



改性含铝废渣对水中重金属镍的吸附行为

韩晓刚^{1,2},穆金鑫²,蔡建刚¹,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,制备改性含铝废渣(MAS),考察 MAS 对重金属镍的吸附效果,并利用 FT-IR、比表面积分析仪、SEM、XRF 等对 MAS 的结构、形貌进行表征。结果表明:经 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 改性制备的 MAS 对 Ni^{2+} 的去除效果优于其他吸附材料;在 25 °C 时,当 MAS 投加量为 1.0 g、 Ni^{2+} 初始质量浓度为 40 mg/L、pH=5、吸附时间为 40 min 时, MAS 对 Ni^{2+} 的平衡吸附量为 3.983 mg/g, Ni^{2+} 去除率为 99.65%,达到《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)的排放要求(总镍<0.5 mg/L)。MAS 对 Ni^{2+} 的吸附符合二级动力学规律和 Langmuir 等温吸附模型。Weber-Morris 内扩散模型说明, MAS 对 Ni^{2+} 的吸附是由膜扩散和内扩散共同控制的。改性后的 MAS 相较于 RAS 颗粒更细、比表面积更大、孔径分布更广,对 Ni^{2+} 的吸附作用更强。MAS 对 Ni^{2+} 的吸附是物理吸附和化学吸附复合作用的过程, MAS 对 Ni^{2+} 的去除还存在共沉淀、络合和离子交换作用。

[关键词] 碱改性;氢氧化钙;含铝废渣;镍;吸附;重金属废水

[中图分类号] X703.1;TQ424 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)10-0146-08

Adsorption behavior of modified aluminum containing waste residue for nickel ion in water

HAN Xiaogang^{1,2}, MU Jinxin², CAI Jiangang¹, 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: Modified aluminum slag(MAS) was prepared by modifying raw aluminum slag(RAS) with $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Its adsorption effect on heavy metal nickel was investigated, and its structure and morphology were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, specific surface area analyzer, scanning electron microscope, X-ray fluorescence spectroscopy, etc. The results showed that the removal effect of MAS modified by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on Ni^{2+} was better than that of other adsorption materials. Under the condition of 25 °C, MAS dosage 1.0 g, the initial mass concentration of Ni^{2+} 40 mg/L, pH=5, and the adsorption time 40 min, the equilibrium adsorption capacity was 3.983 mg/g, and the Ni^{2+} removal rate was 99.65%, meeting the emission requirements of the Emission Standard of Industrial Pollutants of Copper, Nickel and Cobalt(GB 25467—2010)(total nickel <0.5 mg/L). The adsorption trend of Ni^{2+} on MAS conformed to the second-order kinetic law and Langmuir isothermal adsorption model. Weber-Morris internal diffusion model showed that the adsorption rate of MAS on Ni^{2+} was a process of mutual control between membrane diffusion and internal diffusion. Compared with RAS, MAS had finer particles, larger specific surface area, wider pore size distribution and stronger adsorption on Ni^{2+} . The adsorption of Ni^{2+} by MAS was a composite process of physical adsorption and chemical adsorption. The removal of Ni^{2+} by MAS also had co-precipitation, complexation and ion exchange.

Key words: alkali modification; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; aluminum containing waste residue; nickel; adsorption; heavy metal wastewater

[基金项目] 常州市科技支撑项目(CE20195020)

随着矿物加工、冶金、电镀行业的快速发展,镍被大量使用,由此产生大量含镍废水。若含镍废水得不到及时处理,将对环境、动植物和人类造成严重危害。在含重金属的工业废水中,镍是较难修复的离子之一^[1],目前常用的处理方法主要有化学沉淀法^[2]、吸附法^[3]、离子交换法^[4]、电解法^[5]等。

含铝废渣(RAS)作为聚氯化铝生产过程中产生的废物,主要成分为 Al_2O_3 、 CaCl_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 及少量的 SiO_2 等^[6]。RAS的传统处理方式多为填埋法,但长时间堆放会导致残留的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子在土壤中富集,经过雨水冲刷后流入河流、小溪等水体,从而对动植物、人体造成损害,对自然环境造成严重危害^[7]。

目前,很多研究致力于对RAS进行处理处置并实现资源化利用。韩晓刚等^[8]以聚氯化铝生产压滤残渣为原料制备了水化氯铝酸钙,其对 Cr(VI) 的最大吸附量为 3.29 mg/g ;张亚峰等^[9]利用废玻璃/铝渣制备沸石,在沸石投加量为 20 g/L 、初始 $\text{pH}=6\sim 8$ 、振荡频率为 150 r/min 、接触时间为 60 min 时,沸石对 Ca^{2+} 的吸附量约为 16 mg/g 。刘晓红等^[10]选用含铝废渣制备聚硅酸铝铁絮凝剂并用于处理造纸废水,当絮凝剂投加量为 400 mg/L 时,造纸废水脱色率为 92% ,COD去除率为 68% 。Hao ZHANG等^[11]将含铝废渣作为新型骨架助剂并联合Fenton试剂处理污泥,与原始污泥的致密结构相比,处理后的污泥呈现多孔结构,有效地提高了污泥的脱水性能。然而,大部分研究集中在将RAS中的铝元素重新溶出和再次利用,使用的方法性价比较低,设备投资费用不菲^[12]。因此,充分利用生产残渣自身组分的物理化学特性制备新型材料,真正实现废渣的“资源化”,对解决行业困境和促进产业发展具有重要意义。

