高温焙烧对含蛇纹石尾矿亚甲基蓝吸附性能的影响

刘文刚，李志明，吴冠达，彭祥玉*，刘睿哲，刘博，程海

东北大学 资源与土木工程学院，辽宁 沈阳 110819

中图分类号：X754　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001－0076(2021)03－0089－05
DOI：10.13779/j.cnki.issn1001－0076.2021.03.013

摘要　富镁硅酸盐矿物蛇纹石具有比表面积大、天然卷曲结构、孔道结构丰富等特点，可作为优良的吸附材料。为实现蛇纹石资源的综合利用，通过高温焙烧方法对蛇纹石尾矿进行了改性研究，考察了焙烧蛇纹石尾矿对水相中亚甲基蓝的吸附性能。研究结果表明，与原矿相比，焙烧后的蛇纹石尾矿对亚甲基蓝具有较好的吸附效果，饱和吸附量约为 11.27 mg/g；随着尾矿用量和吸附时间的增加，亚甲基蓝的吸附率也随之增加，且在中性和碱性条件下达到最好的吸附效果。焙烧后的蛇纹石尾矿对亚甲基蓝的吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温线模型，吸附类型属于化学吸附，吸附方式为单分子层吸附。以上研究表明，高温焙烧利于蛇纹石尾矿对亚甲基蓝的吸附，可促进蛇纹石尾矿的综合利用。

关键词　蛇纹石尾矿；高温改性；吸附；亚甲基蓝；吸附动力学

引言

亚甲基蓝是我国印染制造业最常用的染料之一，广泛应用于印刷、医疗等工业领域[1]。亚甲基蓝生物降解性差、染色度高，易造成水体透明度差，水质差，严重威胁到水体生物的生存以及水体环境的保护。同时，亚甲基蓝废水的大量排放还会对人体造成呕吐、腹泻、过敏甚至休克等毒副作用[2]。在我国日益严峻的水资源匮乏形势下，含亚甲基蓝废水的治理已迫在眉睫。在废水治理技术中，吸附法凭借其经济、有效的优势获得了广泛认可[3,4]，其中又以活性炭吸附最为典型。然而，活性炭对胶体疏水性染料的吸附效果不佳[5]，制造成本高，且存在二次污染，因此研究和选择新型的吸附材料具有重要的现实意义。

蛇纹石为富含镁的硅酸盐矿物，是一种很有价值的含镁矿物资源，常与铜矿、钴矿、镍矿等多种矿物共伴生，大多作为脉石直接排放。据统计，全国每年排弃的蛇纹石尾矿近千万吨，造成了严重的资源浪费与环境污染。现阶段，针对含蛇纹石的尾矿，国内外多采用加温－加压－酸浸的方式回收利用其中的有价元素[6-8]，而针对残余的骨架多直接丢弃，不利于蛇纹石尾矿的综合利用[9-10]。针对蛇纹石尾矿特点，高温焙烧可以脱除晶格水与部分有害杂质，增大蛇纹石尾矿表面积，提高其吸附能力，同时高温焙烧操作简便、易于实施、对设备要求较低且对环境影响较小。因此，本研究以某含蛇纹石尾矿为原料，以高温焙烧为改性手段，考察了焙烧后的蛇纹石尾矿对亚甲基蓝的吸附性能，探讨了焙烧温度、吸附剂用量、吸附时间、溶液初始 pH 值、初始浓度等因素对吸附效果的影响，并初步探讨了吸附机理，以期为含蛇纹石尾矿的综合利用以及制备环境友好型、经济型吸附材料提供新思路。

1　试验材料及方法

1.1　试验材料

本试验所选用的样品来源于辽宁省鞍山市岫岩县某含蛇纹石尾矿，试样中的元素主要包括 Mg、Si、Ca、Fe 等，其中 MgO 和 SiO_2 含量较大，分别为 43.72% 和 54.28%，CaO 含量为 1.25%，Fe_2O_3 含量为 0.458%，主要矿物为蛇纹石，含有少量白云石。原矿经破碎筛分后取－0.100 mm 粒级于 80 ℃烘箱烘干备用。试验中使用的亚甲基蓝、盐酸、氢氧化钠均为分析纯，购自

