碱活化珍珠岩去除废水中 Cd(Ⅱ)的研究

姜林，胡慧敏，陈敏，张其武

武汉理工大学 资源与环境工程学院，湖北 武汉 430070

中图分类号：TB333.2　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001－0076(2021)03－0173－06
DOI：10.13779/j.cnki.issn1001－0076.2021.03.026

摘要　珍珠岩经高能球磨活化，并在球磨活化过程中添加 $Ca(OH)_2$ 以及 $CaCl_2$ 共磨，制备新型硅酸盐矿物材料。使用 XRF、XRD、SEM/EDS 等表征分析，以及 Cd(Ⅱ)的吸附容量等对该吸附剂进行定性和定量的性能评价。结果表明，经过 600 r/h 的共磨后，吸附剂对 Cd(Ⅱ)吸附量高达 1 372.70 mg/g，同时，吸附后溶液的 pH 值为中性或弱碱性，比传统碱沉淀法显著降低。所制备的新型材料和制备工艺环境友好，原料廉价易得，为珍珠岩及其他硅酸盐矿物的活化利用提供了新思路。

关键词　珍珠岩；高能球磨；Cd(Ⅱ)；吸附剂

引言

随着工业化、城市化的不断推进，化工生产、矿山开采等过程中产生了大量废水，该类废水的不断排放导致水体及周围土壤环境中，有机/无机污染物不断积累，对生态环境造成了严重影响，重金属污染问题尤为突出。重金属不可降解而且毒性大，同时还具有生物富集性，当其在水体或者人体中富集达到一定程度时，对人体和环境都会造成不同程度的影响。其中重金属镉(Cd)污染问题日益备受关注，Cd(Ⅱ)在水中会发生水解，会以水合离子的形态存在，相比 Cu(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)结合四个配位水分子形成正四面体结构，Cd(Ⅱ)在水中会结合6个配位水分子构成结构稳定的正八面体配位形态，更难脱去配位水分子，Cd(Ⅱ)去除也较为困难。目前，处理水体中重金属的方法有物理法、化学法、生物法。其中化学沉淀法作为传统的废水处理方法应用较多，以氢氧化物沉淀法最为典型，和其他工艺相比，该法具有工艺简单、易操作、处理量大等优点，但是，对于镉锰等溶度积常数较大的重金属离子，通常需要先将 pH 调节到 10～11，才能确保处理后水中的重金属离子残留浓度达到出水标准，pH 方面则又需加酸回调至 6～9[1]，这样的复杂背景，限制了其广泛的应用。而物理法中，应用较多的是各种天然矿石，如蒙脱石、珍珠岩、膨润土等硅酸盐矿物，相关的很多研究确认了其具有一定的吸附效果，但是和碱中和沉淀工艺相比，差异很大尚不具备实用性。经过一定的活化手段能提升其去除重金属的能力，可用于低浓度的吸附过滤，远不能代替碱中和，尤其是较高浓度重金属污水去除领域的应用。因此，开发一种能够高效固定重金属，并且使出水 pH 保持在中性或者弱碱性的兼顾碱中和的高处理能力和硅酸盐矿物的环境友好的复合材料具有重要的现实意义。

我国珍珠岩产量巨大，并且高品位矿较多。珍珠岩主要成分是无定形 SiO_2 和 Al_2O_3，因其含有结晶水而具有高膨胀性。在大量开采的过程中，会造成大量含珍珠岩的尾矿遗弃堆积，占据大量土地资源。因此对珍珠岩尾矿的回收利用，具有重要的意义。珍珠岩因其具有良好的膨胀特性，被广泛应用于建筑行业的保温、吸声、土壤改良、助滤剂等众多领域[2-5]，在重金属去除方面也有一定的应用。T. Mathialagan 等[6]使用 1.7～2.0 mm 的珍珠岩对 1 g/L 的 Cd(Ⅱ)进行吸附试验，结果表明珍珠岩在 pH＝6 的条件下对 Cd(Ⅱ)的吸

