



以钢渣为原料合成 Ca-Mg-Al-Fe 层状双金属氢氧化物及其对甲基橙的吸附

王晨晔^{1,2}, 陈艳², 郭占成¹, 李会泉^{2*}

(1. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083;

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190)

摘要: 以钢渣为原料, 通过共沉淀法制备 Ca-Mg-Al-Fe 层状双金属氢氧化物, 对材料进行了表征, 考察了其对甲基橙的吸附性能。结果表明, 所制材料结构规整、晶型良好, 层状结构明显, 对甲基橙的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型, 吸附过程符合拟二级动力学方程。

关键词: 钢渣; 层状双金属氢氧化物; 甲基橙; 吸附

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2018)03-0570-05

Preparation of Ca-Mg-Al-Fe Layered Double Hydroxides Using Steelmaking Slag as Raw Material and Its Adsorption to Methyl Orange

Chenyue WANG^{1,2}, Yan CHEN², Zhancheng GUO¹, Huiquan LI^{2*}

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Key Lab of Green Process and Engineering, National Engineering Lab for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Ca-Mg-Al-Fe layered double hydroxides (LDHs) was synthesized via coprecipitation using steelmaking slag as raw material. The LDHs was characterized, and its absorption property to methyl orange was also studied. The results showed that the LDHs presented well-defined crystal structure and shape. The absorption process fitted Langmuir isotherm absorption model well, and the absorption kinetics followed a pseudo-second order kinetic model.

Key words: steelmaking slag; layered double hydroxides; methyl orange; adsorption

1 前言

钢渣是炼钢过程中排出的高温熔渣经冷却形成的固体废弃物, 产生率为粗钢的15%~20%^[1]。目前, 我国钢渣年产生量近1亿吨, 累计堆放超过3亿吨^[2], 但综合利用率不到40%, 是大气环境污染的来源之一。研发更有效的钢渣资源化利用技术、开拓其产品应用途径, 对钢铁行业节能减排具有重要意义^[3]。

国内钢铁企业钢渣利用主要是将液态钢渣经冷却处理后, 磁选回收废钢粒及铁精粉, 选铁尾渣主要由Ca, Fe, Si, Mg, Al, Mn和P等的氧化物及多种硅酸盐矿物组成, 赋存形式分散, 尚无有效的回收利用方法^[4,5]。若能

协同利用钢渣中多种金属资源及其特殊矿相结构制备新型材料, 将会为钢渣高值化利用开辟新的发展方向^[6]。

层状双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxides, LDHs)又称类水滑石化合物, 作为一种经典的阴离子层状粘土材料, 由带正电的类水镁石结构层板与带负电的可交换层间阴离子构成, 其结构通式为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{n-}_{x/n}\cdot mH_2O$, 其中 M^{2+} 和 M^{3+} 为与 Mg^{2+} 具有相近离子半径的 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} 等二价金属阳离子和 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 等三价金属阳离子, A^{n-} 为可交换层间阴离子^[7], 根据元素不同可形成二、三或四组分甚至更多组分的 LDHs^[8]。由于层板元素组成及结构可调变, 其具有较大的比表面积和较强的阴离子交换能

收稿日期: 2017-09-13, 修回日期: 2017-10-24

基金项目: 中国科学院科技服务网络计划(STS计划)资助项目(编号: KFJ-SW-STS-178)

作者简介: 王晨晔(1987-), 女, 河北省石家庄市人, 博士研究生, 研究方向为二次资源利用; 李会泉, 通讯联系人, E-mail: hqli@ipe.ac.cn.

引用格式: 王晨晔, 陈艳, 郭占成, 等. 以钢渣为原料合成 Ca-Mg-Al-Fe 层状双金属氢氧化物及其对甲基橙的吸附. 过程工程学报, 2018, 18(3): 570-574.

Wang C Y, Chen Y, Guo Z C, et al. Preparation of Ca-Mg-Al-Fe Layered Double Hydroxides Using Steelmaking Slag as Raw Material and Its Adsorption to Methyl Orange (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(3): 570-574, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217335.