收稿日期：2021－04－18
基金项目：东北大学第十四批大学生创新训练计划项目
作者简介：彭祥玉(1992－)，女，博士研究生，主要研究方向为含镁硅酸盐矿物高效分离与利用，E－mail：790656645 @ qq.com。

国药集团化学试剂有限公司。

1.2 试验方法

焙烧试验在高温焙烧炉内进行,方法为:均匀选取若干份样品放入刚玉干锅中,每份质量为 10 g,用高温焙烧炉进行加热,每分钟 10 ℃的温度梯度升温加热至 200 ℃、400 ℃、600 ℃、800 ℃、1 000 ℃后焙烧 1 h,然后自然冷却至室温。

采用摇瓶试验探讨焙烧改性前后蛇纹石尾矿对亚甲基蓝的吸附性能,探究高温改性的效果,具体步骤为:在 250 mL 锥形瓶中加入一定质量的焙烧样品,再加入 50 mL 一定初始浓度的亚甲基蓝溶液,放入恒温震荡箱进行吸附试验;用盐酸(0.1 mol/L)或氢氧化钠(0.1 mol/L)调节溶液 pH 值,以 150 r/min 的速度摇动锥形烧瓶一定时间后,测定溶液中亚甲基蓝的残留浓度,并计算吸附量和吸附率。

试验中亚甲基蓝浓度由紫外分光光度计测定,方法为:通过测定标准浓度(0.5、1、1.5、2、2.5、3 mg/L)的亚甲基蓝(最大吸收波长为 664 nm)溶液吸收光谱曲线,并对其拟合得到回归方程为 $Y = 0.209X - 0.0233$,相关系数为 0.997。则改性蛇纹石尾矿对亚甲基蓝的吸附率和吸附量分别由以下公式计算:

$$Q = 100 \times (C_0 - C_t)/C_0 \quad (1)$$

$$W = (C_0 - C_t) \times V/1000\ M \quad (2)$$

式中 Q – 改性蛇纹石尾矿对亚甲基蓝的吸附率,%;

W – 改性蛇纹石尾矿对亚甲基蓝的吸附量,mg/g

C_o – 吸附前亚甲基蓝溶液的初始浓度,mg/L;

C_t – 吸附后亚甲基蓝溶液的平衡浓度,mg/L;

V – 亚甲基蓝溶液体积,ml;

M – 样品加入量,g。

2 结果与讨论

2.1 蛇纹石尾矿的热重分析

图 1 为在升温速度为 10 ℃/min 的条件下,样品的 TG – DSC 曲线图。

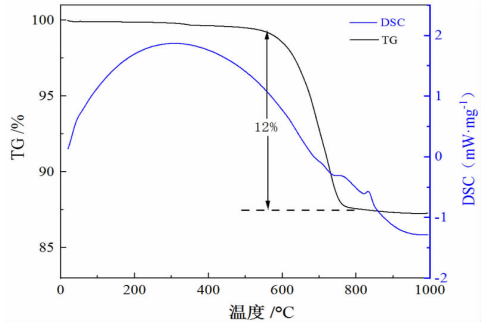

图 1 蛇纹石尾矿的 TG – DSC 图

Fig. 1 TG – DSC chart of serpentine tailings

如图 1 所示,从温度从 600 ℃升至 700 ℃时,蛇纹石尾矿质量变化显示出明显的失重阶段(约为 12%),并出现吸热谷,这主要是因为蛇纹石脱除晶格内所含的羟基水所致。

2.2 焙烧条件对吸附性能的影响

2.2.1 焙烧温度对吸附效果的影响

在蛇纹石尾矿样品用量为 0.2 g、亚甲基蓝初始浓度为 10 mg/L、pH 值为 9(无调节,样品溶于溶液后的 pH 值)、吸附时间为 120 min 时,焙烧温度对蛇纹石尾矿吸附性能的影响如图 2 所示。