收稿日期：2021－05－25
作者简介：姜林(1996－)，男，在读硕士研究生，主要从事矿产资源循环利用与环境保护研究。
通信作者：张其武，教授，博士生导师，zhangqw@whut.edu.cn。

附量为 0.42 mg/g。Malena Cabranes 等[7]使用 NaOH 改性前后的珍珠岩对 Cs^+ 的去除率分别为 84% 和 89%，改性后的珍珠岩吸附量为 2.045 mg/g。谢雯雯等[8]使用 1 mol/L NaOH 溶液对珍珠岩（粒度为 0.178 mm）进行浸泡、80℃加热 2h、过滤、清洗、干燥，然后对 100 mg/L 金属离子进行吸附去除试验，试验显示碱改性珍珠岩对 Cu^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+} 三种重金属离子的最大吸附量分别达到 11.38、9.15、10.16 mg/g。M. Kro'l 等[9]使用珍珠岩废料制备了具有良好的吸附能力的 Na－X 沸石，对 Cd（Ⅱ）进行去除时吸附量可达 1 106.88 mmol/kg。这也为使用碱活化珍珠岩提供了新的思路和可能。珍珠岩本身对重金属几乎没有去除效果，改性后的珍珠岩虽然有一定的去除效果，但也存在着去除重金属初始浓度低、样品添加量过大的问题，无法和 $Ca(OH)_2$ 摩尔当量沉淀重金属，高达 1 518.92 mg/g 的数量级进行比较。因此我们有必要开发一种能够高效固定重金属的珍珠岩基复合材料。

机械力化学是在高能球磨的作用下，对物质进行剪切、破碎等来对物质晶体的结构进行破坏，提高物质的反应活性，以此来制备材料或者对材料进行改性，这一反应通常发生在固相领域，工艺具有环境友好、无二次污染等优点。如赵越[10]利用机械力化学将煤矸石进行高能球磨，使晶体结构遭到破坏，并与硫酸混合制备铝基混凝剂，对正磷酸根、五价砷、腐殖酸去除率分别达 91.2%、89.6%、93.73%。

本文通过 $Ca(OH)_2$、$CaCl_2$ 与珍珠岩一起球磨作用，制备一种新型硅酸盐基高容量兼顾环境友好的复合材料，实现废水中重金属 Cd（Ⅱ）的高效去除，不仅为珍珠岩或者其它硅酸盐尾矿的再利用提供了一种新的思路，还对减轻/净化重金属对水质及土壤污染具有重要的意义。

1 试验材料与方法

1.1 材料

珍珠岩原料来自于信阳上天梯某珍珠岩矿，将珍珠岩进行简单的研磨处理，通过 X 射线荧光光谱仪（XRF）对珍珠岩化学成分进行测试分析，结果如表 1 所示：SiO_2 含量 70.93%，Al_2O_3 含量 13.00%，烧失量 6.30%，还含有少量的 CaO、Fe_2O_3、MgO、K_2O、Na_2O 等金属氧化物。矿石中还含有不等量透长石、石英斑晶以及隐晶质矿物（角闪石、刚玉、叶腊石、黑云母）。

表 1 珍珠岩样品化学成分

Table 1 Chemical compositions of perlite

成分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	Other
含量/%	70.93	13.00	0.99	0.73	4.59	2.66	7.10

试验试剂：氢氧化钙（$Ca(OH)_2$）、二水合氯化钙（$CaCl_2 \cdot 2H_2O$），8/3 水合硫酸镉（$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$）。试剂均为分析纯，水为超纯水。

试验仪器设备：行星式球磨机（Pulverisette－7，Fritsch，Germany），转靶 X 射线衍射仪 XRD，D/MAX－RB，Japan），X 射线荧光光谱仪（XRF，Zetium，Holland），傅里叶红外光谱仪（FT－IR，Nicolet6700，America），SEM/EDS（Zeiss Sigma 300，Germany），原子吸收光谱仪（AAS－6880，Shinmadzu，Japan）。

