

国家自然科学基金

赤泥基吸附剂对废水中重金属离子吸附机理研究

池姝妍, 王博涵, 黄丹丹, 赵冰

东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819

中图分类号: X52; TD98 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)01-0086-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.01.008

摘要 利用赤泥基吸附剂对废水中重金属离子开展吸附特性研究,以酸性废水中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 为研究对象,借助吸附动力学模型、吸附等温线、FTIR、XRD 等手段探究了赤泥基吸附剂的吸附机理。结果表明:赤泥基吸附剂对重金属离子 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附过程属于单分子层吸附,Langmuir 吸附等温线拟合得出吸附剂对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的最大吸附量分别为 33.12 mg/g、129.88 mg/g,符合准二级动力学模型。赤泥基吸附剂中 Si-O-Si 键与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 发生相互作用,吸附过程为化学吸附。该研究为铝工业固废赤泥的回收利用提供了新途径。

关键词 赤泥; 吸附剂; 废水; 重金属离子; 吸附动力学; 吸附机理

引言

随着经济社会的快速发展,由工业生产废物排放引发的生态环境问题日益严峻。采矿、金属冶炼和电镀等行业在生产过程中都会产生大量的重金属废水。重金属离子(主要包括 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 等离子)引发的水体污染问题被越来越多的专家学者所关注^[1]。目前,国内外常用的重金属废水处理工艺方法有电化学法、化学沉淀法、微生物法、氧化还原法、离子交换法和吸附法等^[2]。其中,吸附法是通过具有多孔结构的固态物质,把废水中的重金属离子吸附在固体表面,从而达到去除重金属离子、净化水质的目的。因此,吸附剂表面特性对吸附效果起决定性作用。

赤泥作为铝工业典型固废具有产量大、粒度细、呈碱性、富含铁矿物等特点^[3]。由于赤泥颗粒粒径小,孔隙比较大,具有较大比表面积^[4-5];并且赤泥中含有赤铁矿(Fe_2O_3)、针铁矿($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$)、三水铝石($\text{Al}(\text{OH})_3$)和一水硬铝石($\text{AlO}(\text{OH})$)等矿物^[6],经热处理后可形成多孔结构,可对水体中的污染物组分起到一定的吸附作用。赤泥还含有 Na_2O 、 MgO 、 CaO 和 Al_2O_3 等碱性成分^[7-8],这些碱性物质能够有效地中和 pH 较低的酸性废水,因此赤泥虽作为固体废弃物,但其自身物化特性使其具有成为吸附剂的潜力,一定程

度上可实现“以废治废”的环保目的。

本研究以固废赤泥作为原料,运用还原磁化焙烧技术^[9],即在高温条件下对赤泥颗粒进行焙烧,使赤泥中赤铁矿(Fe_2O_3)在还原气氛下发生化学反应,转变为具有磁性的磁铁矿(Fe_3O_4),且赤泥颗粒在焙烧过程中进一步形成多孔结构^[10-11]。赤泥经还原磁化焙烧后,可作为易于回收的磁性吸附剂进行使用。利用其对模拟 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 酸性重金属废水进行吸附试验,并借助吸附动力学模型、吸附等温线、FTIR、XRD 等手段探究其吸附机理。

1 赤泥基吸附剂及制备方法

1.1 赤泥基吸附剂的制备及表征

试验样品取自山东魏桥集团铝工业生产中排放的固体废弃物赤泥^[12],由于魏桥集团氧化铝生产工艺所采用的铝土矿的成分不同导致赤泥的矿物组成较为复杂^[13]。经“还原磁化焙烧—磁选”后得到具有磁化特性的赤泥基吸附剂。其中,焙烧条件为焙烧温度 570 °C、焙烧时间 15 min、焙烧气氛及流量 N_2 400 mL/min、 CO 100 mL/min。焙烧产物在磁场强度为 131.12 kA/m 的磁选管中进行选别,选别时间 4 min,最终取磁性产品为赤泥基吸附剂样品。赤泥及其所制备的赤泥基

收稿日期: 2022-03-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(52004056); 东北大学大学生创新训练计划项目(211128)