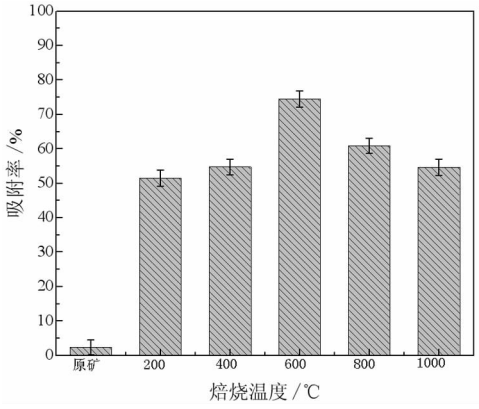

图 2 焙烧温度对吸附亚甲基蓝的影响

Fig. 2 Effect of roasting temperature on adsorption of methylene blue

由图 2 所知,原矿对亚甲基蓝几乎没有吸附性能,随着焙烧温度的升高,焙烧样品对亚甲基蓝的吸附率也随之增加,当焙烧温度为 600 ℃时,焙烧后的蛇纹石尾矿对亚甲基蓝的吸附率最大,为 74.50%。

随着焙烧温度的增加,蛇纹石尾矿中主要组分蛇纹石脱除少量吸附水、表面水,从而减小水膜对亚甲基蓝的吸附阻力,使其吸附性能增加;当焙烧温度达到 600 ℃时,结合 TG – DSC 曲线图可知,此时蛇纹石脱除晶格内羟基水,蛇纹石尾矿中的空隙会明显增加,从而使其比表面积增加,提高了其对亚甲基蓝的吸附能力;继续增加焙烧温度,导致蛇纹石尾矿晶格变化,晶体孔隙度变小,导致其对亚甲基蓝吸附能力变弱。

2.2.2 样品用量对吸附效果的影响

在焙烧温度为 600 ℃、亚甲基蓝初始浓度为 10 mg/L、吸附时间为 120 min、pH 值为 9 时,考察了焙烧蛇纹石尾矿样品用量对吸附效果的影响,结果如图 3 所示。

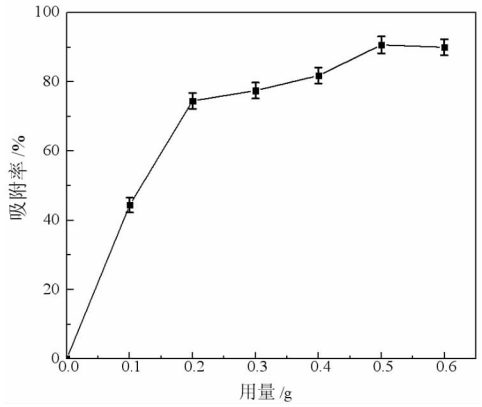

图 3　样品用量对吸附亚甲基蓝的影响
Fig. 3　Effect of roastedserpentine tailings dosage on adsorption of methylene blue

由图 3 所知,随着样品用量的增加,亚甲基蓝的吸附率也随之增加,当样品用量为 0.5 g 时,样品对亚甲基蓝的吸附率可达 90.68%。样品用量的增加加剧了亚甲基蓝与蛇纹石的相互作用,因此吸附率在一定范围内随着样品用量增加而增加,当溶液中亚甲基蓝发生吸附 - 解吸动态平衡后,继续增加样品用量对吸附率影响不大。

2.2.3　吸附时间对吸附效果的影响

固定焙烧温度为 600 ℃,样品用量为 0.5 g,亚甲基蓝初始浓度为 10 mg/L,pH 值为 9,研究了吸附时间对吸附行为的影响,结果如图 4 所示。

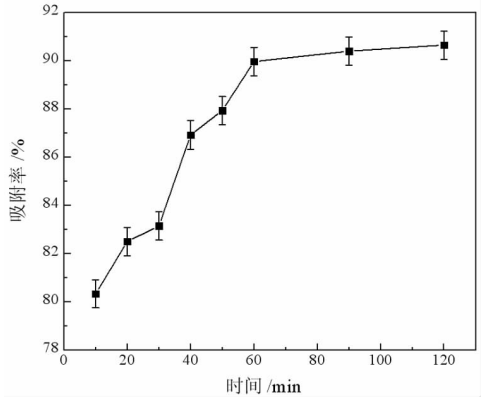

图 4　吸附时间对吸附亚甲基蓝的影响
Fig. 4　Effect of adsorption time on adsorption of methylene blue