1.2 方法

1.2.1 样品制备方法

预先对氯化钙（$CaCl_2 \cdot 2H_2O$）进行烘干处理以去除部分结晶水，然后将 $CaCl_2$、$Ca(OH)_2$ 与珍珠岩按照一定的比例（Si：Ca 摩尔比为 1：2）添加于球磨罐中，总质量为 2.0 g，球磨转速为 600 r/min，球磨时间为 1 h。

Cd（Ⅱ）溶液是由 $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ 试剂配置。

1.2.2 试验方法

试验时在常温下进行，在 100 mL 100 mg/L Cd（Ⅱ）溶液中投加改性珍珠岩样品，于磁力搅拌器上以 400 r/min 转速反应 2 h 后，取上清液进行过滤、测试。

采用 AAS 对待处理含有 Cd（Ⅱ）的溶液进行测试，起始浓度 C_0（$mg \cdot L^{-1}$），处理后的浓度 C_e（$mg \cdot L^{-1}$），则 Cd（Ⅱ）去除率 $W = (C_0 - C_e)/C_0 * 100\%$，吸附量 q（$mg \cdot g^{-1}$）—每克 $Ca(OH)_2$ 吸附的 Cd（Ⅱ）的质量。同时将珍珠岩原矿、球磨样品、反应后的残渣进行 XRD、FT－IR、SEM/EDS 等分析测试。

2 结果与分析

2.1 吸附 Cd（Ⅱ）试验

2.1.1 $Ca(OH)_2$：$CaCl_2$ 摩尔比对 Cd（Ⅱ）去除影响

样品按照 Si：Ca 摩尔比为 1：2 进行制备，首先探究 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCl_2$ 不同配比制备的样品对 Cd（Ⅱ）去除的影响。结果试验发现，珍珠岩原矿对 Cd（Ⅱ）的去除率仅有 1.4%，表明了珍珠岩自身对 Cd（Ⅱ）的去除能力有限，当添加剂仅有 $CaCl_2$（1：0：2）时，与珍珠岩原矿对比，Cd（Ⅱ）去除率并没有提升。图 1（a）中显示，随着样品中 $Ca(OH)_2$ 比例的逐渐增大，Cd（Ⅱ）去除率、反应前后溶液的 pH 都逐渐上升，

这也说明随着 $Ca(OH)_2$ 比例的增加,样品中游离的 $Ca(OH)_2$ 也增多。图 1(b)中显示,随着添加剂中 $Ca(OH)_2$ 比例的逐渐增大,对 Cd(Ⅱ)吸附量先增加后减少,在摩尔比为 1∶1∶1 处达到最大值 1 372.70 mg/g,此时反应后的 pH 也降到了 8.76,满足出水排放的 pH 要求。随着 $Ca(OH)_2$ 占比的增加,反应前 Ca^{2+} 浓度逐渐降低,能够说明部分 $Ca(OH)_2$ 被固定在了珍珠岩上;反应后的 Ca^{2+} 的溶出量较反应前也有不同程度的增加,说明在反应过程中 Ca^{2+} 可能与 Cd^{2+} 进行了离子交换,在摩尔比为 1∶1∶1 和 1∶2∶0 两组混合球磨配比中,Ca^{2+} 离子浓度增加量分别为 20.92 mg/L 和 22.92 mg/L,而摩尔比 1∶1∶1 配比条件所得样品,吸附量与 pH 皆优于摩尔比 1∶2∶0 比例。对摩尔比 1∶1∶1 配比条件下制备的样品,进行 Ca^{2+} 反应前后的浓度以及去除率相关计算得:Ca^{2+} 增加的摩尔量为 0.054 25 mmol,Cd^{2+} 去除的摩尔量为 0.067 11 mmol。这也证明 Ca^{2+} 参与离子交换的可能。在 $Ca(OH)_2$ 与 $CaCl_2$ 不同配比的试验中,Si∶$Ca(OH)_2$:$CaCl_2$ 摩尔比为 1∶1∶1 效果最优,后续试验皆按摩尔比 1∶1∶1 进行样品的制备。