作者简介: 池姝妍(2001—),女,辽宁丹东人,本科在读,主要从事固体废弃物资源化利用研究,Email: chishuyan522@163.com。

通信作者: 赵冰(1990—),女,博士,讲师,主要从事复杂难选矿产资源的高效开发与利用、固体废弃物资源化利用、水污染处理与处置等研究,Email: zhaob@mail.neu.edu.cn。

吸附剂的化学成分分析结果如表 1 所示。经过还原磁化焙烧—磁选后, 赤泥基吸附剂中 Fe、Ca 元素含量增加, Al、Si、Ti、Na 元素的含量均有所下降。

表 1 赤泥及赤泥基吸附剂化学成分分析 /%
Table 1 The chemical composition of Red mud and red mud based magnetic adsorbent

试样	TFe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Na	CaO	MgO
赤泥	38.33	16.62	7.23	6.03	2.73	1.28	0.24
赤泥基吸附剂	45.53	16.22	6.03	5.68	2.18	1.33	0.24

为进一步表征焙烧磁选处理前后赤泥的主要矿物成分变化, 通过 XRD 分析对赤泥和赤泥基吸附剂进行了检测, 见图 1。

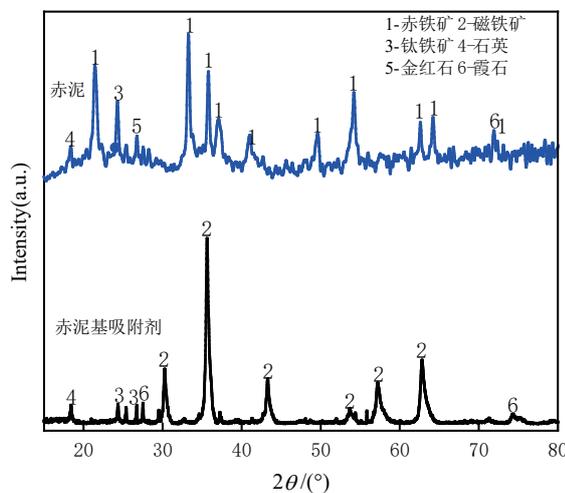


图 1 赤泥与赤泥基吸附剂的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD images of red mud and adsorbent based on red mud

由图 1 可知, 赤泥中的矿物组成主要为赤铁矿, 还含有少量的钛铁矿和石英等矿物, 经焙烧后, 其中的赤铁矿被还原成磁铁矿, 从而使赤泥基吸附剂具备了一定的磁性特征。

1.2 试验方案

试验制备了含 Cu²⁺、Zn²⁺ 的模拟废水作为吸附质, 制备过程为: 称取 0.3929 g CuSO₄·5H₂O (分析纯)、0.4396 g ZnSO₄·7H₂O (分析纯), 分别放入 250 mL 容量瓶中配制成 400 mg/L Cu²⁺ 模拟废水、400 mg/L Zn²⁺ 模拟废水, 并分别在 250 mL 模拟废水中加入 1 mL 质量分数 1% 的 H₂SO₄ 溶液使其离子保持稳定。

1.3 吸附动力学模型

吸附的作用过程可以分成三个基本过程: (1) 外扩散: 吸附质在溶液中扩散到吸附剂外表面; (2) 内扩散: 吸附质从吸附剂颗粒的外表面通过颗粒上的孔隙进入颗粒内部, 到达颗粒的内部表面; (3) 吸附: 吸附质被吸附剂吸附到内表面上。

前人经过大量研究归纳, 提出关于吸附传质速率

的模型。准一级动力学模型认为, 金属离子占据吸附剂表面位点的速率与吸附剂表面未被占据的吸附位点数目成正比; 准二级动力学模型认为, 金属离子的吸附速率与吸附剂表面未被占据的吸附位点数目的平方成正比。本试验分别运用准一级和准二级动力学模型^[14] 拟合赤泥基吸附剂吸附 Cu²⁺、Zn²⁺ 的动力学过程。准一级动力学模型线性关系如式(1)所示:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

准二级动力学模型线性关系如式(2)所示:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (2)$$

式中: Q_e 为平衡时单位质量吸附剂中吸附质的量, mg/g; Q_t 为 t 时刻单位质量吸附剂中吸附质的量, mg/g; t 为吸附时间, h; k_1 为准一级动力学模型的吸附速率, h⁻¹; k_2 为准二级动力学模型的吸附速率, mg/(g·h)。