本研究通过对RAS进行原位处理制备改性含铝废渣(MAS),并以MAS为吸附材料研究其对含镍废水中镍的吸附性能,探讨吸附机理,以期对含镍废水的有效处理提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用RAS取自常州清流环保科技有限公司。实验用化学试剂主要有硫酸镍、硫酸、氢氧化钠、氧化钙等,均为分析纯。

镍标准溶液配制:称取 4.48 g 硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于水,移入 $1\,000\text{ mL}$ 容量瓶中,稀释至刻

度,此时 Ni^{2+} 标准溶液的质量浓度为 1 g/L 。后续实验所用 Ni^{2+} 溶液在此标准溶液基础上进行稀释。

1.2 MAS的制备

称取 50 g RAS置于 500 mL 烧杯中,加入 200 mL 去离子水;将烧杯放置在磁力搅拌器上,边搅拌边滴加饱和石灰水,连续监测溶液 pH ,直至 $\text{pH}=11$ 时停止滴加;将溶液用布氏漏斗抽滤,用去离子水将滤渣洗至中性,然后在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,研磨后,经 $150\text{ }\mu\text{m}$ 振动筛筛分,即得MAS。

1.3 MAS吸附 Ni^{2+} 实验

采用静态吸附实验考察 pH 、MAS投加量和 Ni^{2+} 初始质量浓度对MAS吸附 Ni^{2+} 效果的影响。在 100 mL 一定质量浓度的 Ni^{2+} 溶液中加入一定质量的吸附材料,利用稀硫酸和 0.5 mol/L 氢氧化钠调节 pH ,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中振荡一定时间后,取上清液测定溶液中剩余 Ni^{2+} 的质量浓度,计算MAS对 Ni^{2+} 的吸附量及 Ni^{2+} 去除率。

吸附动力学:取 100 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 Ni^{2+} 溶液,调节 $\text{pH}=5$,加入 1.0 g MAS,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中分别振荡 5 、 10 、 20 、 30 、 40 、 60 、 90 min 后,取上清液分析溶液中剩余 Ni^{2+} 质量浓度,并计算MAS对 Ni^{2+} 的吸附量。

吸附热力学:取 100 mL 质量浓度分别为 100 、 150 、 200 、 250 、 300 mg/L 的 Ni^{2+} 溶液,调节 $\text{pH}=5$,分别加入 1.0 g MAS,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中振荡吸附 90 min 后,分析溶液中剩余 Ni^{2+} 质量浓度并计算吸附量。

1.4 测定方法

按照《水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法》(GB 11910—1989)中规定的实验方法测定上清液的吸光度 A ,并通过标准曲线 $C_t=10.013\,61A+0.087\,4$ 计算溶液中剩余 Ni^{2+} 的质量浓度 C_t ,利用式(1)计算 Ni^{2+} 残留率 η 。

$$\eta = \frac{C_t}{C_0} \quad (1)$$

式中, η ——溶液中 Ni^{2+} 残留率,%;

C_0 、 C_t ——分别为吸附前后溶液中 Ni^{2+} 质量浓度, mg/L 。

1.5 材料表征

利用扫描电镜(S4800,株式会社日立制作所)、比表面积分析仪(ASAP2460,麦克默瑞提克仪器有限公司)、X射线衍射仪(D/max2500,日本理学电机株式会社)、X射线荧光光谱仪(XRF-1800,日本SHIMADZU LIMITED)等对RAS和MAS的结构、形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 影响 MAS 吸附 Ni^{2+} 性能的因素

2.1.1 MAS 投加量

取 100 mL 质量浓度为 40 mg/L 的模拟含 Ni^{2+} 废水, 调节溶液 pH=5, 分别投加 0.1、0.3、0.5、1.0、3.0、5.0 g MAS, 在温度为 25 °C 条件下反应 90 min, 在相应时间点测定溶液中剩余 Ni^{2+} 质量浓度。此外, 在相同实验条件下, 投加 1.0 g RAS 作为对比实验。不同 MAS 投加量对 Ni^{2+} 去除效果的影响见图 1。