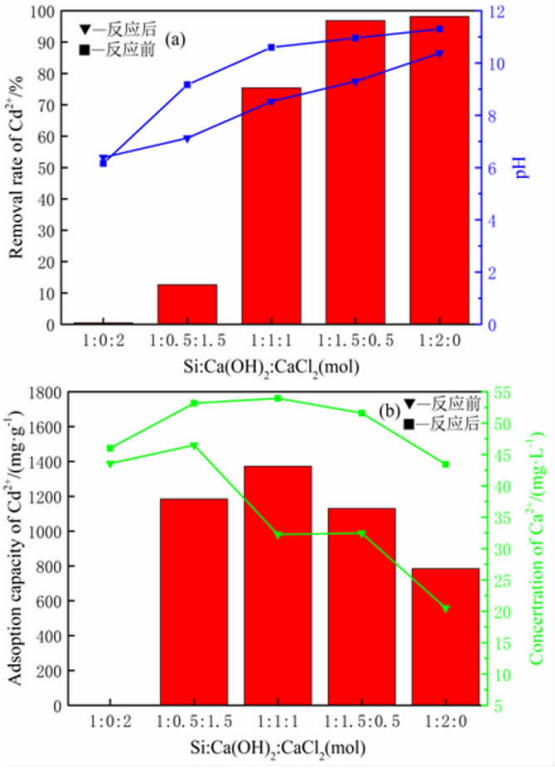

图 1　$Ca(OH)_2$∶$CaCl_2$ 不同摩尔比对 Cd(Ⅱ)去除率、pH(a);吸附量、Ca^{2+} 浓度(b)影响(Si:Ca 摩尔比为 1∶2)

Fig. 1　Effect of different molar ratios of $Ca(OH)_2$∶$CaCl_2$ on the removal of Cd(Ⅱ) and pH(a);the adsorption capacity of Cd(Ⅱ) and the concentration of Ca^{2+}(Si:Al molar ratio is 1∶2)

2.1.2　初始 pH 值对 Cd(Ⅱ)去除影响

溶液的 pH 值对重金属的存在形态以及最终的去除效果有着直接的影响,因此探究了不同初始 pH 条件下(pH 在 2~7 之间)制备的吸附剂样品(1∶1∶1)对 Cd(Ⅱ)的去除。试验结果如图 2 所示,当溶液初始 pH 为 2 或 3 时,Cd(Ⅱ)的去除率较低,溶液酸性过强时,大量的氢离子使样品表面的结构遭到破坏,使珍珠岩表面负载的 $Ca(OH)_2$ 以及 $CaCl_2$ 无法发挥固定 Cd(Ⅱ)的作用。当初始 pH 为 4 时,去除率达到 66.1%,随着初始 pH 的逐渐增加,去除率也有所增加,但增加幅度不大,最高可以达到 82.9%,反应后 pH 皆位于 9 以下,达到了 pH 排放标准,同时该样品也可以用作酸性土壤的改良剂。

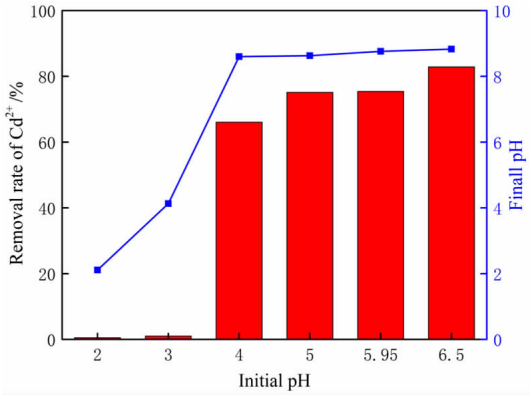

图 2　初始 pH 对 Cd(Ⅱ)去除的影响

Fig. 2　Effect of initial pH value on Cd(Ⅱ) removal

2.1.3　投加量对 Cd(Ⅱ)去除的影响

从图 3 中可以看出,共磨样品[Si:$Ca(OH)_2$∶$CaCl_2$=1∶1∶1]的投加量从 0.05 g/L 增加到 0.35 g/L,对 Cd(Ⅱ)的去除率由 11.8% 增大到 99.2%,但在去除率增大的同时,溶液反应后的 pH 也上升到 10 左