1.4 吸附等温线模型

试验将采用目前在吸附等温模型研究中应用最多的 Freundlich 模型^[15] 和 Langmuir 模型^[15-16] 对试验数据进行吸附等温线拟合。

1.4.1 Langmuir 模型

Langmuir 模型的基本假设为吸附是吸附质在均匀吸附剂表面上的单层吸附, 吸附质分子之间没有相互作用。基于这个假设, Langmuir 模型的方程为式(3)。

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

式中: C_e 为溶液平衡浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 常数; Q_m 为最大吸附量, mg/g。

1.4.2 Freundlich 模型

Freundlich 模型适用于描述吸附表面为非均质表面的情况, 吸附过程属于表面多分子层吸附, 适用于比 Langmuir 模型更大的浓度范围。Freundlich 模型的表达式为式(4)。

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

式中: n 为非均相参数; K_F 为 Freundlich 常数。

2 试验结果与讨论

2.1 吸附动力学

吸附过程中的吸附动力学拟合曲线如图 2 所示, 拟合所得参数 Q_e 、 k_1 、 k_2 及拟合相关系数 R^2 均列于表 2。

从图 2 中可以发现, 赤泥基吸附剂对重金属离子的吸附量随着吸附时间的增加而增大, 在吸附初始阶段, 吸附量增加较快, 后随着吸附时间的增加对重金属离子的吸附量提升较慢, 且吸附过程在 60~70 min 时基本达到平衡, 说明赤泥基吸附剂对重金属离子的

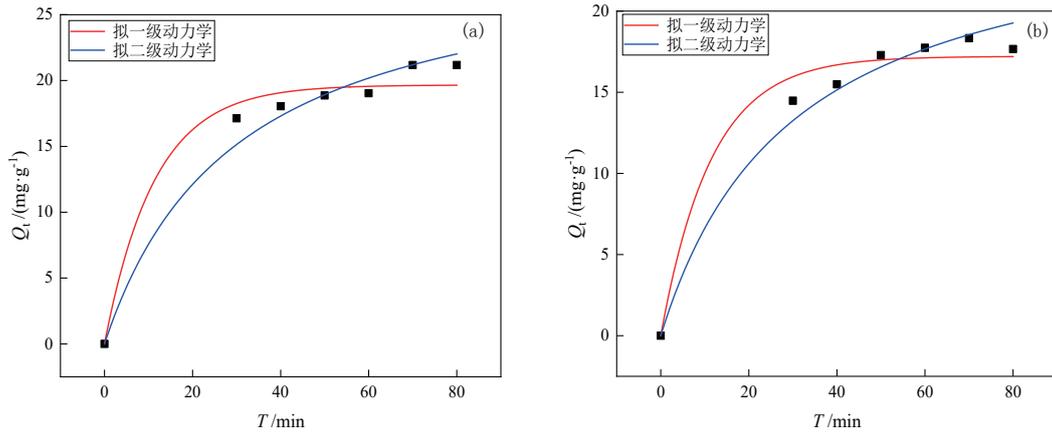


图 2 赤泥基吸附剂对 Cu²⁺和 Zn²⁺的吸附动力学曲线:(a) Cu²⁺;(b) Zn²⁺

Fig. 2 Adsorption kinetics curve of Cu²⁺ and Zn²⁺ on red mud-based magnetic adsorbent: (a) Cu²⁺; (b) Zn²⁺

表 2 赤泥基吸附剂的动力学模型拟合参数

Table 2 Kinetic model fitting parameters of red mud-based magnetic adsorbents

重金属离子	准一级动力学			准二级动力学		
	Q_e	k_1	R^2	Q_e	k_2	R^2
Cu ²⁺	19.66	0.09	0.977	30.28	0.03	0.980
Zn ²⁺	17.21	0.09	0.978	26.50	0.03	0.981

