

煤矸石复合吸附剂对 Zn^{2+} 的吸附性能

张铁军, 宋鑫森, 陈莉荣, 姜庆宏, 苏洁, 王哲
(内蒙古科技大学能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 采用某洗煤厂的煤矸石和天然粘土石灰石作为主要原料, 添加适量的氯化铝制备吸附剂对 Zn^{2+} 进行吸附, 运用SEM技术对吸附剂进行了表征, 研究了不同因素对 Zn^{2+} 去除率的影响, 并探讨了吸附机理。实验结果表明: 当反应温度为20℃、振荡时间为70 min、废水pH为6、吸附剂投加量为0.5 g时, Zn^{2+} 去除率达到96.28%。煤矸石复合吸附剂对 Zn^{2+} 的吸附符合准二级动力学方程, 在高浓度时符合Langmuir等温吸附模型低浓度时符合Freundlich等温吸附模型, 且吸附是易发生的。

关键词: 复合吸附剂; 煤矸石; 锌离子; 吸附等温线; 吸附动力学

中图分类号: X752

文献标志码: A

DOI:10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2016.05.019

Adsorption Capability of Compound Coal Gangue Adsorbent to Zn^{2+}

Zhang Tiejun, Song Chusen, Chen Lirong, Jiang Qinghong, Su Jie, Wang Zhe

(School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: In this study, coal gangue and natural clay limestone from one coal washery was used as the main materials with addition of moderate aluminum chloride for Zn^{2+} adsorption. The adsorbent was characterized by SEM and the influences of different factors on Zn^{2+} removal rate were studied. The adsorption mechanism was also discussed. The experimental result showed that when the reaction temperature was 20℃, pH of the wastewater was 6, the adsorbent dosage was 0.5 g, and the oscillating time was 70 min, the removal rate of Zn^{2+} reached to 96.28%. The adsorption of Zn^{2+} on the compound coal gangue adsorbent complied with the pseudo-second-order kinetics equation and conformed to the Langmuir adsorption model at high concentration and the Freundlich adsorption model at low concentration, with the adsorption easy to occur.

Keywords: Compound Adsorbent; Coal Gangue; Zinc Ion; Adsorption Isotherm; Adsorption Kinetics

CLC number: X752

工业废水是水体污染的主要污染源, 其中重金属废水的污染更加严重^[1-2]。含锌废水主要来自锌矿开采、镀锌及造纸等工业生产过程中^[3]。它具有持久性、毒性大和难生物降解等特点, 对人体健康和环境造成严重危害^[3]。目前含锌废水的处理方法主要有中和沉淀法、混凝沉淀法、硫化沉淀法、生物法等。这些方法大都存在二次污染、成本较高、对低浓度废水的处理效果较差等缺点^[4]。吸附法因其在废水处理中的高效性和操作简便性而被广泛应用, 但吸附剂的费用一般都较为昂贵, 因此需要寻找一种较为廉价

的替代材料。

煤矸石作为煤炭开采和洗选过程的废弃物, 排放量占煤炭产量的15%~20%^[5]。煤矸石的无机成分主要是硅、铝、钙、镁、铁的氧化物和某些稀有金属。目前有关煤矸石作为吸附剂在重金属废水处理中的研究还未深入进行。该项研究通过3种固体物质按一定比例混合的方法, 制得具有特殊结构与性能的新型高效吸附剂, 一方面达到有效吸附去除水中重金属离子的目的, 一方面找到煤矸石利用的新途径, 节约成本的同时, 达到以废治废, 综合利用的目的。

收稿日期: 2016-07-28

基金项目: 内蒙古科技大学创新基金(2014QDL052)资助

作者简介: 张铁军(1978-), 男, 讲师。研究方向: 污染介质的修复原理与技术。E-mail:higcztj@126.com

1 实验部分

1.1 试剂、材料和仪器

1.1.1 试剂 硫酸锌 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 分析纯 AR, NaOH, 盐酸: 分析纯。

1.1.2 材料 废水: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 和蒸馏水配置的模拟含锌废水(浓度为100 mg/L、pH为6), 用1 mol/L NaOH溶液和1 mol/L盐酸调节pH。

