铁水预处理脱硫渣对 Cu^{2+} 离子的吸附性能及动力学研究

杨志彬[1,2,3]，苏　童[1]，茅沈栋[2]，金　海[2]，毛　瑞[2]，麻　晗[2]，鲁雄刚[3]

（1. 江苏科技大学张家港校区 冶金与材料工程学院，江苏 张家港　215600；
2. 江苏沙钢集团有限公司 沙钢研究院环保资源研究室，江苏 张家港　215625；
3. 上海大学 材料科学与工程学院，上海　200444）

［摘　要］ 探索水资源铜污染的高效处理方法和廉价处理材料一直是学术界的前沿课题，铁水预处理脱硫渣（KR 脱硫渣）具有晶粒粒径小、孔径小和比表面积大等特点，近年来被广泛用作废水处理的吸附剂。本文以江苏某钢铁企业铁水预处理脱硫渣为吸附剂，研究其对 Cu^{2+} 离子的吸附性能，考察脱硫渣加入量、吸附时间、Cu^{2+} 离子初始浓度和反应温度等对吸附性能的影响，并依据实验结果进行动力学和等温吸附模型分析。研究结果表明，脱硫渣对 Cu^{2+} 具有较好的吸附性能，含 Cu^{2+} 废水的较佳处理条件为脱硫渣投加量 4 g/L、温度 30 ℃左右、废水铜离子浓度 20 mg/L、处理时间 2 h，此条件下吸附率达到 94.14%；吸附动力学和吸附等温模型分析结果表明，脱硫渣吸附 Cu^{2+} 离子的吸附曲线符合伪一级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型，即脱硫渣对 Cu^{2+} 的吸附速率受扩散的影响大，属于复杂吸附表面的吸附过程。

［关键词］ 脱硫渣；含铜废水；吸附动力学；吸附等温模型；吸附性能；吸附速率；吸附剂

［中图分类号］ X758　　［文献标志码］ A　　［文章编号］ 1672-6103(2021)05-0091-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.05.018

水资源问题一直以来都是世界关注的重点问题。我国是一个极度缺水的国家[1-2]，同时存在严重的水污染问题。水污染中最严重、最难以控制的是重金属污染[3-5]，此类问题越来越引起人们的广泛关注[6]。其中金属铜污染主要是由采矿或冶炼排放出的废水、城市工业污水无节制的排放等致使水质中或土壤中 Cu^{2+} 含量增加，造成生态环境的严重恶化[7-8]。当水中 Cu^{2+} 浓度达0.1～0.2 mg/L 时，即可使鱼类致死，与 Zn^{2+} 共存时毒性可以增加，对贝壳类水生物毒性更大，一般水产用水要求 Cu^{2+} 浓度在 0.01 mg/L 以下[9-10]。铜污染一直是重金属污染中的一个重要方面，探索铜离子的高效处理方法和廉价处理材料一直是学术界的前沿课题。

目前国内外治理此类废水的方法主要有化学沉淀法、离子交换法、膜分离法、电化学法、吸附法等，其中吸附法是最简单有效的方法[11-12]。铁水预处理脱硫渣（KR 脱硫渣）含有一定的金属成分和空隙结构，生态风险小，与其他吸附材料相比，具有晶粒粒径小、孔径小和比表面积大等特点，而且作为钢铁企业废弃物来源广泛，所以近年来被广泛用作废水处理的吸附剂[13-16]。本文采用脱硫渣吸附剂处理铜离子废水，探究吸附剂对废水中 Cu^{2+} 的去除效果及 Cu^{2+} 在吸附剂上的赋存形态，进一步揭示吸附剂对 Cu^{2+} 的去除机理和规律。利用 KR 脱硫渣来吸附处理铜离子废水，不仅可以废物利用，而且价廉易得，对提高 KR 脱硫渣的利用效率、减少其环境危害有重大的现实意义。

［收稿日期］ 2021-04-06　［修订日期］ 2021-05-10

［录用日期］ 2021-05-13　［出版日期］ 2021-10-28

［作者简介］ 杨志彬（1981—），男，博士，副教授，硕士生导师，主要从事冶金固废资源回收与利用方面的研究和教学工作。

［基金项目］ 江苏省研究生科研与实践创新计划项目（KYCX20_3135）

［引用格式］ 杨志彬，苏童，茅沈栋，等. 铁水预处理脱硫渣对 Cu^{2+} 离子的吸附性能及动力学研究[J]. 中国有色冶金，2021，50(5)：91-96.