吸附速率较快,属于快速平衡。

对比表中 Cu²⁺、Zn²⁺吸附动力学模型拟合相关数据可知,赤泥基吸附剂的准二级动力学模型相关系数

R^2 分别为 0.980、0.981,均大于准一级动力学模型相关系数。同时,由准二级动力学拟合得出的饱和吸附量 Q_e 与试验测得的平衡吸附量相近。结果表明赤泥基吸附剂对 Cu²⁺、Zn²⁺的吸附过程更符合准二级动力学模型。

2.2 吸附等温线拟合

根据式(3)和式(4)对吸附试验数据进行 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型拟合,拟合曲线见图 3,拟合所得参数 Q_e 、 k_1 、 k_2 及拟合相关系数 R^2 见表 3。

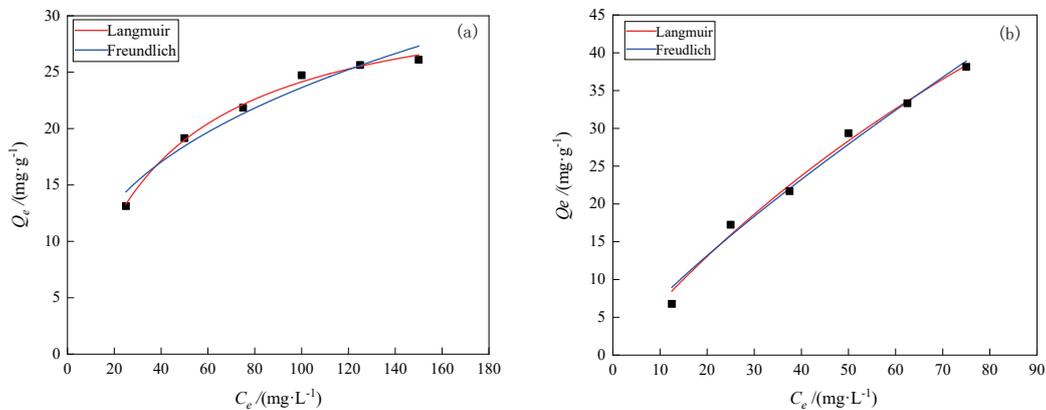


图 3 赤泥基吸附剂对 Cu²⁺和 Zn²⁺的吸附等温线:(a) Cu²⁺;(b) Zn²⁺

Fig. 3 Adsorption isotherm curve of Cu²⁺ and Zn²⁺ on red mud-based adsorbent: (a) Cu²⁺; (b) Zn²⁺

表 3 赤泥基吸附剂的等温模型拟合参数

Table 3 Isothermal model fitting parameters of red mud-based adsorbents

重金属离子	Freundlich参数			Langmuir参数		
	K_f	n	R^2	Q_m (mg·g ⁻¹)	K_L	R^2
Cu ²⁺	4.55±0.86	0.36±0.04	0.949	33.12±0.75	0.027±0.00	0.993
Zn ²⁺	1.12±0.30	0.81±0.07	0.982	129.88±34.59	0.01±0.00	0.987

从表 3 的拟合参数对比可知,赤泥基吸附剂吸附 Cu²⁺、Zn²⁺的 Langmuir 模型拟合相关系数 R^2 均大于

Freundlich 模型拟合相关系数,表明赤泥基吸附剂对重金属离子的吸附更加符合 Langmuir 模型,其相关系数分别为 0.993 和 0.987。赤泥基吸附剂对 Cu²⁺、Zn²⁺的吸附过程为单分子层吸附,吸附质之间互不影响。通过 Langmuir 模型拟合得出赤泥基吸附剂对 Cu²⁺、Zn²⁺的最大吸附量分别为 33.12 mg/g、129.88 mg/g。

2.3 吸附机理

为进一步探究赤泥基吸附剂对模拟废水中 Cu²⁺、Zn²⁺的吸附作用机理,对吸附前后的赤泥基吸附剂进

行了 Zeta 电位和 FTIR 分析。

吸附 Cu²⁺、Zn²⁺前后的赤泥基吸附剂 Zeta 电位的分析如图 4 所示, 赤泥基吸附剂的等电点在 8~9 之间, 经过线性拟合得出其等电点为 8.34; 吸附剂完全吸附 Cu²⁺后的等电点在 5~6 之间, 经过线性拟合得出其等电点为 5.42; 吸附剂完全吸附 Zn²⁺后的等电点在 5~6 之间, 经过线性拟合得出其等电点为 5.50。赤泥基吸附剂在 Cu²⁺、Zn²⁺吸附饱和后其等电点数值发生变化, 确定赤泥基吸附剂对 Cu²⁺、Zn²⁺的吸附过程为化学吸附。