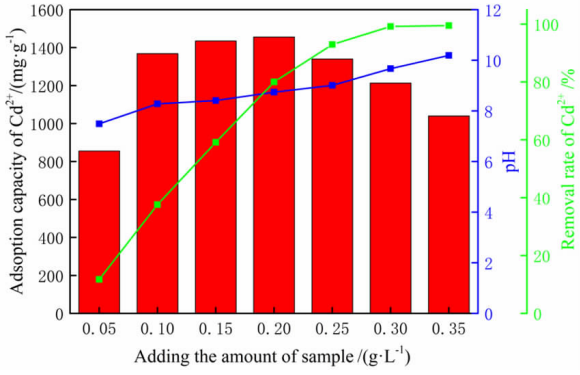

图 3　投加量对 Cd(Ⅱ)去除的影响

Fig. 3　Effect of sample dosage on Cd(Ⅱ) removal

右,具有较强的碱性。从吸附量的数据来看,随着投加量的增加,样品的吸附量先增加后降低,在 0.2 g/L 投加量时,吸附量达到了最大值 1 456.05 mg/g,该组反应后溶液的 pH 也仅有 8.74。综合来看,选取 0.2 g/L 作为最终的投加量。

2.1.4　初始浓度对 Cd(Ⅱ)去除的影响

对不同浓度的 Cd(Ⅱ)溶液(50、100、200、300、400 mg/L)进行了去除试验。从图 5 的数据可以看出:在较低浓度 50 mg/L 时,对 Cd(Ⅱ)的去除率具有 100% 的效果,此时样品表面的吸附位点还没有达到饱和;随着初始浓度的逐渐增加,虽然 Cd(Ⅱ)的去除率也逐渐降低,但是吸附量有所增加,说明表面的吸附位点再次被消耗,逐渐达到饱和,吸附量在 100 mg/L 时也已达到了较大值。随着初始浓度的逐渐提升,反应后溶液的 pH 趋于稳定,这可能是 Cd(Ⅱ)浓度增加,样品表面的吸附位点被 Cd(Ⅱ)迅速占据,吸附达到了饱和,但溶液中剩余大量 Cd(Ⅱ),从而导致溶液的最终 pH 趋于稳定。