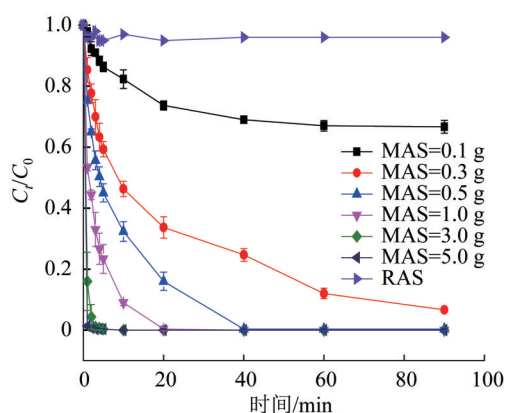


图 1 不同 MAS 投加量对 Ni^{2+} 去除效果的影响

Fig. 1 Effect of different MAS dosage on Ni^{2+} removal

从图 1 可以看出, 随 MAS 投加量的增加, MAS 对 Ni^{2+} 的吸附效果越好, 平衡时 Ni^{2+} 去除率越高; 而 RAS 对 Ni^{2+} 的最大去除率只有 4%。当 MAS 投加量为 0.1 g, 吸附 90 min 后 Ni^{2+} 去除率仅为 34.27%; 当 MAS 投加量 ≥ 3.0 g, 反应 5 min 后 Ni^{2+} 去除率接近 100%, 即 MAS 可将溶液中的 Ni^{2+} 全部吸附。从经济角度考虑, 当 MAS 投加量为 1.0 g 时, 虽然其对 Ni^{2+} 的吸附趋势在前 20 min 没有 MAS 投加量 ≥ 3.0 g 时变化快, 但后 60 min 的 C/C_0 曲线与 MAS 投加量 ≥ 3.0 g 时的曲线基本重合, 且反应 40 min 后 Ni^{2+} 去除率为 99.65%, 已达到《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010) 的要求 (总镍 < 0.5 mg/L)。后续的单因素实验中 MAS 投加量均选择 1.0 g。

2.1.2 pH

取 100 mL 质量浓度为 40 mg/L 的含 Ni^{2+} 废水, MAS 投加量为 1.0 g, 分别调节溶液初始 pH 为 3、4、5、7 和 8, 在温度为 25 °C 条件下反应 90 min, 在相应时间点取样测定溶液中剩余 Ni^{2+} 质量浓度。不同 pH 对 Ni^{2+} 去除效果的影响见图 2。

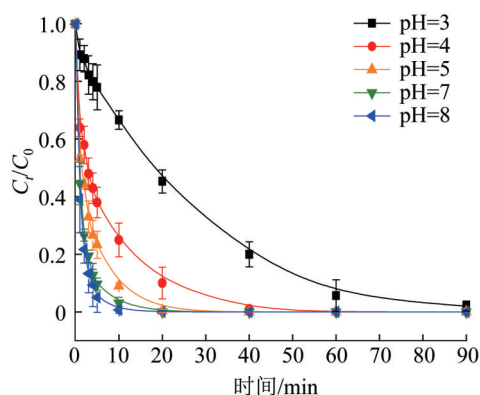


图 2 不同初始 pH 对 Ni^{2+} 去除效果的影响

Fig. 2 Effect of different initial pH on Ni^{2+} removal

从图 2 可以看出, 在相同时间内, pH 越高, MAS 对 Ni^{2+} 的去除性能越好; 实验中还观察到 pH=8 时溶液中出现白色絮状物。原因可能是: (1) 极酸环境中, 大量 H^+ 与溶液中 Ni^{2+} 竞争 MAS 上的离子交换位点, 致使 pH=3 时反应初期的 Ni^{2+} 去除率远低于其他 pH 条件, 但随 pH 升高, 溶液中 H^+ 含量逐渐减少, Ni^{2+} 去除效果逐渐变好^[13]; (2) 随 pH 升高, 溶液中 OH^- 含量增大, 大量 Ni^{2+} 形成沉淀, Ni^{2+} 的去除不再是单纯的吸附作用^[14]。从图 2 可以看出, 反应 40 min 时, pH=5 与 pH=7、8 的曲线已经重合, 因此实验最佳 pH 为 5。

2.1.3 Ni^{2+} 初始浓度

取 100 mL 质量浓度分别为 20、40、100、150、200 mg/L 的含 Ni^{2+} 废水, 调节溶液 pH=5, MAS 投加量为 1.0 g, 在温度为 25 °C 条件下反应 90 min, 在相应时间点取样测定溶液中剩余 Ni^{2+} 质量浓度。不同 Ni^{2+} 初始浓度下, MAS 对 Ni^{2+} 的吸附性能见图 3。

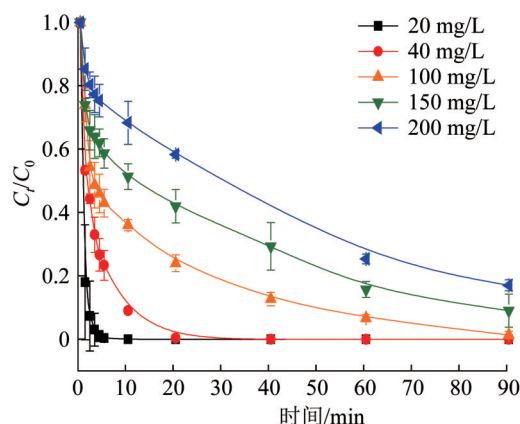


图 3 Ni^{2+} 初始质量浓度对 MAS 去除 Ni^{2+} 效果的影响

Fig. 3 Effect of initial mass concentration of Ni^{2+} on removal of Ni^{2+} by MAS