1　实验部分

1.1　实验材料

1)脱硫渣吸附剂。本实验吸附 Cu^{2+} 离子所用的脱硫渣吸附剂原料来源于江苏某钢铁企业，其 XRF 分析的物料成分结果如表 1 所示。由表 1 可知，该脱硫渣主要由 CaO、SiO_2 和 Fe_2O_3 组成。

表 1　脱硫渣主要成分及含量　　%

成分	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	SO_3	Al_2O_3	MnO	K_2O	SrO	CuO
含量	48.185	36.230	10.537	2.964	1.624	0.157	0.146	0.020	0.017

2)Cu^{2+} 标准液。Cu^{2+} 标准液在实验室配制制得。称取 0.078 g 的硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)置于烧杯中，加入去离子水进行溶解，然后将溶解后的溶液移入 1 L 的容量瓶中，用去离子水清洗烧杯 3 次，将清洗的溶液移入容量瓶中，最后用滴管将容量瓶刻度定容在 1 L，得到 20 mg/L 的 Cu^{2+} 标准液。

1.2　主要仪器和分析设备

本实验所用的主要仪器有：磁力搅拌器，数显恒温水浴锅；所用的分析检测设备主要有：X 射线荧光光谱仪(XRF)、X 射线衍射仪(XRD)、可见分光光度计和 ICP(等离子体光谱仪)。

1.3　实验方法

本实验采用控制变量的方法，研究脱硫渣对 Cu^{2+} 的吸附效果，主要考察脱硫渣的加入量、铜离子初始浓度、吸附时间和吸附温度等工艺参数对 Cu^{2+} 吸附效果的影响。具体步骤如下：取若干 100 mL 的烧杯，每个烧杯中分别倒入 50 mL 的 Cu^{2+} 标准液；然后往烧杯中加入一定质量的脱硫渣，置于恒温搅拌器上搅拌；搅拌至相应的时间后，用带针式过滤器的注射器抽取反应后的溶液于样品管中，进行显色反应，用分光光度计，以去离子水作参照，在波长 460 nm 测量待测溶液的吸光度并绘出标准曲线，计算出反应后溶液中 Cu^{2+} 浓度。用吸附率(η)和吸附量(q)来表征脱硫渣的吸附效果，计算公式见式(1)～(2)。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

$$q_e = \frac{\eta C_0 \times V}{m} \tag{2}$$

式中：η 为脱硫渣对 Cu^{2+} 的吸附率，%；C_0 为吸附前 Cu^{2+} 的初始浓度，mg/L；C_t 为吸附平衡后 Cu^{2+} 的浓度，mg/L；q_e 为单位质量脱硫渣对 Cu^{2+} 的吸附量，mg/g；m 为脱硫渣的质量，g。

2　脱硫渣性能分析

2.1　物相分析

图 1 是脱硫渣的 X 射线衍射图(XRD 图)，从图中可以看出铁水预处理脱硫渣(脱硫渣)除 CaO 和 Fe 外，还含有 SiO_2、Al_2O_3 以及 Ca_2SiO_4 等组分。