力,且热稳定性良好,在催化、光化学、电化学、磁学、生物医学和环境等领域都有广泛应用价值^[9,10],作为吸附剂在有机和无机污染物移除方面也具较强优势。目前水热合成法、共沉淀法、尿素分解法、晶体原位生长法是最简单常用的LDHs制备方法^[11,12]。国内对LDHs研究较晚,且主要集中在其催化行为方面,目前市场高性能的LDHs价格较高。采用更廉价的原料和简单经济的方法制备高效稳定的新型LDHs具有广阔的市场前景。

纺织工业废水量大,是重污染行业之一,其中染料废水占比达70%~90%,是难处理有机废水之一^[13,14]。本研究以钢渣为原料,分离提取其中的Ca, Mg等二价金属组分和Fe, Al等三价金属组分,通过共沉淀法制备Ca-Mg-Al-Fe LDHs,以水溶性偶氮染料甲基橙作为染

料废水的代表用LDHs吸附,研究了吸附动力学和热力学及吸附机理。不仅可有效降低制备LDHs的原料成本,同时也对钢渣的综合利用具有重要意义。

2 实验

2.1 原料与试剂

钢渣(首钢股份公司迁安钢铁公司)破碎至200目(75 μm)以下,其化学成分用AXIOS型X射线荧光分析仪(XRF,荷兰PANalytical B.V.公司)测定,结果如表1所示。乙酸、固体Ca(OH)₂(西陇化工股份有限公司)和甲基橙(国药集团化学试剂有限公司)均为分析纯试剂;实验用去离子水由Millipore纯水仪(密理博中国有限公司)制备,电阻高于0.2 MΩ·cm。

表1 钢渣成分的XRF分析结果(以氧化物计)

Table 1 Composition of steelmaking slag analyzed by XRF (in oxide)

Component	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	BaO	MnO
Content/wt%	42.21	9.83	5.93	16.59	19.62	0.76	0.12	1.18

2.2 实验仪器

Empyrean型X射线衍射仪(XRD,荷兰帕纳科公司),JSM 6700F型冷场发射扫描电子显微镜(SEM,日本电子),UV2550型紫外-可见分光光度计(UV-Vis,日本岛津公司),TENSOR 27型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,德国Bruker公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 Ca-Mg-Fe-Al LDHs 的制备

将乙酸溶于去离子水配成浓度5 mol/L的溶液,按质量比25:1溶解钢渣,放入四口烧瓶中,于90℃下油浴搅拌2 h。反应结束后过滤,加入等体积去离子水至红棕色滤液中,用Ca(OH)₂调节体系pH值至11.8,悬浮液于150℃陈化16 h后抽滤,所得固体用去离子水反复洗涤至中性,于80℃干燥后得Ca-Mg-Al-Fe LDHs^[15]。

2.3.2 吸附实验

甲基橙溶于去离子水中得不同浓度的溶液,取100 mL移入250 mL锥形瓶中,加入0.05 g LDHs作为吸附剂,放入30℃的恒温振荡器中吸附4 h,稳定后取上层清液用紫外-可见分光光度计测定其中残留的甲基橙浓度,计算对甲基橙的平衡吸附量q_e(mg/g):

$$q_e = (C_0 - C_e)V/W, \quad (1)$$

式中,C₀和C_e为甲基橙溶液的初始浓度和平衡浓度(mg/L),V为溶液体积(L),W为吸附剂质量(g)。

动力学实验是将甲基橙浓度为100 mg/L的溶液100 mL移入250 mL锥形瓶中,加入0.05 g LDHs,分别放入20, 25, 30, 35, 40和50℃的恒温振荡器中进行吸附,