从图3可以看出,随着Ni²⁺初始质量浓度的增加,MAS对Ni²⁺的去除性能变差。当Ni²⁺质量浓度为20 mg/L时,反应5 min内水体中已检测不出Ni²⁺;当Ni²⁺质量浓度为200 mg/L时,反应90 min后Ni²⁺去除率为82.47%。这主要是因为随着溶液中Ni²⁺质量浓度升高,MAS提供的活性位点逐渐趋于饱和,已经不足以吸附过量的Ni²⁺。

2.2 吸附动力学分析

不同吸附时间下,MAS对水体中Ni²⁺的吸附量变化曲线见图4。吸附前期,随着时间的延长,MAS对Ni²⁺的吸附量不断增大;40 min后吸附量基本趋于稳定,平衡吸附量为3.983 mg/g。

利用一级吸附动力学方程[式(2)]和二级吸附动力学方程[式(3)][15]对图4数据进行拟合,拟合参数见表1。

一级吸附动力学方程: $\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t$ (2)

表1 MAS吸附Ni²⁺的动力学模型参数

Table 1 Kinetic model parameters of Ni²⁺ adsorbed by MAS

吸附剂	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	一级动力学			二级动力学		
		k_1/min^{-1}	$q_{e,e}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e,e}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
MAS	3.983	0.275	3.491	0.988	0.170	4.071	0.999

由表1可知,MAS对Ni²⁺的吸附更符合二级动力学模型,说明吸附剂与吸附质之间涉及电子共用或电子转移[15]。

不同吸附材料对Ni²⁺的吸附性能见表2。从表2可以看出,本研究通过碱改性方法制备的MAS对Ni²⁺的去除效果优于其他材料。

表2 不同材料对Ni²⁺的吸附性能对比

Table 2 Comparison of Ni²⁺ adsorption performance of different materials

吸附剂	投加量/ (g·L ⁻¹)	反应时 间/h	Ni ²⁺ 初始质 量浓度/ (mg·L ⁻¹)	Ni ²⁺ 最大吸 附量/ (mg·g ⁻¹)	参考 文献
活性炭	2	3.00	4	0.380	[16]
磁改性 海泡石	10	2.00	50	2.950	[17]
盐酸改性 海泡石	10	1.50	50	2.400	[18]
天然沸石	60	0.42	119.27	1.520	[19]
碱改性污泥 陶粒	28	3.00	10	0.370	[20]
碱改性铝渣 MAS	10	1.00	40	3.983	本研究

2.3 MAS对Ni²⁺的内扩散过程分析

Weber-Morris内扩散模型见式(4)[21]:

$q_t = Kt^{0.5} + b$ (4)

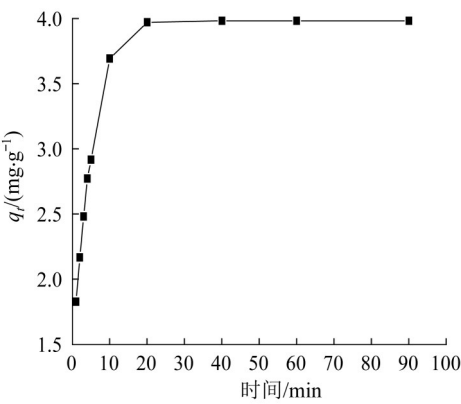


图4 不同时间下MAS对Ni²⁺的吸附效果

Fig. 4 Adsorption effect of Ni²⁺ on MAS at different times

二级吸附动力学方程: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ (3)

式中: q_e 和 q_t ——平衡时和 t 时刻的吸附量,mg/g;

k_1 ——一级吸附速率常数,min⁻¹;

k_2 ——二级吸附速率常数,g/(mg·min)。

式中: q_t —— t 时刻时吸附剂的吸附量,mg/g;

K ——Weber-Morris内扩散方程速率常数,
mg/(g·min^{0.5});

b ——与边界层厚度有关的常数,mg/g;

t ——吸附时间,min。

将图4中的动力学数据用式(4)进行分段拟合,结果见图5和表3。

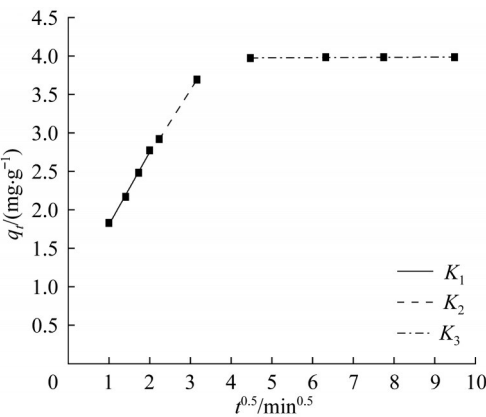


图5 MAS吸附Ni²⁺的Weber-Morris内扩散模型

Fig. 5 Weber-Morris internal diffusion model for the adsorption of Ni²⁺ on MAS

表3 MAS吸附Ni²⁺的动力学特性参数

Table 3 Kinetic characteristic parameters for the adsorption of Ni²⁺ on MAS

Weber-Morris 内扩散模型参数	$K_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	$K_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	$K_3/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$
拟合数值	0.943	0.837	0.002

由图5可知, MAS对Ni²⁺的吸附可分为3个过程, 分别是膜扩散过程(K_1)、内扩散过程(K_2)和吸附平衡过程(K_3)。首先, Ni²⁺通过MAS吸附剂表面附着的流体介膜从液相扩散至吸附剂外表面; 之后, 外表面的Ni²⁺通过吸附剂内的孔道进入吸附剂内表面; 最后, Ni²⁺到达吸附剂内表面的吸附位点, 快速达到吸附平衡状态。由表3中 $K_1 > K_2 > K_3$ 可知, 膜扩散过程(K_1)吸附速率最快, 原因是MAS对Ni²⁺的初期吸附过程为表面吸附, 改性后的MAS表面更粗糙、比表面积更大, 表面可与Ni²⁺结合的羟基等基团更多; 内扩散过程(K_2)中, 由于受到吸附剂内部孔道的阻碍, Ni²⁺扩散阻力增大, 且可与Ni²⁺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(K_3)中, K_3 接近于0, 吸附速率基本保持平缓状态。此外, K_2 过程的方程曲线未过原点, MAS对Ni²⁺的吸附速率由膜扩散和内扩散共同控制。

2.4 吸附等温线

25℃下MAS对Ni²⁺的吸附等温线见图6。

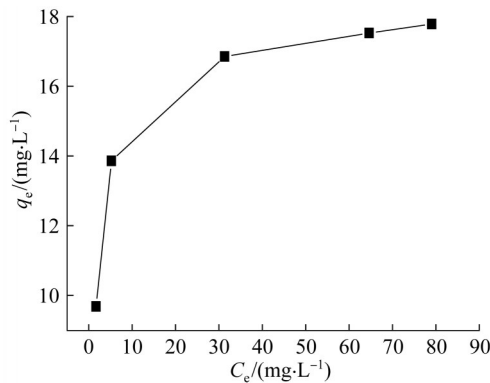


图6 MAS对Ni²⁺的吸附等温线

Fig. 6 Isothermal adsorption of Ni²⁺ by MAS

利用Langmuir[式(4)]和Freundlich等温吸附模型[式(5)]^[22-23]对图6数据进行拟合, 结果见表4。

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \left(\frac{1}{bQ_0} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (4)$$

$$\lg q_e = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (5)$$

式中: q_e ——平衡吸附量, mg/g;

C_e ——平衡时溶液中剩余吸附质的质量浓度, mg/L;

Q_0 ——构成单分子层吸附时的最大吸附量, mg/g;

b ——常数, L/mg;

K ——等温吸附常数, L/g;

n ——与温度等因素有关的常数。

表4 MAS吸附Ni²⁺的等温式参数

Table 4 Isothermal adsorption parameters of Ni²⁺ by MAS

吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	$Q_0/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
MAS	17.94	0.694	0.934	9.384	6.13	0.917

由表4可知, MAS对Ni²⁺的吸附更符合Langmuir等温吸附模型, 属于单层吸附, 最大吸附量 Q_0 为17.94 mg/g。

2.5 MAS表征分析

2.5.1 FT-IR 分析

对Ca(OH)₂、吸附Ni²⁺前后的RAS和MAS用红外光谱进行表征, 结果见图7。图中BR表示吸附前、AR表示吸附后。

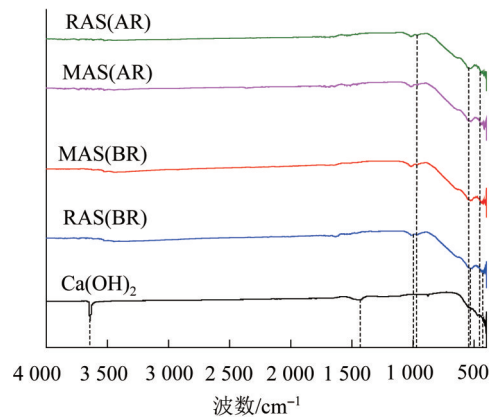


图7 Ca(OH)₂和吸附前后的RAS、MAS的FT-IR

Fig. 7 FT-IR patterns of Ca(OH)₂, RAS and MAS before and after adsorption

从图7可以看出, 3 640 cm⁻¹附近吸收带为钙氧化物中Ca—OH的伸缩振动, 1 460 cm⁻¹附近吸收带为一OH的弯曲振动, 1 010 cm⁻¹附近吸收带为Si—O—Fe或Si—O—Al的伸缩振动, 529 cm⁻¹附近吸收带为Al—O、Fe—O的伸缩振动, 402 cm⁻¹附近吸收带为Al—O、Fe—O的反伸缩振动^[10, 24]。对比RAS(BR)和MAS(BR)的FT-IR可看出, 采用Ca(OH)₂对原铝渣(RAS)改性, 由于Ca(OH)₂用量少, 改性后的MAS并

未改变铝渣的主要官能团。从RAS(BR/AR)和MAS(BR/AR)的FT-IR中可看出,由于吸附剂处理的Ni²⁺初始浓度不高,吸附后RAS(AR)和MAS(AR)的吸收峰并未发生较大改变,仅529 cm⁻¹附近的吸收带

较之前略窄,杂峰略多些。

2.5.2 XRF分析

利用XRF对RAS、吸附前后的MAS进行分析,结果见图8。

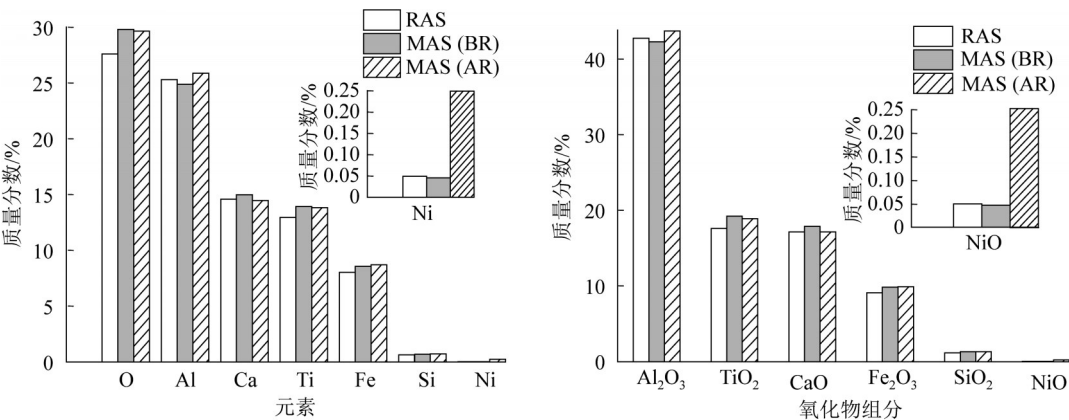


图8 RAS、吸附前后MAS的元素组成及物质组成

Fig. 8 Elemental and material composition of RAS, MAS before and after adsorption

由图8可知,由于Ca(OH)₂的引入,MAS(BR)的Ca、O元素以及CaO的质量分数与RAS相比有所升高。MAS处理含Ni²⁺废水后,MAS(AR)中Ni元素和NiO的质量分数相比MAS(BR)有所升高,但由于初始Ni²⁺浓度较低,二者的质量分数上升量分别仅为0.21%和0.20%左右。MAS中的一OH在一定程度上会与废水中的Ni²⁺发生络合反应,导致MAS(BR)中O元素质量分数比MAS(AR)略高一些;MAS中Ca²⁺与水中Ni²⁺可能存在离子交换作用,使得MAS(AR)中Ca和CaO质量分数比MAS(BR)有所下降^[25]。另外,MAS(BR)表面的Si会与溶液中的Ni²⁺反应,形成Ni、Si共沉淀^[26],导致MAS(AR)中的Si和Ni质量分数都有所升高。

2.5.3 比表面积及孔隙度分析

RAS和MAS的吸附-脱附等温曲线均符合典型的IV型等温线特征。RAS和MAS的比表面积和孔径特性见表4。

表4 RAS和MAS的比表面积和孔径特性			
Table 4 Specific surface and pore size characteristics of RAS and MAS			
材料	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔径/nm	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)
RAS	4.182 0	10.111 3	0.009 529
MAS	17.870 8	8.690 8	0.046 745

由表4可知,RAS和MAS的孔容分别为0.009 529 cm³/g和0.046 745 cm³/g。改性后MAS的比表面积由RAS的4.182 0 m²/g增长到17.870 8 m²/g,MAS具有更

多的吸附位点。Ni²⁺的水合半径为0.430 nm,而MAS的孔径为8.690 8 nm,Ni²⁺可更好地进入MAS孔道内被吸附。MAS比表面积的增大和较大的孔径大幅提高了其对Ni²⁺的吸附去除效果。

2.5.4 扫描电子显微镜

图9为吸附Ni²⁺前RAS和MAS的SEM图。

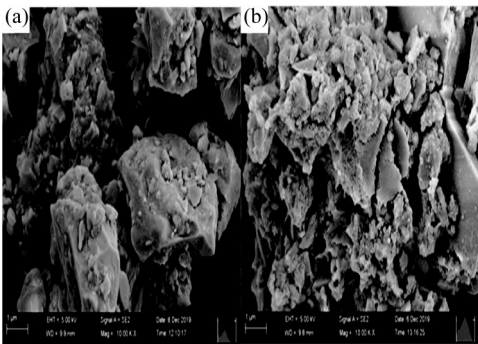


图9 RAS(a)和MAS(b)的SEM

Fig. 9 SEM patterns of RAS(a) and MAS(b)

由图9可知,RAS微粒表面较粗糙,颗粒间有一定空隙。而MAS表现出更粗糙的表面和更疏松的空隙结构,原因是MAS经过Ca(OH)₂改性后,部分Ca(OH)₂进入铝渣内部,铝渣原有的形貌发生改变,使原团聚体分散。该结构不仅有利于MAS在水体的分散,还有利于Ni²⁺进入吸附剂内表面,到达吸附位点。此外,MAS较RAS颗粒更细,比表面积更大,对Ni²⁺的吸附作用更强。因此,MAS的微观结构对

改善 Ni^{2+} 的去除效果有一定的强化作用。

2.6 吸附机理

综合 FT-IR、XRF、BET 和 SEM 表征分析, MAS 对 Ni^{2+} 的吸附作用包含物理吸附和化学吸附。MAS 空隙疏松、比表面积大、孔径分布广, 且含有大量铝氧键和硅氧键, 具有很强的物理吸附性能。物理吸附主要依靠分子间范德华力作用, MAS 还可与 Ni^{2+} 通过离子偶极作用产生吸附^[27]。在一定程度上, MAS 对 Ni^{2+} 的去除还存在共沉淀、络合反应和离子交换作用, MAS 表面溶出的 Si 会与 Ni 发生共沉淀作用; MAS 中的一 OH 会与 Ni^{2+} 发生络合反应; MAS 中的 Ca^{2+} 还会与 Ni^{2+} 发生离子交换作用^[28]。

3 结论

(1) 使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对含铝废渣改性制得的 MAS 对 Ni^{2+} 有较好的去除效果。当 MAS 投加量为 1 g、 Ni^{2+} 初始质量浓度为 40 mg/L、pH=5、温度为 25 °C、吸附时间 40 min 时, Ni^{2+} 去除率为 99.65%, 达到 GB 25467—2010 的要求。

(2) MAS 对 Ni^{2+} 的吸附行为符合二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附模型。

(3) MAS 孔径远大于 Ni^{2+} 的水合半径, Ni^{2+} 能更好地进入 MAS 孔道内被吸附, 且 MAS 表面更粗糙、孔隙结构更疏松、比表面积更大, 从而提高了对 Ni^{2+} 的吸附性能。MAS 对 Ni^{2+} 的吸附是物理吸附和化学吸附复合作用的过程, MAS 对 Ni^{2+} 的去除还存在共沉淀、络合和离子交换作用。

参考文献

- [1] 刘转年, 宋叶静, 常青. 一种重金属螯合剂的制备及其性能[J]. 环境工程学报, 2012, 6(11): 3915-3918.
- [2] LIU Zhuannian, SONG Yejing, CHANG Qing. Preparation of a heavy metal chelator and its performance[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(11): 3915-3918.
- [3] 李乐卓, 王三反, 常军霞, 等. 中和共沉淀—铁氧体法处理含镍、铬废水的实验研究[J]. 环境污染与防治, 2015, 37(1): 31-34.
- [4] LI Lezhao, WANG Sanfan, CHANG Junxia, et al. Study on the treatment of containing nickel and chromium wastewater by neutral co-precipitation/ferriite process[J]. Environmental Pollution & Control, 2015, 37(1): 31-34.
- [5] ES-SAHBANY H, BERRADI M, NKHILI S, et al. Removal of heavy metals (nickel) contained in wastewater-models by the adsorption technique on natural clay[J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 13: 866-875.
- [6] 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): 13-15.
- [7] LU Jilai, CAO Lei, ZHOU Haiyun, et al. Nickel plating rinse wastewater treatment by ion-exchange method [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2013, 39(12): 13-15.
- [8] JIN Ruijie, PENG Changsheng, 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.
- [9] 韩晓刚, 闵建军, 顾一飞, 等. 聚氯化铝残渣制备 CaFeAl-LDO 及其对甲基橙的吸附[J]. 无机盐工业, 2021, 53(10): 81-85.
- [10] HAN Xiaogang, MIN Jianjun, GU Yifei, et al. Preparation of CaFeAl-LDO from polyaluminum chloride residue and its adsorption for methyl orange[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(10): 81-85.
- [11] KEHAGIA F. A successful pilot project demonstrating the re-use potential of bauxite residue in embankment construction [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010, 54(7): 417-421.
- [12] 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.
- [13] HAN Xiaogang, GU Yifei, MIN Jianjun, et al. Preparation of hydrated calcium chloroaluminate from polyaluminum chloride residue and its adsorbility to Cr(VI) [J]. Electroplating & Finishing, 2021, 40(4): 308-312.
- [14] 张亚峰, 安路阳, 尚书, 等. 废玻璃/铝渣人工沸石对水中 Ca^{2+} 的吸附[J]. 环境工程学报, 2019, 13(1): 49-61.
- [15] ZHANG Yafeng, AN Luyang, SHANG Shu, et al. Aqueous calcium ion adsorption performance of artificial zeolite made from waste glass and aluminum slag [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(1): 49-61.
- [16] 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, 48(3): 63-65.
- [17] LIU Xiaohong, XUN Kaibing, YANG Fangqi, et al. Preparation of flocculant PAFSC by aluminium waste slag and application in pulping wastewater treatment [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(3): 63-65.
- [18] ZHANG Hao, YANG Jiakuan, YU Wenbo, et al. Mechanism of red mud combined with Fenton's reagent in sewage sludge conditioning[J]. Water Research, 2014, 59: 239-247.
- [19] 何青峰, 何朝晖, 刘运生. 铝盐行业的污染治理与环境风险控制[J]. 无机盐工业, 2018, 50(5): 7-11.
- [20] HE Qingfeng, HE Zhaohui, LIU Yunsheng. Pollution control and environmental risk control in aluminum salt industry [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(5): 7-11.
- [21] 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.
- [22] YANG Shitong, LI Jiaying, SHAO Dadong, et al. Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 109-116.