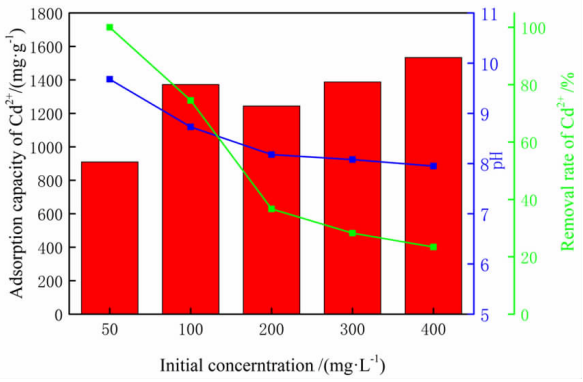

图 4　初始浓度对 Cd(Ⅱ)去除的影响

Fig. 4　Effect of initial concentration on Cd(Ⅱ) removal

2.2　机理分析

2.2.1　XRD 分析

为了探究共磨样品对 Cd(Ⅱ)的去除机理,对珍珠岩原矿、共磨样品、共磨样品水洗以及反应后的残渣进行了 XRD 测试分析、比较。珍珠岩是由无定形 SiO_2 组成,从图 5 中可以看出,其 XRD 图谱也呈现非晶的状态;球磨后的样品经过充分水洗烘干后,图像出现的是 $CaCO_3$ 的特征峰,这与反应后残渣出现 $CdCO_3$ 的特征峰这一现象也相呼应,但当使用同等量的 $Ca(OH)_2$ 处理 Cd(Ⅱ)后,残渣显示的 $Cd(OH)_2$ 的特征峰。由此说明:$Ca(OH)_2$ 与珍珠岩共磨后,使溶液中 Cd(Ⅱ)的沉淀形式发生了改变,不再是简单的氢氧化物沉淀。结合图(1)b 中反应前后钙离子浓度变化做出如下推断:球磨过程中,部分 $Ca(OH)_2$ 被固定在珍珠岩表面,在珍珠岩样品表面形成大量可吸附 CO_2 的活性位点,使得溶液中 Cd(Ⅱ)在珍珠岩表面生长出 $CdCO_3$ 晶粒,进而被去除。同时,对空气中 CO_2 的吸收也有助于降低反应后溶液 pH。

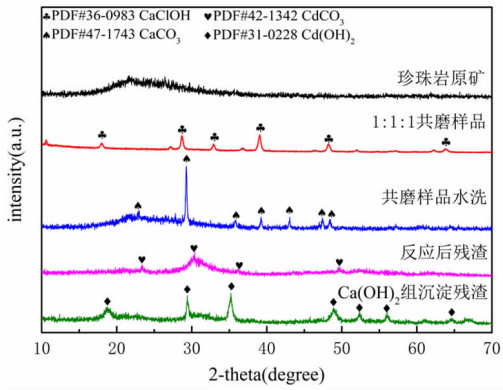

图 5　反应前后 XRD 变化图

Fig. 5　XRD patterns of the samples before and after adsorption reaction

2.2.2　FTIR 分析

球磨样品经过水洗以及反应后残渣的 FTIR 表征结果于图 6 所示。3 446 cm^{-1} 和 1 638 cm^{-1} 分别是 O－H 的拉伸振动峰和弯曲振动峰[11],样品经过反应过后,3 446 cm^{-1} 处 O－H 的拉伸振动峰峰强有所增强。462 cm^{-1} 处为 Si－O 的弯曲振动峰[12],900 cm^{-1} ~ 1 200 cm^{-1} 为 Si－O(Al,Si)反对称伸缩振动吸收峰[9]。球磨样品经过 2 h 的水洗以及处理镉溶液后的残渣 FTIR 出现了新的吸收峰,1 453 cm^{-1}、1 449 cm^{-1} 两处为 C－O 伸缩振动引起的吸收峰[13],C－O 吸收峰的出现证实了水洗和反应后有 $CaCO_3$、$CdCO_3$ 的生成,这与图 5 中 XRD 图谱结果一致。

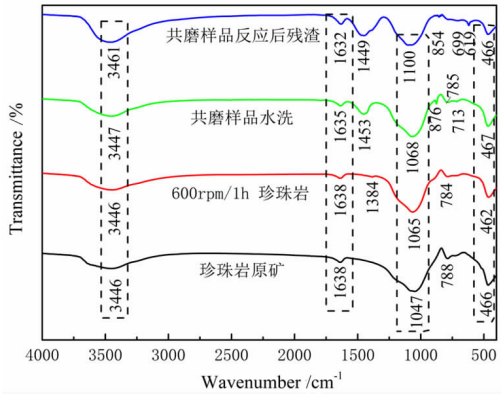

图 6　反应前后的 FT－IR 图谱

Fig. 6　FT－IR spectra of the samples before and after adsorption reaction

2.2.3　SEM/EDS 分析

图 7 为制备的样品对 Cd(Ⅱ)吸附前后 SEM - EDS 分析图谱。从图中可以看出,反应前后样品的形貌具有显著的变化,反应前的样品多孔且形貌较为均一,为颗粒状,具有较大的比表面积,也能够提供较多的反应位点,而经过 2 h 的反应后,沉淀物微观形貌为颗粒和针状混合,说明发生了相关的反应,生成的 $CdCO_3$ 依附在了珍珠岩表面。从反应前后样品的 EDS 分析中可以看出,吸附后样品出现了质量占比 40.29% 以及原子占比 10.93% 的 Cd 元素,Ca、Cl 元素占总比皆大幅度降低,也能在一定程度上,说明 Ca^{2+} 参与了离子交换,同时在 Cd 元素面扫图谱中,清晰地观察到 Cd 元素均匀的分散,这也表明 Cd 被稳定的固定在样品上。