分别在5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 130, 160, 190和240 min时测定滤液中残留的甲基橙浓度,计算不同时段LDHs对甲基橙的吸附量q_t(mg/g):

$$q_t = (C_0 - C_t)V/W, \quad (2)$$

式中,C_t为t时刻溶液中残留的甲基橙浓度(mg/L)。

3 结果与分析

3.1 Ca-Mg-Fe-Al LDHs 的表征

从图1可见,所制材料在低角度出现层状双金属氢氧化物的特征衍射峰,对应(003),(006)和(009)晶面,证实材料中含LDHs。3个特征峰的位置比Mg-Al LDHs标准衍射谱(JCPDS No.00-014-0191)稍有偏移,主要是因为层板金属元素不同。2θ=35°~50°间存在微弱杂质峰,可能是痕量Mn²⁺和Cr³⁺等杂质占据了有效位点^[16,17],

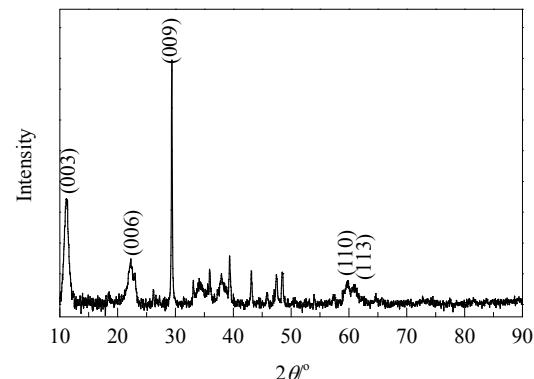


图1 Ca-Mg-Al-Fe LDHs 的XRD谱
Fig.1 XRD pattern of Ca-Mg-Al-Fe LDHs

但不影响 LDHs 的结构。根据 XRD 数据计算所制材料的晶胞参数, 结果见表 2。可见层间距 $d_{(003)}=2d_{(006)}=3d_{(009)}$, 表明材料具有规整的板层结构。

表 2 根据 XRD 数据计算的晶胞参数

Table 2 Crystal structure parameters calculated from XRD data

Crystal face (003)		Crystal face (006)		Crystal face (009)		
2θ°	d/nm	β/rad	2θ°	d/nm	2θ°	d/nm
12.03	0.8018	0.0071	22.31	0.3982	35.38	0.2535

表 3 为所制材料的元素组成, 其中二价金属离子为 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} , 三价金属离子为 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 。一般认为 x [摩尔比 $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$] 为 0.2~0.33 时可得到纯相 LDHs, 当 $x<0.1$ 或 $x>0.5$ 时为氢氧化物或其它结构的化合物。计

算得所制材料的 $x=0.21$, 表明其为纯相 LDHs。

表 3 所制 Ca-Mg-Al-Fe LDHs 的元素组成

Table 3 Elements of Ca-Mg-Al-Fe LDHs synthesized

Component	Ca	Mg	Al	Fe
Content/wt%	15.24	18.31	1.65	13.12

Ca-Mg-Al-Fe LDHs 形貌随合成时间的变化如图 2 所示。由图 2(a)可以看出, 2 h 时材料已初步呈片层状形貌, 为不规则多边形; 随合成时间延长, 片层的边长逐渐增加[图 2(b)]; 图 2(c)中可见材料为高度分散的规则的六边形片层状, 具有 LDHs 的典型形貌特征, 平均粒径为 100~200 nm, 进一步证实所制材料为 LDHs。

