



红土镍矿制备的花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附性能

邵鸿媚, 崔 勇, 张 伟, 徐文迪, 李学田, 邵忠财

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘 要: 以红土镍矿湿法提镍后的废液(含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 MgSO_4 溶液)为原料、氨水为沉淀剂、在无分散剂条件下采用水热法制备了片状颗粒组成的六方晶系花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 并研究了花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 吸附性能的影响。结果表明: 在 Mg^{2+} 浓度 2.0 mol/L、 Mg^{2+} 与 NH_4OH 摩尔比 1:0.5、水热温度 120 $^\circ\text{C}$ 、反应时间 2 h 的条件下合成了形貌完美的花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 去除重金属离子 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的能力良好。在 50 mL、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 浓度 200 mg/L 的溶液中分别添加 200 和 300 mg 花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 吸附时间 6 min 后, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率即可达到 94.10% 和 95.46%。表明花状氢氧化镁是重金属离子的高效去除剂。吸附机理研究表明, 吸附过程为单分子层吸附, 符合 Langmuir 模型, 吸附动力学遵从拟二阶动力学模型。

关键词: 红土镍矿; 花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 吸附; Cu^{2+} ; Ni^{2+}

文章编号: 1004-0609(2021)-09-2561-12

中图分类号: TF09

文献标志码: A

引文格式: 邵鸿媚, 崔 勇, 张 伟, 等. 红土镍矿制备的花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(9): 2561–2572. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37877

SHAO Hong-mei, CUI Yong, ZHANG Wei, et al. Preparation of flower-like $\text{Mg}(\text{OH})_2$ from nickel laterite and its adsorption ability for Cu^{2+} and Ni^{2+} [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(9): 2561–2572. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37877

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是一种无毒、环境友好的化工产品, 在催化剂载体、陶瓷、阻燃以及环境修复领域具有广泛应用^[1–3]。特殊形貌的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 如六角片状、空心球形、花状^[4–6]等, 对重金属离子具有良好的吸附固定能力, 也是制备特殊形貌 MgO 的原料, 因而引起了科研人员的重视。制备方法涉及气相沉积、电化学沉积、溶胶-凝胶、水热法等。

随着工业化和城镇化的快速发展, 环境污染已引起人们的重点关注, 重金属离子污染就是其中之一^[7–8]。重金属离子不仅难以降解, 还会在生物体内积累, 其环境危害不会因为时间的延长而降低^[7–8]。因此, 重金属离子的去除备受关注, 陆续开发了化学沉淀、膜分离、离子交换、吸附等技术^[8–10]。其中, 吸附法操作简单、成本低、效率

高^[8–10]。而开发比表面积大、吸附容量高的特殊形貌无机吸附剂是研究的重点之一。

红土镍矿中含有丰富的镁, 通常以蛇纹石和利蛇纹石等形态存在。在湿法处理红土镍矿过程中, 如酸浸、铵浸、硫酸铵焙烧、硫酸氢铵焙烧等, 大量的镁进入溶液, 形成以硫酸镁为主要溶质的溶液^[11–13]。然而, 在现有工艺中, 提镍后的 MgSO_4 溶液未得到合理利用, 其排放不仅造成资源浪费, 还会带来严重的环境问题。因而, 利用沉镍后的 MgSO_4 溶液生产高附加值环保产品不仅可以减轻环境压力, 还有助于提高资源的利用效率。基于此, 本实验以红土镍矿硫酸铵焙烧物料溶出液经提铁、提铝、提镍后的硫酸镁溶液为原料, 净化除钙后以氨水为沉淀剂, 利用水热法制备花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 同

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52004165); 沈阳理工大学引进高层次人才科研支持项目(1010147000802)

收稿日期: 2020-11-24; **修订日期:** 2021-05-07

通信作者: 邵鸿媚, 副教授, 博士; 电话: 18809893626; E-mail: shaohm@sylu.edu.cn

时,得到的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液循环富集后结晶再用于红土镍矿焙烧,实现 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的循环利用。合成花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的反应条件温和、效率高,花状结构 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有良好的吸附能力,是高附加值的环保产品。

1 实验

1.1 实验原料和仪器

红土镍矿硫酸铵焙烧物料溶出液,经分步提铁、提铝、提镍得到 MgSO_4 (含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)溶液,向溶液中加入适量氨水调节溶液pH至8.5,过滤分离后得到净化的 MgSO_4 (含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)溶液,以该溶液为原料,氨水为沉淀剂,水热制备花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

实验仪器有水热反应釜、数显磁力搅拌器、循环水式真空泵、电热恒温鼓风干燥箱。

1.2 实验方法

将红土镍矿与硫酸铵混匀物料在475℃焙烧2h后以液固比4:1、搅拌速率400 r/min在80℃溶出1h,溶出液经提铁、提铝、提镍后得到 MgSO_4 (含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)溶液,用氨水调节溶液pH值至8.5,净化硫酸镁溶液,其后调节溶液 Mg^{2+} 浓度至1.5~2.5 mol/L,按 Mg^{2+} 与 NH_4OH 摩尔比1:0.4~1:0.6配比量取80 mL MgSO_4 溶液和适量的2 mol/L的氨水溶液(32~48 mL),依次加入250 mL烧杯中,在40℃搅拌0.5 h。再将混合溶液移入200 mL聚四氟乙烯内衬反应釜中,在100~140℃反应1~3 h后取出反应釜,冷却至室温后将样品过滤分离,用蒸馏水和无水乙醇洗涤3次后烘干即得花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。选取 Mg^{2+} 与 NH_4OH 摩尔比1:0.5、反应温度120℃、反应时间2 h、 Mg^{2+} 浓度2.0 mol/L,固定其余条件依次考察 Mg^{2+} 与 NH_4OH 摩尔比、反应温度、反应时间、 Mg^{2+} 浓度等因素对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产品物相结构和微观形貌的影响。

分别配制浓度100~500 mg/L的 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 溶液(氯盐),在20℃分批次进行吸附实验,每次实验固定溶液体积50 mL、搅拌速率300 r/min。称取适量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (50~350 g)依次加入到不同 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 浓度的溶液(100~500 mg/L),吸附时间10 min,考察 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 添加量与 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 去除率的关系,并在合适 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量(200 mg Cu^{2+} 和300 mg

Ni^{2+})条件下考察 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 去除率与初始离子浓度的关系。在合适的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量和 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 浓度200 mg/L的条件下,以时间间隔1 min取样测量溶液中重金属离子浓度,计算 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 去除率与吸附时间的关系。采用雷磁PHSJ-4F型pH计测定溶液的pH值,200 mg/L Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 溶液初始pH值5.2和6.2,用0.1 mol/L的HCl和NaOH溶液调节溶液的pH值(4.2~6.2),考察 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 去除率与溶液初始pH值的关系。在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量200 mg(Cu^{2+})和300 mg(Ni^{2+})、离子浓度200 mg/L、搅拌速率300 r/min的条件下,考察吸附温度(0~40℃)对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附效果的影响,计算平衡吸附容量与平衡吸附浓度的关系。

