梅,等. 中国铝铁盐工业的现状与发展趋势[J]. 无机盐工业, 2021, 53(6): 123-127.
- [3] 韩晓刚,闵建军,顾一飞,等. 聚氯化铝残渣制备CaFe-Al-LDO及其对甲基橙的吸附[J]. 无机盐工业, 2021, 53(10): 81-85.
- [4] 刘晓红,荀开昂,杨方麒,等. 含铝废渣制备聚硅酸铝铁絮凝剂处理造纸废水[J]. 无机盐工业, 2016, 8(3): 63-65.
- [5] 张亚峰,安路阳,尚书,等. 废玻璃/铝渣人工沸石对水

Ca²⁺的吸附[J]. 环境工程学报, 2019, 13(1): 49-61.

- [6] 王延梅. 臭氧法处理电镀含镍废水工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(1): 45-49.
- [7] 李永亮,李健,牟学军,等. 稻壳灰处理电泳废水中的锌和镍[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(1): 43-46.
- [8] 付丹,程象. 电镀含镍废水现场回收技术[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(1): 22-26.
- [9] 刘智峰,汤波,宋凤敏,等. 蚯蚓粪生物炭对废水中Cd²⁺的吸附效果[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(6): 57-61.
- [10] 张博,李金花,周保学,等. 镀镍废水的资源化回收利用[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(10): 46-50.
- [11] Jin R J, Peng C S, Abou-Shady A, et al. Recovery of precious metal material Ni from nickel containing wastewater using electrolysis[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 164: 263-267.
- [12] 陆继来,曹蕾,周海云,等. 离子交换法处理含镍电镀废水工艺研究[J]. 工业安全与环保, 2013, 39(12): 17-19.
- [13] 李长平,辛宝平,徐文国. 离子液体对Cu(II)和Ni(II)的萃取性能[J]. 大连海事大学学报, 2008, 34(3): 17-20.
- [14] 廖琴瑶,袁东,李佳祁,等. 磁性镍铬水滑石的制备及性能研究[J]. 现代化工, 2019, 39(11): 127-131.
- [15] 张宝杰,杨雪彬,甄捷. 膜扩散最优方程的提出和验证[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2006, 11(2): 47-49.
- [16] 刘转年,杨志远. 超细粉煤灰吸附Cr⁶⁺机理和动力学[J]. 中国矿业大学学报, 2008, 37(4): 478-482.
- [17] 荀开昂. 废铝渣制备聚硅酸铝铁絮凝剂及应用研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2014: 20-22.
- [18] 崔林静. 重金属离子在水合氧化铁(铝)/水体系的微界面过程研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2013: 16-17.
- [19] Sheng G, Yang S, Sheng J, et al. Macroscopic and microscopic investigation of Ni(II) sequestration on diatomite by batch, XPS and EXAFS techniques[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45(18): 7718-7726.
- [20] Charlet L, Manceau A. Evidence for the neoformation of clays upon sorption of Co(II) and Ni(II) on silicates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(11): 2577-2582.