



铝钙粉浸出渣的活化 及其在锌冶炼废水处理中的应用

李 安¹, 郑雅杰¹, 彭映林², 翟信可¹, 龙 华¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083; 2. 湖南城市学院 材料与化学工程学院, 益阳 413000)

摘 要: 以 PAC 生产过程中铝钙粉浸出渣为原料, 采用盐酸和氢氧化钠进行活化, 并对其在锌冶炼废水中吸附重金属的性能进行研究。考察铝钙粉浸出渣及其活化产物结构、比表面积、孔结构的变化, 分析了 pH 值、吸附时间和重金属浓度对其吸附性能的影响, 并以氢氧化钠活化产物为吸附剂进行了工业实验。结果表明: 铝钙粉浸出渣经盐酸和氢氧化钠活化后, 其结构均由岛状变为层状。铝钙粉浸出渣、盐酸活化产物和氢氧化钠活化产物的比表面积分别为 21.8、63.1、28.1 m²/g, BJH 孔径分别为 36.06、43.54 和 236.35 nm, 孔容分别为 0.03、0.09 和 0.14 cm³/g。pH=8, 吸附温度为 25 °C, 吸附时间为 150 min 时, 由 Langmuir 方程得到铝钙粉浸出渣对 Cd²⁺、Zn²⁺ 和 As(V) 的饱和吸附量分别为 2.81、497.57 和 2.45 mg/g, 盐酸活化产物对 Cd²⁺、Zn²⁺ 和 As(V) 的饱和吸附量分别为 3.44、516.32 和 2.04 mg/g, 氢氧化钠活化产物对 Cd²⁺、Zn²⁺ 和 As(V) 的饱和吸附量分别为 7.64、526.32 和 4.72 mg/g。工业实验结果表明: 吸附过程具有化学吸附特征, 废水中 Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 和 As(V) 的浓度由 1.68、13.12、147.00、15.14 和 1.56 mg/L 降至 0.01、0.05、0.52、0.03 和 0.02 mg/L, 达到《铅、锌污染物排放标准》(GB25466—2010)。

关键词: 铝钙粉浸出渣; 活化; 孔结构; 锌冶炼废水; 吸附

文章编号: 1004-0609(2019)-05-1073-10

中图分类号: TB321

文献标志码: A

PAC 是目前在水处理方面应用最广泛的一种无机高分子絮凝剂。20 世纪 90 年代中期, 中国成功开发出了铝酸钙粉制备液体 PAC 生产工艺, 使 PAC 的生产和应用得到了快速发展^[1]。2016 年, 中国液体 PAC 总产量已经超过 300 万 t。采用铝酸钙粉法生产 PAC 时, 每生产 1 t PAC 会压滤出铝钙粉浸出渣 45~50 kg。2016 年, 中国 PAC 生产过程中产生的铝钙粉浸出渣大约有 15 万 t, 且浸出渣含有大量的 Al, 具有良好的 Al 回用价值。铝钙粉浸出渣活化产物为层状硅酸盐结构, 层状硅酸盐因具有特殊的结构、独特的性能, 是一类重要的非金属矿物资源。以层状硅酸盐为原料, 采用水热合成法、结构重排法、非水体系合成等方法制备多孔吸附材料作为催化材料、重金属吸附剂、储藏材料、纳米复合材料的应用研究越来越受到广泛的关注^[2-4]。中国每年产生 400 亿 m³ 左右的工业废水, 其中重金属废水约占 60%。例如, 株洲冶炼厂废水产生总量每年可达到 716 万 t^[5]。由于 Pb、Cu、Ni、Cd、Cr、Hg 等 9 种重金属已列入我国水中优先

控制的 68 种污染物名录, 含重金属废水的治理一直是我国及国外环保领域的重大课题^[6]。由层状硅酸盐矿物制备的重金属吸附剂具有比表面积高, 吸附性能好等优点。分别采用硫酸、氢氧化钠活化高岭石, 可得到比表面积为 280 m²/g 多孔氧化硅和 56 m²/g 多孔氧化铝, 多孔氧化铝对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 饱和吸附量分别可达 134 mg/g 和 450 mg/g^[7], 矿物吸附剂对 Zn²⁺ 饱和吸附量最高可达 50.43 mg/g^[8]。本研究以 PAC 生产过程中铝钙粉浸出渣为原料, 分别采用盐酸和氢氧化钠活化, 研究了其在锌冶炼废水中重金属的吸附特性。

1 实验

1.1 实验原料

以洛阳某 PAC 生产厂铝钙粉浸出渣为原料, 本研究中铝钙粉浸出渣 CALR(Calcium aluminate leaching residues)。盐酸(AR)、氢氧化钠(AR)、湖南某锌冶炼

基金项目: 湖南省重点研发计划项目(2017SK2254)

收稿日期: 2018-06-22; 修订日期: 2018-12-30

通信作者: 郑雅杰, 教授, 博士; 电话: 0731-88836285; E-mail: zyj@csu.edu.cn

厂冶炼废水,经 ICP 检测其重金属含量如表 1 所示。

1.2 实验过程

盐酸活化^[9]:按液固比 5:1(mL:g) 将铝钙粉浸出渣加入到 8 mol/L 的盐酸溶液中,在 85 °C 下活化 3 h,过滤后烘干得到盐酸活化产物。本研究中盐酸活化产物用 HCl AP(HCl activation product)表示。

氢氧化钠活化:按液固比 5:1(mL:g) 将铝钙粉浸出渣加入到 3 mol/L 的氢氧化钠溶液中,在 75 °C 下活化 2 h,过滤后烘干得到氢氧化钠活化产物。本研究中氢氧化钠活化产物用 NaOH AP(NaOH activation product)表示。

吸附:按一定液固比将铝钙粉浸出渣及其活化产物加入到锌冶炼废水中,在 25 °C、振荡速度为 100 r/min 下振荡,吸附一定时间后过滤,测定废水中 Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、As(V)含量。

表 1 锌冶炼废水重金属浓度

Table 1 Concentration of heavy metal in Zn metallurgical wastewater (mg/L)

Cu	Pb	Zn	Cd	As
1.68	13.12	147.00	15.14	1.56

1.3 分析与检测

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, S4PIONEER)分析原料中元素成分;采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-TTR III)分析样品物相(发光源为 Cu K_α靶,管压为 40 kV,管流为 250 mA,λ=0.154056×10⁻¹⁰ m, 2θ 为 10.0°~80.0°);采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES, IRIS Intrepid II, Thermo Electron Corporation)分析溶液中的元素含量;采用 BET 比表面积测定仪(BETA201A)分析样品孔结构;在扫描电镜(SEM, FEIQuanta 200)下观察样品表面形貌;采用激光粒度分析仪(LS-POP(6), 珠海欧美克仪器有限公司)分析样品粒度组成。

重金属吸附率 A(%)和吸附剂的吸附量 q(mg/g)分别按式(1)和(2)计算:

$$A = \frac{c_0 - c_1}{c_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(c_0 - c_1)V}{m} \quad (2)$$

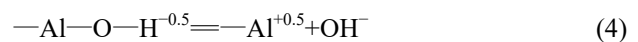
式中: c₀ 为吸附前废水中重金属的质量浓度(mg/L); c₁ 为吸附后废水中重金属的质量浓度(mg/L); V 为吸附废水体积(L); m 为吸附剂质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 铝钙粉浸出渣的活化及活化产物结构

根据 1.2 实验步骤,取 500 g 铝钙粉浸出渣分别进行盐酸和氢氧化钠活化,铝钙粉浸出渣及其活化产物经 XRF 检测其主要元素含量如表 2 所示,其 XRD 谱如图 1 所示,盐酸和氢氧化钠浸出液主要元素含量如表 3 所示。

由图 1 可知,铝钙粉浸出渣的主要物相组成为 Ca₃Al₂(SiO₄)₂(OH)₄(水钙铝榴石)、Fe₃Si₂O₅(OH)₄(铁蛇纹石)、CaTiO₃。铝钙粉浸出渣经盐酸活化后 Ca₃Al₂(SiO₄)₂(OH)₄(水钙铝榴石)物相转化成 Al₂Si₂O₅(OH)₄(高岭石),CaAl₄O₇(二铝酸钙)。由于 Ca₃Al₂(SiO₄)₂(OH)₄ 与盐酸反应过程中部分 Al³⁺、Fe³⁺、Ti⁴⁺、Ca²⁺ 溶出,岛状结构破坏^[8],六配位 Al³⁺的 Al—O 键键价为 3/6=1/2,连六配位 Al 的 O 的剩余电价为 -2+1/2=-3/2,其键价变化分别如式(3)和(4)所示,部分—Al^{+0.5}与[SiO₄]、—OH 结构重排,生成了具有层状结构的 Al₂Si₂O₅(OH)₄(高岭石),高岭石结构单元层为 1:1 型,由一层硅氧四面体层和一层氢氧化铝层组成的,其结晶有序程度低^[11-13]。部分—Al—O^{-1.5}结合 Ca²⁺生成 CaAl₄O₇。



铝钙粉浸出渣经氢氧化钠活化后 Ca₃Al₂(SiO₄)₂(OH)₄ 物相转化成 Al₂Si₂O₅(OH)₄(高岭石),Al(OH)₃,

表 2 铝钙粉浸出渣及其活化产物主要元素含量

Table 2 Main chemical components of CALR and its activation products

Material	Mass fraction/%								
	Si	O	Al	Ti	Na	Ca	Fe	Mg	Cl
CALR	28.20	39.31	12.40	4.45	0	5.39	2.11	0.53	6.47
HCl AP	42.18	35.79	9.91	4.35	0	2.67	1.73	1.32	1.30
NaOH AP	20.50	40.36	15.07	4.46	8.39	5.39	2.12	0.50	2.39

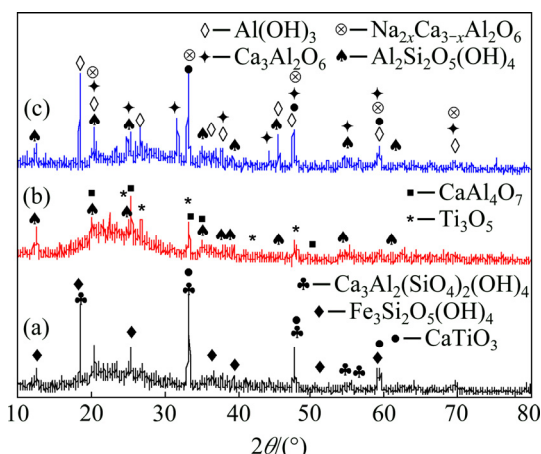


图 1 铝钙粉浸出渣及其活化产物 XRD 谱
 Fig. 1 XRD patterns of CALR and its activation products: (a) CALR; (b) HCl AP; (c) NaOH AP

表 3 盐酸和氢氧化钠浸出液主要元素含量
 Table 3 Main chemical components of hydrochloric acid leachate and sodium hydroxide leachate

Leachate	Content/(g·L ⁻¹)				
	Al	Fe	Ti	Ca	Si
Hydrochloric acid leachate	10.68	1.76	2.81	6.76	0
Sodium hydroxide leachate	0.37	0	0	0	14.54

Na_{2x}Ca_{3-x}Al₂O₆。由于 Ca₃Al₂(SiO₄)₂(OH)₄ 与氢氧化钠反应过程中 Si⁴⁺溶出, 岛状结构破坏, 生成具有层状结构的 Al₂Si₂O₅(OH)₄(高岭石), 溶出的 Al³⁺与 OH⁻键合, 生成 Al(OH)₃, 溶出的 Ca²⁺与 Al(OH)₃作用, 生成 Ca₃Al₂O₆^[14], 由于 Na⁺取代部分 Ca²⁺, 形成分子式为 Na_{2x}Ca_{3-x}Al₂O₆的固体^[15]。

铝钙粉浸出渣及其活化产物微观形貌如图 2 所示。铝钙粉浸出渣中位粒径(D₅₀)为 7.72 μm, 盐酸活化产物中位粒径(D₅₀)为 7.45 μm, 氢氧化钠活化产物中位粒径(D₅₀)为 7.75 μm。

由图 2(a)可知, 铝钙粉浸出渣颗粒排布紧密, 分散性差, 团聚严重, 部分颗粒粒径大。由图 2(b)可知, 盐酸活化产物表面不平, 呈锯齿状, 孔隙增大, 粒径减小, 由于盐酸活化过程中部分 Al³⁺、Fe³⁺、Ti⁴⁺、Ca²⁺被浸出, 致使盐酸活化产物表面不平。由图 2(c)可知, 氢氧化钠活化产物呈絮状, 颗粒粒径大, 团聚严重, 因为铝钙粉浸出渣经氢氧化钠活化后形成 Al(OH)₃, 具有粘结作用, 并使空隙变小。

铝钙粉浸出渣及其活化产物的BJH孔结构分布如

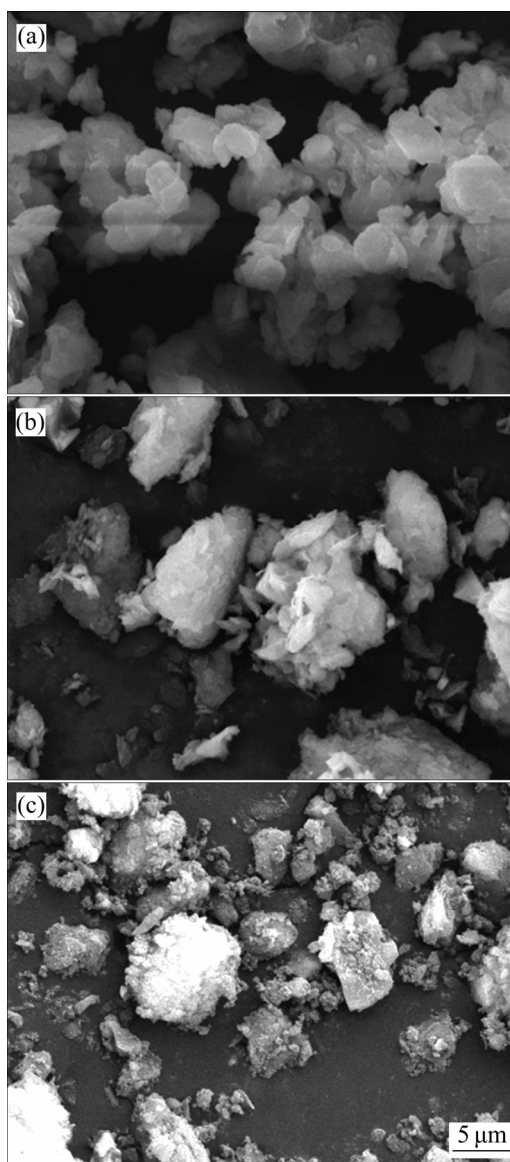


图 2 铝钙粉浸出渣及其活化产物的 SEM 像
 Fig. 2 SEM images of CALR and its activation products: (a) CALR; (b) HCl AP; (c) NaOH AP

图 3 所示, 孔性能参数如表 4 所示。

由图 3 可知, 铝钙粉浸出渣及其盐酸活化产物孔径分布主要集中在 38 nm 且盐酸活化产物孔径分布峰强度降低, 宽度增加, 表明盐酸活化产物与铝钙粉浸出渣相比在 38 nm 处的介孔数量减少, 在 30~43 nm 的介孔分布范围增大。氢氧化钠活化产物孔径分布主要集中在 38 nm 和 186 nm, 且氢氧化钠活化产物分布峰强度降低, 出现了 70~415 nm 大孔分布范围。这表明与铝钙粉浸出渣相比, 氢氧化钠活化产物在 38 nm 的介孔数量减少, 孔结构主要以 38 nm 的介孔和 186 nm 的大孔形式存在, 由于 Si⁴⁺的大量溶出, 拓展了孔径的范围。

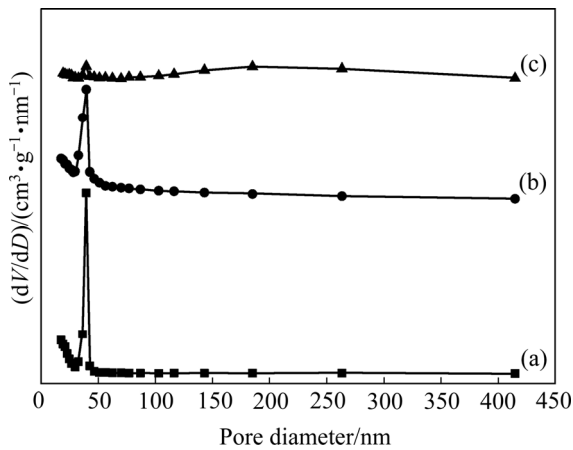


图3 铝钙粉浸出渣及其活化产物孔径分布曲线

Fig. 3 Pore size distribution curves of CALR and its activation products: (a) CALR; (b) HCl AP; (c) NaOH AP

表4 铝钙粉浸出渣及其活化产物孔性能参数

Table 4 Pore performance parameters of CALR and its activation products

Material	BET Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	BJH pore diameter/nm	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
CALR	21.8	36.06	0.03
HCl AP	63.1	43.54	0.09
NaOH AP	28.1	236.35	0.14

由表4可知,铝钙粉浸出渣、盐酸活化产物和氢氧化钠活化产物的比表面积分别为21.8、63.1、28.1 m²/g, BJH孔径分别为36.06、43.54、236.35 nm, 孔容分别为0.03、0.09、0.14 cm³/g。由于盐酸活化过程中 Al³⁺、Fe³⁺、Ti⁴⁺、Ca²⁺的溶出,盐酸活化产物表面呈锯齿状,比表面积、孔径、孔容随之增加。由于氢氧化钠活化过程中 Si⁴⁺的大量溶出,氢氧化钠活化产物出现了大孔分布,孔径、孔容随之增加,同时,生成的 Al(OH)₃ 和 Na_{2x}Ca_{3-x}Al₂O₆ 填充部分孔道,比表面积增加不明显。

2.2 铝钙粉浸出渣及其活化产物的重金属吸附性能

2.2.1 pH值对重金属吸附性能的影响

取铝钙粉浸出渣及其活化产物各0.5 g分别加入到300 mL 锌冶炼废水中,振荡速度为100 r/min,吸附温度为25 °C,吸附时间为150 min,吸附结束后过滤,测定废水中重金属含量。pH值对铝钙粉浸出渣及其活化产物吸附重金属的影响如图4所示。

由图4可知,铝钙粉浸出渣及其活化产物对重金

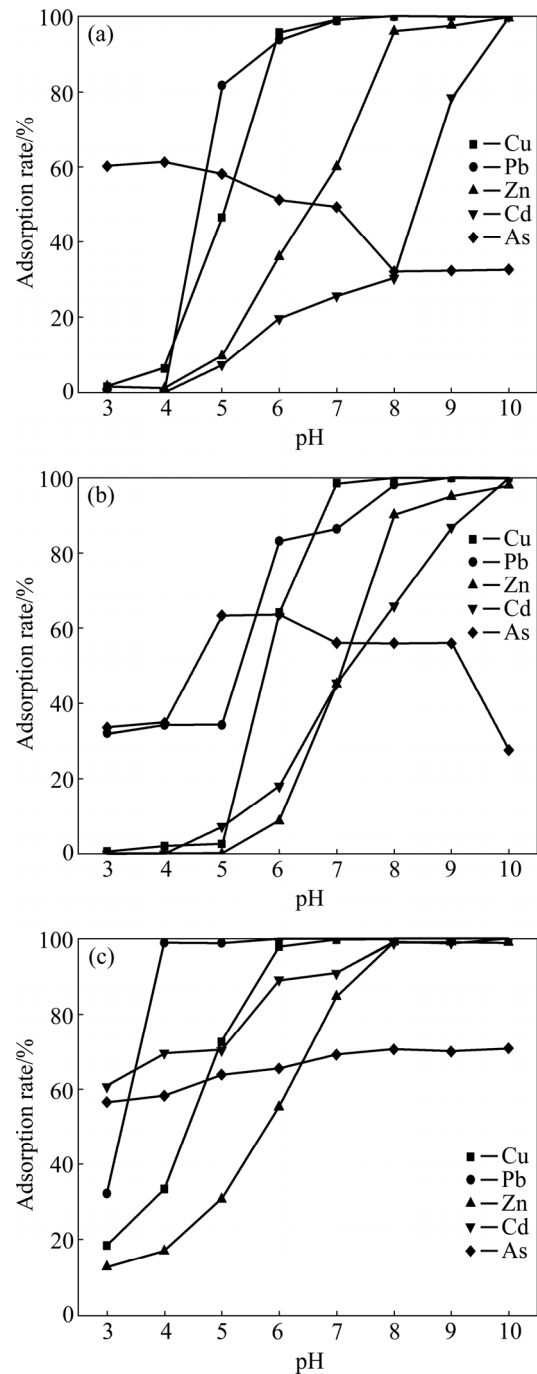
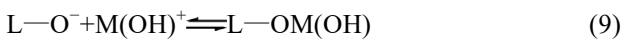
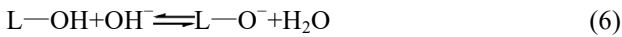


图4 pH值对铝钙粉浸出渣及其活化产物吸附重金属的影响

Fig. 4 Effect of pH value on adsorption of heavy metal by CALR and its activation products: (a) CALR; (b) HCl AP; (c) NaOH AP

属吸附率均随pH增加而增大,铝钙粉浸出渣吸附重金属在pH值为10时,吸附率达到100%;对As(V)吸附率先减小后增加,在pH=4时达到最高,为61.33%。盐酸活化产物吸附重金属在pH值为10时,吸附率达到100%;对As(V)吸附率先减小后增加,在pH=6时达到最高,为63.61%。氢氧化钠活化产物吸

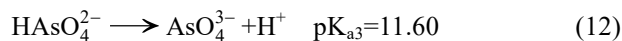
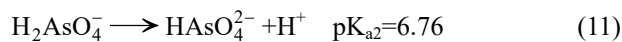
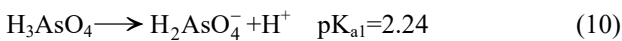
附重金属在 pH 值为 8 时, 吸附率达到 100%; 对 As(V) 去除率逐渐增加, 在 pH=8 时趋于稳定, 达 73.59%。因为盐酸和氢氧化钠活化产物属于层状硅酸盐, 表面存在有 $-AlOH$ 、 $-SiOH$ 等基团, 这些基团通过对 H^+ 的解吸和缔和产生可变表面电荷, 层状硅酸盐矿物的这些可变电荷表面是产生重金属离子专性吸附的主要位点^[16]。使用方程式表示如下:



式中: L 代表 Al、Si 等表面; $L-OH$ 为表面羟基官能团; M 为 Pb、Cu、Cd、Zn 等重金属元素^[17-18]。

由式(5)~(9)可知, pH 值越高越有利于重金属的吸附, pH 值低时发生交换性吸附, pH 值高时发生专性吸附; 同时随着 pH 值的增高, Si—O 四面体中少量的 Si^{4+} 被溶出, 产生离子交换作用, 也将增加吸附剂对重金属离子的吸附能力。

层状硅酸盐矿物含 Al 配位活性中心, 与 As(V) 可以发生多核配位而使结合更加容易。pH 值对 As(V) 吸附的影响与两方面因素有关, 一是 As(V) 在不同 pH 溶液中的存在形式; 二是不同 pH 下吸附剂表面的带电情况。砷酸在溶液中的解离如下:



因此, As(V) 主要以下列形式存在: H_3AsO_4 (pH<2), $H_2AsO_4^-$ (2<pH<7) 和 $HAsO_4^{2-}$ (pH>7)。在弱酸性条件下, 表面带正电荷的吸附剂对以阴离子形式存在的 $H_2AsO_4^-$ 有很强的静电结合力, 吸附能力较强。pH 升高到一定程度后(大于 7), 吸附剂表面所带正电荷数减少, 静电引力减弱, 吸附能力下降。由于氢氧化钠活化产物, Si 溶出量大, $HAsO_4^{2-}$ 置换出较多的 Al, 形成了单配位基络合物, 因此 pH 值升高, 其对 As(V) 吸附率趋于稳定^[19]。

2.2.2 吸附时间对重金属吸附性能的影响

在其他条件不变, 当废水吸附终点 pH 值为 8 时, 吸附时间对铝钙粉浸出渣及其活化产物吸附重金属的影响如图 5 所示。

由图 5 可见, 铝钙粉浸出渣及其活化产物对重金属吸附率均随吸附时间延长而增大, 150 min 时其吸

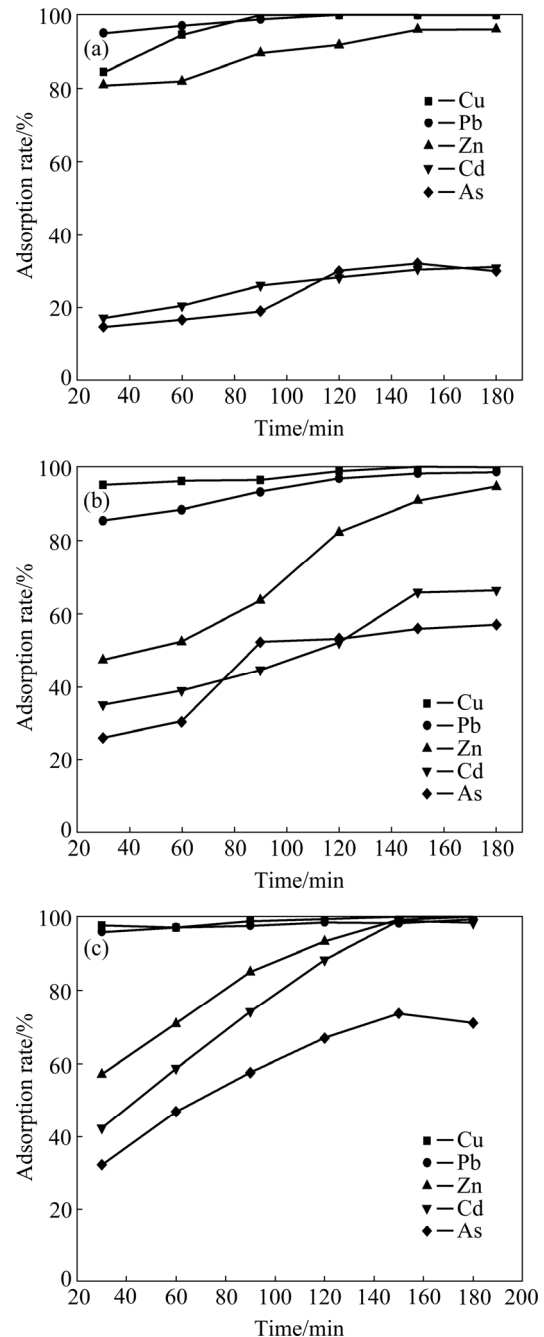


图 5 吸附时间对铝钙粉浸出渣及其活化产物吸附重金属的影响

Fig. 5 Effect of adsorption time on adsorption of heavy metal by CALR and its activation products: (a) CALR; (b) HCl AP; (c) NaOH AP

附基本达到平衡状态。氢氧化钠活化产物对重金属的吸附效果优于铝钙粉浸出渣及其盐酸活化产物。吸附时间为 150 min 时, 氢氧化钠活化产物对重金属吸附率达到 100%, 对 As(V) 吸附率达到 73.59%。此现象说明氢氧化钠活化产物表面富含的功能基团能够与重金属快速配合^[20-21]。为确保吸附能达到充分平衡, 本

实验选 150 min 为吸附平衡时间。

2.2.3 初始浓度对重金属吸附性能的影响

在其他条件不变,当吸附时间为 150 min 时,Cu²⁺、Pb²⁺吸附率均已达到 100%。因此,本实验仅考察 Cd²⁺、Zn²⁺、As(V)初始浓度对铝钙粉浸出渣及其活化产物吸附性能的影响,铝钙粉浸出渣及其活化产物吸附 Cd²⁺、Zn²⁺、As(V)的情况如图 6 所示。

由图 6 可知,铝钙粉浸出渣及其活化产物对 Cd²⁺、Zn²⁺、As(V)的吸附率随初始浓度的增大而减小。对于 Cd²⁺、As(V)的吸附效果,氢氧化钠活化产物最好,铝钙粉浸出渣次之,盐酸活化产物再次之。对于 Zn²⁺吸附效果,氢氧化钠活化产物最好,盐酸活化产物次之,铝钙粉浸出渣再次之。这是因为氢氧化钠活化产物 Si 含量低,其 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 达到 0.76,铝钙粉浸出渣 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 为 0.46,盐酸活化产物 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 仅为 0.24,Al 含量越高,吸附剂表面—AlOH 可产生更多重金属离子专性吸附位点,有利于重金属吸附。但盐酸活化产物比表面积大,也能增强重金属的吸附性能。

2.2.4 重金属吸附的 Langmuir 等温线方程

将 2.2.3 吸附实验结果采用 Langmuir(式(13))等温线方程进行拟合,结果如图 7 所示,拟合特征参数值和线性相关系数如表 7 所示。吸附剂的吸附性能通过分离因子 R_L 来判断,分离因子定义见式(14)。0< R_L <1,表明有利于吸附, R_L >1,表示不利于吸附, R_L =1 时属于线性分配, R_L 趋于 0 表示不可逆吸附。

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{k_a q_m} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (13)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + \rho k_a} \quad (14)$$

式中: k_a 为 Langmuir 常数(L/mg); q_m 为吸附剂的饱和吸附量(mg/g); q 为吸附量(mg/g); ρ 为吸附质浓度(mg/L)。

由图 7 可知,铝钙粉浸出渣及其活化产物对 Cd²⁺、Zn²⁺、As(V)吸附过程均符合 Langmuir 模型,且 0< R_L <1 均,Langmuir 方程描述均相表面的单分子层吸附,表明铝钙粉浸出渣及其活化产物吸附重金属为单分子层吸附^[16]。

由表 5 可知,铝钙粉浸出渣、盐酸活化产物、氢氧化钠活化产物对 Zn²⁺的饱和吸附量分别为 497.51、516.32、526.32 mg/g,远高于文献报道的土壤矿物吸附剂对 Zn²⁺的吸附能力(如表 6 所列)^[8]。

2.3 氢氧化钠活化产物处理锌冶炼废水工业应用

铝钙粉浸出渣及其活化产物处理锌冶炼废水实验

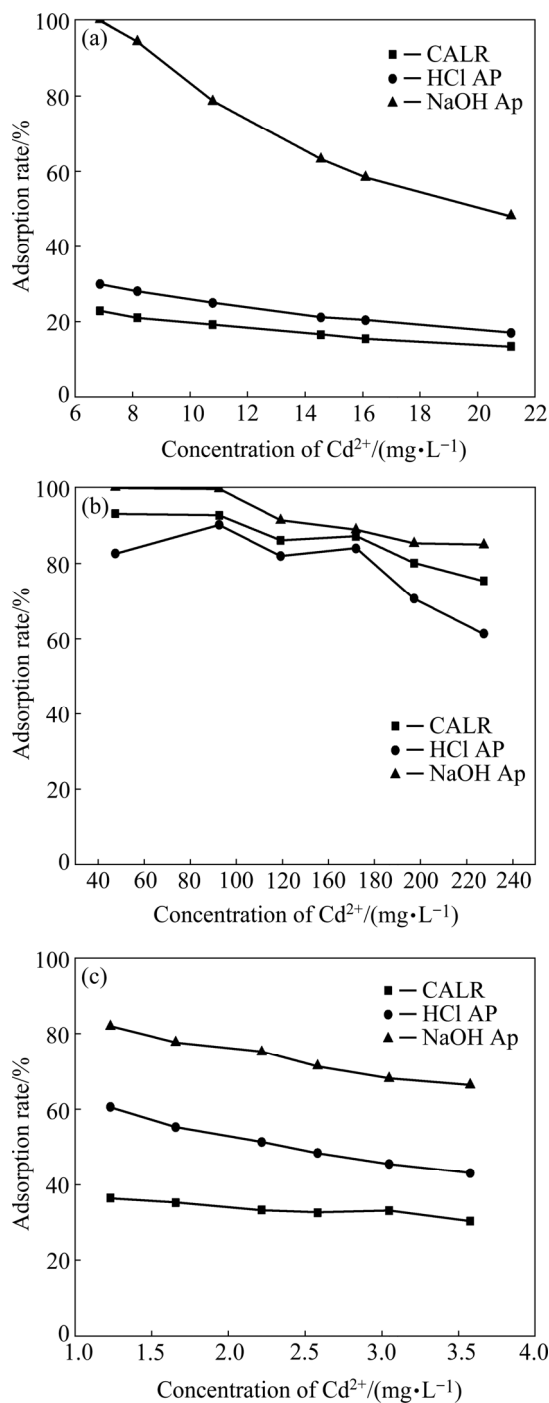


图 6 初始浓度对铝钙粉浸出渣及其活化产物吸附 Cd²⁺、Zn²⁺、As(V)的影响

Fig. 6 Effect of initial concentration on adsorption of Cd²⁺、Zn²⁺、As(V) by CALR and its activation products: (a) CALR; (b) HCl AP; (c) NaOH AP

研究表明,氢氧化钠活化产物吸附重金属在 pH 值为 8 时,总饱和吸附量达到 538.68 mg/g,表明其在锌冶炼废水处理中是一种优越的重金属吸附剂。根据单因素实验结果,将 170 kg 氢氧化钠活化产物加入到 100 m³

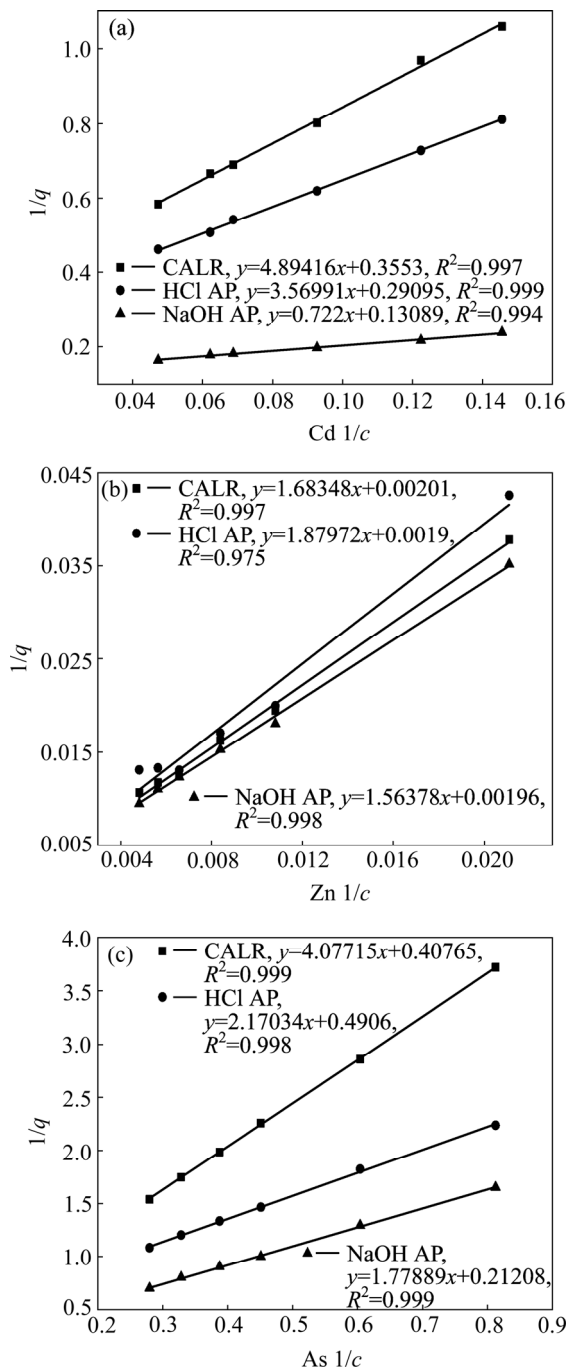


图 7 铝钙粉浸出渣及其活化产物对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 $As(V)$ 的 Langmuir 吸附等温线

Fig. 7 Langmuir isotherm of Cd^{2+} , Zn^{2+} and $As(V)$ by CALR and its activation products: (a) CALR; (b) HCl AP; (c) NaOH AP

表 6 矿物吸附剂对锌离子的吸附能力^[8]

Table 6 Zn^{2+} adsorption capacity of mineral adsorbent (mg/g)^[8]

Goethite	Manganese hydroxide	Aluminum hydroxide colloid	Hydroxylaluminum-montmorillonite	Hydroxylaluminum silicate-montmorillonite
45.58	41.84	47.64	33.96	50.43

表 5 Langmuir 吸附等温线性拟合参数

Table 5 Langmuir isotherm parameters for adsorption of heavy metals

Element	Material	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	k_a	R^2	R_L
Cd^{2+}	CALR	2.81	0.0726	0.997	0.39~0.68
	HCl AP	3.44	0.0815	0.999	0.38~0.64
	NaOH AP	7.64	0.1813	0.994	0.21~0.45
Zn^{2+}	CALR	497.51	0.0012	0.997	0.80~0.95
	HCl AP	516.32	0.0010	0.975	0.83~0.95
	NaOH AP	526.32	0.0012	0.998	0.80~0.95
$As(V)$	CALR	2.45	0.1000	0.999	0.74~0.89
	HCl AP	2.04	0.2260	0.998	0.55~0.78
	NaOH AP	4.72	0.1192	0.999	0.70~0.87

锌冶炼废水中, 控制吸附 pH 值为 8, 在 25℃下, 吸附 150 min 后过滤得到吸附渣, 其主要元素含量如表 7 所示, 原料耗量及成本如表 8 所示, 吸附渣 XRD 谱如图 8 所示。

将吸附渣按盐酸与吸附渣液固比(L:kg) 5:1 加入到浓度为 1.5 mol/L 的盐酸溶液中, 在 25℃下, 解附 120 min 后过滤得解附渣, 盐酸解附液经 ICP 测定其主要成分如表 9 所示。

将解附渣按 1.2 实验步骤活化得到再生氢氧化钠活化产物, 按上述条件处理锌冶炼废水, 氢氧化钠活化产物及再生氢氧化钠活化产物废水处理结果如表 10 所示。

由表 7 和 8 可知, 氢氧化钠活化产物对锌冶炼废水中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 $As(V)$ 具有良好的吸附效果, 吸附渣锌含量达 10.29%, 可用于回收锌, 且工艺简单, 处理成本为 1.39 元/ m^3 , 废渣量为 1.84 kg/m^3 。对比石灰中和沉淀法^[5]处理成本为 1.83 元/ m^3 , 废渣量为 3.0 kg/m^3 , 本工艺成本低、废渣量少, 工艺简单, 具有良好的经济效益和环境效益。由图 8 可知, 氢氧化钠活化产物吸附重金属后, 重金属主要物相为 $CuAl_2O_4$ 、 $ZnAl_2O_4$ 、 $CdAl_2O_4$ 、 $Pb_5(AsO_4)_3OH$ 、 $Cu_2Al_2(AsO_4)_2(OH)_4 \cdot H_2O$, 这与 2.2 研究结果一致。

由表 9 和 10 可知, 采用氢氧化钠活化产物及再生氢氧化钠活化产物处理锌冶炼废水, 处理后水质达

表7 重金属吸附渣主要元素含量

Table 7 Main chemical components of adsorption residues on heavy metals (mass fraction, %)

O	Si	Al	Zn	Ca	Ti	Na	Cd	Cu	Pb	As
31.95	18.44	15.14	10.29	5.39	5.72	3.67	0.40	0.25	0.78	0.15

表8 氢氧化钠活化产物处理锌冶炼废水原料耗量及成本

Table 8 Material consumption and cost of treatment in zinc metallurgical wastewater by NaOH AP

Material	Consumption/ (kg·m ⁻³)	Unit price/ (yuan·kg ⁻¹)	Cost/ (yuan·m ⁻³)
NaOH AP	1.7	0.67	1.14
Sodium hydroxide	0.08	3.00	0.24

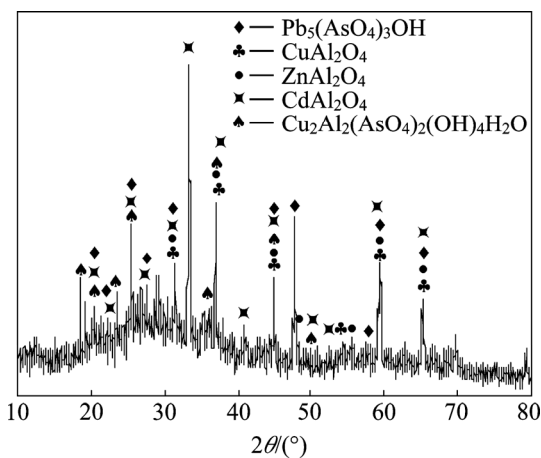


图8 重金属吸附渣 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of adsorption residues on heavy metals

表9 盐酸解附液主要元素含量

Table 9 Main chemical components of hydrochloric acid desorption solution (g/L)

Cu	Pb	Zn	Cd	Al
0.36	0.59	8.89	0.50	3.6

表10 氢氧化钠活化产物及再生氢氧化钠活化产物处理锌冶炼废水工业实验结果

Table 10 Industrial experiment results of treatment in zinc metallurgical wastewater by NaOH AP and regenerated NaOH AP (mg/L)

Water quality	Concentration/(mg·L ⁻¹)				
	Cu	Pb	Zn	Cd	As
Wastewater	1.68	13.12	147.00	15.14	1.56
Wastewater treated by NaOH AP	0.01	0.05	0.52	0.03	0.02
Wastewater treated by regenerated NaOH AP	0.02	0.04	1.00	0.05	0.16
GB(25466—2010)	0.5	1.0	2.0	0.1	0.5

到《铅、锌污染物排放标准》(GB25466—2010)中各项指标。吸附渣经稀盐酸解附,氢氧化钠再活化可再生,其吸附性能与氢氧化钠活化产物吸附性能一致,解附溶液锌浓度达 8.89g/L,与锌冶炼废水锌浓度比较富集了 60 倍,可直接回收锌,实现了变废为宝。

3 结论

1) 铝钙粉浸出渣经盐酸和氢氧化钠活化后结构均由岛状变为层状。铝钙粉浸出渣、盐酸活化产物、氢氧化钠活化产物比表面积分别为 21.8、63.1、28.1 m²/g, BJH 孔径分别为 36.06、43.54、236.35 nm, 孔容分别为 0.03、0.09、0.14 cm³/g, 粒径分别为 7.72、7.45 和 7.75 μm。氢氧化钠活化产物表面生成絮状 Al(OH)₃, 颗粒发生团聚现象。

2) 在 pH=8、吸附温度为 25 °C、吸附时间为 150 min 时,根据 Langmuir 吸附等温线方程计算得到铝钙粉浸出渣对 Cd²⁺、Zn²⁺、As(V)理论饱和和吸附量分别为 2.81、497.57、2.45 mg/g, 盐酸活化产物对 Cd²⁺、Zn²⁺、As(V)理论饱和和吸附量分别为 3.44、516.32、2.04 mg/g, 氢氧化钠活化产物对 Cd²⁺、Zn²⁺、As(V)的理论饱和和吸附量分别为 7.64、526.32、4.72 mg/g。氢氧化钠活化产物对重金属具有良好的吸附效果。

3) 氢氧化钠活化产物处理锌冶炼废水工业实验表明:采用氢氧化钠活化产物处理锌冶炼废水,重金属主要物相为 CuAl₂O₄、ZnAl₂O₄、CdAl₂O₄、Pb₅(AsO₄)₃OH、Cu₂Al₂(AsO₄)₂(OH)₄·H₂O, 吸附过程具有化学吸附特征。废水中 Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、As(V)浓度由 1.68、13.12、147.00、15.14、1.56 mg/L 降至 0.01、0.05、0.52、0.03、0.02mg/L, 达到《铅、锌污染物排放标准》(GB25466—2010), 处理成本为 1.39 元/m³, 废渣量为 1.84 kg/m³。

REFERENCES

- [1] YANG Zhong-lian, GAO Bao-yu, YUE Qin-yan. Coagulation performance and residual aluminum speciation of Al₂(SO₄)₃ and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow River water treatment[J]. Chemical Engineering Journal,

- 2010, 165(1): 122–132.
- [2] 杨华明, 杨武国, 张向超, 金胜明, 张科. 层状硅酸盐制备多孔材料的研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(3): 13–16.
YANG Hua-ming, YANG Wu-guo, ZHANG Xiang-chao, JIN Sheng-ming, ZHANG Ke. Progress in preparation of porous materials from layer silicates[J]. Materials Review, 2004, 18(3): 13–16.
- [3] 李光辉, 艾玲凤, 姜涛, 邱冠周. 热活化过程中高岭石中铝的结构变化及酸溶特性[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(9): 1200–1204.
LI Guang-hui, AI Ling-feng, JIANG Tao, QIU Guan-zhou. Structure transformation and acid dissociation behaviors of aluminum from kaolinite under thermal activation[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(9): 1200–1204.
- [4] TEMUJIN J, OKADA K, MACKENZIE K J D, JADAMBAA T S. Characterization of porous silica prepared from mechanically amorphized kaolinite by selective leaching[J]. Powder Technology, 2001, 121(2/3): 259–262.
- [5] 王绍文, 王海东, 孙玉亮. 冶金工业废水处理技术及回用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 296–300.
WANG Shao-wen, WANG Hai-dong, SUN Yu-liang. Technical treatment and reutilization of wastewater in metallurgical industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 296–300.
- [6] 王庆伟, 柴立元, 王云燕, 李青竹. 锌冶炼含汞污酸生物制剂处理新技术[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(S1): s416–s421.
WANG Qing-wei, CHAI Li-yuan, WANG Yun-yan, LI Qing-zhu. Novel technology for treatment of acidic wastewater containing Hg by biologics in zinc smelter[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(S1): s416–s421.
- [7] 程伟. 应用层状硅酸盐矿物制备多孔材料及其吸附性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011: 23–33.
CHENG Wei. Studies on preparation and adsorption characters of mesoporous materials by using layered structure silicates[D]. Changsha: Central South University, 2011: 23–33.
- [8] 王浩杰. 五种土壤矿物胶体的合成及其对镉、铅、锌吸附特征的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2012: 66–71.
WANG Hao-jie. Study on the synthesis of five clay mineral colloids and their adsorption characteristics of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} [D]. Shenyang: Northeastern University, 2012: 66–71.
- [9] 郑雅杰, 李安, 孙召明, 彭映林, 龙华. 一种利用铝钙粉反应渣制备制备P型沸石分子筛的方法: 中国, 201810472833[P]. 2018–05–17.
ZHENG Ya-jie, LI An, SUN Zhao-ming, PENG Ying-lin, LONG Hua. A method for preparing zeolite P by utilizing calcium aluminate leaching residues: China, 201810472833[P]. 2018–05–17.
- [10] 赵清杰, 杨巧芳, 陈启元, 尹周澜, 吴争平, 殷振国. 硅矿物在拜耳法溶出中的行为[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(S1): s172–s182.
ZHAO Qing-jie, YANG Qiao-fang, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, WU Zheng-ping, YIN Zhen-guo. Behavior of silicon minerals during Bayer digestion[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(S1): s172–s182.
- [11] MILLER J D, NALASKOWSKI J, ABDUL B, DU Hao. Surface characteristics of kaolinite and other selected two layer silicate minerals[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2010, 85(5): 617–624.
- [12] RAI B, SATHISH P, TANWAR J, PRADIP, MOON K S, FUERSTENAU D W. A molecular dynamics study of the interaction of oleate and dodecylammonium chloride surfactants with complex aluminosilicate minerals[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 362(2): 510–516.
- [13] YIN Xi-hui, GUPTA V, DU Hao, WANG Xu-ming, MILLER J D. Surface charge and wetting characteristics of layered silicate minerals[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2012, 179(S1): 43–50.
- [14] BROWN I W M, MACKENZIE K J D, MEINHOLD R H, BOWDEN M E. Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si and ^{27}Al solid-state nuclear magnetic resonance: I, Metakaolinite[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 68(6): 293–297.
- [15] 杨守磊, 肖国庆, 丁冬海, 刘科燕. $CaO-Al_2O_3-CaCO_3-O_2$ 体系燃烧合成铝酸钙热力学研究[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(6): 908–913.
YANG Shou-lei, XIAO Guo-qing, DING Dong-hai, LIU Ke-yan. Thermodynamic analysis of combustion synthesis of calcium aluminate in $CaO-Al_2O_3-CaCO_3-O_2$ system[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(6): 908–913.
- [16] 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(10): 428–461.
- [17] 姜腾达. 粘土矿物对水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014: 16–18.
JIANG Teng-da. Study of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} adsorbed on clay minerals under aqueous solution and adsorption mechanism[D]. Changsha: Central South University, 2014: 16–18.
- [18] 何宏平. 粘土矿物与金属离子作用研究[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001: 46–47.
HE Hong-ping. Study on the interaction of clay minerals with metal ions[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2001: 46–47.
- [19] 刘海玲, 梁美娜, 朱义年. 复合铁铝氢氧化物对 $As(V)$ 的吸附作用[J]. 环境化学, 2006, 25(6): 743–747.
LIU Hai-ling, LIANG Mei-na, ZHU Yi-nian. Adsorption of $As(V)$ on complex Fe-Al hydroxides[J]. Environmental Chemistry, 2006, 25(6): 743–747.
- [20] NASERNEJAD B, ZADEH T E, POUR B B, BYGI M E,

ZAMANI A. Comparison of biosorption modeling of heavy metals (Cr(VI), Cu(II) and Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(3): 1319–1322.

[21] WU X L, ZHAO Dong-lin, YANG S T. Impact of solution chemistry conditions on the sorption behavior of Cu (II) on Lin an montmorillonite[J]. *Desalination*, 2011, 269(3): 84–91.

Activation of calcium aluminate leaching residues and their application in treatment of zinc metallurgical wastewater

LI An¹, ZHENG Ya-jie¹, PENG Ying-lin², ZHAI Xin-ke¹, LONG Hua¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

Abstract: The calcium aluminate leaching residues(CALR), which were from the process of polyaluminum chloride production, were activated by hydrochloric acid and sodium hydroxide, respectively, and the adsorption properties CALR and activation products on heavy metals in zinc metallurgical wastewater were researched. The change of structure, specific surface area, pore structure of CALR and activation products were investigated. The effects of pH value, adsorption time and heavy metal concentration on its adsorption performance were analyzed. The industrial experiments were also conducted with NaOH activation products(NaOH AP). The results show that the structure changes from island to layer after CALR are activated by HCl and NaOH. The specific surface areas of CALR, HCl activation products(HCl AP) and NaOH AP are 21.8, 63.1, 28.1 m²/g, respectively, the BJH pore diameters of CALR, HCl activation products (HCl AP) and NaOH AP are 36.06, 43.54, 236.35 nm, respectively, and the pore volumes of CALR, HCl activation products (HCl AP) and NaOH AP are 0.03, 0.09, 0.14 cm³/g, respectively. According to Langmuir isotherm, the saturation Cd²⁺, Zn²⁺, As(V) adsorption capacities are 21.8, 497.57, 2.45 mg/g, respectively, the adsorption capacities of HCl AP are 3.44, 516.32, 2.04 mg/g, respectively, and the adsorption capacities of NaOH AP are 7.64, 526.32, 4.72 mg/g, respectively, when pH value is 8, the adsorption temperature is 25 °C, adsorption time is 150 min. The industrial experiment results show that the chemical adsorption is in possession of adsorption process and that the concentrations of Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and As(V) in zinc metallurgical wastewater treated with NaOH AP decrease from 1.68, 13.12, 147.00, 15.14, and 1.56 mg/L to 0.01, 0.05, 0.52, 0.03, and 0.02 mg/L, respectively. The water qualities reach up to the “Emission Standard of Pollutants for Lead and Zinc Industry” (GB25466—2010).

Key words: calcium aluminate leaching residues; activation; hole structure; zinc metallurgical wastewater; adsorption

Foundation item: Project(2017SK2254) supported by Key Research and Development Project of Hunan Province, China

Received date: 2018-06-22; **Accepted date:** 2018-12-30

Corresponding author: LI An, Tel: +86-731-88836285; E-mail: zyj@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)