采用D/MAX-2500PC型X射线衍射仪表征样品晶态($\text{Cu K}\alpha_1$ 、 $\lambda=0.15406$ nm、 $2\theta=5^\circ\sim90^\circ$)。将粉体样品用导电胶固定在样品台上,喷金后采用VEGA3 TESCAN XMU型扫描电镜观测样品形貌。采用TU-1900紫外分光光度计在730 nm和500 nm测定 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 样品的吸光度。

1.3 吸附等温线

吸附等温线是吸附过程在平衡状态时,吸附质在液、固两相间的分布情况。采用Langmuir和Freundlich模型拟合处理吸附实验数据。

Langmuir用于描述吸附剂表面的单分子层吸附,Langmuir方程可表示为^[14-17]

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max}} + \frac{c_e}{Q_{\max}} \quad (1)$$

式中: C_e 为平衡吸附浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附量,mg/g; K_L 为Langmuir吸附常数; $Q_{\max}$ 为最大吸附量,mg/g。

Freundlich模型通常描述多分子层吸附, Freundlich表达式如下^[14-17]:

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

式中: c_e 为平衡吸附浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附量,mg/g; K_F 为Freundlich常数; n 为常数, n 值可反映吸附反应强度。

1.4 吸附反应热力学

热力学参数可由吸附等温线计算获得,实验考察不同温度条件下 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的容量

变化,并由式(3)和(4)计算反应的热力学参数,标准吉布斯自由能变化($\Delta G^\ominus$)、焓变($\Delta H^\ominus$)和熵变($\Delta S^\ominus$)。

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K \quad (3)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} \quad (4)$$

式中: K 是吸附平衡常数, L/mol; R 是摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 是温度。

1.5 吸附反应动力学

研究吸附动力学有助于了解吸附机制和吸附特征,采用拟一级动力学、拟二级动力学和粒子扩散模型拟合 Mg(OH)₂ 吸附 Cu²⁺、Ni²⁺ 的实验数据。拟一级吸附动力学模型基于吸附受扩散控制,表达式如下^[14-17]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (5)$$

式中: q_e 和 q_t 分别是平衡时和 t 时刻的吸附容量; t 为吸附时间, min; K_1 为准一级吸附速率常数, min⁻¹。

拟二级吸附动力学模型假定吸附速率受化学

吸附控制,表达式如下^[14-17]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: t 为吸附时间, min; q_t 和 q_e 分别是 t 时刻和平衡时的吸附容量; K_2 是准二级吸附速率常数, g/(mg·min)。

粒子扩散模型的表达式如下^[14-17]:

$$q_t = K t^{0.5} + c \quad (7)$$

式中: K 为扩散速率常数, mg/(g·min^{1/2}); c 为与边界层厚度有关的常数; t 为吸附时间, min。

2 结果和讨论

2.1 各因素对 Mg(OH)₂ 物相结构和形貌的影响

2.1.1 各因素对 Mg(OH)₂ 物相结构的影响

图 1 所示为在其他反应参数固定条件下改变 Mg²⁺ 与 NH₄OH 配比、反应温度、反应时间、Mg²⁺ 浓度等因素所得 Mg(OH)₂ 的 XRD 谱。由图 1 可见,

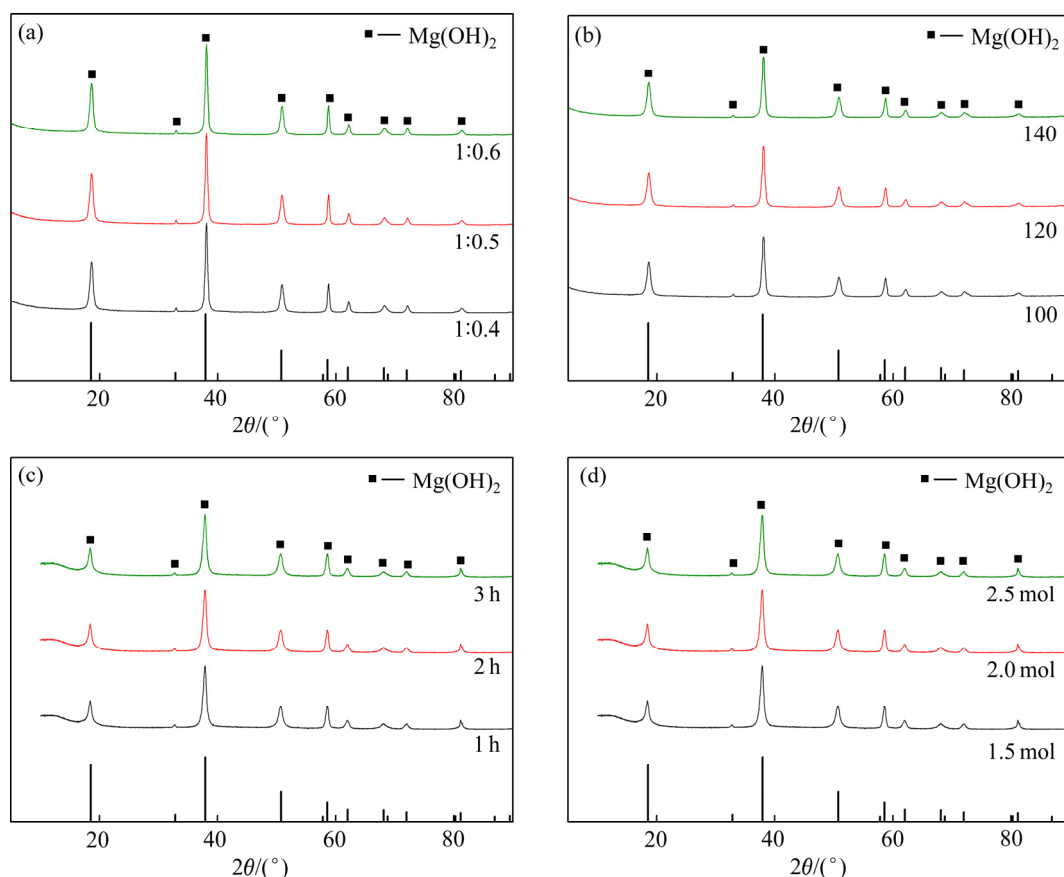


图 1 不同反应条件下制得的 Mg(OH)₂ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Mg(OH)₂ obtained at different parameters: (a) Mg²⁺, 2 mol/L, 120 °C, 2 h; (b) Mg²⁺, 2 mol/L, 2 h, 1:0.5; (c) Mg²⁺, 2 mol/L, 120 °C, 1:0.5; (d) Mg²⁺, 120 °C, 1:0.5, 2 h