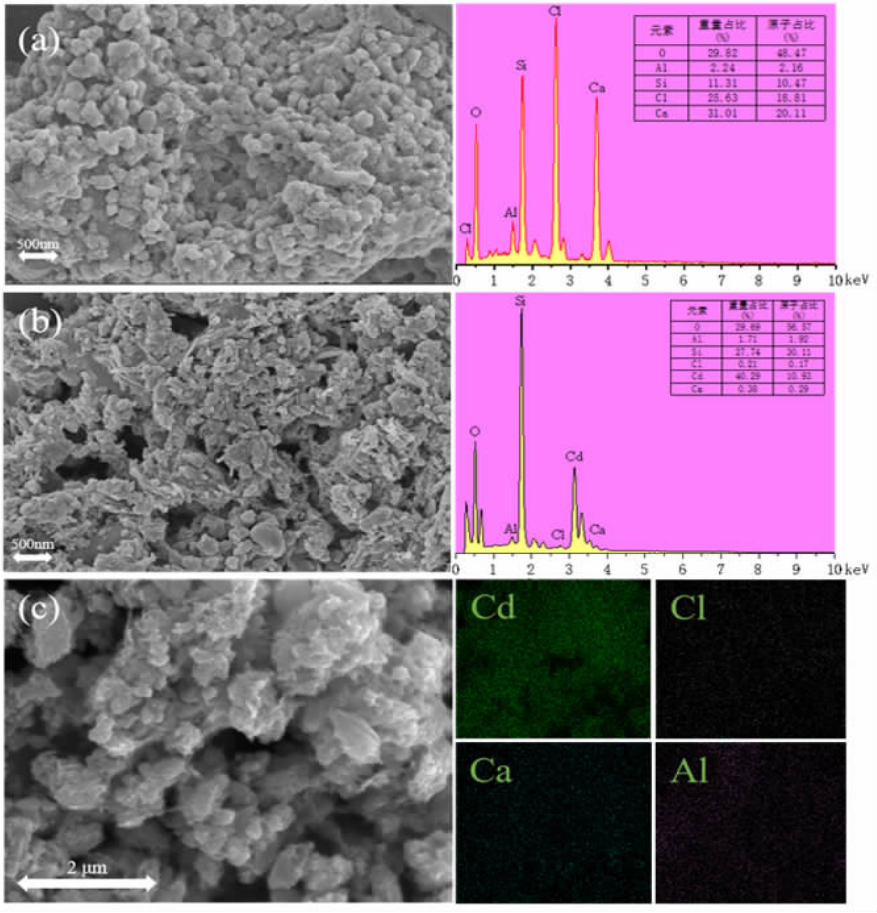

图 7　(a)制备样品 SEM/EDS 分析;(b)反应后样品 SEM/EDS 分析;(c)反应后样品 Cd^{2+} 面扫图谱

Fig. 7　(a)SEM/EDS of the prepared adsorbent;(b)SEM/EDS of the treated adsorbent;(c)the EDS surface scan after the sample adsorbed the heavy mental Cd^{2+}

3　结论

将珍珠岩、$Ca(OH)_2$、$CaCl_2$ 按照摩尔比 1∶1∶1 进行机械球磨,在 600 r/min 条件下活化 1 h 得到新型的硅酸盐吸附材料。在起始浓度为 100 mg/L 的 Cd(Ⅱ)溶液中对制备的材料吸附性能的评价结果显示,Cd(Ⅱ)的吸附量可达 1 372.70 mg/g,溶液最终 pH 为 8.74,制备的样品具有很高的吸附量,实现 Cd(Ⅱ)污水的净化。制备样品所需原材料廉价易得,工艺简洁、环境友好,为将来珍珠岩及其它硅酸盐尾矿利用并解决堆积带来的环境污染问题提供了新的想法和思路。

参考文献:

[1] 郭燕妮,方增坤,胡杰华,等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J]. 工业水处理,2011,31(12):9 - 13.