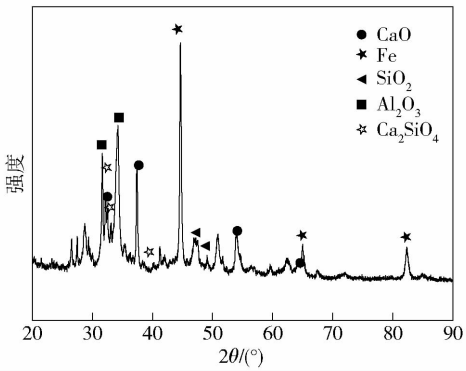

图 1　铁水预处理脱硫渣 XRD 图

2.2　微观形貌

图 2 是对脱硫渣的电镜扫描分析图，从图中可以看出，脱硫渣呈现不规则的形状，颗粒分明，界线明显，而且晶粒粒径小、孔径较小，对于吸附铜离子十分有利，适合作为吸附材料。

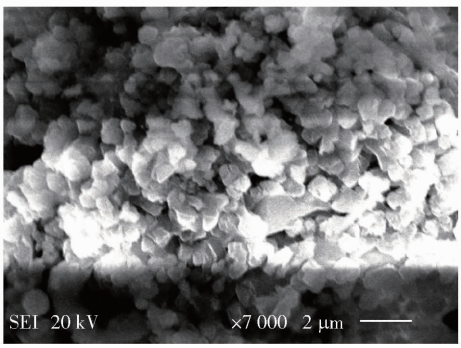

图 2　脱硫渣扫描电镜图

3　实验结果与讨论

3.1　脱硫渣加入量对吸附效果的影响

为了更加准确地确定脱硫渣的吸附容量，对脱硫渣投入量从 20 mg 到 300 mg 的范围进行了吸附实验，实验结果如图 3 所示。由图 3 可知，当脱硫渣投入量小于 50 mg 时，铜离子吸附率随脱硫渣加入量增大而增大，继续增大脱硫渣加入量，吸附率趋于平衡。

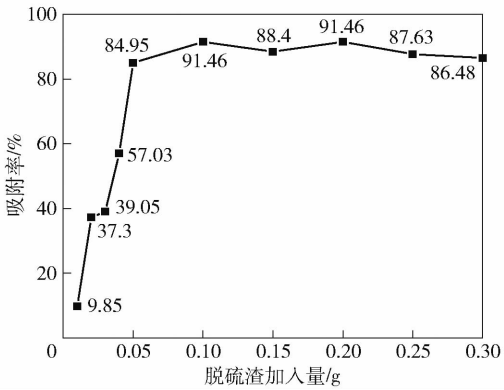

图 3　脱硫渣加入量与吸附效率关系图

说明此时脱硫渣已经提供了足够的活性吸附位点吸附 Cu^{2+}，继续增加脱硫渣加入量对吸附 Cu^{2+} 的影响不大。

3.2　吸附时间对吸附效果的影响

在 25 ℃条件下，向浓度为 20 mg/L 的 Cu^{2+} 离子溶液中加入 0.2 g 脱硫渣，考察吸附时间（5 min、10 min、30 min、60 min、120 min 和 180 min）对 Cu^{2+} 离子吸附效果的影响，实验结果如图 4 所示。由图可知，Cu^{2+} 离子吸附率随着吸附时间的增加而增大；吸附时间达到 120 min 后，吸附率趋于平衡。这可能因为脱硫渣对于铜离子的吸附由膜扩散、孔隙扩散两者共同影响，吸附刚开始的时候，铜离子通过膜扩散，附着在脱硫渣表面的颗粒物上，吸附率增加；随着时间的延长，铜离子通过孔隙扩散继续向脱硫渣内部扩散，此过程中能够继续作用的活性吸附位点减少，吸附逐渐达到饱和，因此吸附速率逐渐减慢[17]；当达到一定时间后，吸附达到饱和状态，吸附率保持平衡。

