

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.10.2015032001

章萍, 兰叶倩, 王天琪, 等. 原位即时合成 ZnAl-LDH 法对 Zn^{2+} 的去除机制[J]. 环境化学, 2015, 34(10): 1796-1803
ZHANG Ping, LAN Yeqian, WANG Tianqi, et al. Mechanism of zinc removal from aqueous solution with in-situ synthesized ZnAl-LDH[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(10): 1796-1803

原位即时合成 ZnAl-LDH 法对 Zn^{2+} 的去除机制*

章 萍** 兰叶倩 王天琪 吴代赦 李 萍

(南昌大学鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 资源环境与化工学院, 南昌, 330047)

摘 要 利用水泥基材料铝酸三钙(C_3A)水化过程中可形成层状双羟基氢氧化物(LDHs)的特性, 研究了 C_3A 对水溶液中 Zn^{2+} 的去除效果及机制, 并探索了 pH、温度对 Zn^{2+} 去除效果的影响. 结果表明, 室温下, 未调节溶液 pH 时, C_3A 对废水中 Zn^{2+} 的最大去除量可达 $13.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; 此外, C_3A 对 Zn^{2+} 的去除量随反应时间及 Zn^{2+} 初始浓度的增加而增大, 随后去除量不再变化; 在 pH 值为 3—7 时, C_3A 对 Zn^{2+} 的去除量随 pH 的升高而增加; 在 25—35 $^{\circ}\text{C}$ 范围内 Zn^{2+} 的去除量随温度的升高而增加, 在 35—55 $^{\circ}\text{C}$ 范围内 Zn^{2+} 的去除量随温度的升高反而下降. 采用 X 射线衍射(XRD)、红外(FT-IR)及扫描电镜(SEM)等微观分析手段表明反应固体产物为 ZnAl-LDH. 结合反应平衡后溶液组分分析表明, 原位即时形成的 ZnAl-LDH 是通过 C_3A 水化过程中形成的 CaAl-LDH 与 Zn^{2+} 发生阳离子交换反应与共沉淀反应协同所致.
关键词 铝酸三钙(C_3A), 除锌, 阳离子交换, 溶解-再沉淀.

Mechanism of zinc removal from aqueous solution with in-situ synthesized ZnAl-LDH

ZHANG Ping** LAN Yeqian WANG Tianqi WU Daishe LI Ping

(Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization, Ministry of Education, School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang, 330047, China)

Abstract: Based on the property of tricalcium aluminate (C_3A), an important constituent of cements, in forming layered double hydroxides (LDHs) during the hydration process of C_3A , the removal efficiency and mechanism of Zn^{2+} by C_3A were investigated. The results showed that zinc removal by C_3A reached $13.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ at 25 $^{\circ}\text{C}$, with no adjustment of pH. In addition, Zn^{2+} removal increased with the reaction time and initial Zn^{2+} concentration, and finally reached adsorption equilibrium. The amount of removed zinc increased in the pH range of 3—7, and also increased with the temperature from 25 to 35 $^{\circ}\text{C}$, but decreased from 35 $^{\circ}\text{C}$ to 55 $^{\circ}\text{C}$. X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM) analysis suggest the solid product was Zn Al-LDH. Combined with the solution component analysis, it was revealed that the *in-situ* production of ZnAl-LDH was obtained mainly via cation exchange between Zn^{2+} and Ca^{2+} on the main layers of CaAl-LDH as well as Zn^{2+} precipitation with $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. C_3A can be potentially used as a cost-effective material for the removal of zinc from aqueous solutions.
Keywords: tricalcium aluminate (C_3A), zinc removal, cation ion-exchange, dissolution and precipitation.

2015 年 3 月 20 日收稿.
* 国家自然科学基金(21467014); 江西省自然科学基金(20142BAB213020)资助.
* * 通讯联系人, E-mail: bihe0723@163.com

近年来,由于电镀、冶金及金属加工行业的兴起,水体锌污染及其对生态破坏日益严峻,严重影响到人类健康和生存^[1-3],如何有效降低或去除水体中锌离子亟待解决.目前除锌的方法主要有吸附法、絮凝沉淀法、电化学法、膜分离技术、生物方法等^[4].其中吸附法因其具有较好的去除效果、较低能耗而逐渐成为国内外研究热点,如利用活性炭、生物材料或沸石等去除水中 Zn^{2+} ^[5-7].然而由于此类材料自身性质的局限,如固定的晶体结构和化学组成,以及难再回收利用,限制了在实际含锌废水处理中的应用.因此,探寻一种新型除锌方法,既可高效吸附去除废水中锌离子,容易回收再利用,又因其制备成本低而易于工程化,成为水体锌污染处理问题上的关键措施之一.