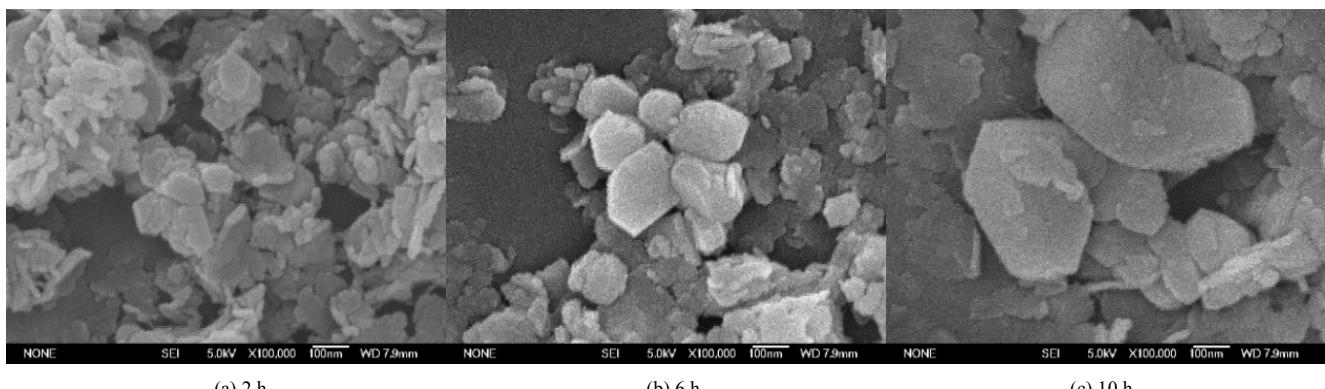


图 2 不同合成时间 LDHs 的 SEM 图
Fig.2 SEM images of LDHs obtained at different time

3.2 甲基橙初始浓度对吸附的影响和等温吸附模型

甲基橙初始浓度(C_0)对吸附性能的影响如图 3 所示。可以看出, 随初始甲基橙浓度增加, Ca-Mg-Al-Fe LDHs 对甲基橙的吸附量不断增大。原因可能是溶液初始浓度较低时, 未达到吸附饱和, 吸附剂的吸附点位没有被完全占用; 随溶液浓度提高, 与吸附剂接触的离子增加, 占据更多吸附点位, 提高了吸附量; 甲基橙浓度

由 500 mg/L 增至 1000 mg/L 时, 吸附量仅增加 15%, 表明吸附剂的吸附点位逐渐被接触的离子占满, 因此吸附量不再增大^[18]。

Ca-Mg-Al-Fe LDHs 对甲基橙的吸附过程可用 Langmuir 和 Frundlich 吸附等温模型描述^[19]。

Langmuir 等温吸附模型适用于表面单层吸附, 方程如下:

$$q_e = Q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e), \quad (3)$$

式中, Q_{\max} 为最大吸附量(mg/g), K_L 是 Langmuir 常数(L/mg)。

Freundlich 等温吸附模型适用于表面多层吸附, 方程如下:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (4)$$

式中, K_F (mg^{1-1/n}.L^{1/n}/g) 和 n (g/L) 为 Freundlich 常数。

分别用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合常温下 LDHs 对甲基橙的等温吸附数据, 结果(图 4, 表 4)表明, Langmuir 方程拟合的相关系数 $R^2=0.99$, 大于 Freundlich 方程的相关系数, 表明合成材料对甲基橙的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型, 可认为甲基橙在合成的 Ca-Mg-Al-Fe LDHs 表面吸附均匀, 吸附过程为单分子

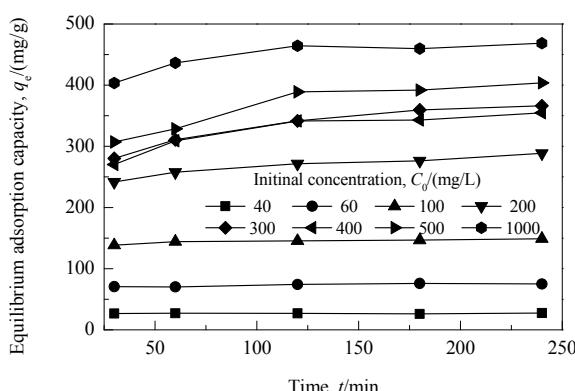


图 3 甲基橙初始浓度对 Ca-Mg-Al-Fe LDHs 吸附性能的影响
Fig.3 Effect of initial concentration of methyl orange (C_0) on adsorption by Ca-Mg-Al-Fe LDHs

层吸附, 以化学吸附为主, 拟合的最大饱和吸附量

(490.196 mg/g)与实验值(468.6 mg/g)较接近, 拟合较好.