3.3　铜离子初始浓度对吸附效果的影响

在温度 25 ℃、脱硫渣加入量为 0.2 g（相当于 4 g/L）、吸附时间 120 min 条件下，考察 Cu^{2+} 离子初始浓度（10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L、30 mg/L、35 mg/L、60 mg/L 和 100 mg/L）对脱硫渣吸附效果的影响，实验结果如图 5 所示。由图可知，在整个 Cu^{2+} 离子浓度（10 ~ 80 mg/L）范围内，铜离子初始浓度对吸附效果影响不大，趋于平衡。其原因可能是由于脱硫渣表面孔隙和活性吸附位点较多，在考察 Cu^{2+} 离子浓度（10 ~ 60 mg/L）范围内均在其吸附活性位点以内，因而改变 Cu^{2+} 离子初始浓度对其吸附率没有显著的变化。

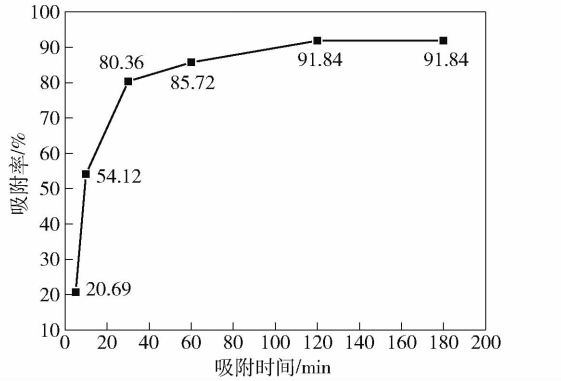

图 4　吸附时间与 Cu^{2+} 离子吸附效果关系

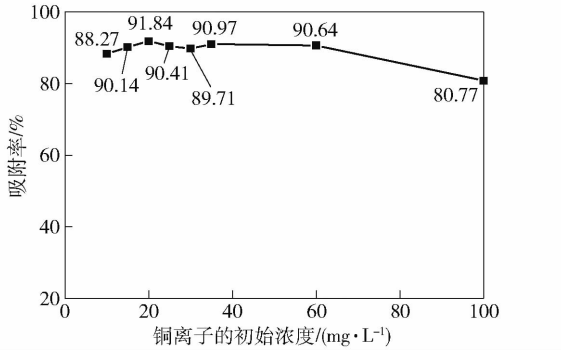

图 5　铜离子初始浓度与吸附效率关系

3.4　吸附温度对吸附效果的影响

在脱硫渣加入量 0.2 g（相当于 4 g/L）、Cu^{2+} 浓度 20 mg/L、吸附 120 min 的条件下，考察吸附温度（25 ℃、30 ℃、35 ℃、40 ℃、45 ℃和 50 ℃）对吸附率的影响，实验结果如图 6 所示。由图中曲线变化趋势可知，吸附温度对吸附率的影响不太明显，在所测数据中，吸附率最低为 91.08%，最高为 94.14%，可见温度不是影响该实验吸附效果的主要因素。在实际应用方面，温度过高或者过低，不仅增加操作难度，而且耗费的成本也会相应地增加，因实验条件限制，不再做进一步的考察。

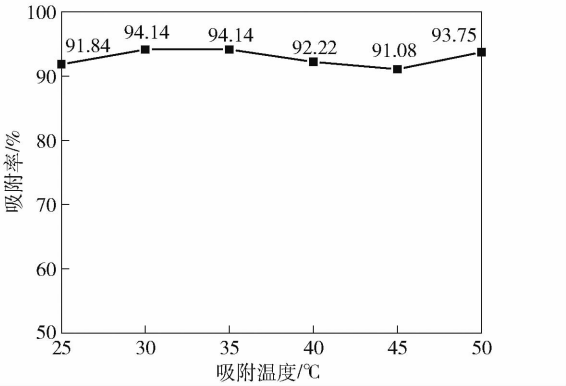

图 6 吸附温度与吸附效率关系

3.5 小结

由上述实验可知,脱硫渣对 Cu^{2+} 具有较好的吸附性能。脱硫渣吸附含 Cu^{2+} 废水的较佳条件为:脱硫渣加入量 4 g/L,温度 30 ℃左右,吸附 20 mg/L Cu^{2+} 离子溶液 2 h。此条件下,脱硫渣对 Cu^{2+} 吸附率高达 94.14%。