由图 4 所知,随着吸附时间的延长,亚甲基蓝的吸附率也随之增加,当吸附时间为 60 min 时,样品对亚甲基蓝的吸附率可达 89.97%,继续延长吸附时间吸附率增加不明显,因此后续条件试验中锁定吸附时间为 60 min。蛇纹石对亚甲基蓝的吸附为动态平衡过程,对着吸附时间的增加,其吸附率逐渐增加,当达到最大吸附量后,延长吸附时间对吸附率影响几乎没有,因此在 60 min 后,吸附率变化幅度较小。

2.2.4　溶液初始 pH 值对吸附效果的影响

图 5 为在焙烧温度为 600 ℃、样品用量为 0.5 g、初始浓度为 10 mg/L、吸附时间为 60 min 时,溶液初始 pH 值对吸附效果的影响。

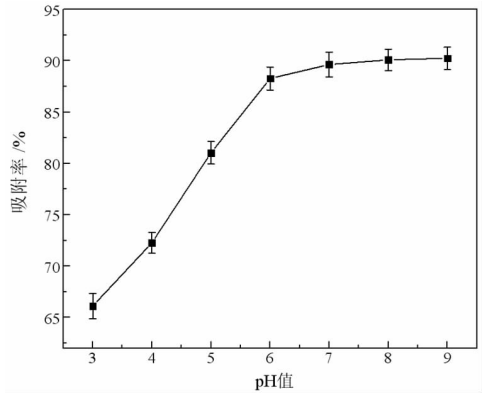

图 5　pH 值对吸附亚甲基蓝的影响
Fig. 5　Effect of pH on adsorption of methylene blue

由图 5 所知,随着 pH 值的增加,亚甲基蓝的吸附率也随之增加,当 pH 值为 6 时,样品对亚甲基蓝的吸附率可达 89% 左右,但溶液 pH 进一步增加时,亚甲基蓝的吸附率基本保持不变。由此说明,在中性至弱碱性条件下是有利于亚甲基蓝的吸附。同时,此样品不需要调节 pH 值,即可达到对亚甲基蓝的最佳吸附效果。当溶液 pH 较低时,染料亚甲基蓝中二甲氨基容易质子化,溶液中的存在的 H^+ 会与亚甲基蓝形成竞争吸附关系。另外,当 pH 较低时,大量的 H^+ 会使吸附剂表面质子化,与亚甲基蓝形成静电斥力,致使亚甲基蓝吸附量降低。随着 pH 的增大,蛇纹石表面电负性增强,与亚甲基蓝的静电吸附作用增强,从而改善了亚甲基蓝的吸附效果。

2.2.5　溶液初始浓度对吸附效果的影响

图 6 考察了在焙烧温度为 600 ℃、样品用量为 0.5 g、溶液体积为 50 mL、pH 值为 9 的条件下,亚甲基蓝初始浓度对改性后蛇纹石尾矿吸附行为的影响。

由图 6 所知,随着初始浓度的增加,亚甲基蓝的吸附量也随之增加,当初始浓度为 250 mg/L 时,样品对亚甲基蓝的吸附量可达 11 mg/g 左右,持续增加初始浓度时,样品对亚甲基蓝的吸附量基本保持不变。由此说明,样品对亚甲基蓝的最大吸附量约为 11.27 mg/g。当溶液中亚甲基蓝溶度较低时,此时可供蛇纹石吸附的亚甲基蓝较少,因此吸附量较低,随着亚甲基蓝浓