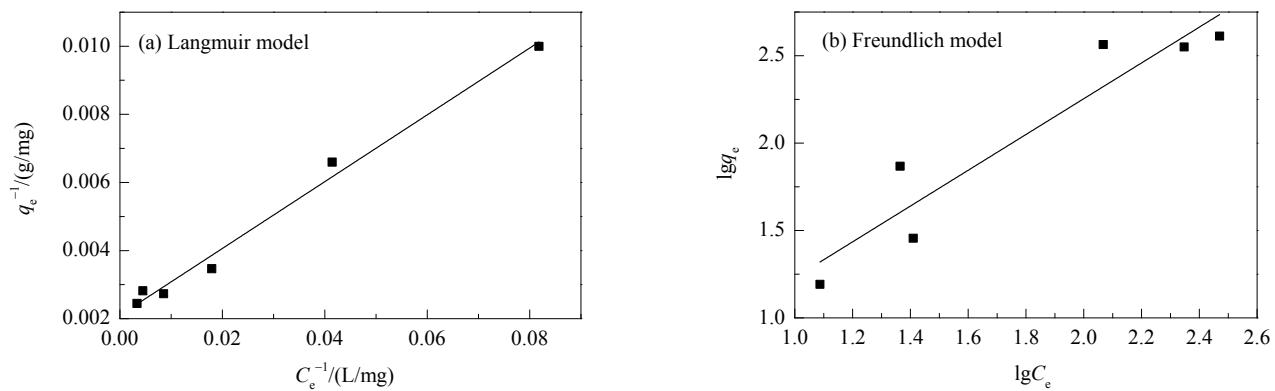


图 4 Ca-Mg-Al-Fe LDHs 吸附甲基橙的等温吸附拟合曲线

Fig.4 Isotherms of methyl orange adsorption by Ca-Mg-Al-Fe LDHs fitted with different equations

表 4 Ca-Mg-Al-Fe LDHs 吸附甲基橙的等温吸附模型参数

Table 4 Parameters of Langmuir and Freundlich models of methyl orange adsorption by Ca-Mg-Al-Fe LDHs

Langmuir model			Freundlich model		
K_L /(L/mg)	Q_{\max} /(mg/g)	R^2	K_F /(mg $^{1-1/n}$.L $^{1/n}$ /g)	n /(g/L)	R^2
0.0206	490.196	0.9893	1.6085	0.9767	0.8717

3.3 吸附动力学

合成的 Ca-Mg-Al-Fe LDHs 对甲基橙的吸附动力学可用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型描述^[20].

拟一级动力学模型如下:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (5)$$

式中, k_1 为拟一级方程的吸附速率常数(min $^{-1}$).

应用边界条件并积分, 得:

$$t = k_1^{-1} \ln q_e / (q_e - q_t). \quad (6)$$

拟二级动力学模型如下:

表 5 Ca-Mg-Al-Fe LDHs 吸附甲基橙的动力学模型拟合参数

Table 5 Parameters of kinetic models of Ca-Mg-Al-Fe LDHs adsorption to methyl orange

Temperature/K	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
	k_1/min^{-1}	$q_e/\text{(mg/g)}$	R^2	$k_2/[\times 10^{-3} \text{ g/(mg}\cdot\text{min)}]$	$q_e/\text{(mg/g)}$	R^2
293	0.0551	161.3819	-0.4792	1.5686	165.8374	0.9995
298	0.0492	157.5831	-0.8713	1.5612	163.3986	0.9978
303	0.4133	146.2244	-1.2303	1.5715	156.9858	0.9995
308	0.3993	145.1246	-1.2248	1.6540	155.7632	0.9995
313	0.4703	157.7863	-1.1804	1.8358	164.7446	0.9993
323	0.0259	157.8127	-0.0777	1.8935	145.9854	0.9827

3.4 吸附机理

甲基橙及吸附甲基橙前后的 LDHs 的红外光谱见图 5. 所制 LDHs 在 2855 和 2963 cm $^{-1}$ 处为层间阴离子 CH₃COO $^-$ 的振动峰, 1036, 1449, 1618, 1796 和 2513 cm $^{-1}$ 处为层间阴离子 CH₃COO $^-$ 的振动峰^[22], 582, 714 和 874 cm $^{-1}$ 处为层板 M-O 的弯曲振动峰^[15]. 甲基橙的红外光谱 1195 cm $^{-1}$ 处为苯环上 1,4 取代基的振动