4 吸附机理分析

4.1 吸附动力学分析

为了进一步了解脱硫渣吸附废水中 Cu^{2+} 机理,对其反应动力学进行分析。目前常用的固液吸附动力学模型有伪一级动力学模型、伪二级动力学模型和颗粒内扩散动力学模型。伪一级动力学方程假定吸附速率和吸附剂表面未被吸附的量成正比[18];伪二级动力学方程假定化学吸附机理(电子共用或转移)控制着其吸附速率[19];颗粒内扩散方程适合描述物质在颗粒内部扩散的动力学方程,不适合描述颗粒表面、液膜内扩散的动力学过程[20]。各吸附动力学方程分别见式(3)~(5)。

$$\ln q_e - \ln (q_e - q_t) = k_1 t \tag{3}$$

$$k_2 t = \frac{q_t}{q_e (q_e - q_t)} \tag{4}$$

$$q_t - C = k_p t^{\frac{1}{2}} \tag{5}$$

式中:q_t、q_e分别为经过时间 t 的吸附量和平衡时刻的吸附量,mg/g;t 为吸附时间,min;k_1为伪一级动力学方程的吸附平衡速率常数,min^{-1};k_2为伪二级动力学方程的吸附平衡速率常数,g/(mg·min);k_p为颗粒内扩散速率常数,$(mg \cdot min^{-1/2})/g$,与颗粒的扩散系数有关;C 为颗粒内扩散方程的截距。

由上文 3.4 部分实验数据中每个吸附温度对应的吸附量(吸附量计算根据式(2))计算伪一级动力学方程、伪二级动力学方程和颗粒内扩散方程,实验数据所得的常数和拟合系数如图 7~9 所示。