[2] 于永生,葛灵,武珂,等. 我国珍珠岩矿产综合利用及其发展战略[J]. 矿产保护与利用,2019,39(6):159 - 163.

[3] 李晓兰,于志龙,刘艳凯,等. 浅析珍珠岩助滤剂的精深加工制备研究[J]. 冶金与材料,2020,40(6):42 - 43.

[4] 徐永飞. 膨胀珍珠岩保温板概述及应用研究[J]. 安徽建筑,2020,27(8):153 - 154.

[5] GAO H, LIU H, LIAO LB, et al. A novel inorganic thermal insulation

material utilizing perlite tailings[J]. Energy and Buildings, 2019, 190: 25 – 33.
[6] T MATHIALAGAN, VIRARAGHAVAN T. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite[J]. J Hazard Mater, 2002, 94(3): 291 – 303.
[7] MALENA CABRANES, LEYVA ANA – GABRIELA, BABAY PAOLAALEJANDRA. Removal of Cs + from aqueous solutions by perlite [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(22): 21982 – 21992.
[8] 谢雯雯,齐敏,赵金朋,等. NaOH 改性珍珠岩对重金属离子的吸附研究[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版),2016,15(3):267 – 270.
[9] M KRóL, MATRAS E, MOZGAWA W. Sorption of Cd^{2+} ions onto zeolite synthesized from perlite waste[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016, 13(11): 2697 – 2704.
[10] 赵越,王晓岩,苑文仪,等. 机械力化学活化煤矸石一步制备高效混凝剂[J]. 矿产保护与利用,2020,40(1):16 – 22.
[11] GALINDO L , NETO A A , SILVA M , et al. Removal of Cadmium (II) and Lead(II) ions from aqueous phase on sodic bentonite[J]. Materials Research, 2013, 16(2): 515 – 527.
[12] XUE ZY, LU D, ZHONG ZP, et al. Capture effect of Pb, Zn, Cd and Cr by intercalation – exfoliation modified montmorillonite during coal combustion[J]. Fuel, 2021, 290119980.
[13] 李莉娟,孙凤久. 针状纳米 $CaCO_3$ 的红外光谱分析[J]. 东北大学学报,2006(4):462 – 464.

Study on the Removal of Cd(Ⅱ) in the Wastewater by Alkaline – activated Perlite

JIANG Lin, HU Huimin, CHEN Min, ZHANG Qiwu

School of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430081, China

Abstract: Co – grinding perlite with calcium hydroxide and calcium chloride by high – energy ball mill was conducted to prepare novel silicate material. The adsorption characteristics of heavy metal by the new material were studied qualitatively and quantitatively by a set of analytical methods of XRF、XRD、SEM/EDS and evaluation of the adsorption capacity for Cd(Ⅱ). The results show that the adsorption capacity of Cd(Ⅱ) may reach 1372.70 mg/g with the grinding time of 1h and the stirred speed of 600 r/min. Meanwhile, the final pH of solution after reaction is neutral or weak alkaline. It was greatly decreased compared with the common alkali precipitation. The preparing process and the product are environment – friendly, providing a new idea to activate and utilize perlite and other silicate ore tailings.

Key words: perlite; high – energy ball mill; Cd(Ⅱ); adsorbent

引用格式:姜林,胡慧敏,陈敏,张其武. 碱活化珍珠岩去除废水中 Cd(Ⅱ)的研究[J]. 矿产保护与利用,2021,41(3):173 – 178.
Jiang L, Hu HM, Chen M, and Zhang QW. Study on the adsorption of Cd(Ⅱ) in simulated water by alkaline – activated perlite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(3): 173 – 178.