吸收峰, 1367 cm $^{-1}$ 处为 N 原子连接苯环的 C-N 伸缩振动峰, 1450~1400 cm $^{-1}$ 处为 N=N 的伸缩振动峰, 1445 和 1520 cm $^{-1}$ 处为苯环骨架上的 C=C 振动吸收峰. 吸附甲基橙后的 LDHs 同时拥有 1123, 1367, 1445 和 1520 cm $^{-1}$ 等处的甲基橙特征峰及 874, 2513 和 2855 cm $^{-1}$ 等处的 LDHs 特征峰, 表明取代基与层板阳离子发生了作用, 甲基橙吸附在了 Ca-Mg-Al-Fe LDHs 上. 同时, 代

表层间阴离子 CH_3COO^- 的 1449 cm^{-1} 处的特征峰消失, 表明 Ca-Mg-Al-Fe LDHs 对甲基橙的吸附为化学吸附。

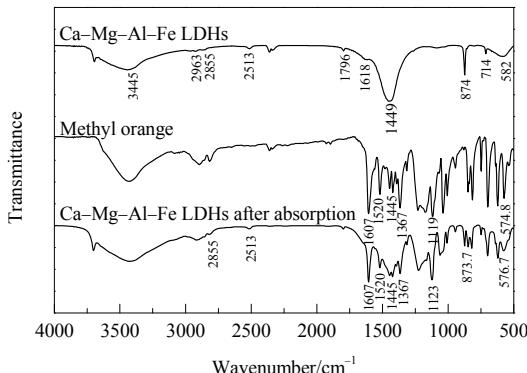


图 5 吸附前后 Ca-Mg-Al-Fe LDHs 及甲基橙的红外光谱
Fig.5 FT-IR spectra of Ca-Mg-Al-Fe LDHs before and after adsorption and methyl orange

4 结 论

以钢渣为原料, 采用共沉淀法合成了 Ca-Mg-Al-Fe LDHs(层状双金属氢氧化物), 对其进行了表征, 并研究了其对甲基橙的吸附性能和吸附机理, 得出以下结论:

- (1) 所制 Ca-Mg-Al-Fe LDHs 结构规整、晶型良好, 呈层状双金属氢氧化物特有的典型六边形层状结构。
- (2) Ca-Mg-Al-Fe LDHs 可有效吸附甲基橙, 饱和吸附容量达 468.6 mg/g 。
- (3) Ca-Mg-Al-Fe LDHs 对甲基橙的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型, 以表面吸附为主, 吸附过程符合拟二级动力学模型。

参考文献:

- [1] Yi H, Xu G, Cheng H, et al. An Overview of Utilization of Steel Slag [J]. Procedia Environ. Sci., 2012, 16: 791–801.
- [2] Das B, Prakash S, Reddy P S R, et al. An Overview of Utilization of Slag and Sludge from Steel Industries [J]. Resour. Conserv. Recycl., 2007, 50(1): 40–57.
- [3] 张朝晖, 廖杰龙, 巨建涛, 等. 钢渣处理工艺与国内外钢渣利用技术 [J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(7): 1–4.
Zhang Z H, Liao J L, Ju J T, et al. Treatment Process and Utilization Technology of Steel Slag in China and Abroad [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2013, 25(7): 1–4.
- [4] Shen H T, Forssberg E. An Overview of Recovery of Metals from Slags [J]. Waste Manage. (Oxford), 2003, 23(10): 933–949.
- [5] Waligora J, Bulteel D, Degruyilliers P, et al. Chemical and Mineralogical Characterizations of LD Converter Steel Slags: A Multi-analytical Techniques Approach [J]. Mater. Charact., 2010, 61(1): 39–48.
- [6] Fallman A M. Leaching of Chromium and Barium from Steel Slag in Laboratory and Field Tests—A Solubility Controlled Process [J]. Waste Manage. (Oxford), 2000, 20(2/3): 149–154.
- [7] Lin Y J, Fang Q L, Chen B L. Metal Composition of Layered Double Hydroxides (LDHs) Regulating ClO_4^- Adsorption to Calcined LDHs via the Memory Effect and Hydrogen Bonding [J]. J. Environ. Sci., 2014, 26(3): 493–501.
- [8] Wang Q, O'Hare D. Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets [J]. Chem. Rev., 2012, 112(7): 4124–4155.
- [9] Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications [J]. Catal. Today, 1991, 11(2): 173–301.
- [10] 杜以波, Evans D G, 孙鹏, 等. 阴离子型层柱材料研究进展 [J]. 化学通报, 2000, (5): 20–24.
Du Y B, Evans D G, Sun P, et al. Research Progress of Anionic Layered Materials [J]. Chemistry (Huaxue Tongbao), 2000, (5): 20–24.
- [11] 吕至, 段雪. 阴离子层状材料的可控制备 [J]. 催化学报, 2008, 29(9): 839–856.
Lv Z, Duan X. Controllable Preparation of Layered Anionic Materials [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(9): 839–856.
- [12] 刘媛. 层状双金属氢氧化物的合成与应用 [J]. 化工时刊, 2005, 19(12): 59–62.
Liu Y. Synthesis and Application of Layered Double Hydroxides [J]. Chemical Industry Time, 2005, 19(12): 59–62.
- [13] Zangeneh H, Zinatizadeh A A L, Habibi M, et al. Photocatalytic Oxidation of Organic Dyes and Pollutants in Wastewater Using Different Modified Titanium Dioxides: A Comparative Review [J]. J. Ind. Eng. Chem., 2015, 26: 1–36.
- [14] Martínez-Huitle C A, Brillas E. Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review [J]. Appl. Catal., B, 2009, 87(3): 105–145.
- [15] 陈艳, 王丽秋, 王晨晔, 等. 以钢渣为原料合成层状双氢氧化物及其结构表征 [J]. 化工学报, 2015, 66(12): 5149–5156.
Chen Y, Wang L Q, Wang C Y, et al. Synthesis and Structural Characterization of Layered Double Hydroxide Using Steel Slag as Raw Material [J]. CIESC Journal, 2015, 66(12): 5149–5156.
- [16] Poul L, Jouini N, Fiévet F. Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal=Zinc, Cobalt, and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study [J]. Chem. Mater., 2000, 12(10): 3123–3132.
- [17] Wang C Y, Chen Y, Shang X P, et al. Facile Synthesis of Ca/Mg/Al/Fe Layered Double Hydroxides Using Steelmaking Slag as Raw Material [J]. Mater. Lett., 2016, 173: 115–118.
- [18] Li Y, Gao B, Wu T, et al. Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Aluminum Magnesium Mixed Hydroxide [J]. Water Res., 2009, 43(12): 3067–3075.
- [19] Lv L, He J, Wei M, et al. Factors Influencing the Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Calcined Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides [J]. J. Hazard. Mater., 2006, 133(1): 119–128.
- [20] Yang Y, Gao N, Deng Y, et al. Adsorption of Perchlorate from Water Using Calcined Iron-based Layered Double Hydroxides [J]. Appl. Clay Sci., 2012, 65/66: 80–86.
- [21] Li Y, Gao B, Wu T, et al. Adsorption Kinetics for Removal of Thiocyanate from Aqueous Solution by Calcined Hydrotalcite [J]. Colloids Surf., A, 2008, 325(1): 38–43.
- [22] Kuwahara Y, Ohmichi T, Kamegawa T. A Novel Conversion Process for Waste Slag: Synthesis of a Hydrotalcite-like Compound and Zeolite from Blast Furnace Slag and Evaluation of Adsorption Capacities [J]. J. Mater. Chem., 2010, 20(24): 5052–5062.