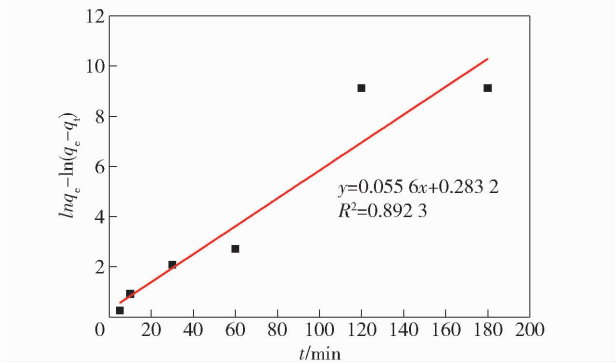

图 7 伪一级动力学模型拟合情况

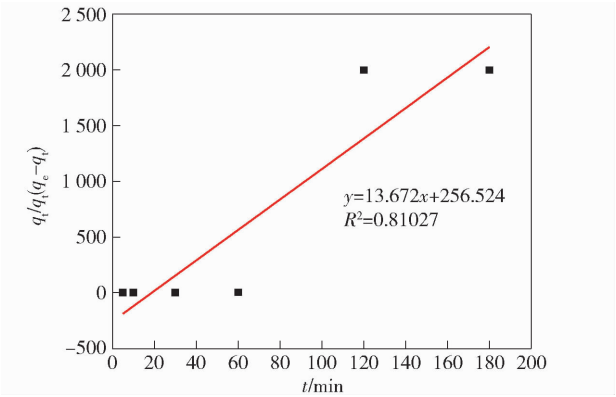

图 8 伪二级动力学模型拟合情况

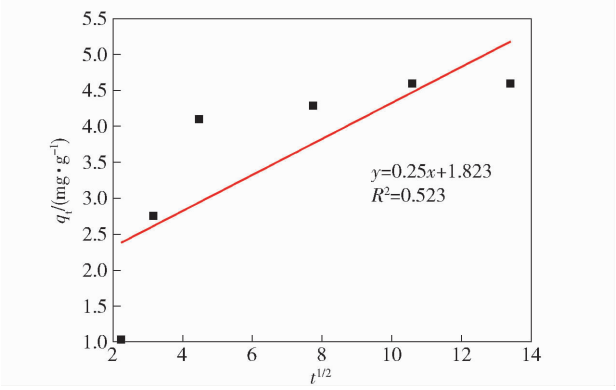

图 9 颗粒间扩散动力学模型拟合情况

由图 7~9 可以看出,Cu^{2+} 离子的伪一级动力学方程的拟合程度最高,R^2 = 0.892 3,这表明伪一级动力学方程较好的表述了整个吸附过程,证实了伪一级动力学方程较适合描述脱硫渣对 Cu^{2+} 离子的吸附理论。伪二级动力学方程的拟合程度和颗粒内扩散方程的拟合程度相对于伪一级动力学方程拟合

程度较差，说明脱硫渣对 Cu^{2+} 离子的吸附速率受扩散的影响大，而化学吸附起到的作用相对较小。

4.2　等温吸附模型

为了进一步探究脱硫渣的吸附机理，将上文 3.3 部分实验数据根据式(2)计算出吸附量，然后用吸附等温模型进行拟合，通过对比选择拟合度较高的等温模型模拟吸附机理，表达吸附量与溶液浓度之间的关系。最常见的吸附曲线有两种：Langmuir 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型。Langmuir 吸附等温模型由三个假设和一个动力学原则构成，第一个假设是吸附剂表面只发生单分子层吸附，第二个假设是被吸附物质能够占据的活性吸附位点可能性一致，第三个假设是吸附剂表面相同[21]；动力学原则是吸附质的吸附和解吸速率在平衡时是相等的[20]。Freundlich 吸附等温模型是经验公式，它含有的参数都没有实际的意义，只用来表达吸附剂与吸附质的结合关系，是基于复杂表面的吸附过程的一种假设[22]。Langmuir 吸附等温模型、Freundlich 吸附等温模型的方程分别如式(6)、式(7)所示。

$$\frac{C_t}{q_t}=\frac{1}{q_m}C_t+\frac{1}{q_mK_1} \tag{6}$$

$$\ln q_t=\frac{1}{n}\ln C_t+\ln K_f \tag{7}$$

式中：q_m 为最大吸附量(mg/g)；K_l 为 Langmuir 吸附平衡常数(L/mg)；K_f 为 Freundlich 吸附平衡常数(L/mg)；n 为与温度和吸附剂有关的无量纲常数。

由图 10 和图 11 可知，Freundlich 吸附等温模型对该过程拟合度 $R^2=0.952\ 4$，拟合度很高，而 Langmui 吸附等温模型对该过程的拟合度 $R^2=-0.145\ 02$，拟合度非常的低，可见就脱硫渣吸附铜离子而言，Freundlich 吸附等温模型更适合来表达吸附量和溶液浓度之间的关系，因此脱硫渣吸附铜离子该过程属于复杂吸附表面的吸附过程[23]。