度的增大,吸附量也逐渐增大,当达到饱和吸附后,继续增大亚甲基蓝浓度对吸附量影响不大。

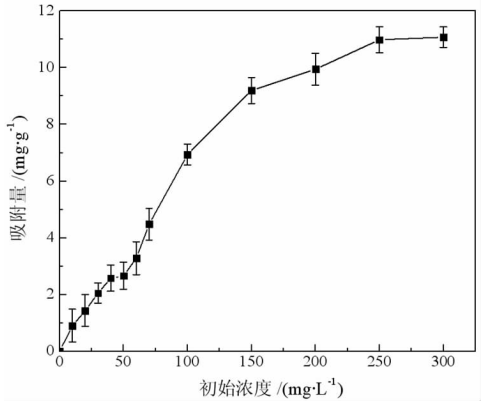

图 6　初始浓度对吸附亚甲基蓝的影响

Fig. 6　Effect of initial concentration on adsorption of methylene blue

2.3　吸附动力学模型

通过准一级和准二级两种动力学模型对上述试验数据进行线性拟合以考察焙烧蛇纹石尾矿对亚甲基蓝的吸附模式,拟合结果如图 7 所示,估算结果如表 1 所示。由图 7 和表 1 可知,准一级动力学模型的相关系数 0.989 小于准二级动力学模型的相关系数 0.998,同时根据准二级动力学模型估算得到的平衡吸附量与试验数据非常接近。由此表明,焙烧的蛇纹石尾矿对亚甲基蓝的吸附符合准二级动力学模型,属于化学吸附。

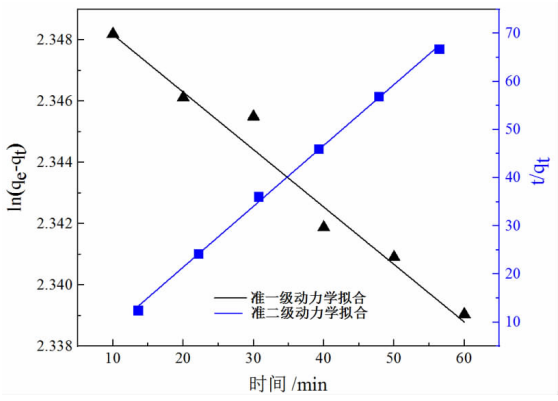

图 7　吸附动力学模型拟合图

Fig. 7　Fitting diagram of adsorption kinetics model

表 1　吸附动力学模型拟合估算结果

Table 1　Fitting estimation results of adsorption kinetics model

一级动力学模型			二级动力学模型		
$Q_{e,cal}$/(mg·g^{-1})	K_1/min^{-1}	R^2	$Q_{e,cal}$/(mg·g^{-1})	K_2/(g·mg^{-1}·min^{-1})	R^2
10.59	0.000 187	0.988 77	0.925 9	0.439 2	0.998 45

2.4　吸附等温线模型

基于 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附等温线模型,对上述初始浓度试验数据进行非线性拟合,如图 8 所示,估算结果如表 2 所示。Langmuir 吸附等温线模型的相关系数 0.973 大于 Freundlich 吸附等温线模型的相关系数 0.947。由此表明,焙烧的蛇纹石尾矿对亚甲基蓝的吸附更加符合 Langmuir 吸附等温线模型,此吸附过程偏重于单分子层吸附。

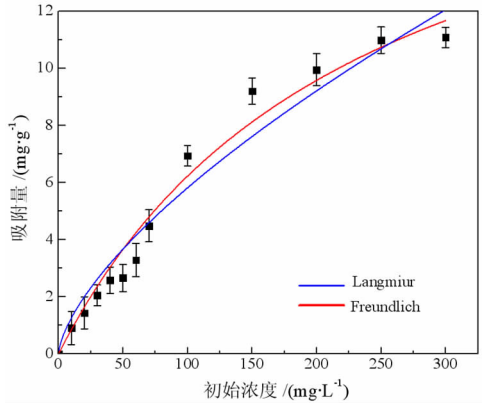

图 8　吸附等温线模型拟合图

Fig. 8　Fitting diagram of adsorption isotherm model

表 2　吸附等温线模型估算结果

Table 2　Estimation results of adsorption isotherm model

Langmuir			Freundlich		
Q_m/(mg·g^{-1})	K_L/(L·mg^{-1})	R^2	K_F/(mol·(L$^{(1-1/n)}$·g)$^{-1}$)	$1/n$	R^2
20.74	0.0049	0.97297	0.27399	0.66342	0.94709