所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的衍射数据重现性好。各因素对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的物相结构无明显影响, 所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的衍射数据与 JCPDS 数据库 No. 441482 ($a=b=0.31442\text{ nm}$ 和 $c=0.47770\text{ nm}$) 吻合很好, 表明所制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为六方晶系结构, 未检测到杂质峰, 表明样品较纯净。

2.1.2 各因素对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌的影响

2.1.2.1 Mg^{2+} 与 NH_4OH 摩尔比对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌的影响

图 2 所示为不同 Mg^{2+} 与 NH_4OH 摩尔比条件下所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 SEM 像。由图 2 可见, 当摩尔比为 1:0.4 和 1:0.5 时, 所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为花球状颗粒, 外形规则、粒径均匀。当摩尔比达到 1:0.6 时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒团聚明显。这是因为 NH_4OH 用量增加, 反应初期即生成大量晶核, 过饱和的晶核生长成小的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体。 NH_4OH 用量过高导致晶核大量生成, 相互交联生长, 从而影响 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分散性。实验选择 Mg^{2+} 与 NH_4OH 摩尔比 1:0.5。

2.1.2.2 反应温度对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌的影响

图 3 所示为不同温度下所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 SEM 像。由图 3 可见, 温度对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌影响明显, 100 °C 时虽能得到花状球形颗粒, 但生长不充分。120 °C 时得到由多个薄片组成的颗粒均匀的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。温度升至 140 °C, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒显著长大, 且过度生长使团聚明显。这是因为升温加快晶体生长, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 快速生长, 同时升温又加强了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的水化, 使 140 °C 薄片逐渐模糊。实验选择反应温度 120 °C。

2.1.2.3 反应时间对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌的影响

图 4 所示为不同反应时间下所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 SEM 像。由图 4 可见, 随着反应时间的延长, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒显著长大, 反应 1 h 可以得到花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 但 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒生长不充分, 团聚较为明显。反应 2 h 可得到外形规则、粒径均匀的花状球形 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 分散性良好。延长反应时间至 3 h 导致 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 薄片过度生长, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒显著长

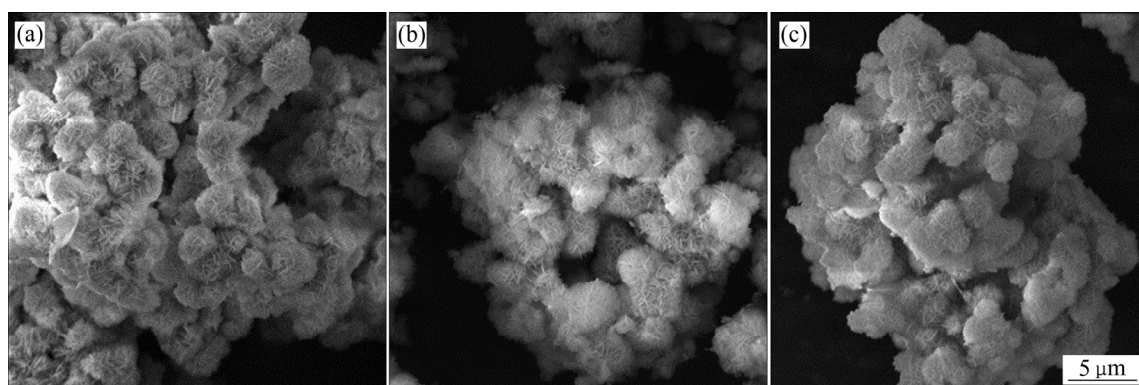


图 2 Mg^{2+} 与 NH_4OH 摩尔比对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌的影响

Fig. 2 Influence of molar ratio of Mg^{2+} to NH_4OH on morphology of $\text{Mg}(\text{OH})_2$: (a) 1:0.4; (b) 1:0.5; (c) 1:0.6

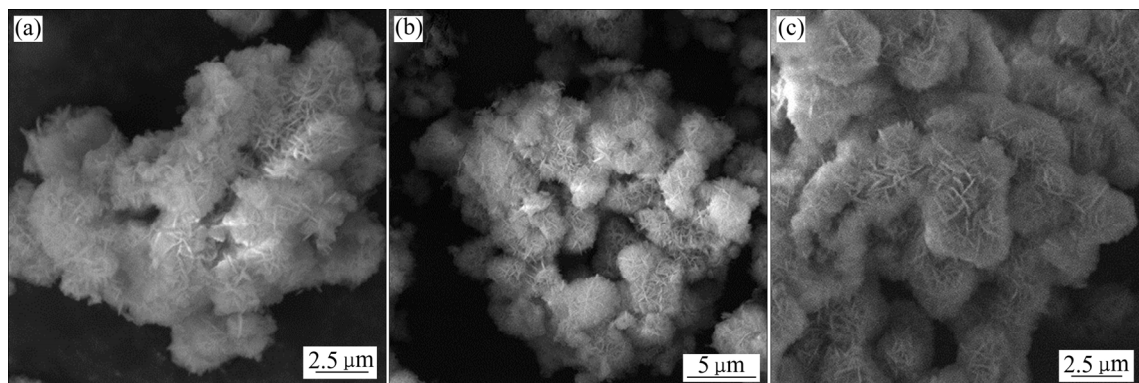


图 3 反应温度对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌的影响

Fig. 3 Influence of reaction temperature on morphologies of $\text{Mg}(\text{OH})_2$: (a) 100 °C; (b) 120 °C; (c) 140 °C

大且团聚明显,因此本实验中选择反应时间 2 h。

2.1.2.4 Mg^{2+} 浓度对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌的影响

图5所示为不同 Mg^{2+} 浓度条件下所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 SEM 像。由图5可见, Mg^{2+} 浓度较低时所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒较大,粒径不均匀。 Mg^{2+} 浓度升至 2 mol/L,得到的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒粒径均匀,外形规则。 Mg^{2+} 浓度升到 2.5 mol/L,可得到规则的花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,但因水化作用片状颗粒边缘模糊。这是因为 Mg^{2+} 浓度低时,体系中生成的晶核少,过饱和度低,促进 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体充分长大。增加 Mg^{2+} 浓度,反应初期生成大量晶核,这些晶核均匀生长从而得到规则均匀的花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,但 Mg^{2+} 浓度过高虽能得到粒度均匀的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,但 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒边缘模糊、团聚明显。实验选择 Mg^{2+} 浓度 2.0 mol/L。

综上所述,制备花状球形 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的合适反应条件为 Mg^{2+} 浓度 2.0 mol/L、 Mg^{2+} 与 NH_4OH 摩尔比 1:0.5、反应温度 120 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 2 h。图6给出