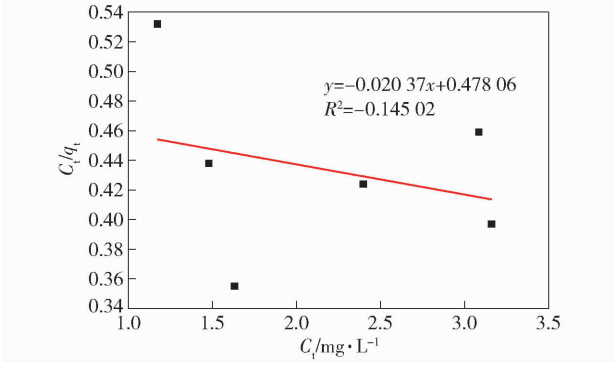

图 10　Langmuir 吸附等温模型拟合情况

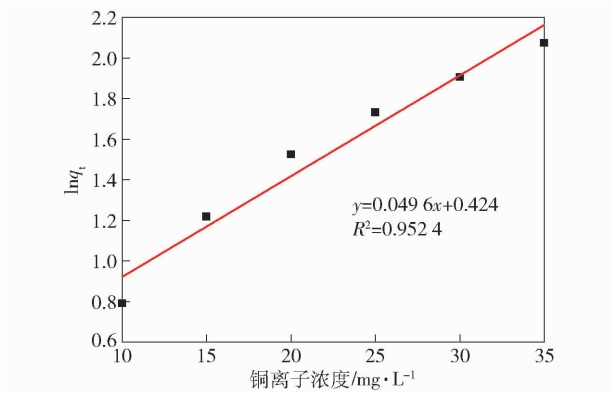

图 11　Freundlich 吸附等温模型拟合情况

4.3　小结

由上述拟合结果可知，Cu^{2+} 离子的伪一级动力学方程的拟合程度最高，$R^2=0.892\ 3$，这表明伪一级动力学方程较好的表述了整个吸附过程，证实了伪一级动力学方程较适合描述脱硫渣对 Cu^{2+} 离子的吸附理论。Freundlich 吸附等温模型对该过程拟合度 $R^2=0.952\ 4$，拟合度很高，与 Langmui 吸附等温模型相对比，Freundlich 吸附等温模型更适合来表达吸附量和溶液浓度之间的关系，因此脱硫渣吸附铜离子该过程属于复杂吸附表面的吸附过程。

5　结论

本文以江苏某钢铁企业铁水预处理脱硫渣为吸附剂，研究其对 Cu^{2+} 离子的吸附性能，考察脱硫渣加入量、吸附时间、Cu^{2+} 离子初始浓度和反应温度等对吸附性能的影响，并依据实验结果进行动力学和等温吸附模型分析，得出以下结论。

1)脱硫渣对 Cu^{2+} 具有较好的吸附性能。脱硫渣吸附含 Cu^{2+} 废水的较佳条件为脱硫渣用量 0.2 g(相当于 4 g/L)、温度 30 ℃、废水 Cu^{2+} 浓度 20 mg/L、吸附时间2 h，此条件下吸附率可达 94.14%。

2)伪一级动力学方程和 Freundlich 吸附等温方程可以较好的拟合 Cu^{2+} 在脱硫渣上的吸附行为，说明脱硫渣对 Cu^{2+} 的吸附速率受扩散的影响大，属于复杂吸附表面的吸附过程。

采用脱硫渣吸附废水中的 Cu^{2+}，具有良好的社会和经济效益，可达到“以废制废”的新环境治理理念，发展前景广阔。

[参考文献]

[1] 李娜. 环境保护中水污染处理技术与再生利用探析[J]. 农村实用技术, 2020 (11): 173 -174.

[2] 何晓海, 提越, 崔君泽, 等. 环境保护中的水污染治理措施[J]. 化工管理, 2020 (36): 57 -58.

[3] 李振. 浅谈重金属水污染现状及监测进展[J]. 可编程控制器与工厂自动化, 2012(7): 20, 22.

[4] 王俊杰. 浅谈重金属废水处理技术和资源利用[J]. 中国新技术新产品, 2020 (5): 130 -131.

[5] 鲁秀国, 党晓芳, 鄢培培. 核桃壳吸附剂对水中 Pb^{2+} 的吸附[J]. 化工环保, 2014, 34(1): 5 -9.

[6] 李莉, 曹俊. 高炉渣对废水中 Cu^{2+} 吸附性能的研究[J]. 应用化工, 2016, 45(7): 1299 -1303, 1307.

[7] 刘金亮. 高炉渣吸附剂对重金属离子吸附性能的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2015.

[8] 马立群, 李爽, 王雅珍, 等. 污水中重金属离子吸附材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(10): 290 -293.

[9] 陈骏. 含铜废水的处理及研究进展[J]. 化工管理, 2016 (14): 249.