煤矸石复合吸附剂: 石灰石、煤矸石: 取自内蒙古自治区某洗煤厂, 其主要化学成分见表1。

表1 煤矸石主要化学组成

成分	质量分数/%
SiO_2	50
Al_2O_3	20
CaO	2.5
Fe_2O_3	0.09
TiO_2	1.9

(1) 用煤矸石表面去离子水冲洗以去除杂质; 将清洗后的煤矸石、石灰石在转移到50℃的烘箱干燥24 h, 以降低水含量。在球磨机中分别粉碎, 至粒径70 μm 备用。将煤矸石与石灰石按2:3的比例混合, 加入10%氯化铝。在马弗炉中从室温逐渐升高到800℃, 焙烧90 min制得最佳效果吸附剂。

(2) SEM表征结果: 在最佳条件下制得的复合型吸附剂的扫描电镜图见图1。分别放大了1 000、3 000、5 000倍。

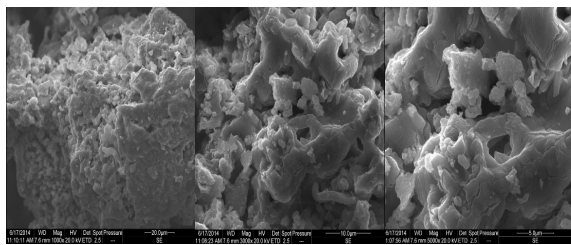


图1 复合吸附剂的SEM照片

由图1可见, 复合型吸附剂的扫描电镜图中出现细小的颗粒, 可能是煤矸石表面发生侵蚀作用, 在煤矸石表面包覆一层涂层。与原煤矸石相比, 物体表面凹凸不平, 孔径数量多, 孔径直径大, 这有利于吸附过程的进行。图中可能有晶体物质出现, 多为圆柱形, 不规则的排列在一起, 增大比表面积。因此可被用作吸附材料。

1.1.3 仪器 GWA-UN型去离子水制备仪; AA-6300C型火焰原子吸收分光光度计; 80-2型离心机; XKMF-2000A型马弗炉; HY-B2型振荡器; HI98128型pH计; FA1004B型电子分析天平; GZX-9140MB型干燥箱; SHA-BA型电热恒温振荡水浴锅; S-3400N型扫描电子显微镜; GJ-1型球磨机。

1.2 实验原理

煤矸石所含的主要金属氧化物为 SiO_2 和CaO。当煤矸石加入到溶液中时, SiO_2 在溶液中会以 SiO_4^{4-} 的形式存在, SiO_4^{4-} 特殊的晶体结构能够促进离子交换和吸附作用^[6]; 而在碱性条件下, 溶解于水中的 Ca^{2+} 可形成无定形 $CaCO_3$, 金属离子会吸附于其上, 并最终整体被束缚于高炉渣的一些无定形金属氧化物上, 从而被吸附去除^[7]。

1.3 实验方法

称取一定量的吸附剂于250 mL具塞锥形瓶中, 加入50 mL模拟金属废水, 将其放在振荡器上以120 r/min的速度震荡适当的时间, 反应过后以3 000 r/min进行离心分离, 将固、液两相分开; 取1 mL溶液稀释50倍, 在火焰原子吸收分光光谱仪测定 Zn^{2+} 离子的含量计算去除率。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂投加量对 Zn^{2+} 去除率的影响

在室温条件下, 不改变废水的pH值(pH为6), 各投加0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5及0.6 g复合型吸附剂, 振荡反应120 min, 离心分离取上清液测定投加量对重金属离子去除率的影响, 结果见图2。

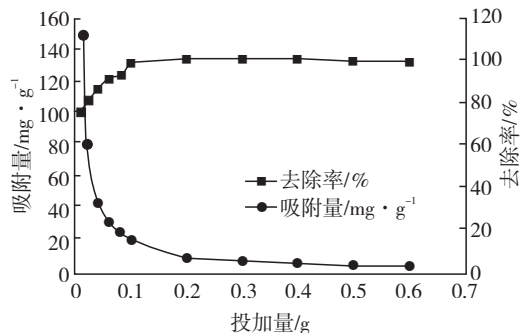


图2 吸附剂投加量对 Zn^{2+} 去除率的影响

由图2可知, 复合吸附剂投加0.01~0.1 g时

Zn^{2+} 的去除率呈对数增长, 原因是当吸附剂量很少时, 吸附剂饱和不能吸附废水中的全部重金属离子, 随着投加量不断增大, 从0.1~0.2g曲线缓慢上升, 说明复合吸附剂可以提供更多的吸附位点和吸附表面, 吸附重金属离子量增多, 当投加量达到0.2 g时曲线趋于平缓, 去除率增加不明显, 吸附达到饱和。