以水滑石为代表的层状双氢氧化物 (Layered double hydroxides, 简称 LDHs) 是一类新型化合物,因其具有主层板可自组装性、层间阴离子可交换性及结构坍塌记忆效应等特点已成为国内外水体阴离子污染控制材料的研究热点^[8-9].近年已有研究发现^[10],LDH 层板上阳离子也具有可交换性,其优先交换的顺序: $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$,即层板上的 Ca^{2+} 易被溶液中的其它金属离子如 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等交换,因此,钙基 LDHs 可与 Zn^{2+} 发生反应.铝酸三钙 (简写 C_3A) 是水泥熟料主要矿物之一,因其水化过程中所形成的钙基 LDHs 能够高效捕获环境中氯离子、阴离子表面活性剂 (SDS)、甲基橙 (MO) 等阴离子而备受关注^[11-13],而将 C_3A 作为阳离子去除材料的报道尚少.

因此,本研究以 C_3A 作为除锌材料,将其投加至含锌溶液中,通过考察 Zn^{2+} 初始浓度、反应时间及温度对除锌效果的影响,探索最佳反应条件;同时结合 XRD、SEM 等表征手段,探寻 C_3A 除锌机制,以期 C_3A 可通过水化产物钙基 LDHs 与 Zn^{2+} 原位形成 LDHs 而实现锌的高效去除,从而节省成本、解决副产物难再回收利用问题,为实际水体重金属污染物的治理提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 C_3A 制备

利用固相反应法,将碳酸钙 (分析纯 A.R.) 和氢氧化铝 (分析纯 A.R.) 按物质的量之比 3:2 经数次重复压片、高温煅烧 4—5 h 后得到产物,经甘油-乙醇法测产物游离氧化钙含量低于 0.5%,即制得 C_3A ^[14].

1.2 C_3A 对 Zn^{2+} 的去除

向离心管中加入 0.02 g C_3A ,再加入 20 mL 已知浓度的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (实验设 3 个平行样),用 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH 值,放入 25 °C 恒温水浴振荡器 (200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) 进行去除实验.反应结束后,将混合液在 4000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心,用 0.45 μm 滤膜过滤,利用原子发射光谱仪 (Perkin Elmer ICP-AES, 2100DV) 测定滤液中 Zn^{2+} 浓度,根据吸附前后 Zn^{2+} 浓度平均值的差值计算去除量.离心过滤后的固体产物烘干、碾磨,过 160 目筛后密封保存待测.

1.3 固体产物表征

XRD 分析采用 DLMAX-2200 射线衍射仪 (日本理学公司),测试条件: $\text{Cu K}\alpha$ 射线,管电压 40 kV,波长为 1.54060 Å,管电流 40 mA,扫描角度 5°—65°,扫描速度 6°· min^{-1} .红外分析采用 FTIR 380 (美国赛默飞公司) 红外光谱仪测定,仪器测试范围为 4000—400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} .采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜扫描,在 15 kV 的条件下对 C_3A 及 C_3A 去除 Zn^{2+} 后的产物进行微观结构表征.

2 结果与讨论

2.1 C_3A 的制备

本实验合成的 C_3A 为白色粉末,从 SEM 照片 (图 1) 中明显看出所合成的 C_3A 为无规则非层状结构.图 2 为所得的 C_3A 在 5°—65° 的 XRD 图谱.由图 2 可见,其特征衍射峰 (440)、(800) 和 (840) 与 C_3A 的标准 XRD 数据 (PDF 卡片号 06-0495) 相吻合,物相单一.图 3 为本实验所合成 C_3A 化合物的红外光谱图.由图 3 可见,817 cm^{-1} 、740 cm^{-1} 和 520 cm^{-1} 处出现的吸收峰为 Al—O 振动吸收峰,901 cm^{-1} 和 866 cm^{-1} 处出现的吸收峰为 Ca—O 振动吸收峰,其红外图谱的结果与其它文献中^[11] 报道的纯 C_3A 的图谱一致.