[10] 窦薛楷. 浅谈铜的污染及危害[J]. 科技经济导刊, 2017 (8): 126.

[11] 张帆, 李菁, 谭建华, 等. 吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(11): 2749 -2756.

[12] 蒋艳红, 马少健, 林美群. 高炉渣对 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. 有色矿冶, 2006(S1): 42 -43.

[13] 陆昱沅, 徐松, 苏童, 等. 转炉脱硫渣理化特性及吸附性能研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(1): 87 -90.

[14] GUO Xiaolu, SHI Huisheng, LIU Hongyan. Effects of a combined admixture of slag powder and thermally treated flue gas desulphurization (fgd) gypsum on the compressive strength and durability of concrete[J]. Materials and Structures, 2009, 42(2): 263 -270.

[15] 刘金亮, 陈莉荣, 王哲. 高炉渣对 Zn(Ⅱ)的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 5065 -5070.

[16] 居殿春, 周夏芝, 张李睿, 等. 高炉渣对 La^{3+} 的吸附性能研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(8): 44 -47, 87.

[17] 杨志彬, 张阳, 徐松, 等. 铁水预处理脱硫渣吸附稀土铈离子的研究[J]. 稀土, 2020, 41(4): 22 -29.

[18] GOPAL B K, SEN G S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2007, 140(2): 114 -131.

[19] RAUF M A, BUKALLAH S B, HAMOUR F A, et al. Adsorption of dyes from aqueous solutions onto sand and their kinetic behavior[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 137(2): 238 -243.

[20] JONATHAN F, NATASIA K A, JAKA S, et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 162(2): 616 -645.

[21] 陈莉荣, 张思思, 王哲. 高炉渣对 Cr^{6+} 吸附性能的研究[J]. 应用化工, 2016, 45(7): 1267 -1271, 1275.

[22] 陈小凤, 周建, 尹砾珩, 等. 炉渣对废水中 Zn(Ⅱ)的吸附机理研究[J]. 环境科学导刊, 2018, 37(2): 76 -80.

[23] 郑跃国, 谢继铃, 李燕峰, 等. 脱硫渣吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附动力学和热力学[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(3): 396 -401.

Research on the adsorption performance and dynamics of Cu^{2+} ions by desulfurization slag of molten iron pretreatment

YANG Zhi-bin, SU Tong, MAO Shen-dong, JIN Hai, MAO Rui, MA Han, LU Xiong-gang

Abstract: Exploring efficient treatment methods and low-cost treatment material for copper-polluted water resources has been forefront research topics of the academia. The desulfurization slag of molten iron pretreatment (KR desulfurization slag) has been widely used as the adsorbent for wastewater treatment in recent years because of its small grain size, small aperture size and large specific surface area. In this paper, the desulfurization slag of molten iron pretreatment in an iron and steel enterprise in Jiangsu was used as the adsorbent to study the adsorption performance of Cu^{2+} ions, and investigate the effects of the desulfurization slag amount, adsorption time, initial concentration of Cu^{2+} ions and reaction temperature on the adsorption performance. The dynamic and isothermal adsorption models were analyzed according to the test results. The research results show that the desulfurization slag has good adsorption performance on Cu^{2+} ions. The comparatively good treatment conditions for wastewater containing Cu^{2+} are: 4 g/L desulfurization slag, the temperature about 30℃, the concentration of Cu^{2+} in wastewater 20 mg/L, and the treatment duration 2 h. Under such conditions, the adsorption rate reaches 94.14%. The results of adsorption dynamics and adsorption isotherm model show that the adsorption curve of Cu^{2+} ions by desulfurization slag conforms to pseudo-first reaction kinetics model and Freundlich isotherm adsorption model, that is, the adsorption rate of Cu^{2+} ions by desulfurization slag is greatly affected by diffusion and belongs to the adsorption process of complex adsorption surface.

Key words: desulfurization slag; copper-containing wastewater; adsorption kinetics; adsorption isothermal model; adsorption performance; adsorption rate; adsorbent