2.2 振荡时间对 Zn^{2+} 去除率的影响

在室温条件下, 不改变废水的pH值 (pH为6), 投加量为0.2 g时, 改变振荡时间分别为20、40、60、80、100、120 min, 离心分离取上清液测定振荡时间对重金属离子去除率的影响, 结果见图3。

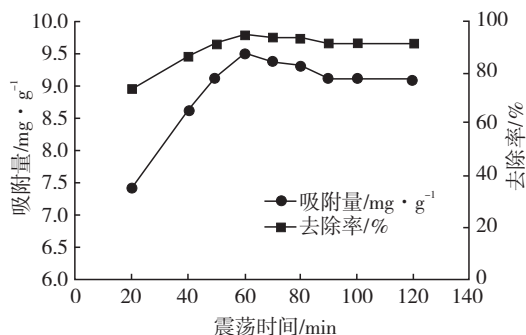


图3 振荡时间对 Zn^{2+} 去除率的影响

由图3可知, 复合吸附剂吸附 Zn^{2+} 从20 min开始, 曲线呈直线上升, 这说明在这段时间内吸附剂处于不断吸附重金属离子的过程, 吸附剂还未达到吸附平衡, 主要进行着表面微晶吸附、离子交换, 同时也会发生其它类型的吸附, 使得重金属离子的含量减少; 随着时间增多, 吸附反应充分进行, 在60 min时曲线达到最大值, 去除率为94.85%。此后曲线微微下降, 可能是在吸附的同时, 也发生吸附反转现象。此外, 震荡反应时间过长, 使吸附剂表面微观结构发生破坏, 减小了其吸附表面的有效官能团。

2.3 废水pH对 Zn^{2+} 去除率的影响

pH值影响溶液中重金属离子的存在形式, 对吸附影响很大。在室温条件下, 投加量为0.2 g, 改变废水的pH值分别为1、3、5、7、9、11, 振荡60 min。结果见图4。

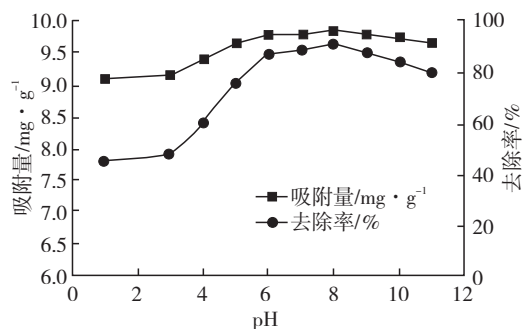
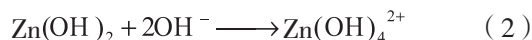
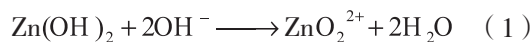


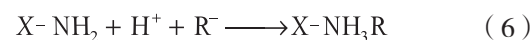
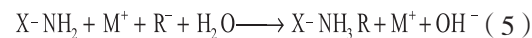
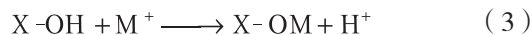
图4 废水pH对 Zn^{2+} 去除率的影响

由图4可知, pH较小时, 不利于吸附 Zn^{2+} , 可能是由于当 H^+ 数量大时, 废水电导率增加, 影响其电动势; H^+ 还能与 Zn^{2+} 形成竞争吸附, 而且此时自制吸附剂的表面活性低, 影响了复合吸附剂和中性复合吸附剂对 Zn^{2+} 的吸附。在pH较高时, OH^- 增多, 与 Zn^{2+} 生成氢氧化锌, 出现沉淀, 使得去除率升高, 当pH值不断增大, 碱性增强, 氢氧化锌溶于强碱生成锌酸盐, 发生以下反应:



与废水分离的氢氧化锌沉淀再次回到废水中, 导致去除率下降, 因此高pH值不利于 Zn^{2+} 的去除。

吸附过程中同时存在着离子交换, 溶液中某些阳离子和吸附剂表面的某些官能团进行交换达到去除的目的。自制复合吸附剂和中性吸附剂表面存在 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$, 可能会发生以下反应:



其中, X为吸附剂的表面; R为阴离子; M为阳离子。

2.4 温度、浓度对 Zn^{2+} 去除率的影响

通常产生含 Zn^{2+} 废水的行业所产生的废水温度与环境温度相近或略高于环境温度, 试验选取20、30、40℃这3组温度。在投加量为0.2 g, 振

荡时间为60 min，pH为9时进行实验，吸附反应结束后测定去除率，结果见图5。

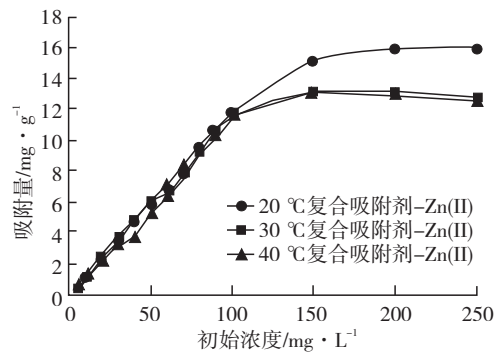


图5 温度、浓度对Zn²⁺吸附量的影响

不同温度同种吸附剂对Zn²⁺的吸附曲线相接近，吸附效果有相近的结果，这说明在20~40 ℃，温度对吸附铅影响不大。

随着初始浓度的增加，吸附量不断增大，在Zn²⁺浓度小于100 mg/L时，复合吸附剂的吸附量快速增加，因为开始时废水中重金属离子含量少，吸附剂增多，有更多的空间吸附重金属离子，而且重金属离子浓度的增大，这是重要的驱

动力，克服吸附剂固相与废水液相之间的传质阻力^[8]。随着重金属离子浓度增大，含量越来越多，而吸附剂量却固定不变，在大于100 mg/L时增加不明显，这是由于Zn²⁺浓度较低时，吸附剂活性点位是空的，随着初始浓度的增大吸附量增加，吸附量增加速度缓慢，当所有的活性位点被占用，吸附量不会随着浓度的增大而增加。复合吸附剂的吸附量都在初始浓度100 mg/L后，达到饱和吸附。

2.5 吸附性能优化试验

根据以上试验选择影响较大的四个因素：投加量、震荡时间、pH值、温度作为吸附影响因素，设计四个因素三个水平，按正交拉丁组合规则设计正交试验方案选用L₉(3⁴)表，进行正交试验，评价指标是重金属离子的去除率，对结果进行极差分析得出最佳工艺值。试验结果列于表2。

表2 复合吸附剂吸附锌正交试验					
试验序号	A 投加量/g	B 时间/min	C pH	D 温度/℃	去除率/%
1	0.3	50	5	20	73.39
2	0.3	60	6	30	70.08
3	0.3	70	7	40	92.25
4	0.4	50	6	40	93.18
5	0.4	60	7	20	88.84
6	0.4	70	5	30	83.57
7	0.5	50	7	30	94.42
8	0.5	60	5	40	93.49
9	0.5	70	6	20	96.28
k ₁	235.72	260.99	250.45	258.51	
k ₂	265.59	252.41	259.54	248.07	
k ₃	284.19	272.1	275.51	278.92	
K ₁	78.573	86.997	83.483	86.17	
K ₂	88.53	84.136	86.513	82.69	
K ₃	94.73	90.7	91.837	92.973	
R	16.157	6.563333	8.353	10.283	

由复合吸附剂吸附锌正交试验结果可知，影响因素由大到小：投加量—温度—pH—时间，各因素水平值：投加量A3=0.5 g，时间B3= 70 min，pH为

C3=7，温度D3=40 ℃。

由表2可以确定最佳试验条件为试验序号9，去除率为96.28%，此时投加量为0.5 g，震荡

时间为70 min, pH为6, 反应温度为20 °C。

2.6 吸附动力学

吸附动力学试验是研究到达吸附平衡前吸附剂吸附量与吸附时间的关系, 解释物质结构与吸附性质之间的关系。在最佳吸附条件下(投加量为0.5 g、时间70 min、pH为7、温度40 °C)振荡, 以10 min为间隔测定重金属离子的去除率, 考察自制吸附剂随时间变化对重金属离子的吸附量的关系, 见图6。