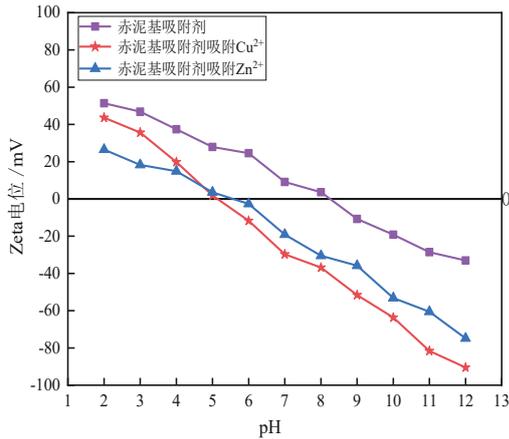


图 4 赤泥基吸附剂吸附前后 Zeta 电位变化
Fig. 4 Zeta potential changes before and after the adsorption of red mud-based adsorbents

将吸附 Cu²⁺、Zn²⁺前后的赤泥基吸附剂进行红外光谱分析, 其结果如图 5 所示。吸附 Cu²⁺、Zn²⁺后, 赤

泥基吸附剂中 Si-O-Si 键的吸收峰从 995 cm⁻¹ 分别移至 1 002 cm⁻¹ 和 999 cm⁻¹, 其位置发生偏移且强度减弱, 说明赤泥基吸附剂中的 Si-O-Si 与 Cu²⁺、Zn²⁺重金属离子发生了一定的化学反应。

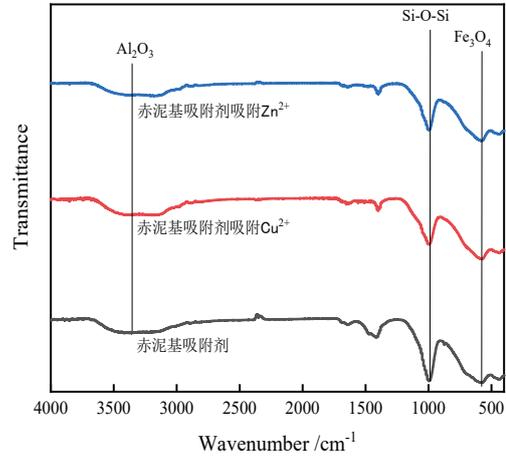


图 5 赤泥基吸附剂吸附前后红外光谱图
Fig. 5 Infrared spectra of red mud-based magnetic adsorbent before and after adsorption

吸附 Cu²⁺、Zn²⁺前后的赤泥基吸附剂 XRD 图谱对比如图 6 所示。吸附 Cu²⁺、Zn²⁺后, 赤泥基吸附剂中的 7Na₂O·2.5Al₂O₃·7SiO₂ 衍射峰逐渐减弱, 说明其与 Cu²⁺、Zn²⁺重金属离子发生了一定的化学反应被消耗, 与 FTIR 的检测结果吻合。据此推测 Si-O-Si 中硅氧键与 Cu²⁺、Zn²⁺分别结合, 生成新的化合物。