了该条件下制备的花状球形 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 EDS 谱和氮吸附-脱附曲线。由图6可知,产物中主要元素 O 和 Mg 摩尔比近似 2:1, S 来自未洗净的 MgSO_4 溶液, Au 来自检测前样品喷金。所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有较大的比表面积为 30.78 m^2/g , BJH 法测定的总孔体积为 0.09 cm^3/g , 半孔径为 20.37 nm。

2.2 花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附性能的影响

2.2.1 各因素对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 去除率的影响

2.2.1.1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 去除率的影响

图7(a)所示为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量与 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 去除率的关系。由图7(a)可见,随 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量增加, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 去除率增加。当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量分别为 200 mg 和 300 mg 时, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率为 94.09% 和 95.46%; 用量分别为 250 mg 和 350 mg 时, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率可达 97.55% 和 96.78%。花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 性能良好。选择吸附 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量为 200 mg 和 300 mg。

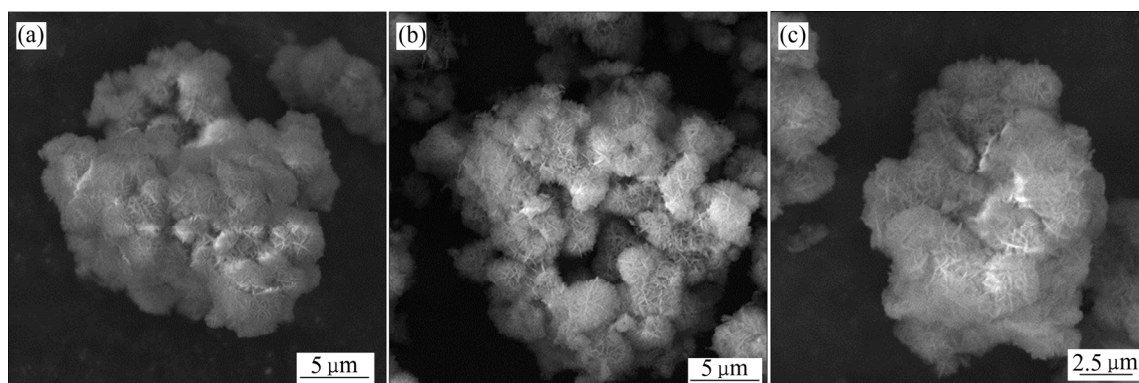


图4 反应时间对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌的影响

Fig. 4 Influence of reaction time on morphologies of $\text{Mg}(\text{OH})_2$: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3 h

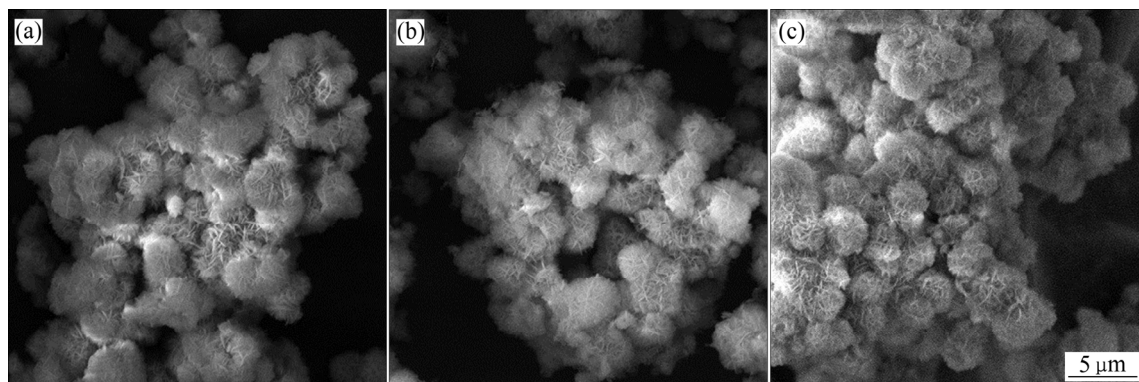


图5 Mg^{2+} 浓度对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形貌的影响

Fig. 5 Influence of Mg^{2+} concentration on morphologies of $\text{Mg}(\text{OH})_2$: (a) 1.5 mol/L; (b) 2.0 mol/L; (c) 2.5 mol/L

2.2.1.2 离子初始浓度对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 去除率的影响

图 7(b)所示为金属离子初始浓度与 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 去除率的关系。由图 7(b)可见, 随 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 浓度的升高, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率降低。离子浓度在 100 mg/L 时, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 去除率接近 100%; 当离子浓度为 200 mg/L 时, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率为 94.10% 和 95.46%; 随着离子浓度的进一步增加, 去除率明

显降低。这是由于固定数量吸附剂表面的活性吸附点是一定的, 在活性点处吸附达到饱和后, 增加离子浓度不会提高吸附剂的吸附率。选择离子浓度为 200 mg/L。

2.2.1.3 吸附时间对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 去除率的影响

图 7(c)所示为 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 去除率与吸附时间的关系。由图 7(c)可见, 随时间增加 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去

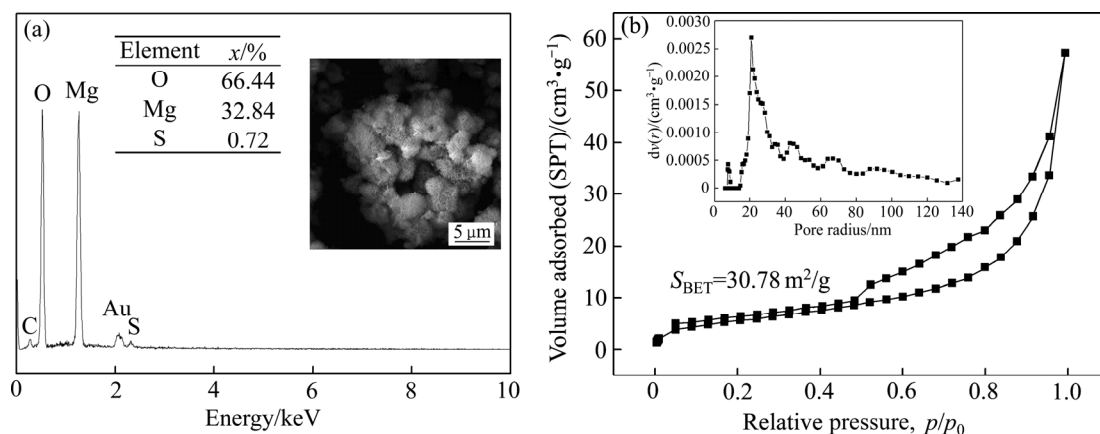


图 6 花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 EDS 谱和 BET 检测结果

Fig. 6 EDS pattern(a) and BET analysis results(b) of flower-like $\text{Mg}(\text{OH})_2$

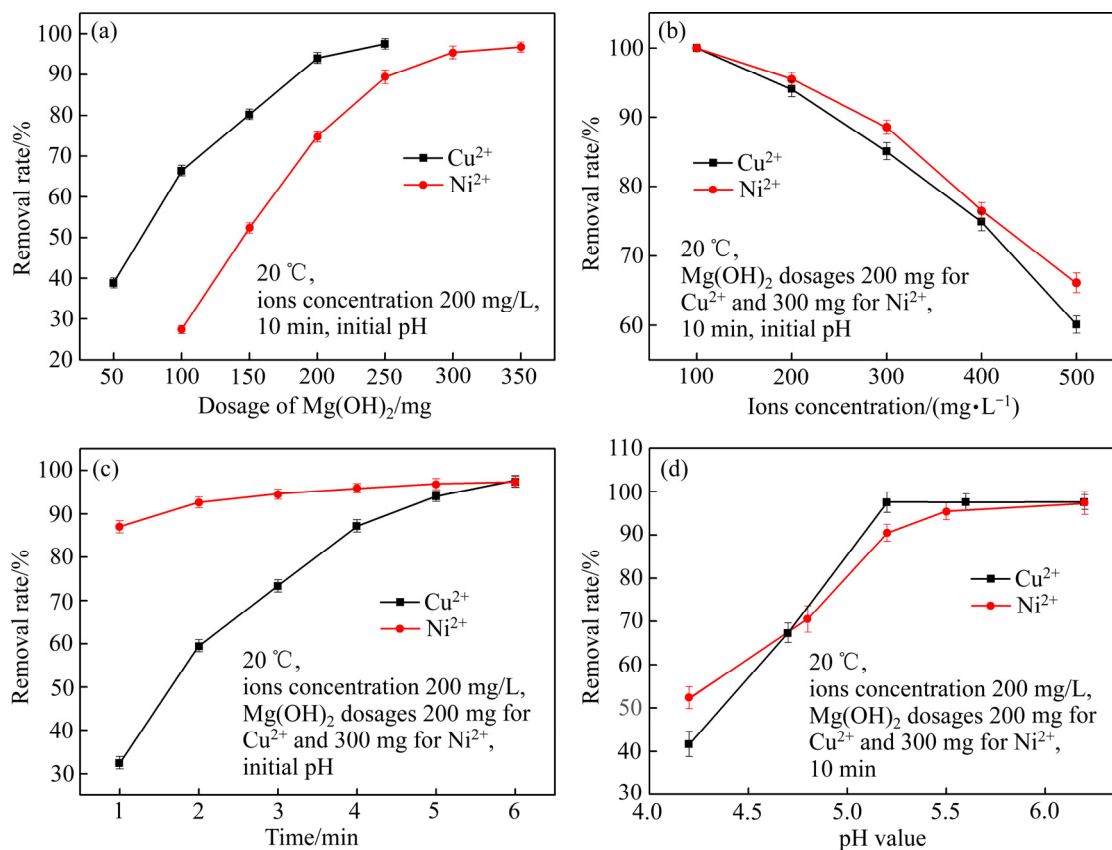


图 7 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量、离子浓度、吸附时间和溶液 pH 值对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 去除率的影响

Fig. 7 Influence of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dosage(a), concentration(b), time(c) and pH value(d) on removal rate of Cu^{2+} and Ni^{2+}

除率逐渐增加。吸附时间 1 min 时, Ni^{2+} 去除率即达 87.01%; 吸附时间 5 min 时, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率达到 94.09% 和 96.87%; 吸附时间 6 min 时, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率可达 97.55% 和 97.34%。这是由于在吸附的初始阶段, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的表面存在大量的活性点, 薄片间的空间也可为金属离子的移动提供通道, 离子由溶剂向 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面快速扩散并吸附所致。花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对重金属离子的吸附效率高, 吸附速率快, 表明花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是一种高效吸附剂。

2.2.1.4 溶液 pH 值对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 去除率的影响

图 7(d) 所示为 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 去除率与溶液 pH 值的关系。由图 7(d) 可见, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率随溶液 pH 值升高而升高, 在 $\text{pH}=5.2$ 时, Cu^{2+} 的去除率即可达 97.55%, 再升高溶液 pH 值, Cu^{2+} 的去除率变化不大; 当 $\text{pH}=6.2$ 时, Ni^{2+} 的去除率可达 97.34%。这是由于 pH 值低时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解和中和反应

降低了花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的吸附能力。升高溶液的 pH 值, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解减缓, 改善了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的吸附性能。

2.2.2 各因素对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 容量的影响

图 8(a) 所示为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附容量随时间的变化曲线。由图 8(a) 可见, 吸附容量随吸附的时间延长而增加, 6 min 时, 吸附即可基本达到平衡, 6 min 时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附容量分别为 48.78 mg/g 和 32.45 mg/g。快速吸附是其工业应用的优点。

图 8(b) 所示为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附容量随离子初始浓度的变化曲线。由图 8(b) 可见, 吸附 10 min 时, 随离子初始浓度的增加, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附容量增加, 离子初始浓度超过 400 mg/L 后, 增加幅度变缓。在离子初始浓度为 500 mg/L 时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附容量分别达

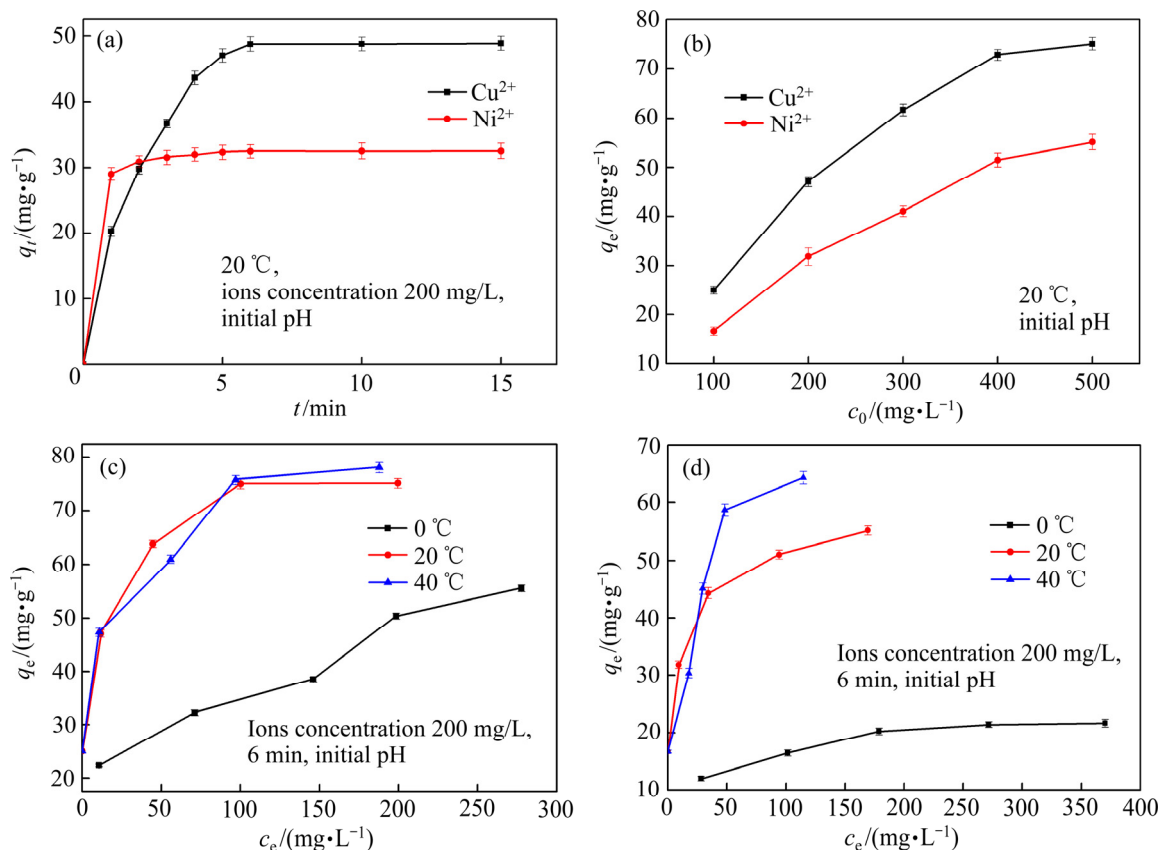


图 8 合适用量 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附容量与吸附时间的关系以及平衡吸附容量与离子初始浓度和平衡浓度的关系

Fig. 8 Relationships between adsorption capacity and contact time(a), equilibrium adsorption capacity and initial concentration(b), equilibrium adsorption capacity and equilibrium ion concentration((c), (d))

到 75.11 mg/g 和 55.13 mg/g, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 时的容量高、吸附速率快。

图 8(c)和(d)所示分别为不同温度下 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 平衡吸附容量与平衡浓度的关系。由图 8(c)和(d)可见,随着温度的升高, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的平衡吸附容量增加,升温有助于吸附。温度由 0 °C 升温至 20 °C 时,平衡吸附容量显著增加。

2.3 吸附机理分析

2.3.1 吸附等温线

采用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合实验数据,其结果如图 9 所示。相应的计算参数和相关系

数 R^2 列于表 1。两个模型均可较好地描述吸附过程,由 Langmuir 模型计算的理论吸附量与实验最大吸附量较为吻合,且 Langmuir 模型拟合所得相关系数 R^2 也略高,故 Langmuir 模型可以更好的描述吸附过程^[14-17]。吸附过程为单分子层吸附。由 Freundlich 模型得到 $1/n$ 小于 1,表明吸附容易发生。

2.3.2 吸附热力学

表 2 所列为基于式(3)和(4)计算得到的吸附反应的热力学系数。从表 2 可以看出, $\Delta G^\ominus < 0$, 说明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附可自发进行; $\Delta H^\ominus > 0$, 即吸附是吸热过程,升高温度有利于吸附进行; $\Delta S^\ominus > 0$, 表明吸附过程熵增加,液固界面的自由度增加^[14]。

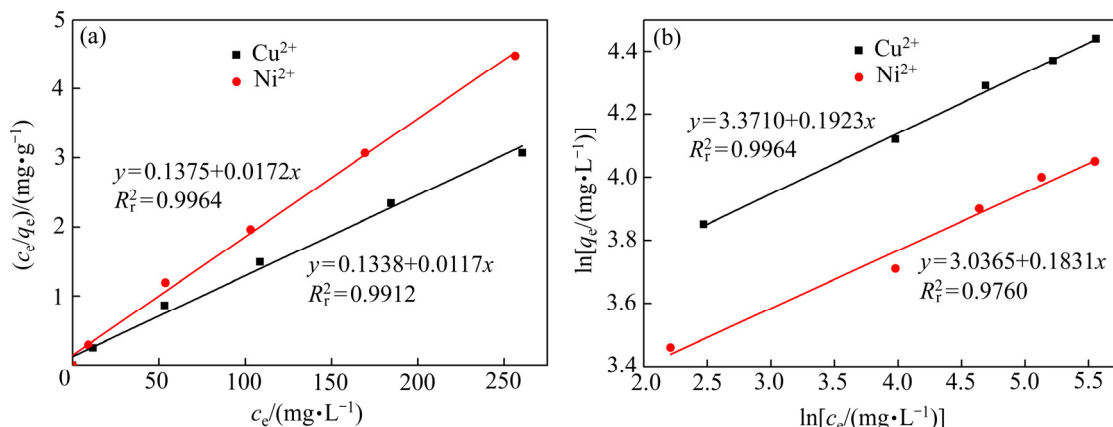


图 9 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附的 Langmuir 和 Freundlich 等温模型

Fig. 9 Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherms of Cu^{2+} and Ni^{2+} adsorption

表 1 氢氧化镁吸附 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的拟合参数

Table 1 Fitting parameters for Cu^{2+} and Ni^{2+} adsorption on $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Ion	$q_{\text{max}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Langmuir model parameter			Freundlich model parameter		
		$q_{\text{max}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	n^{-1}	R^2
Cu^{2+}	80.23	78.67	0.093	0.9912	29.108	0.192	0.9760
Ni^{2+}	55.14	55.76	0.132	0.9964	20.832	0.183	0.9964

表 2 吸附热力学参数

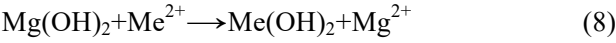
Table 2 Thermodynamic parameters for the immobilization of Cu^{2+} and Ni^{2+}

T/K	Cu^{2+}			Ni^{2+}		
	$\Delta G^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
273.15	-14.968			-13.594		
293.15	-20.207	67.108	0.300	-19.892	54.006	0.249
313.15	-27.025			-23.426		

2.3.3 吸附动力学

采用拟一级动力学、拟二级动力学和粒子扩散模型拟合 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的实验数据, 结果如图 10 所示。由图 10(a)和(b)可见, 尽管拟一级动力学和拟二级动力学拟合实验数据, 均为线性相关。拟二级动力学模型的线性拟合相关系数更高, 吸附容量也更接近于实验数据, 故吸附过程涉及化学吸附。由图 10(c)可见, 吸附过程分为三个阶段: 第一阶段吸附在 1 min 即达到一个很大的量, 表明外扩散瞬间完成。第二阶段相较初始阶段, Ni^{2+} 吸附速率显著降低, Cu^{2+} 吸附速率变化不明显, 这是粒子内扩散所致, 在粒子内扩散阶段, 因离子半径较小, Ni^{2+} (0.069 nm)与 Mg^{2+} (0.072 nm)发生离子交换而被吸附, 而 Cu^{2+} (0.073 nm)与 Mg^{2+} 的交换较难

发生, 更侧重表面吸附反应, 因而反应速率变化不明显^[18-19]。在化学吸附过程中, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 释放出 Mg^{2+} 和 OH^- , 释放的 OH^- 促进化学吸附反应的进行, 吸附过程可以用方程式(8)表示^[20-22]。



吸附实验完成后, 溶液中的 Mg^{2+} 浓度为 71.46 mg/L(Cu^{2+})和 78.28 mg/L(Ni^{2+}), Mg^{2+} 浓度低于国家用水标准(450 ppm)。花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的诸多片状颗粒间隙提供了金属离子扩散的通道。第三阶段吸附速率进一步降低, 吸附由粒子内扩散转换为表面吸附。拟合曲线不过原点, 内扩散不是唯一控速步骤, 而是由表面扩散和内扩散共同作用^[16]。

吸附剂的循环利用性能是影响其工业应用和

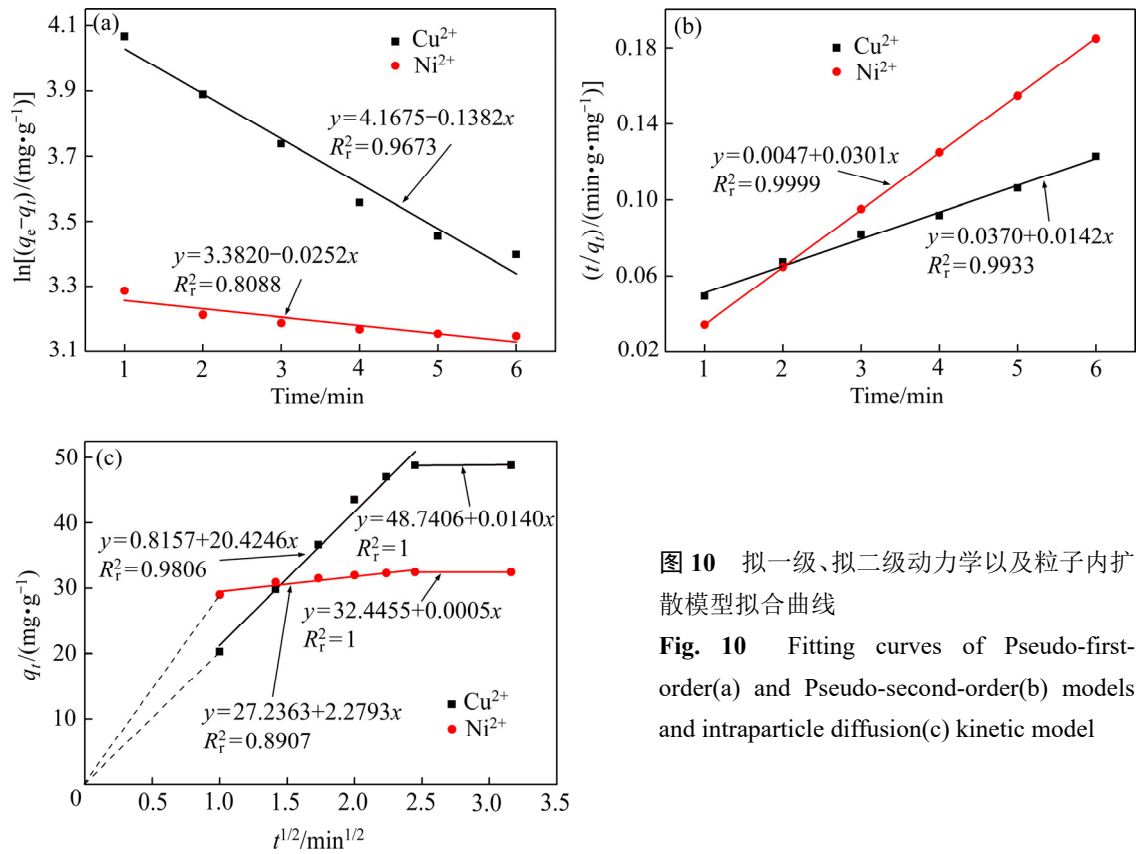


图 10 拟一级、拟二级动力学以及粒子内扩散模型拟合曲线
Fig. 10 Fitting curves of Pseudo-first-order(a) and Pseudo-second-order(b) models and intraparticle diffusion(c) kinetic model

表 3 动力学模型拟合参数

Ion	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2_r	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2_r
Cu^{2+}	64.55	0.138	0.9673	70.42	0.006	0.9933
Ni^{2+}	29.43	0.025	0.8088	33.22	0.193	0.9999

降低成本的重要因素。因 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积 ($K_{\text{sp}}=7.08 \times 10^{-12}$) 远高于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的溶度积 ($K_{\text{sp}}=6.31 \times 10^{-16}$ 和 $K_{\text{sp}}=4.79 \times 10^{-20}$), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 更易溶解, 因此, 不能采用酸洗回收。可用氨浸回收吸附 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 后的球形花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 经过吸附-氨浸 4 次循环后, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附容量仍保持在 94%~95%。

3 结论

1) 利用传统红土镍矿湿法工艺的废液(含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 MgSO_4) 制备出片状颗粒构成的花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。在反应条件为 Mg^{2+} 浓度 2.0 mol/L, Mg^{2+} 与 NH_4OH 的摩尔比为 1:0.5、水温 120 °C、反应时间 2 h 的条件下得到形貌完美的花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒。

2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的能力良好, 在 50 mL、浓度 200 mg/L 的溶液中分别添加 200 和 300 mg 花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 吸附 5 min 时, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率即可达到 94.09% 和 96.87%; 吸附 6 min 时, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的去除率可达 97.55% 和 97.34%, 吸附容量分别为 48.78 mg/g 和 32.45 mg/g。

3) Langmuir 等温吸附模型很好地描述吸附过程, 花状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的理论吸附容量分别可达 78.67 mg/g 和 55.76 mg/g。吸附过程符合拟二阶动力学模型, 吸附过程自发进行, 升温有利于吸附, 吸附过程由表面扩散和粒子内扩散共同作用。