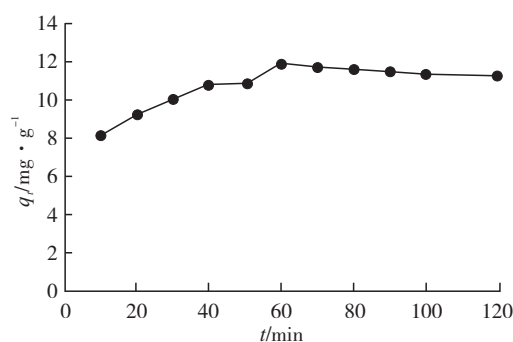


图6 吸附量与吸附时间图

采用准一级、准二级动力学方程进行吸附拟合, 拟合结果见表3。

表3 动力学方程的拟合结果

准一级动力学拟合			准二级动力学拟合		
$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
12.035 4	0.071 9	0.965 0	12.210 0	71.029 8	0.997 5

由表3可见, 准二级动力学拟合的相关系数最高(为0.997 5), 而准一级动力拟合相对较低, 说明煤矸石复合吸附剂吸附 Zn^{2+} 的动力学过程更符合准二级动力学方程。准一级动力学: 假设吸附可逆, 可以推导出公式^[9-10]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (7)$$

复合吸附剂—锌(Ⅱ):

$$\ln(q_e - q) = -0.071 9t + 2.487 4, R^2 = 0.965 0$$

准二级动力学拟合: 准二级动力学方程由二价金属离子的吸附过程推导出来的, 实际吸附过程中, 达到平衡吸附时平衡吸附量值很难准确测出, 采用准二级动力学拟合方程如下^[10]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (8)$$

复合吸附剂—锌(Ⅱ):

$$t/q_t = 0.081 9t + 0.4 759, R^2 = 0.997 5$$

式中: q 为 t 时刻的吸附量(mg/g); q_e 为平衡态时的吸附量(mg/g); k_1 为平衡速率常数(min^{-1})。

由表3中 R^2 值可以发现, 一级动力学方程和二级动力学方程吸附拟合程度都好。相比较复合吸附剂吸附锌(Ⅱ)能较好地与准二级动力学拟合, R^2 值达到0.997 5。揭示准二级动力学方程能更好的描述整个吸附过程, 真实反映出

吸附机理。由准二级动力学方程计算出吸附锌(Ⅱ)的 q_e 值与实际吸附平衡时吸附量11.79 mg/g 相接近。

2.7 吸附等温线

在最佳条件下(投加量为0.5 g、时间70 min。pH为7、温度40 °C)制备的吸附剂投加到不同浓度的模拟重金属离子废水中构成固—液体系, 重金属离子浓度从5到250 mg/L 。达到平衡时, 计算液相中剩余重金属离子的浓度 c_e , 吸附剂吸附的重金属容量 q_e , 以液相的平衡浓度 c_e 为横坐标, 吸附剂吸附容量 q_e 为纵坐标作图, 得到离子的吸附等温线, 见图7。

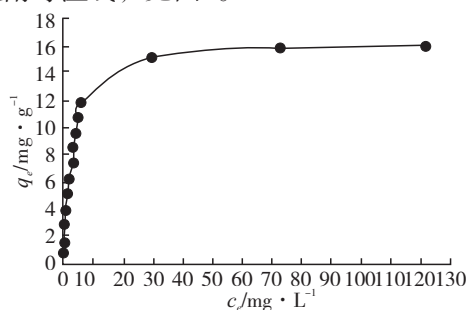


图7 吸附剂吸附铬(Ⅵ)等温线

用Langmuir(见式(9))、Freundlich(见式(10))和Temkin(见式(11))3种吸附模型对上节吸附等温线数据进行吸附拟合^[11-12]。由于模拟废水浓度变化范围从5到250 mg/L , 因此采用分段拟合, 即低浓度吸附等温模型和高浓

度吸附等温模型。低浓度为5~20 mg/L, 高浓度为20~250 mg/L。拟合结果见表4。

表4 等温吸附模型的拟合结果

浓度	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型			Temkin 等温吸附模型		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	K_f	$1/n$	R^2	A	RT/b	R^2
低浓度	7.7821	1.4315	0.9637	28.8641	0.5028	0.9914	7.7734	2.1772	0.9554
高浓度	16.5016	0.3789	0.9924	9.1129	0.1266	0.9236	14.5628	1.7003	0.9413

Langmuir吸附模型用线性方式表示为^[13]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (9)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; c_e 为吸附平衡时质量浓度, mg/L; q_m 为饱和吸附量, mg/g; K_L 为Langmuir常数, L/mg。

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (10)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; K_f 为吸附剂吸附能力的量度; n 为吸附强度的量度; C_e 为吸附平衡时溶质的质量浓度, mg/L。

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln c_e \quad (11)$$

式中: R 为气体常数, 8.31J/(mol · K); T 为绝对温度, K; A 、 b 为无量纲常数。

由表4中 R^2 值可以推断方程拟合的程度, R^2 值越大, 越接近1表明能够较好地拟合。Langmuir方程能够较好地模拟复合吸附剂对高浓度锌(Ⅱ)的吸附, 说明复合吸附剂对高浓度锌(Ⅱ)进行的是单分子层吸附, Freundlich方程能够较好地模拟复合吸附剂吸附低浓度锌(Ⅱ), 说明复合吸附剂对低浓度锌(Ⅱ)的吸附过程并非简单的单分子层吸附, 而是发生了较弱的物理吸附和较强的化学吸附, 也证明吸附剂的碱性有助于吸附和离子沉淀。此时 $1/n$ 分别为0.502 8和0.126 6, 说明吸附容易进行。

3 结论

(1) 通过对煤矸石复合吸附剂进行SEM表征可知: 复合吸附剂表面凹凸不平, 孔径数量多, 孔径直径大, 这有利于吸附过程的进行。对吸附Zn²⁺十分有利。

(2) 通过煤矸石复合吸附剂对含锌废水的研

究可得: 当吸附温度为20 ℃、振荡时间为70 min、废水pH为6、吸附剂投加量为0.5 g时, Zn²⁺去除率达到96.28%。

(3) 通过吸附等温线和吸附动力学实验得知煤矸石复合吸附剂符合二级动力学方程, 在5~20 mg/L时符合Freundlich等温吸附模型20~250 mg/L时符合Langmuir等温吸附模型, 且吸附是易发生的。

参考文献

- [1] 鲁秀国, 党晓芳, 鄢培培. 核桃壳吸附剂对水中Pb²⁺的吸附[J]. 化工环保, 2014, 34(1): 5-9.
- [2] 丁春生, 贡飞, 陈 珊, 等. 硝酸改性活性炭的制备及其对Cr(VI)的吸附性能[J]. 化工环保, 2013, 33(4): 344-348.
- [3] 王亚飞, 傅海燕, 黄国和, 等. 固定化小球藻与活性污泥的共生系统处理含锌废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1379-1384.
- [4] Demir A, Arisoy M. Biological and chemical removal of Cr(VI) from waste water: cost and benefit analysis[J]. J Hazard Mater, 2007, 147(1-2): 275-280.
- [5] 王长龙, 乔春雨, 王 爽, 等. 煤矸石与铁尾矿制备加气混凝土的试验研究[J]. 煤炭学报, 2014, 39(4): 764-770.
- [6] Dimitrova S, Nikolov V, Mehandjiev D. Effect of the heat treatment on the morphology and sorption ability to metal ions of metallurgical slag[J]. J Mater Sci, 2001, 36(11): 2639-2643.
- [7] Oh Chamteut, Rhee Sungsu, Oh Myounghak, et al. Removal characteristics of As(Ⅲ) and As(V) from acidic aqueous solution by steel making slag[J]. J Hazard Mater, 2012, 213-214: 147-155.
- [8] Yang Ralph T. Adsorbents: fundamentals and applications[M]. Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, 2003: 213-218.
- [9] Lin Su-hsia, Juang Ruey-shin. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 92(3): 315-326.
- [10] Chang M Y, Juang R S. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers[J]. Colloids and Surfaces. A, physicochemical and engineering aspects, 2005, 269(1-3): 35-46.
- [11] 张 健, 万东锦, 朱云云, 等. 两种ZSM-5沸石分子筛吸附水中氨氮的研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(8): 104-108.
- [12] 杜清枝, 杨继舜. 物理化学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1997.
- [13] Zacar Mahmut. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite[J]. Adsorption, 2003, 9(2): 125-132.