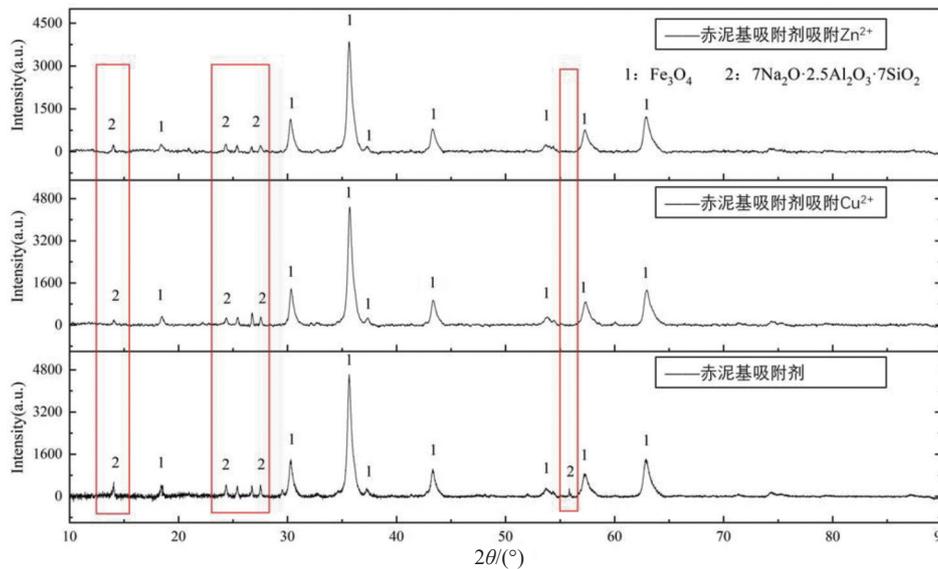


图 6 赤泥基吸附剂吸附前后 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of red mud-based magnetic adsorbent before and after adsorption

3 结论

本试验利用铝工业固废赤泥作为原料, 通过还原磁化焙烧—磁选制备赤泥基吸附剂, 经吸附动力学模

型、吸附等温线、FTIR、XRD 等手段探究其吸附机理可知: 赤泥基吸附剂吸附重金属离子 Cu²⁺、Zn²⁺的过程属于单分子层吸附, 吸附过程中以化学吸附为主导。Langmuir 模型拟合得出赤泥基吸附剂对 Cu²⁺、Zn²⁺的

最大吸附量分别为 33.12 mg/g、129.88 mg/g。结合赤泥基吸附剂对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附前后的 Zeta 电位、红外光谱及 XRD 图谱, 确定赤泥基吸附剂吸附对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的过程为化学吸附。赤泥基吸附剂可用于重金属废水吸附治理, 从而实现固体废弃物赤泥资源化利用, 以达到“以废治废、变废为宝”的环保目标。

参考文献:

- [1] 胡凯旋. 赤泥堆场污染物对地下水环境的影响研究[J]. 水资源开发与管理, 2019(12): 44-48+53.
HU K X. Study on influence of pollutants in red mud yard on groundwater environment[J]. Water Resources Development and Management, 2019(12): 44-48+53.
- [2] 于栋, 罗庆, 苏伟, 等. 重金属废水电沉积处理技术研究及应用进展[J]. 化工进展, 2020, 39(5): 1938-1949.
YU D, LUO Q, SU W, et al. A review on research and application of electrodeposition for heavy metal wastewater treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(5): 1938-1949.
- [3] 曹瑞雪, 康泽双, 刘万超, 等. 赤泥吸收矿化 CO_2 技术研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(4): 57-60.
CAO R X, KANG Z S, LIU W C, et al. Absorption and mineralization of CO_2 with red mud[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(4): 57-60.
- [4] KHAIRUL M A, ZANGANEH J, MOGHTADERI B. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 141: 483-498.
- [5] 王璐, 郝彦忠, 郝增发. 赤泥中有价金属提取与综合利用进展[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(8): 1697-1710.
WANG L, HAO Y Z, HAO Z F. Progress in valuable metal element recovery and utilization of red mud—A review[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(8): 1697-1710.
- [6] LIU Z, ZONG Y, LI H, et al. Characterization of scandium and gallium in red mud with Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) and Electron Probe Micro-Analysis (EPMA)[J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 263-273.
- [7] 柳晓, 韩跃新, 何发钰, 等. 赤泥的危害及其综合利用研究现状[J]. 金属矿山, 2018(11): 7-12.
LIU X, HAN Y X, HE F Y, et al. Research status on hazards and comprehensive utilization of red mud[J]. Metal Mine, 2018(11): 7-12.
- [8] 廖仕臻, 杨金林, 马少健. 赤泥综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(3): 21-27.
LIAO S Z, YANG J L, MA S J. Research progress in the comprehensive utilization of red mud[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(3): 21-27.
- [9] 赵玉莲, 刘敬, 何瑞明, 等. 赤泥还原焙烧磁选回收铁的试验研究[J]. 材料研究与应用, 2017, 11(4): 256-263+268.
ZHAO Y L, LIU J, HE R M, et al. The study on reduction roasting and magnetic separation of red mud[J]. Materials Research and Application, 2017, 11(4): 256-263+268.
- [10] 李艳军, 张浩, 韩跃新, 等. 赤泥资源化回收利用研究进展[J]. 金属矿山, 2021(4): 1-19.
ZHANG Y J, ZHANG H, HAN Y X, et al. Research progression resource recycling and utilization of red mud[J]. Metal Mine, 2021(4): 1-19.
- [11] 张淑敏, 袁帅, 韩跃新, 等. 气基还原焙烧—弱磁选回收赤泥中铁矿物试验[J]. 金属矿山, 2018(6): 179-182.
ZHANG S M, YUAN S, HAN Y X, et al. Recovery of iron minerals from red mud by gas reduction roasting and low intensity magnetic separation[J]. Metal Mine, 2018(6): 179-182.
- [12] 吴世超, 朱立新, 孙体昌, 等. 赤泥综合利用现状及展望[J]. 金属矿山, 2019(6): 38-44.
WU S C, ZHU L X, SUN T C, et al. Comprehensive utilization status and prospect of red mud[J]. Metal Mine, 2019(6): 38-44.
- [13] 张彦娜, 潘志华. 不同温度下赤泥的物理化学特征分析[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2005(4): 293-297.
ZHANG Y N, PAN Z H. Analysis of the physicochemical characteristics of red mud at different temperatures[J]. Journal of University of Jinan(Science and Technology), 2005(4): 293-297.
- [14] 贾鹏, 王雄, 陈俊. 污泥吸附络合铜的动力学、热力学及其机理研究[J]. 现代矿业, 2020, 36(6): 227-230.
JIA P, WANG X, CHEN J. Studies on kinetics, thermodynamics, and mechanism of adsorption of complexation copper by sludge[J]. Modern Mining, 2020, 36(6): 227-230.
- [15] 桂洪杰, 周亮. 非均质水溶有机物吸附特性及模型的研究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(6): 113-118.
GUI H J, ZHOU L. Comparative study on adsorption characteristics and models of heterogeneous water-soluble organic matters[J]. Environmental Science and Technology, 2021, 44(6): 113-118.
- [16] 唐明云, 张海路, 段三壮, 等. 基于Langmuir模型温度对煤吸附解吸甲烷影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(5): 182-189.
TANG M Y, ZHANG H L, DUAN S Z, et al. Study on effect of temperature on methane adsorption and desorption in coal based on Langmuir model[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(5): 182-189.

Heavy Metal Adsorption Mechanism of Red Mud-based Adsorbent in Acidic Wastewater

CHI Shuyan, WANG Bohan, HUANG Dandan, ZHAO Bing

School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China

Abstract: The adsorption characteristics of heavy metal ions in wastewater were investigated by using red mud-based adsorbent. The adsorption mechanism of red mud-based adsorbent was investigated by means of adsorption kinetic model, adsorption isotherm, FTIR and XRD with Cu^{2+} and Zn^{2+} in acidic wastewater as the target. The results showed that the adsorption process of heavy metal ions Cu^{2+} and Zn^{2+} by the red mud-based adsorbent belonged to monomolecular layer adsorption, and the maximum adsorption amounts of Cu^{2+} and Zn^{2+} by Langmuir adsorption isotherms were 33.12 mg/g and 129.88 mg/g, respectively, which were in accordance with the quasi-secondary kinetic model. The Si-O-Si in the red mud-based adsorbent interacted with Cu^{2+} and Zn^{2+} and the adsorption process was chemisorption. This study provides a new way for the recycling of solid waste red mud from aluminum industry.

Keywords: red mud; adsorbent; wastewater; heavy metal ions; adsorption kinetics; adsorption mechanism

引用格式: 池姝妍, 王博涵, 黄丹丹, 赵冰. 赤泥基吸附剂对废水中重金属离子吸附机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 86-91.

CHI Shuyan, WANG Bohan, HUANG Dandan, ZHAO Bing. Heavy metal adsorption mechanism of red mud-based adsorbent in acidic wastewater[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(1): 86-91.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn