



铝钙粉浸出渣制备沸石及其对 锌冶炼废水的吸附性能

彭映林¹, 李 安², 郑雅杰²

(1. 湖南城市学院 材料与化学工程学院, 益阳 413000;

2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 以聚合氯化铝(PAC)生产过程中铝钙粉浸出渣为原料, 通过酸浸-焙烧-水热晶化工艺制备沸石, 并研究其对锌冶炼废水中重金属的去除效果。结果表明: 铝钙粉浸出渣通过酸浸-焙烧-水热晶化过程, 当原料 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2$ 时, 产物物相为结构完整的 A 型沸石; 当原料 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=6$ 时, 产物物相为结构完整的 P 型沸石。拟二级动力学方程计算得到 A 型沸石对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的平衡吸附量分别为 97.09、12.39 mg/g, P 型沸石对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的平衡吸附量分别为 57.84、10.82 mg/g。Freundlich 吸附等温线拟合结果表明, A 型沸石和 P 型沸石吸附 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 机理均为非均相表面的复杂吸附。当废水 pH 为 8、吸附温度为 25 °C、吸附时间为 150 min 时, 采用 A 型沸石处理锌冶炼废水, 产渣量为 1.1 g/L, 废水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、总砷(As_T)浓度分别由 1.68、13.12、147.00、15.14、4.06 mg/L 降至 0.06、0.05、0.52、0.03、0.01 mg/L, 达到《铅、锌污染物排放标准》(GB 25466—2010)。

关键词: 铝钙粉浸出渣; 沸石; 锌冶炼废水; 吸附

文章编号: 1004-0609(2019)-11-2653-10

中图分类号: TB321

文献标志码: A

随着现代工业的快速发展, 中国每年产生 400 亿 m^3 左右的工业废水, 其中重金属废水约占 60%, 致使重金属污染事件频频发生, 其中锌冶炼工业过程中产生的废水水质复杂, 对环境污染严重。2016 年, 工业废水中仅重金属 Pb、Cd、As 排放量分别达到 52.9 t、11.2 t、41.9 t, 这些重金属废水如果处理不当, 将对人体健康造成极大威胁。目前, 国内外对锌冶炼废水的处理技术主要有化学沉淀法、离子交换法、电解法、膜分离法和吸附法等, 其中沉淀法和吸附法因其成本低、去除效果好、操作简单等优点备受关注^[1-2]。

沸石具有均匀的微孔, 其孔径与一般分子大小相当, 是一种无机微孔材料, 其基本骨架结构单元由 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体共享氧原子构成, 组成有序晶体结构, 因其独特的孔道和空间结构使其具有良好的离子交换性、吸附性等功能, 其对重金属具有优良的去除效果^[3-4]。

铝钙粉浸出渣为铝钙粉($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)及铝土矿调节液体聚合氯化铝(PAC)中氧化铝含量以及盐基度时, 部分铝钙粉及其他不溶矿物被压滤出来成为的工业固体废物。采用铝钙粉法生产 PAC, 每生产 1 t PAC 压

滤出铝钙粉浸出渣 45~50 kg。中国 2016 年 PAC 生产过程中产生的铝钙粉浸出渣大约有 15 万 t, 其化学成分主要是氧化铝、二氧化硅和氧化钙, 是制备沸石的理想原料^[5]。本研究以 PAC 生产过程中铝钙粉浸出渣为原料, 通过酸浸-焙烧-水热晶化工艺制备沸石, 并研究了其对锌冶炼废水中重金属的吸附效果。A 型沸石表现出对重金属良好的吸附性能, 其对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 平衡吸附量分别可达 97.09、12.39 mg/g, 对 Zn^{2+} 饱和吸附量达到 222.85 mg/g, 有利于锌冶炼废水的处理。采用 A 型沸石处理锌冶炼废水, 出水水质达到《铅、锌污染物排放标准》(GB 25466—2010), 且工艺简单, 产渣量仅为 1.1 g/L, 经济效益和环境效益优于石灰中和沉淀法。

1 实验

1.1 实验原料

以某 PAC 生产厂铝钙粉浸出渣为原料制备沸石, 铝钙粉浸出渣(Calcium aluminate leaching residues,

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2016JJ6017); 湖南省重点研发计划项目(2017SK2254); 湖南省教育厅项目(15C0245)

收稿日期: 2018-11-01; 修订日期: 2019-03-26

通信作者: 郑雅杰, 教授, 博士; 电话: 13974810738; E-mail: 13974810738@163.com

简写为 CALR), 其主要元素含量如表 1 所列。

表 1 铝钙粉浸出渣主要元素含量

Table 1 Main chemical components of CALR (mass fraction, %)

Si	O	Al	Ti	Ca	Fe	Mg	Cl
28.20	39.31	12.40	4.45	5.39	2.11	0.53	6.47

1.2 实验步骤

沸石前驱体制备^[6]: 按液固比 5:1(mL:g) 将铝钙粉浸出渣加入到一定浓度的盐酸溶液中, 在 85 °C 下活化 3 h, 过滤后将滤渣在 800 °C 下焙烧 2 h, 得到沸石前驱体, 沸石前驱体(Acidification zeolite precursor, 简写为 AZP)。

沸石制备: 按液固比 5:1(mL:g) 将 AZP 加入到一定浓度的氢氧化钠溶液中, 按照一定的 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 加入铝酸钠, 搅拌均匀, 在 50 °C 下陈化 2 h 后转移至反应釜中进行晶化, 在 100 °C 下晶化一定时间后过滤烘干得到沸石。

吸附: 按一定液固比(mL:g)将沸石加入到锌冶炼废水中, 废水水质如表 2 所列。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 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As_T 的含量。

表 2 锌冶炼废水水质

Table 2 Water quality of zinc metallurgical wastewater

pH	$\rho(\text{Zn}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cd}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cu}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Pb}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{As}_\text{T})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
3.28	147.00	15.14	1.68	13.12	4.06

铝钙粉浸出渣制备沸石及其对锌冶炼废水的处理流程如图 1 所示。

1.3 分析与检测

采用 X 线荧光光谱仪(XRF, S4PIONEER)分析原料中元素成分; 采用 X 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, $\lambda=0.154056\times10^{-10}\text{ m}$, 2θ 为