- [15] 邵鸿媚,崔勇,张伟,等.红土镍矿制备的花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附性能[J].中国有色金属学报,2021,31(9):2561-2572.
- SHAO Hongmei, CUI Yong, ZHANG Wei, et al. Preparation of flower-like $\text{Mg}(\text{OH})_2$ from nickel laterite and its adsorption ability for Cu^{2+} and Ni^{2+} [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(9): 2561-2572.
- [16] SALAS-ENRÍQUEZ B G, TORRES-HUERTA A M, CONDE-BARAJAS E, et al. Stabilized landfill leachate treatment using *Guadua amplexifolia* bamboo as a source of activated carbon: Kinetics study[J]. Environmental Technology, 2019, 40(6): 768-783.
- [17] 李琛,夏强,曹阳,等.用磁改性海泡石处理含镍废水[J].电镀与涂饰,2015,34(1):47-52.
- LI Chen, XIA Qiang, CAO Yang, et al. Treatment of nickel-containing wastewater with magnetic modified sepiolite[J]. Electroplating & Finishing, 2015, 34(1): 47-52.
- [18] 李琛,夏强,曹阳,等.盐酸改性海泡石对含 Ni^{2+} 废水处理效果研究[J].电镀与精饰,2015,37(3):36-41,46.
- LI Chen, XIA Qiang, CAO Yang, et al. Research on the removal effect of nickel-containing wastewater treatment by hydrochloride modified sepiolite[J]. Plating & Finishing, 2015, 37(3): 36-41, 46.
- [19] 王强,王银叶,荆立坤,等.天然沸石处理电镀废水中镍吸附特性的研究[J].天津城市建设学院学报,2008,14(3):201-203.
- WANG Qiang, WANG Yinye, JING Likun, et al. Investigation of adsorption of nickel from electroplating wastewater by natural zeolite [J]. Journal of Tianjin Institute of Urban Construction, 2008, 14(3): 201-203.
- [20] 李一兵,路广平,张彦平,等.碱改性污泥陶粒对水中 Ni^{2+} 的吸附[J].工业水处理,2018,38(12):52-55.
- LI Yibing, LU Guangping, ZHANG Yanping, et al. Adsorption of Ni^{2+} from aqueous solution by alkaline modified sludge ceramsite[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(12): 52-55.
- [21] 王宝娥,胡勇有,谢磊,等.CMC固定化灭活烟曲霉小球对活性艳蓝 KN-R 的吸附机理:吸附平衡、动力学和扩散传质过程[J].环境科学学报,2008,28(1):89-94.
- WANG Baoe, HU Yongyou, XIE Lei, et al. Mechanism of biosorption of reactive brilliant blue KN-R by inactive *Aspergillus fumigatus* immobilized on CMC beads: Equilibrium, kinetics, diffusion and mass transfer[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(1): 89-94.
- [22] 张钰珏,鄢然,丁桑岚,等.用软锰矿渣陶粒从废水中吸附去除 Ni^{2+} [J].湿法冶金,2021,40(2):142-147.
- ZHANG Yujue, YAN Ran, DING Sanglan, et al. Adsorption of Ni^{2+} in wastewater using ceramsite prepared by pyrolusite leaching residue[J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(2): 142-147.
- [23] 刘珊,廖磊,蒋翠婷,等.铝污泥负载水合氧化铁-壳聚糖吸附水中 $\text{Ni}(\text{II})$ 的研究[J].材料导报,2021,35(S1):530-535.
- LIU Shan, LIAO Lei, JIANG Cuiting, et al. Adsorption of $\text{Ni}(\text{II})$ in water by aluminum sludge loaded with hydrous ferric oxides and chitosan[J]. Materials Reports, 2021, 35(S1): 530-535.
- [24] 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.
- CUI Linjing. Studies on the adsorption of typical heavy metal on the micro interface of hydrous iron-aluminum oxides/ H_2O [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2013.
- [25] SHENG Guodong, YANG Shitong, SHENG Jiang, et al. Macroscopic and microscopic investigation of $\text{Ni}(\text{II})$ sequestration on diatomite by batch, XPS, and EXAFS techniques[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(18): 7718-7726.
- [26] CHARLET L, MANCEAU A. Evidence for the neoformation of clays upon sorption of $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ on silicates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(11): 2577-2582.
- [27] 张保见,付桂珍,徐李娜.蒙脱石复合材料吸附重金属废水的研究[J].武汉理工大学学报,2010,32(19):102-105.
- ZHANG Baojian, FU Guizhen, XU Lina. Research on adsorption of heavy metals in electroplating wastewater by montmorillonite composite materials[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 32(19): 102-105.
- [28] WONGROD S, SIMON S, GUIBAUD G, et al. Lead sorption by biochar produced from digestates: Consequences of chemical modification and washing [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 219: 277-284.

[作者简介] 韩晓刚(1983—),高级工程师,博士。E-mail: 237414866@qq.com。通讯作者:陆永生,副教授,博士。E-mail: luys7174@shu.edu.cn。

[收稿日期] 2022-07-05(修改稿)