3　结论

(1)未经焙烧的蛇纹石尾矿对于亚甲基蓝没有吸附性能,但焙烧后的蛇纹石尾矿对于亚甲基蓝的吸附性能有了明显提高,表明高温焙烧是实现蛇纹石尾矿综合利用的有效途径。

(2)焙烧蛇纹石尾矿对亚甲基蓝的吸附性能在 pH = 9 时达到最高,这一值与自然条件下的印染废水 pH 值相近,为以焙烧蛇纹石尾矿制备的吸附材料的规模应用提供了可能性。

(3)焙烧蛇纹石尾矿对于亚甲基蓝的吸附属于单分子层的化学吸附。

参考文献:

[1] 武云,黄中梅. 稻壳吸附剂对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 广州化工,2021,49(4):54 - 56.

[2] 曾汇琳. 废瓦楞纸纤维活性炭制备工艺及其对亚甲基蓝吸附性能研究[D]. 西安:西安理工大学,2020.

[3] 谢晓婧,马欣蕾,钱小雨,等. 水热炭对废水中碱性染料吸附的研究现状[J]. 化工技术与开发,2021,50(3):55 - 59.
[4] 杨权成,张开永,郭德,等. 介孔硅酸钙吸附亚甲基蓝性能研究[J/OL]. 无机盐工业:1 - 13[2021 - 05 - 06].
[5] 汤凯丽. β - 环糊精复合材料的制备及对亚甲基蓝吸附性研究[D]. 青岛:青岛大学,2020.
[6] 周远,廖辉伟,潘雅妹,等. 蛇纹石尾矿中镁和镍的资源化利用[J]. 武汉理工大学学报,2013,35(3):120 - 124.
[7] 代群威,谭媛,董发勤,等. 蛇纹石尾矿中钴和镍的微生物浸取效果[J]. 矿物学报,2010,30(S1):103 - 104.
[8] 曾颖,朱萍,刘强,等. 活化酸浸蛇纹石提取镁的试验研究[J]. 矿冶工程,2006(2):57 - 60.
[9] 彭祥玉,刘文刚,王本英,等. 蛇纹石综合利用现状与展望[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):99 - 103,120.
[10] 陈鸣. 蛇纹石有效成分的综合利用[D]. 武汉:湖北工业大学,2018.

Effect of High Temperature Roasting on Methylene Blue Adsorption of Serpentine Tailings

LIU Wengang, LI Zhiming, WU Guanda, PENG Xiangyu*, LIU Ruizhe, LIU Bo, CHENG Hai

School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China

Abstract: Serpentine is a magnesium - rich silicate mineral with large specific surface area, natural convoluted and rich pore structure, which can be used as an excellent adsorption material. In order to realize the comprehensive utilization of serpentine resources, serpentine tailings roasted by high temperature was used as an adsorbent on Methylene blue in aqueous. The results indicated that, compared with the original ore, the roasted serpentine tailings had a better adsorption effect on Methylene blue, with a saturation adsorption capacity of about 11.27 mg/g. The adsorption rate of Methylene blue increased with the increase of tailings dosage and adsorption time, and the best adsorption effect was achieved under neutral and alkaline conditions. The adsorption process of Methylene blue by roasted serpentine tailings was in accordance with the pseudo second order kinetic model and Langmuir adsorption isotherm model, and the adsorption process belongs to monolayer chemisorption. Based on the above study, high temperature roasting facilitates the adsorption of Methylene blue on serpentine tailings, which can promote the comprehensive utilization of serpentine tailings.

Key words: serpentine tailings; high temperature modification; adsorption; methylene blue; adsorption kinetics

引用格式:刘文刚,李志明,吴冠达,彭祥玉,刘睿哲,刘博,程海. 高温焙烧对含蛇纹石尾矿亚甲基蓝吸附性能的影响[J]. 矿产保护与利用,2021,41(3):89 - 93.
Liu WG, Li ZM, Wu GD, Peng XY, Liu RZ, Liu B, and Cheng H. Effect of high temperature roasting on methylene blue adsorption of serpentine tailings[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(3): 89 - 93.