$10^\circ\sim80^\circ$); 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 IS10 型傅立叶变换红外光谱仪测定其红外光谱; 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。

重金属去除率 $A(\%)$ 和吸附剂的吸附量 $q(\text{mg/g})$ 分别按式(1)和(2)计算:

$$A = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \times 100\% \tag{1}$$

$$q = \frac{\rho_0 V - \rho_1 V}{m} \tag{2}$$

式中: ρ_0 为吸附前废水中重金属的质量浓度, mg/L ; ρ_1 为吸附后废水中重金属的质量浓度, mg/L ; V 吸附废水体积, L ; m 为吸附剂质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 沸石的制备及其结构比较

根据 1.2 实验步骤, 取 500 g 铝钙粉浸出渣制备沸石前驱体, 按硅铝比 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2$, 钠硅比 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=0.8$, 水钠比 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})=40$ 制备 A 型沸石, 按硅铝比 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=6$, 钠硅比 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=0.8$, 水钠比 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})=37$ 制备 P 型沸石, 铝钙粉浸出渣、沸石前驱体及沸石产物成分比较如表 3 所列, 其 XRD 谱如图 2 所示。

由表 3 可知, CALR 经盐酸活化后部分 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ca^{2+} 溶出, SiO_2 活性组分得到提取, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=8.2$, 所制备的 A 型沸石产物 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.1$, P 型沸石产物 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=3.9$ 。由图 2 可知, CALR 主要物相组成为 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$ (水钙铝榴石), AZP 主要物相为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (高岭石)且结晶有序程度低。表明 CALR 经盐酸活化后 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 溶出, 原晶体结构破坏, SiO_2 和 Al_2O_3 结合键能减弱, 经焙

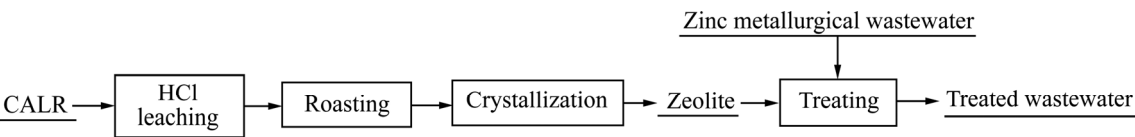


图 1 铝钙粉浸出渣制备沸石及其处理锌冶炼废水工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram for preparation of zeolite from CALR and its application in treatment of zinc metallurgical wastewater

表 3 铝钙粉浸出渣、沸石前驱体和沸石产物主要元素的含量

Table 3 Main chemical components of CALR, AZP, Zeolite A and Zeolite P

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
AZP	42.18	35.79	9.91	4.35	0	2.67	1.73	1.32	1.30
Zeolite A	22.50	37.19	20.43	2.34	13.08	1.46	0.97	0.72	0.70
Zeolite P	36.23	34.07	18.03	2.05	6.24	1.15	1.02	0.86	0.98

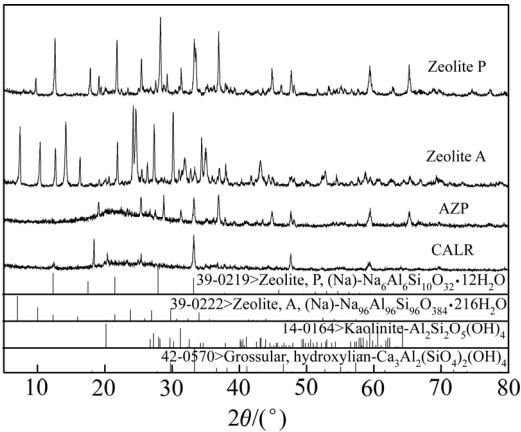


图 2 铝钙粉浸出渣与沸石前驱体及其沸石产物 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of CALR, AZP, Zeolite A and Zeolite P

烧后变成化学活性较高的高岭石结构物质, 有利于晶化反应进行。A 型沸石 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.1$, 满足 NaA 沸石理想晶胞组成 $(\text{Na}_{96}[(\text{Al}_{96}\text{Si}_{96})\text{O}_{384}]\cdot 216\text{H}_2\text{O})$, 表明在水热条件下, 硅铝酸根离子在三维空间中通过氧原子的桥联作用形成了 A 型沸石特有的 D4R 双环结构。P 型沸石 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=3.9$, 近似满足 NaP 沸石理想晶胞组成 $(\text{Na}_6[(\text{Al}_6\text{Si}_{10})\text{O}_{32}]\cdot 12\text{H}_2\text{O})$ 表明在水热条件下, 硅铝酸根离子在三维空间中通过氧原子的桥联作用形成了 P 型沸石特有的 D8R 双环结构^[7]。

铝钙粉浸出渣与沸石前驱体及其沸石产物红外光谱如图 3 所示, 其不同峰位所对应的振动方式和官能团如表 4 所列。

由图 3 可知, 铝钙粉浸出渣与沸石前驱体及其沸石产物的红外吸收峰主要集中在 $3420\sim 3450$ 、 $1640\sim 1650$ 、 $993\sim 1085$ 、 $666\sim 856$ 、 $460\sim 565\text{ cm}^{-1}$ 。由表 4 可知, $3420\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $-\text{OH}$ 振动吸收峰, 说明水热过程使羟基在分子间缔合, 羟基官能团发生偏移, $1640\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰, 说明陈化过程空气中二氧化碳与氢氧化钠溶液反应使羰基官能团偏移。 1085 cm^{-1} 处的特征吸收峰主要为 $\text{Si}-\text{O}$ 或 $\text{Al}-\text{O}$ 键的伸缩振动。随着 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的变化, 沸石前驱体固有的 1085

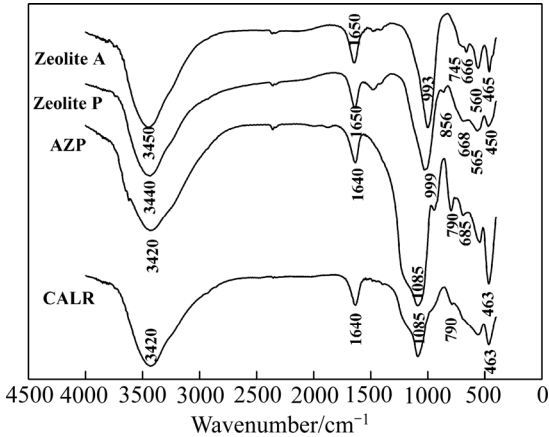


图 3 铝钙粉浸出渣与沸石前驱体及沸石产物红外光谱
Fig. 3 FT-IR patterns of CALR, AZP, Zeolite A and Zeolite P

表 4 铝钙粉浸出渣、沸石前驱体和沸石产物不同峰位所对应的红外光谱分析

Table 4 FT-IR analysis of CALR, AZP, Zeolite A and Zeolite P

CALR	AZP	P	A	Assignment
3420	3420	3440	3450	v($-\text{OH}$)
1640	1640	1650	1650	v($\text{C}=\text{O}$)
1085	1085	—	—	v($\text{T}-\text{O}$)
—	—	999	993	as(tetrahedron of $\text{T}-\text{O}$)
790	790	856	745	s(tetrahedron of $\text{T}-\text{O}$)
—	685	668	666	v($\text{Al}-\text{OH}$)
—	—	565	560	v(multielement of ring)
463	463	450	465	v($\text{Si}-\text{O}$ or $\text{Al}-\text{O}$)

as—Asymmetrical vibration; s—Symmetrical vibration; v—Stretching vibration; $n=4,6,8$; T—Al or Si

cm^{-1} 特征峰已基本消失, 790 、 463 cm^{-1} 处振动峰也发生了不同程度的位移, 出现了 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_4]$ 四面体反对称伸缩振动特征峰 993 cm^{-1} (A 型)、 999 cm^{-1} (P 型), 对称伸缩振动特征峰 745 cm^{-1} (A 型)、 856 cm^{-1} (P 型), D4R 双环振动特征峰 560 cm^{-1} (A 型)、双 8 元环 (D8R) 振动峰 565 cm^{-1} (P 型) 和 $\text{T}-\text{O}$ 的弯曲振动峰 465 cm^{-1} (A 型)、 450 cm^{-1} (P 型), 说明在反应过程中, 形成了硅酸根离子和铝酸根离子, 进而形成多元环结构,

随着反应进行,多元环相互套构形成特定沸石^[8-9]。

铝钙粉浸出渣与沸石前驱体及其沸石产物微观形貌如图4所示。由图4(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4(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,因为盐酸活化过程中部分 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ca^{2+} 被浸出,致使盐酸活化产物表面不平。由图4(c)可知,A型沸石分散性好,呈现立方体晶型,晶粒的大小为 $3.5\sim 5\ \mu\text{m}$ 。由图4(d)可知,P型沸石为比较均匀的球形颗粒,颗粒粒径均一,尺寸大小为 $1\ \mu\text{m}$ 。

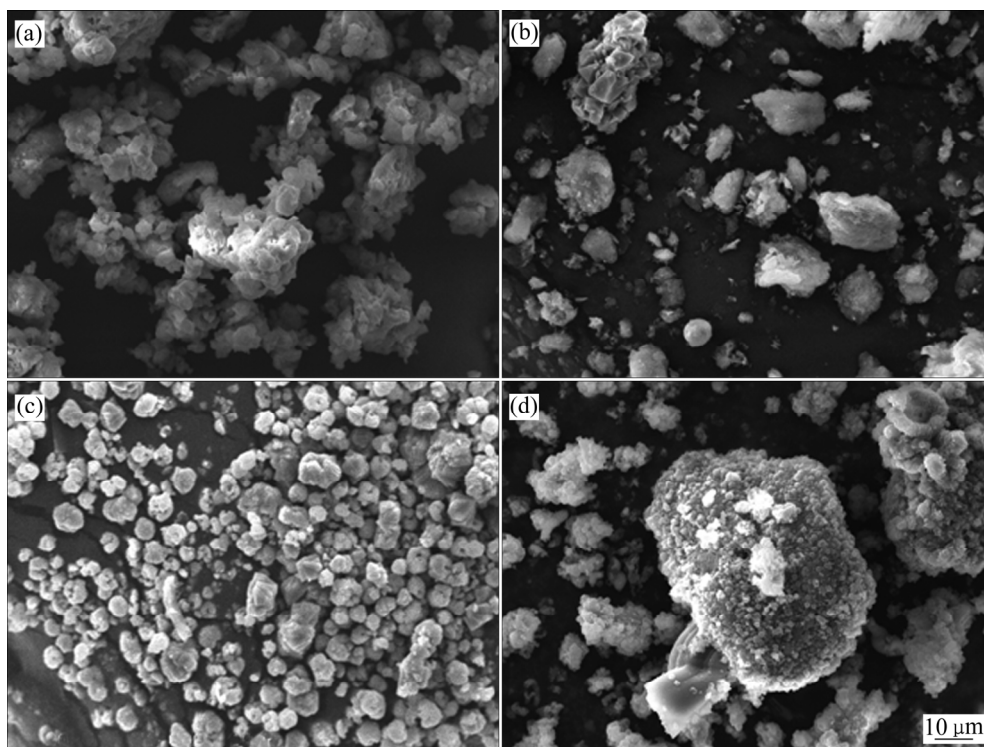


图4 铝钙粉浸出渣与沸石前驱体及其沸石产物的SEM像

Fig. 4 SEM images of CALR, AZP, zeolite, and products: (a) CALR; (b) AZP; (c) Zeolite A; (d) Zeolite P

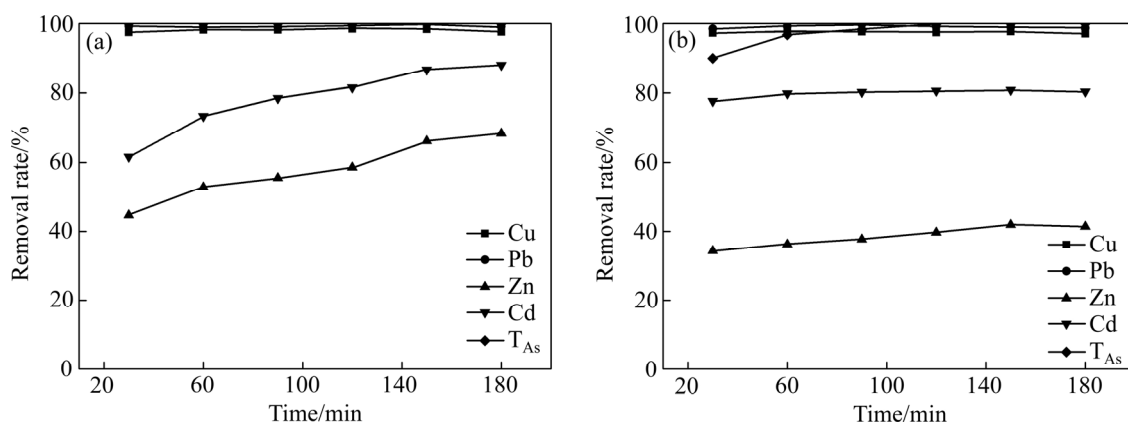


图5 处理时间对沸石去除重金属的影响

Fig. 5 Effect of treatment time on removal of heavy metal by zeolite: (a) Zeolite A; (b) Zeolite P

2.2 A型和P型沸石对重金属的吸附

2.2.1 处理时间对重金属吸附效果的影响

取0.5 g A型沸石或P型沸石加入到500 mL 锌冶炼废水中,在振荡速度100 r/min,温度25 °C下处理一定时间,处理时间对A型沸石和P型沸石去除重金属的影响如图5所示。

由图5可见,A型沸石和P型沸石对重金属去除率均随处理时间增加而增大,150 min时其吸附基本达到平衡状态。A型沸石对重金属的去除效果优于P型沸石,处理时间为150 min时,A和P型沸石对 Cu^{2+} 、

Pb^{2+} 和 As_T 去除率达到 100%, A 型沸石对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 去除率分别达到 87.99%和 68.43%, P 型沸石对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 去除率分别达到 80.34%和 41.40%。为研究沸石吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的动力学特性, 分别采用拟一级动力学模型(式(3))、拟二级动力学模型(式(4))对图 5 实验数据进行拟合, 拟合结果如图 6 所示, 拟合动力学参数如表 5 所列。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

(3)

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$$

(4)

式中: q_t 为 t 时刻吸附量, mg/g ; q_e 为平衡吸附量, mg/g ; $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ 为动力学参数。

由表 5 可知, A 型沸石吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的拟一级动力学模型的线性相关系数 R^2 分别为 0.859 和 0.969, 拟二级动力学模型的线性相关系数 R^2 分别为 0.981 和 0.998, P 型沸石吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的拟一级动力学模型的线性相关系数 R^2 分别为 0.877 和 0.651, 拟二级动力学模型的线性相关系数 R^2 分别为 0.997 和 0.999。根据拟二级动力学方程计算得到 A 型沸石对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 平衡吸附量分别为 97.09 和 12.39 mg/g , P 型沸石对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 平衡吸附量分别为 57.84 和 10.82 mg/g , 这与实验结果 A 型沸石对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 平衡吸附量分别为 97.12 和 12.36 mg/g , P 型沸石对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 平衡吸附量分别为 57.86 和 10.80 mg/g 吻合。说明拟二级动

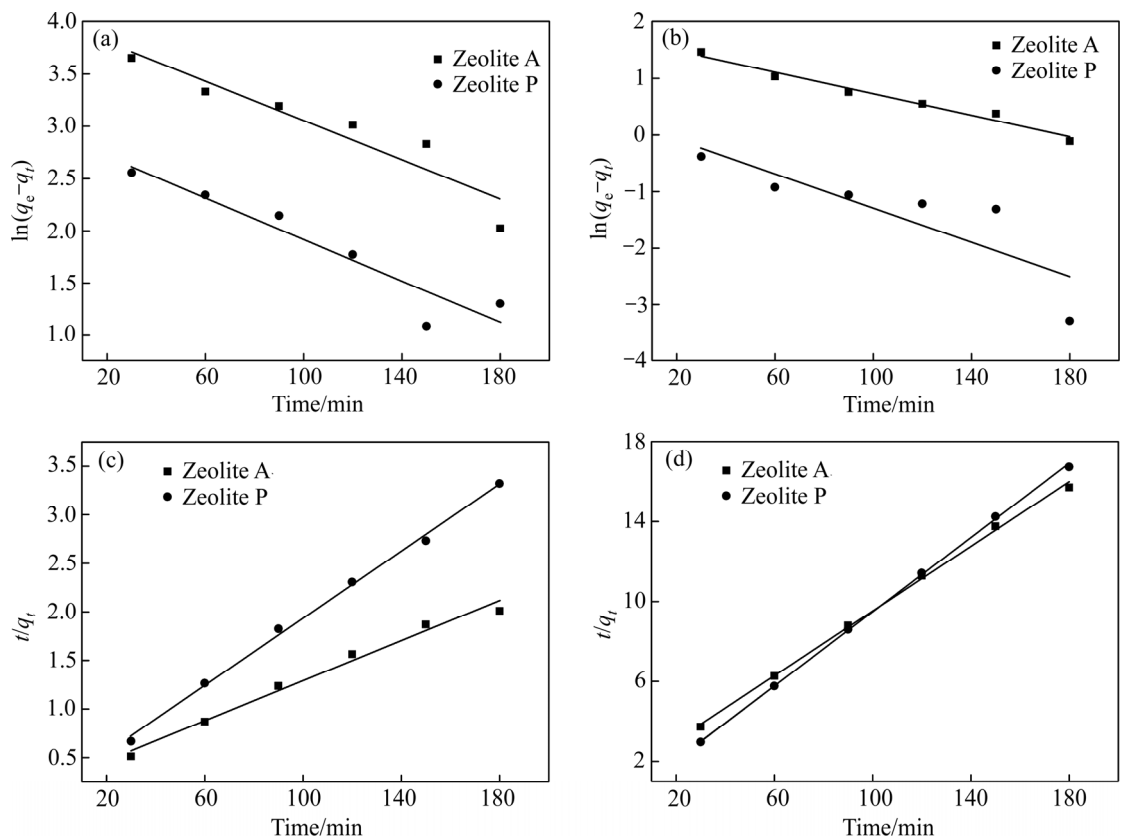


图 6 A 型沸石和 P 型沸石对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的动力学曲线

Fig. 6 Kinetic curves of Zn^{2+} and Cd^{2+} adsorption on Zeolite A and Zeolite P: (a) Pseudo-first-order of Zn^{2+} ; (b) Pseudo-first-order of Cd^{2+} ; (c) Pseudo-second-order of Zn^{2+} ; (d) Pseudo-second-order of Cd^{2+}

表 5 A 型沸石和 P 型沸石吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的动力学参数

Table 5 Kinetic parameters for adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on Zeolite A and Zeolite P

Materia	Ion	Pseudo-first-order				Pseudo-second-order			
		$q_{\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_{\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_{\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_{\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
Zeolite A	Zn^{2+}	97.12	54.16	0.009	0.859	97.12	97.09	0.0004	0.981
	Cd^{2+}	12.36	5.37	0.010	0.969	12.36	12.39	0.0045	0.998
Zeolite P	Zn^{2+}	57.86	18.37	0.010	0.877	57.86	57.84	0.0145	0.997
	Cd^{2+}	10.80	1.25	0.015	0.651	10.80	10.82	0.0340	0.999

力学模型能真实全面反映 A 型和 P 型沸石吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的机理, 其吸附过程以化学吸附为主, 同时, 包含外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等^[10-11]。

2.2.2 废水 pH 对重金属吸附效果的影响

在其他条件不变, 当吸附时间为 150 min 时, 废水 pH 对 A 型沸石和 P 型沸石去除重金属的影响如图 7 所示, 相关重金属氢氧化物溶度积常数如表 6 所列^[12]。

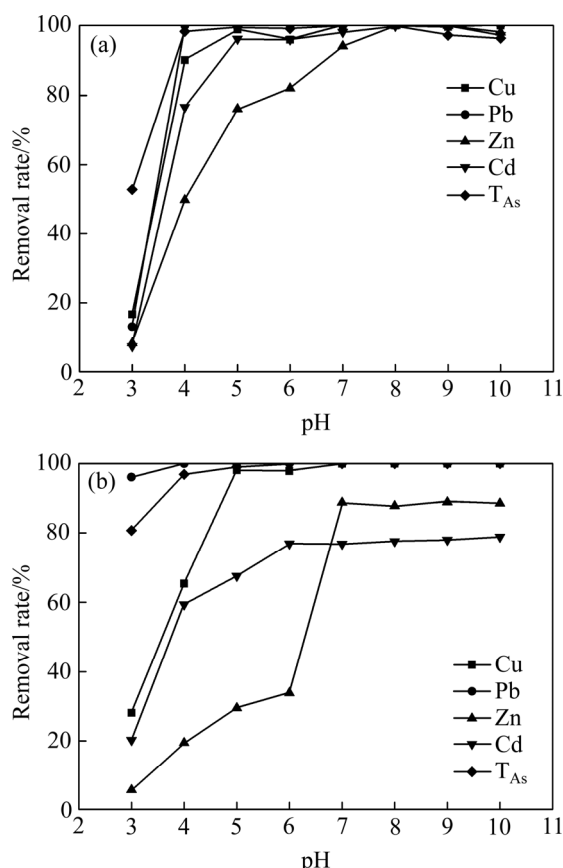


图 7 废水 pH 对沸石去除重金属的影响

Fig. 7 Effect of wastewater pH on removal of heavy metal by zeolite: (a) Zeolite A; (b) Zeolite P

表 6 18~25 °C 下相关重金属氢氧化物溶度积常数

Table 6 Reference K_{sp} values of relevant metal hydroxides at 18–25 °C

Metal hydroxide	K_{sp}
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	2.2×10^{-20}
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	7.2×10^{-15}
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	6.8×10^{-17}
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	1.43×10^{-20}

由图 7 可知, A 型沸石和 P 型沸石对重金属去除率均随废水 pH 的增加而增大, A 型沸石在废水 pH 为 8 时, 对重金属去除率均达到 100%; P 型沸石在 pH

为 7 时, 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 As_T 去除率均达到 100%, 对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 去除率最高, 分别达 88.81% 和 76.77%。由表 6 可推测, 随着废水 pH 的增加, 重金属的沉淀顺序由大到小依次为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的完全沉淀 pH 值分别为 6.67、7.07、8.24 和 9.43, 在废水 pH > 9.43 时, 重金属离子主要通过沉淀作用去除; 在 pH < 6.58 时, 重金属离子主要通过吸附作用去除。As(V) 主要以以下形式存在: 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^- 有很强静电结合力, 吸附能力较强。因此, 废水 pH 在 3~7 之间, As(V) 主要以 H_2AsO_4^- 形式与沸石表面暴露的 Al^{3+} 结合, pH 值在 4~7 时, H_2AsO_4^- 与沸石表面的 Al^{3+} 具有更强的静电吸引力, As(V) 吸附率趋于 100%。pH 升高到一定程度后 (pH > 7), 废水中 HAsO_4^{2-} 与沸石表面暴露的 Al^{3+} 形成了稳定的单配位基络合物, As(V) 吸附率为 100%^[13-14]。

2.3 重金属吸附的等温线方程

上述其他条件不变, 当废水 pH 为 8 时, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 As(V) 去除率均已达到 100%。因此, 本实验仅考察沸石对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附性能的影响。沸石平衡吸附量 (q_e) 和重金属平衡浓度 (ρ_e) 的关系采用 Freundlich (式(5)) 和 Langmuir (式(6)) 等温线方程进行拟合, 其结果如图 8 所示, 拟合特征参数值和线性相关系数如表 7 所列。

$$q_e = K_f \rho_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{b q_m \rho_e}{1 + b \rho_e} \quad (6)$$

式中: K_f (mg/g) 和 n 为 Freundlich 方程与吸附量和吸附强度有关的经验常数; q_e 为吸附量, mg/g; ρ_e 为吸附质浓度, mg/L; k_a 为 Langmuir 常数, L/mg; q_m 为吸附剂的饱和吸附量, mg/g。

Freundlich 模型适用于非均相表面的复杂吸附, Langmuir 模型倾向于描述均向表面的单分子层吸附。由表 7 可知, 对于所有情况, Freundlich 吸附等温线线性相关系数高于 Langmuir 吸附等温线线性相关系数, 表明 Freundlich 模型更适合描述 A 型沸石和 P 型沸石对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附, 其吸附机理更倾向于非均相表面的复杂吸附, 由 Langmuir 吸附等温线方程计算得到 A 型沸石和 P 型沸石对 Zn^{2+} 的饱和吸附量分别达到 222.85 和 502.84 mg/g, 表明沸石是一种优良的 Zn^{2+} 去除剂^[15-16]。由于沸石本质上是弱酸性的, 其对 H^+

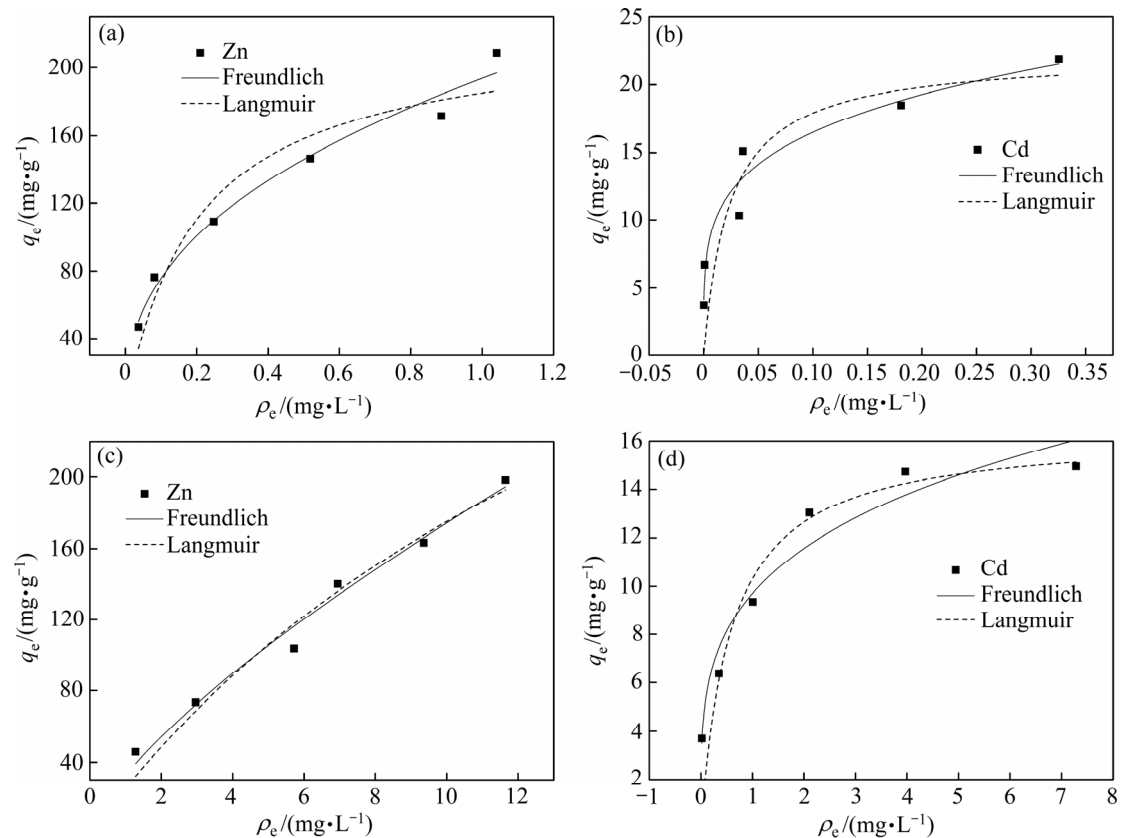


图 8 A 型沸石和 P 型沸石对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附等温线
Fig. 8 Adsorption isotherm of Zn^{2+} and Cd^{2+} on Zeolite A and Zeolite P: (a) Adsorption of Zn^{2+} on Zeolite A; (b) Adsorption of Cd^{2+} on Zeolite A; (c) Adsorption of Zn^{2+} on Zeolite P; (d) Adsorption of Cd^{2+} on Zeolite P

表 7 A 型沸石和 P 型沸石吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附等温线参数

Materia	Mental ion	Freundlich isotherm			Langmuir isotherm		
		n	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
Zeolite A	Zn^{2+}	2.45	193.72	0.975	4.90	222.85	0.912
	Cd^{2+}	4.67	27.64	0.941	42.49	22.16	0.699
Zeolite P	Zn^{2+}	1.38	32.80	0.980	0.05	502.84	0.964
	Cd^{2+}	3.94	9.70	0.940	1.71	16.34	0.865

具有选择性, 导致去除过程溶液 pH 值增加, 使金属以氢氧化物形式沉淀成为可能, 相关重金属分布系数如表 8 所列。

由表 8 可知, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的水解常数、水化自由能和水合半径^[17-19], 具有较高水化自由能、水解常数和较大水合半径的金属离子优选保留在液相中。根据水解常数值, 金属离子的去除顺序由大到小依次为 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 。根据水化自由能, 金属离子的去除顺序由大到小依次为 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 。根据水合半径大小, 金属离子的去除顺序由大到小依次为 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 。根据水解常数的选择性序列能更好地解释实验结果, 表明水解常数是

表 8 相关重金属分布系数

Table 8 Distribution coefficients of relevant heavy metals			
Mental ion	Hydrated radii/nm	Dehydration energy/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Hydrolysis Constant, pK_1
Cu	0.419	2100	7.34
Pb	0.401	1480	7.8
Zn	0.430	2028	8.2
Cd	0.426	1806	9.2

影响重金属吸附的主要参数。此外, 沸石对 Pb^{2+} 离子的处理偏好高于 Cu^{2+} 离子, 这可能是因为 Pb^{2+} 具有较低的水化自由能和较小的水合半径。文献[20]报道了 P

型沸石对重金属离子的去除顺序由大到小依次为 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} ^[4], 4A 沸石对重金属离子的去除顺序由大到小依次为 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} , 这与本研究的结果一致。

2.4 吸附产物结构分析

A 型和 P 型沸石处理锌冶炼废水实验研究表明, 在废水 pH 为 8, 吸附温度为 25 ℃, 吸附时间为 150 min 时, A 型沸石对重金属去除率均达到 100%, P 型沸石对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 As_T 去除率达到 100%, 对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 去除率分别达 88.81%、76.77%, 表明 A 型沸石在锌冶炼废水处理中是一种优良的重金属去除剂。根据上述实验条件, 将 5 g A 型沸石加入到 5 L 锌冶炼废水中, 吸附后过滤, 测定废水中重金属含量和吸附渣主要元素含量, 废水处理结果如表 9 所列, 处理废水后 A 型沸石主要元素含量如表 10 所列, 其红外光谱如图 9 所示。

由表 9 和 10 可知, 采用 A 型沸石处理锌冶炼废水, 产渣量为 1.1 g/L, 出水水质指标达到《铅、锌污染物排放标准》(GB 25466—2010)。重金属石灰中和沉淀法^[23]产渣量为 3.0 g/L, 与之相比, 本方法产渣量少, 工艺简单, 具有良好的经济效益和环境效益。

由图 9 可知, A 型沸石—OH 吸收峰处理重金属前在 3450 cm^{-1} 处, 处理后在 3455 cm^{-1} 处, 因为羟基本身具有配合重金属离子的能力, 羟基配合重金属离子导致羟基的吸收谱带发生位移, 处理前四面体反对

表 9 A 型沸石处理锌冶炼废水实验结果

Table 9 Experiment results of zinc metallurgical wastewater treated by Zeolite A

Element	Content/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		
	Wastewater	Treated water	GB 25466—2010
Zn	147.00	0.52	2.0
Pb	13.12	0.05	1.0
Cd	15.14	0.03	0.1
Cu	1.68	0.06	0.5
As_T	4.06	0.01	0.5

表 10 处理废水后 A 型沸石主要元素含量

Table 10 Main chemical components of Zeolite A after treating wastewater (mass fraction,%)

O	Si	Al	Zn	Ca	Ti
28.19	15.88	18.31	15.66	3.44	5.87
Na	Cd	Cu	Pb	As	
3.83	0.57	0.38	1.22	0.25	

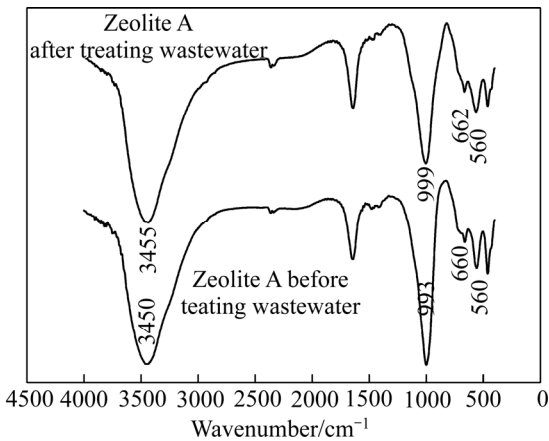


图 9 A 型沸石处理废水前后的红外光谱

Fig. 9 FT-IR spectra of Zeolite A before and after treating wastewater

称伸缩振动特征峰在 993 cm^{-1} , 处理后在 999 cm^{-1} 处, 说明吸附后的重金属进入四面体内部使四面体反对称伸缩振动特征峰发生位移, Al—OH 吸收峰由处理前 666 cm^{-1} 处偏移至 662 cm^{-1} 处, 验证了沸石表面的功能基团与重金属配合, 为化学吸附过程, 560 cm^{-1} 处的 D4R 双环振动特征峰未发生偏移, 说明吸附前后 A 型沸石整体结构未发生变化^[21-22], 有利于其再生利用。将吸附渣按盐酸与吸附渣液固比 5:1(L:kg)加入到浓度为 1 mol/L 的盐酸溶液中, 在 25℃、100 r/min 振荡速度下震荡 120 min 后过滤, 吸附渣中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 解吸率分别可达 65.18%和 71.59%, 表明 A 沸石经解吸再生后可再次使用。

3 结论

1) CALR 通过酸化—焙烧处理得到 AZP, SiO_2 和 Al_2O_3 结合键能减弱, 变成化学活性较高的高岭石。A 型沸石 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.1$, 晶粒大小为 3.5~5 μm ; P 型沸石 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=3.9$, 晶粒大小为 1 μm 。

2) A 型和 P 型沸石吸附重金属以化学吸附为主, 根据拟二级动力学方程计算得到 A 型沸石对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的平衡吸附量分别为 97.09 和 12.39 mg/g , P 型沸石对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 平衡吸附量分别为 57.84 和 10.82 mg/g 。Freundlich 模型更适合描述 A 型沸石和 P 型沸石吸附 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} , 其吸附机理为非均相表面的复杂吸附。

3) 采用 A 型沸石处理锌冶炼废水, 产渣量为 1.1 g/L, 废水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 As_T 浓度分别从 1.68、13.12、147.00、15.14 和 4.06 mg/L 降至 0.06、

0.05、0.52、0.03 和 0.01 mg/L, 吸附后 A 型沸石整体结构未发生变化, 有利于其再生利用, 具有良好的经济效益和环境效益。

REFERENCES

- [1] 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): 416–421.
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): 416–421.
- [2] 杨津津, 徐晓军, 王刚, 王盼, 韩振宇, 管堂珍, 田蕊. 微电解絮凝耦合技术处理含重金属铅锌冶炼废水[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2125–2132.
YANG Jin-jin, XU Xiao-jun, WANG Gang, WANG Pan, HAN Zhen-yu, GUAN Tang-zhen, TIAN Rui. Treatment of zinc and lead smelting wastewater containing heavy metals by combined process of micro-electrolysis with flocculation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 2125–2132.
- [3] CARDOSO A M, HORN M B, FERRET L S, AZEVEDO C M N, PIRES M. Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 287: 69–77.
- [4] ÁLVAREZ-AYUSO E, GARCÍA-SÁNCHEZ A, QUEROL X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites[J]. Water Research, 2003, 37(20): 4855–4862.
- [5] YANG Zhong-lian, GAO Bao-yu, YUE Qin-Yan. Coagulation performance and residual aluminum speciation of $Al_2(SO_4)_3$ and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow River water treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(1): 122–132.
- [6] 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗. 沸石分子筛的结构与合成[M]. 吉林: 吉林大学出版社, 1987: 33–35.
XU Ru-ren, PANG Wen-qin, TU Kun-gang. Structure and synthesis of zeolite molecular sieve[M]. Jilin: Jilin University Press, 1987: 33–35.
- [7] HUANG Yi, YAO Jian-feng, ZHANG Xue-yi, KONG Chun-hua, CHEN Hui-yong, LIU Dong-xia, MICHAEL T, MATTHEW R H, ANITA J H, WANG Huan-ting. Role of ethanol in sodalite crystallization in an ethanol- $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system[J]. Crystengcomm, 2011, 13(14): 4714–4722.
- [8] ÁLVAREZ-AYUSO E, QUEROL X, PLANA F, ALASTUEY A, MORENO N, IZQUIERDO M, FONT O, MORENO T, DIEZ S, Vázquez E, BARRA M. Environmental, physical and structural characterization of geopolymer matrixes synthesized from (co-) combustion fly ashes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1): 175–183.
- [9] 张椿英, 陈南春, 张小虎, 詹锋. A, X, P 型分子筛的原位制备与结构控制[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(10): 1332–1336.
ZHANG Chun-ying, CHEN Nan-chun, ZHANG Xiao-hu, ZHAN Feng. In situ preparation and structure of Zeolite A, X and P[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(10): 1332–1336.
- [10] HORSFALL Jr M, ABIA A A, SPIF A I. Kinetic studies on the adsorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(2): 283–291.
- [11] 李青竹, 覃文庆, 柴立元, 王庆伟. 巯基化改性麦糟对 Zn(II) 的吸附特性[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(4): 1076–1083.
LI Qing-zhu, QIN Wen-qing, CHAI Li-yuan, WANG Qing-wei. Adsorption characteristics of Zn(II) on thiol-functionalized spent grain[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(4): 1076–1083.
- [12] J.A.迪安. 兰氏化学手册[M]. 15 版. 北京: 科学出版社, 1998: 818–820.
DEAN J A. Lang's handbook of chemistry[M]. 15th ed. Beijing: Science Press, 1998: 818–820.
- [13] SU Chun-ming, PULS R W. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: Kinetics, redox transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation[J]. Environmental Science Technology, 2001, 35(7): 1487–1492.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] HUI K S, CHAO C Y H, KOT S C. Removal of mixed heavy

- metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 127(1): 89–101.
- [18] MIHALY-COZMUTA L, MIHALY-COZMUTA A, PETER A, NICULA C, TUTU H, SILIPAS D, INDREA E. Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 137(4): 69–80.
- [19] AYOUB S, GUPTA A K, BHAKAT P B, BHAT V T. Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 140(1): 6–14.
- [20] MAJDAN M, PIKUS S, KOWALSKA-TERNES M, GLADYSZ-PLASKA A, STASZCZUK P, FUKS L, SKRZYPEK H. Equilibrium study of selected divalent d-electron metals adsorption on A-type zeolite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 262(2): 321–330.
- [21] MERRIKHPOUR H, MOHSEN J. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2013, 15(2): 303–316.
- [22] CALVO B, CANOIRA L, MORANTE F, MARTÍNEZ-BEDIA J M, VINAGRE C, GARCÍA-GONZÁLEZ J E, ELSÉN J, ALCANTARA R. Continuous elimination of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , H^{+} and NH_4^{+} from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2): 619–627.
- [23] 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.

Preparation of zeolite from calcium aluminate leaching residues and its adsorption properties for zinc metallurgical wastewater

PENG Ying-lin¹, LI An², ZHENG Ya-jie²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Zeolites were prepared by the process of HCl leaching, roasting and hydrothermal crystallization using calcium aluminate leaching residues(CALR) which were generated from the production process of polyaluminum chloride, and raw their removal effect on heavy metals from zinc metallurgical wastewater were studied. The results show that, after CALR is treated through the process of HCl leaching, roasting and hydrothermal crystallization, when $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ in raw material is 2, the product is a structurally intact Zeolite A, when $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ in raw material is 6, the product is a structurally intact Zeolite P. According to the pseudo-second order kinetic model, the equilibrium adsorption capacities of Zeolite A and P for Zn^{2+} are 97.09 and 57.84 mg/g, respectively, and for Cd^{2+} are 12.39 and 10.82 mg/g, respectively. The fitting results of Freundlich adsorption isotherm show that the adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} by Zeolite A and P is a complex adsorption on heterogeneous surface. When the wastewater pH is 8, adsorption temperature is 25 °C, and adsorption time is 150 min, the amount of residue is 1.1 g/L, and the concentrations of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and As_T in wastewater decrease from 1.68, 13.12, 147.00, 15.14 and 4.06 mg/L to 0.06, 0.05, 0.52, 0.03 and 0.01 mg/L, respectively, by using zeolite A to treat the zinc metallurgical wastewater. The water qualities reach up to the 《Emission standard of pollutants for lead and zinc industry》(GB 25466—2010).

Key words: calcium aluminate leaching residues; zeolite; zinc metallurgical wastewater; adsorption

Foundation item: Project(2016JJ6017) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project (2017SK2254) supported by the Key Research and Development Program of Hunan Province, China; Project(15C0245) supported by the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China

Received date: 2018-11-01; **Accepted date:** 2019-03-26

Corresponding author: ZHENG Ya-jie; Tel: +86-13974810738; E-mail: 13974810738@163.com

(编辑 李艳红)