REFERENCES

- [1] LIU Meng-di, XU Jing, CHENG Bei, et al. Synthesis and adsorption performance of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hexagonal nanosheet-grapheme oxide composites[J]. Applied Surface Science, 2015, 332: 121–129.
- [2] SUMI K, KOBAYASHI Y, KATO E. Low-temperature fabrication of cordierite ceramics from kaolinite and magnesium hydroxide mixtures with boron oxide additions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 82(3): 783–785.
- [3] LIANG Ji-zhao, ZHANG Ying-jie. A study of the flame-retardant properties of polypropylene/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ composites[J]. Polymer International, 2010, 59(4): 539–542.
- [4] WANG Qiang, LI Chun-hong, GUO Ming, et al. Hydrothermal synthesis of hexagonal magnesium hydroxide nanoflakes[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 51: 35–39.
- [5] SONG Li-min, ZHANG Shu-juan. Direct synthesis of porous/hollow magnesium carbonate hydroxide spindly nanorods and their application in water treatment[J]. Colloids and Surfaces A (Physicochemical and Engineering Aspects), 2009, 350(1/3): 22–25.
- [6] GHOLAMIAN F, MASOUD S N. The effect of flower-like magnesium hydroxide nanostructure on the thermal stability of cellulose acetate and acrylonitrile-butadiene-styrene[J]. Journal of Cluster Science, 2013, 24: 73–84.
- [7] HAMDY M S, AWWAD N S, ALSHAHRANI A M. Mesoporous magnesia: Synthesis, characterization, adsorption behavior and cytotoxic activity[J]. Materials & Design, 2016, 110: 503–509.
- [8] SHEN Xiao-yi, WANG Yuan, LIU Yan, et al. Preparation of spherical flower-like $\text{Mg}(\text{OH})_2$ from waste magnesite and its immobilization performance for Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} [J]. Water Science and Technology, 2020, 82(11): 2536–2544.
- [9] FENG Jing, ZOU Lin-yi, WANG Yu-ting, et al. Synthesis of high surface area, mesoporous MgO nanosheets with excellent adsorption capability for $\text{Ni}(\text{II})$ via a distillation treating[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 438: 259–267.
- [10] ZHAO Yue, CHEN Hui, YAN Qun. Enhanced phosphate removal during the simultaneous adsorption of phosphate and Ni^{2+} from electroless nickel wastewater by calcium silicate hydrate (CSH)[J]. Environmental Technology & Innovation, 2017, 8: 141–149.
- [11] SHEN Xiao-yi, SHAO Hong-mei, LIU Yan, et al. Extraction phase transformation and kinetics of valuable metals from nickel-chromium mixed metal oxidized ore[J]. Minerals Engineering, 2021, 161: 106737.
- [12] GUO Xue-yi, SHI Wen-tang, LI Dong, et al. Leaching behavior of metals from limonitic laterite ore by high pressure acid leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(1): 191–195.
- [13] 石剑锋, 王志兴, 胡启阳, 等. 硫酸氢铵硫酸化焙烧法红土镍矿提取镍钴[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2):

- 510–515.
- SHI Jian-feng, WANG Zhi-xing, HU Qi-yang, et al. Recovery of nickel and cobalt from nickel laterite ore by sulfation roasting method using ammonium bisulfate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 510–515.
- [14] JUNG K W, LEE S Y, CHOI J W, et al. A facile one-pot hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/biochar nanocomposites: Adsorption behavior and mechanisms for the removal of copper(II) from aqueous media[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 529–541.
- [15] 汪爱河, 周康根, 刘 行, 等. 双滴共沉淀法合成 MgO-LDH 的脱氟性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(4): 869–875.
- WANG Ai-he, ZHOU Kang-gen, LIU Xing, et al. Defluorination efficiency of MgO-LDH prepared by double drop co-precipitation [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(4): 869–875.
- [16] WANG Zhang-hong, SHEN De-kui, SHEN Fei, et al. Ginkgo biloba L. shells-based adsorbent for the removal of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution: Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanisms[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 241: 603–611.
- [17] 龙秋萍, 万祖杨, 熊利芝, 等. 槟榔渣烧结碳的制备及其对废水中锰的吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(12): 2877–2887.
- LONG Qiu-ping, WAN Zu-yang, XIONG Li-zhi, et al. Preparation of activated carbon derived from waste areca and its adsorption performance on $\text{Mn}(\text{II})$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(12): 2877–2887.
- [18] CAMPOS N F, GUEDES G A J C, OLIVEIRA L P S, et al. Competitive adsorption between Cu^{2+} and Ni^{2+} on corn cob activated carbon and the difference of thermal effects on mono and bicomponent systems[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8: 104232.
- [19] HUANG Qi-qi, CHEN Yan, YU Hai-qin, et al. Magnetic graphene oxide/ MgAl -layered double hydroxide nanocomposite: One-pot solvothermal synthesis, adsorption performance and mechanisms for Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341: 1–9.
- [20] ZHAO Shi-feng, MENG Zi-lin, FAN Xin, et al. Removal of heavy metals from soil by vermiculite supported layered double hydroxides with three-dimensional hierarchical structure[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124554.
- [21] PONOMAREV N, PASTUSHOK O, REPO E, et al. Lignin-based magnesium hydroxide nanocomposite. synthesis and application for the removal of potentially toxic metals from aqueous solution[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 9(2): 5492–5503.
- [22] JIANG De-min, YANG Yu-han, HUANG Chen-tao, et al. Removal of the heavy metal ion nickel(II) via an adsorption method using flower globular magnesium hydroxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 131–140.

Preparation of flower-like $\text{Mg}(\text{OH})_2$ from nickel laterite and its adsorption ability for Cu^{2+} and Ni^{2+}

SHAO Hong-mei, CUI Yong, ZHANG Wei, XU Wen-di, LI Xue-tian, SHAO Zhong-cai

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Employing waste solution after precipitating nickel from nickel laterite hydrometallurgy (MgSO_4 solution containing $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) using raw material and ammonia water as precipitant, hexagonal flower-like $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was successfully prepared by hydrothermal process without dispersant, which is composed of many ultra-thin sheets. Flower-like $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with perfect morphology can be obtained under the conditions of Mg^{2+} concentration 2.0 mol/L, molar ratio of Mg^{2+} and NH_4OH 1:0.5, hydrothermal temperature 120 °C, reaction time 2 h. Flower-like $\text{Mg}(\text{OH})_2$ exhibits good adsorption ability for Cu^{2+} and Ni^{2+} . The removal rate of Cu^{2+} and Ni^{2+} reach 94.10% and 95.46% in 6 min by adding 200 and 300 mg of flower-like $\text{Mg}(\text{OH})_2$, respectively, into 50 mL solution with Cu^{2+} and Ni^{2+} concentrations of 200 mg/L, indicating flower-like $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is a highly effective remover for heavy metal ions. Further studies on adsorption mechanism show that the adsorption characteristic as monolayer was well fitted by the Langmuir model. The adsorption of heavy metal ions was adjusted by the pseudo-second-order kinetic model.

Key words: nickel laterite; flower-like $\text{Mg}(\text{OH})_2$; adsorption; Cu^{2+} ; Ni^{2+}

Foundation item: Project(52004165) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (1010147000802) supported by the Research Support Program for High-level Talents Funding of Shenyang Ligong University, China

Received date: 2020-11-24; **Accepted date:** 2021-05-07

Corresponding author: SHAO Hong-mei; Tel: +86-18809893626; E-mail: shaohm@sylu.edu.cn

(编辑 龙怀中)