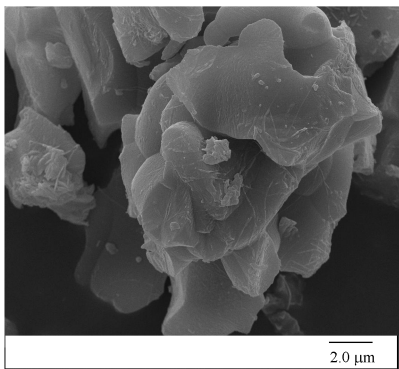


图 1 C₃A 化合物的 SEM 照片
Fig.1 The SEM image of C₃A

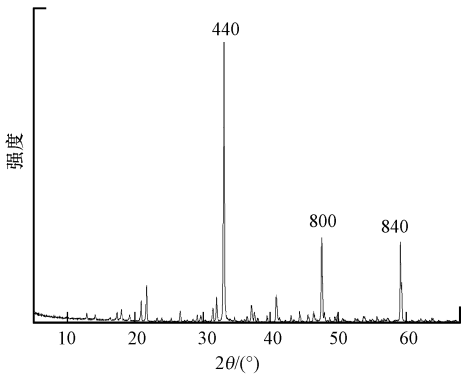


图 2 C₃A 化合物的 XRD 结果
Fig.2 The XRD pattern of C₃A

2.2 不同反应条件对 Zn²⁺ 的去除影响

C₃A 在较洁净的水中水化,可先形成亚稳定的层状结构的中间产物 C₂AH₈ 或 C₄AH₁₉ (即钙基 LDH),最终转化为稳定的、立方结构的 C₃AH₆.C₃A 水化产物受溶液中所含离子浓度以及反应体系温度的影响^[14].因此,为确定 C₃A 对 Zn²⁺ 的去除的最佳效果,探究其去除机理,分别研究了初始 Zn²⁺ 浓度、反应时间、溶液初始 pH 及温度等条件对其去除效果的影响.

2.2.1 反应时间的影响

图 4 为 25 ℃ 下,Zn²⁺ 初始浓度为 18 mmol·L⁻¹,C₃A 在不同反应时间下对 Zn²⁺ 的去除结果.由图 4 可见,1.5 h 之前 C₃A 对 Zn²⁺ 的去除量随着反应时间的增加迅速增加,之后 Zn²⁺ 去除量的增加速率减缓,至 2 h 后去除量达到 13.7 mmol·g⁻¹ 后不再随时间而变化.因此,为保证 C₃A 对 Zn²⁺ 的充分反应,并且更清楚地研究二者的反应过程,实验的反应时间可为 2.5 h.

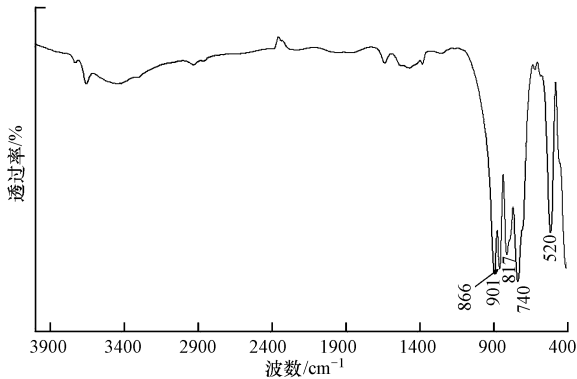


图 3 C₃A 化合物的 FT-IR 结果
Fig.3 FT-IR spectrum of C₃A

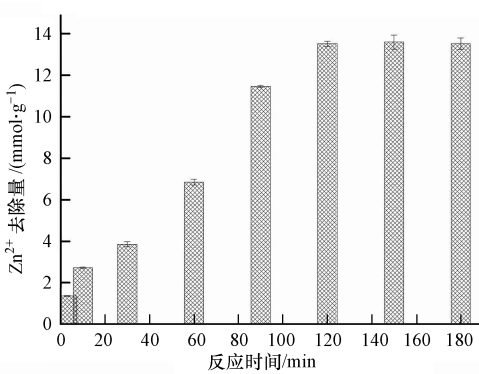


图 4 不同反应时间对 C₃A 去除 Zn²⁺ 量的影响
Fig.4 Effect of reaction time on Zn²⁺ removal by C₃A

2.2.2 初始 Zn²⁺ 浓度的影响

25 ℃ 下,在 Zn²⁺ 不同的初始浓度条件下,C₃A 对其的去除量如图 5 所示.由图 5 可知,随着 Zn²⁺ 初始浓度的增加,C₃A 对 Zn²⁺ 的去除量也迅速增加,当 Zn²⁺ 初始浓度为 14 mmol·L⁻¹ 时,C₃A 对 Zn²⁺ 的去除量达到最大值,为 13.7 mmol·g⁻¹,随后去除量保持稳定,不随 Zn²⁺ 初始浓度增大而变化.目前,文献报道中涉及的大部分除锌材料对 Zn²⁺ 的去除量为 0.5—7.0 mmol·g⁻¹^[4, 6, 7, 15],C₃A 对 Zn²⁺ 的去除量明显较高,可见 C₃A 可作为一种高效除锌的环境材料.

2.2.3 初始 pH 的影响

图 6 为 35 ℃ 下,Zn²⁺ 初始浓度为 18 mmol·L⁻¹,C₃A 在不同溶液初始 pH 下对 Zn²⁺ 的去除结果.由图 6 可明显看出,溶液初始 pH 对 C₃A 去除 Zn²⁺ 的效果影响很大.随着 pH 值从 3 升高到 7,C₃A 对 Zn²⁺ 的

去除量也随之增加,pH 值在 6 左右时,去除量达到最大值为 13.85 mmol·g⁻¹.特别要指出的是,当 pH=3 时 Zn²⁺ 的去除量几乎为 0,这是因为在较强酸性条件下,C₃A 水化形成的钙基 LDHs 会溶解,且高浓度的 H⁺ 会抑制新的 LDHs 形成,从而导致 Zn²⁺ 的去除效果很差.同时,为获得 C₃A 对 Zn²⁺ 最佳去除效果,溶液的 pH 值可调节至 6 左右.

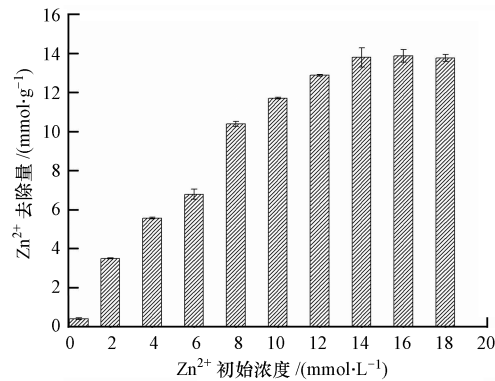


图 5 Zn²⁺ 初始浓度对 C₃A 去除 Zn²⁺ 的影响

Fig.5 Effect of initial zinc concentrations on Zn²⁺ removal by C₃A

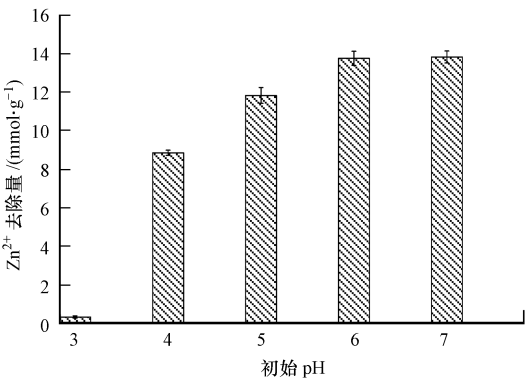


图 6 不同初始 pH 对 C₃A 去除 Zn²⁺ 量的影响

Fig.6 Effect of initial pH on Zn²⁺ removal by C₃A

2.2.4 反应温度的影响

当 Zn²⁺ 初始浓度为 18 mmol·g⁻¹ 时,C₃A 分别在 25—55 ℃ 下与 Zn²⁺ 反应结果如图 7 和表 1 所示.由图 7 和表 1 可见,当温度从 25 ℃ 升高至 35 ℃ 时,C₃A 对 Zn²⁺ 的去除量由 13.69 mmol·g⁻¹ 升高至 14.16 mmol·g⁻¹,而当温度继续升高至 45 ℃、55 ℃ 时,Zn²⁺ 去除量显著下降.一般而言,温度对物质去除效果的影响与热力学参数(如 ΔG、ΔH 及 ΔS)的变化密切相关,其参数计算主要依据热力学方程(见方程(1))和范特霍夫方程(见方程(2)).

$$\Delta G = - RT\ln b \tag{1}$$

$$\ln b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{2}$$

其中,R 为通用气体常数(8.314 J·(K·mol)⁻¹),T 为反应温度,b 为 Langmuir 常数.

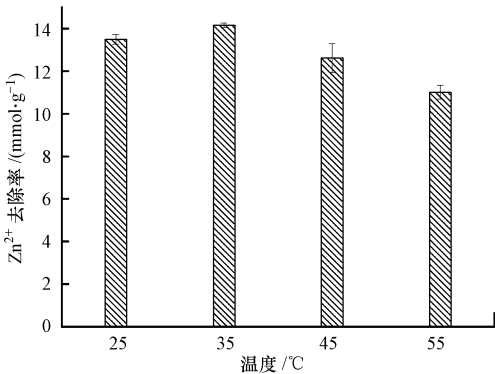


图 7 反应温度对 C₃A 去除 Zn²⁺ 量的影响

Fig.7 Effect of temperature on Zn²⁺ removal by C₃A

由上述两个方程计算可知,各温度下 C₃A 与 Zn²⁺ 反应的 ΔG 均为负值,且 ΔH 为正值(表 1),说明该反应为自发的吸热反应,即温度升高有利于提高 Zn²⁺ 的去除量.很明显,该反应在 25—35 ℃ 时是符合此规律的.然而,当温度高于 35 ℃ 后,Zn²⁺ 的去除量随温度升高而降低.这主要是由于 C₃A 在水化温度高于 35 ℃ 时可加速其亚稳态的层状产物(如 C₄AH₁₉)向稳定的 C₃AH₆ 转化所致^[16].因此,由上述结果可推断出 C₃A 对水中 Zn²⁺ 的去除主要通过其水化产物钙基 LDH 与 Zn²⁺ 发生反应所致.同时,为获得 C₃A 对

Zn^{2+} 去除的最佳效率,实验温度为 35 ℃.

表 1 各温度下 C_3A 对 Zn^{2+} 的去除量及反应热力学参数

	温度/℃			
	25	35	45	55
Zn^{2+} 去除量/($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	13.50	14.16	12.62	11.01
$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-5.726	-7.682	-8.716	-9.243
$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	61.047			

2.3 固体产物的表征

2.3.1 XRD 分析

25 ℃下, C_3A 及 C_3A 分别与 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $18\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应后,固体产物的 XRD 结果如图 8 所示.由图 8 可知,反应前后固体样品的 XRD 图谱有明显不同.在 C_3A 的 XRD 图谱中未出现 LDH 的衍射峰,而对于两种不同 Zn^{2+} 浓度下反应产物的 XRD 图谱中,均在 9.75° 、 19.70° 、 34.18° 及 60.41° 出现了层状结构所特有的 (003)、(006)、(009) 及 (110) 晶面特征衍射峰,而且从表 2 样品 d 值和 2θ 值两个参数数据上看出,相应特征峰的 d 值之间存在一定的倍数关系,表明产物具有理想的层状结构^[12],且出现了 (110) 晶面衍射峰,说明形成的产物晶体有序,说明形成的产物晶体有序度较高.图 8 中 XRD 图谱中 C_3A 与低浓度 Zn^{2+} ($C_0=2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 反应所得产物结果中出现的 (003)、(006)、(009) 及 (110) 峰与其它文献报道的 $\text{ZnAl-NO}_3\text{-LDH}$ 的衍射峰(以“#”标注)一致^[17], d 值为 0.89 nm ,说明 C_3A 与含 Zn^{2+} 溶液反应后的主要固体产物为 $\text{ZnAl-NO}_3\text{-LDH}$.值得注意的是,在此浓度的固体产物,除出现 $\text{ZnAl-NO}_3\text{-LDH}$ 的特征衍射峰外,在 $2\theta=11.22^\circ$ 左右出现了代表 $\text{CaAl-NO}_3\text{-LDH}$ 的衍射峰^[11].由此结果可看出, C_3A 投加至 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液后,随 Zn^{2+} 浓度升高,其反应产物由 CaAl-LDH 向 ZnAl-LDH 转化.

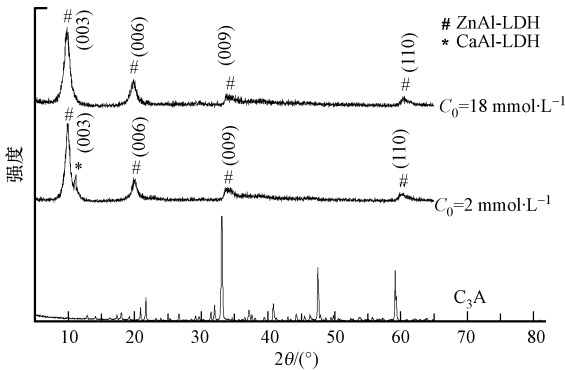


图 8 C_3A 及不同初始 Zn^{2+} 浓度下的 C_3A 去除 Zn^{2+} 的固体产物 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of C_3A and the resulting products with different Zn^{2+} initial concentrations

表 2 不同浓度下反应产物的 d 值和 2θ 值

	$2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$		$18\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	
	$d\text{-value}/\text{nm}$	$2\theta/(\text{ }^\circ)$	$d\text{-value}/\text{nm}$	$2\theta/(\text{ }^\circ)$
$d_{(003)}$	0.89	9.98	0.77	11.54
$d_{(006)}$	0.45	19.90	0.38	23.41
$d_{(009)}$	0.27	33.64	0.26	33.58
$d_{(110)}$	0.15	60.24	0.15	60.20

2.3.2 红外分析

25 ℃下, C_3A 及 C_3A 与 $18\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应后固体产物的红外结果如图 9 所示.对比

分析 C_3A 和 C_3A 去除 Zn^{2+} 后固体产物的红外图谱可以发现,两者的红外图谱存在明显差异.在 C_3A 的红外图谱中,只有 $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 的波段内出现了金属晶格的振动伸缩峰.而对于固体产物红外图谱,在 3680 cm^{-1} 、 3550 cm^{-1} 及 1638 cm^{-1} 处出现了代表 LDH 结构水及层间水的吸收峰(O—H 振动($\nu_{\text{O—H}}$)),在 1395 cm^{-1} 处出现了代表 NO_3^- 的 N=O 特征吸收峰以及在 785 cm^{-1} 和 554 cm^{-1} 处出现了代表 LDH 主层板结构的金属氧键(Al—OH 、 Zn—OH)的特征吸收峰,这些特征峰与文献报道的 Zn-LDHs 的红外结果一致^[18],说明 C_3A 与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应的最终产物为 Zn 基 LDH,与 XRD 结果一致.

2.3.3 SEM

$25\text{ }^\circ\text{C}$ 下, C_3A 与 $18\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应后固体产物的 SEM 结果如图 10 所示.由图 10 明显看出, C_3A 与 Zn^{2+} 反应后的产物形貌与反应前 C_3A (图 1) 相比完全不同,为近似六面体的片层状结构,与文献报道的 LDHs 的结构相似^[19-20].产物层板边缘较为规则且尖锐,片层直径约为 200 nm ,厚度约为 $0.2\text{--}0.3\text{ }\mu\text{m}$.由 SEM 结果再次清晰的说明 C_3A 与 Zn^{2+} 反应最终产物为 LDH.

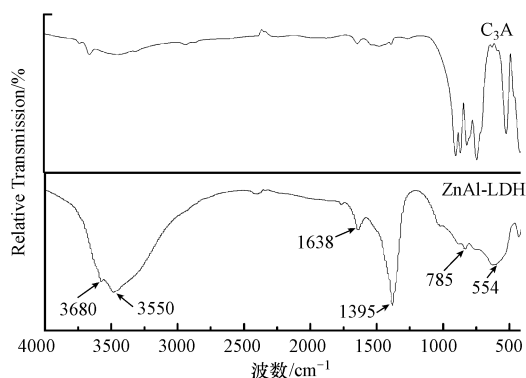


图 9 C_3A 及 C_3A 去除 Zn^{2+} 的固体产物红外图谱

Fig.9 FT-IR spectra of C_3A and the reaction product

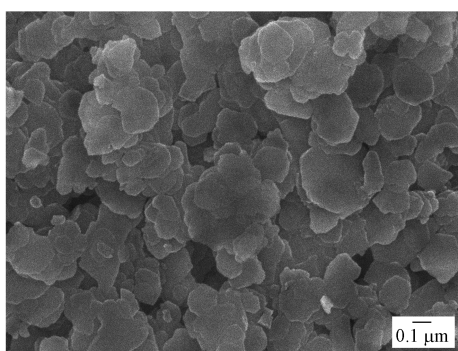
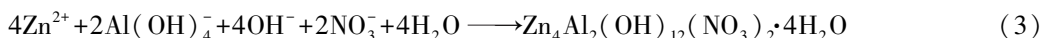


图 10 C_3A 去除 Zn^{2+} 后反应产物的 SEM 图像

Fig.10 SEM image of the product from C_3A reaction with Zn^{2+} ion

2.4 机理分析

基于上述结果的讨论,已看出 C_3A 与 Zn^{2+} 反应最终产物为锌基 LDH.为进一步弄清 C_3A 与 Zn^{2+} 的反应途径,本研究考察了 C_3A 与 Zn^{2+} 反应过程中不同时间下 Ca^{2+} 及 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的释放情况(图 11).由图 11 可知,随着反应时间增加至 180 min ,溶液中 Ca^{2+} 的浓度从 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $10.6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,而 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 浓度近似于 $0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,说明所有释放出来的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 全部与 Zn^{2+} 发生反应形成 LDH 沉淀,反应方程式如下:



C_3A 中 $\text{Ca}:\text{Al}$ 比为 $3:2$,即 C_3A 溶解过程中每释放出 1 个单位的 Ca^{2+} ,则对应释放出 0.67 个单位的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.因此,由计算可知投加 0.02 g C_3A 后,反应中 Ca^{2+} 浓度为 $10.6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,则 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 浓度变化量应为 $7.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.若 Zn^{2+} 仅通过与 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 发生沉淀反应而去除(方程(3)),即每单位的 Zn^{2+} 会结合 2 个单位的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$,经计算可知对应的 Zn^{2+} 去除量为 $14.4\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,此值高于实际 Zn^{2+} 去除量 $13.7\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,说明 C_3A 溶解出来的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 与溶液中 Zn^{2+} 的沉淀反应不是去除 Zn^{2+} 的唯一途径.目前,国内外大量研究发现,LDHs 与重金属离子反应机制主要为主层板的离子交换^[10].因此,另假设本研究中 C_3A 仅以水化过程产生的 CaAl-LDH 通过层板上 Ca^{2+} 交换作用去除溶液中的 Zn^{2+} ,即每个 Ca^{2+} 将交换一个 Zn^{2+} ,那么经计算可知 Zn^{2+} 的去除量应为 $9.6\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,其值小于本研究的实际 Zn^{2+} 去除量 $13.7\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.综上分析可看出 C_3A 与 Zn^{2+} 反应过程中, CaAl-LDH 的离子交换作用和 C_3A 的溶解再沉淀作用同时存在.结合 C_3A 与不同浓度 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应产物的 XRD 结果(图 7),即随着 Zn^{2+} 浓度的增加, CaAl-LDH 的衍射峰消失,也说明 C_3A 水解过程中产生的 CaAl-LDH 确实参与了 Zn^{2+} 的去除反应,方程式如下:



基于上述分析,C₃A 与 Zn²⁺的反应机制如图 12 所示.C₃A 投加至溶液后,其水化过程中形成钙基 LDH 与 Zn²⁺发生了阳离子交换反应的同时溶解释放出的 Al(OH)₄⁻与 Zn²⁺也发生沉淀反应,即通过两种不同途径原位形成 ZnAl-LDH,此过程也高效去除溶液中的 Zn²⁺.

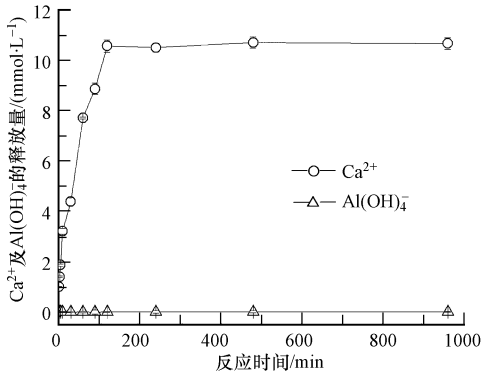


图 11 C₃A 去除 Zn²⁺不同反应时间中 Ca²⁺、Al(OH)₄⁻释放量
Fig.11 Amounts of released Ca²⁺ and Al(OH)₄⁻ during zinc removal process with C₃A

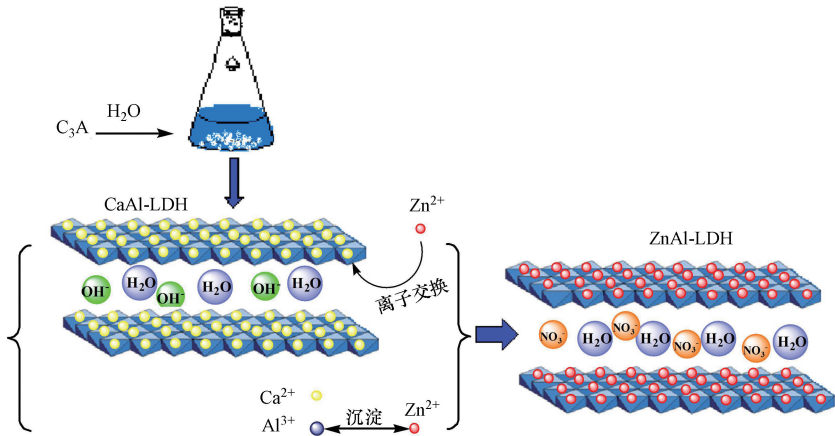


图 12 C₃A 去除 Zn²⁺反应机制示意图
Fig.12 Schematic illustration of proposed reaction mechanism of zinc removal by C₃A

3 结论

在 25 ℃下,Zn²⁺浓度为 14 mmol·L⁻¹下,C₃A 与 Zn²⁺反应经 2.5 h 可达到 Zn²⁺的最大去除量,为 13.7 mmol·g⁻¹,C₃A 可作为一种有效的除锌材料.C₃A 对水体中 Zn²⁺的去除是自发过程,最终反应产物为 ZnAl-LDH,其去除机制主要为:(1)通过 C₃A 水化产物钙基 LDH 与 Zn²⁺发生阳离子交换;(2)C₃A 水化过程中溶解出的 Al(OH)₄⁻与 Zn²⁺发生沉淀反应形成 ZnAl-LDH.

参 考 文 献

[1] 李娜,刘瑞辉,张宇燕,等. 废板栗壳、核桃壳对水溶液锌离子的吸附条件研究[J]. 环境科学与技术,2014, (S1): 129-131
[2] 孟祥超,朱乐辉,唐亚萍. 废石场锰锌废水处理工程实例[J]. 中国给水排水,2014,30 (2): 85-87
[3] 苏赛赛. 膜分离法处理低浓度含锌废水的实验研究[J]. 山西化工, 2014,150 (2): 59-62
[4] El-Kamash A M, Zaki A A, El Gelee M A. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005. 127(1/3): 211-220
[5] Yanagisawa H, Matsumoto Y, Machida M. Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(6): 1619-1623
[6] Egirani D E, Baker A R, Andrews J E. Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems: I. Reactivity and removal

- kinetics [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291(2): 319-325
- [7] Arias F, Sen T K. Removal of zinc metal ion (Zn^{2+}) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 348(1-3): 100-108
- [8] Yan Y, Liu Q, Wang J, et al. Single-step synthesis of layered double hydroxides ultrathin nanosheets [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 371(1): 15-19
- [9] Yue C, Chen H, Xu S, et al. Controlled synthesis and investigation of the mechanism of formation of hollow hemispherical protrusions on laurate anion-intercalated Zn/Al layered double hydroxide hybrid films [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 385(1): 268-273
- [10] Malamis S Katsou E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013. 252-253: 428-461
- [11] Zhang P, Wang T Q, Qian G R, et al. Organo-LDH synthesized via tricalcium aluminate hydration in the present of Na-dodecylbenzenesulfate aqueous solution and subsequent investigated by near-infrared and mid-infrared [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 125: 6-12
- [12] Zhang P, Wang T Q, Qian G R, et al Removal of methyl orange from aqueous solutions through adsorption by calcium aluminate hydrates [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014. 426: 4-10
- [13] Gong J L, Yuan H, Yang H, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164: 1517-1522
- [14] Birmin-Yauri U, Glasser F. 1-Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: its solid solutions and their role in chloride binding [J]. *Cement and Concrete Research*, 1998, 28(12): 1713-1723
- [15] Liu Q, et al. Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011. 175: 33-38
- [16] Stöber S, Pöllmann H. Synthesis of a lamellar calcium aluminate hydrate (AFm phase) containing benzenesulfonic acid ions [J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(11): 1841-1845
- [17] Lv L, Sun P D, Gu Z Y, et al. Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl- NO_3 layered double hydroxides as anion-exchanger [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2-3): 1444-1449
- [18] Barahuie F. Synthesis of protocatechuic acid-zinc/aluminium-layered double hydroxide nanocomposite as an anticancer nanodelivery system [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 221: 125-131
- [19] Zhang P, Qian G R, Xu Z P, et al. Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and re-precipitation mechanism [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 367(1): 264-271
- [20] Zhang P, Wang T Q, Qian G R, et al. Removal of methyl orange from aqueous solutions through adsorption by calcium aluminate hydrates [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 426: 44-47