



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201901110

中图分类号 X703

文献标识码 A

莫京倚, 张卫民, 陈家鸿, 等. 2 种不同碱度钢渣及其负载 HAP 吸附镉的比较[J]. 环境工程学报, 2019, 13(8): 1800-1808.
MO Jingyi, ZHANG Weimin, CHEN Jiahong, et al. Comparison on cadmium adsorption by two steel slags with different alkalinities and their HAP loading products[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(8): 1800-1808.

2 种不同碱度钢渣及其负载 HAP 吸附镉的比较

莫京倚^{1,2}, 张卫民^{1,2,*}, 陈家鸿^{1,2}, 曾小钰^{1,2}, 杨天梓^{1,2}, 咎金晶^{1,2}

1. 东华理工大学, 省部共建核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013

2. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 南昌 330013

第一作者: 莫京倚(1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: 地下水科学与工程。E-mail: 13978315605@163.com

*通信作者: 张卫民(1965—), 男, 博士研究生, 教授。研究方向: 地下水污染控制与修复。E-mail: wmzhang@ecit.cn

摘要 为了探明低碱度钢渣、低碱度钢渣负载 HAP(羟基磷灰石, hydroxyapatite)、高碱度钢渣和高碱度钢渣负载 HAP 4 种材料对水溶液中 Cd²⁺ 的吸附特征, 采用静态批实验的方法, 分别从 pH、反应时间和初始浓度等方面对其进行了考察; 使用电镜扫描观察和 X 射线衍射分析等手段, 运用吸附动力学模型、吸附等温线模型对吸附过程和吸附机理进行了分析与探讨。结果表明: 4 种材料对 Cd²⁺ 的吸附效果顺序为高碱度钢渣负载 HAP>高碱度钢渣>低碱度钢渣负载 HAP>低碱度钢渣, 其中低碱度钢渣及其负载 HAP 对 Cd²⁺ 的吸附性能较差, 且会发生脱附现象, 不宜用作 Cd²⁺ 的吸附材料; 高碱度钢渣及其负载 HAP 对 Cd²⁺ 的吸附性能较好, 吸附过程均符合准二级吸附动力学模型和 Langmuir 吸附等温线模型; 吸附过程主要为吸附剂表面上的单层化学吸附, 吸附作用主要为离子交换作用和化学沉淀作用; 此外, 高碱度钢渣及其负载 HAP 对 Cd²⁺ 最大吸附量分别为 7.65 mg·g⁻¹ 和 12.63 mg·g⁻¹, 相比之下, 提高了 60.58%, 这表明高碱度钢渣负载了 HAP 可大幅度提高其对 Cd²⁺ 的吸附容量。钢渣碱度的差异性对其吸附镉的影响较大。

关键词 钢渣; HAP; 镉; 吸附动力学; 吸附等温线

矿山开采、冶金、涂料、塑料以及电池制造业等都会产生镉废物、废渣以及镉废水, 若不及时处理或处理不当, 将会导致周边土壤和水体受到污染, 严重情况下会造成环境失调、生态失衡等不良现象^[1-4]。镉可通过食物链和呼吸系统等途径在人体蓄积, 尤其是肾脏和肝, 从而引发一系列的急慢性疾病, 甚至癌症^[3,5]。因而, 很有必要开展对含镉废水及镉污染地下水的修复与治理研究。

镉废水及镉污染地下水处理与修复的方法有生物降解法、化学沉淀法和吸附法等^[6-7]。其中, 吸附法由于成本低、去除效果好而得到广泛的应用^[7]。吸附水中镉的主要吸附剂有羟基磷灰石、硅酸钙、聚甲醛脲醛树脂、生物炭等^[6-11], 但这些材料大都比较昂贵, 或来源不便, 或制作成本高。相比之下, 我国钢渣累积量达 1×10⁹ t, 具有来源广, 经济实惠, 且可利用成分多等优点, 故将钢渣运用到地下水镉修复和镉废水处理中具有广泛的应用前景^[12-15]。

此外, 利用钢渣修复镉污染地下水或含镉废水的研究较少, 且钢渣负载 HAP(羟基磷灰石, hydroxyapatite) 去除水中镉的相关报道也很少。因此, 本研究将低碱度钢渣、低碱度钢渣负载

收稿日期: 2019-01-15; 录用日期: 2019-05-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41562011)

HAP、高碱度钢渣和高碱度钢渣负载 HAP 4 种材料进行对比研究, 分别从 pH、反应时间和初始浓度等方面考察 4 种材料对镉的吸附效果, 并结合 SEM 和 XRD 表征结果对镉的吸附机理进行探讨, 以为镉污染地下水修复和含镉废水处理提供参考。

1 材料与方 法

1.1 试剂与仪器

磷酸 (H_3PO_4)、四水硝酸钙 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、硝酸 (HNO_3)、盐酸 (HCl)、硫酸 (H_2SO_4)、水合氯化镉 ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$) 均为分析纯; 实验用水为去离子水。

扫描电子显微镜 (S4800 型, 日本 Hitachi 公司); X 射线衍射仪 (DX2700 型, 辽宁丹东浩元仪器有限公司); 实验室纯水系统 (Smart-Q30, 上海和泰仪器有限公司); 气浴恒温振荡器 (SHZ-82A, 金坛市荣华仪器制造有限公司); pH 计 (FE20, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司); 电感耦合等离子体发射光谱仪 (Agilent 5100 ICP-OES 型, 安捷伦科技 (中国) 有限公司)。

1.2 实验材料

1) 钢渣来源及预处理。低碱度钢渣和高碱度钢渣 (均为 100 目) 分别来自巩义市金丰净水材料有限公司和萍乡钢铁有限责任公司安源分公司。将 2 种钢渣分别用自来水反复清洗至水变清, 去离子水反复冲洗 3 遍, 再用 10% 的 H_2SO_4 溶液浸泡 1 h, 去离子水反复清洗干净, 滤干放入恒温烘箱, 80 °C 烘干 24 h, 取出冷却后, 装入自封袋备用。

2) 钢渣负载 HAP 的制备。量取 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 溶液 120 mL 于烧杯中, 并用氨水调节 $\text{pH}=10$, 加入 50 g 预处理过的钢渣, 用电动搅拌器 ($425 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 搅拌均匀, 后缓慢加入 50 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 同时用氨水调节烧杯中的溶液 $\text{pH}=10$ ^[16], 待搅拌 30 min 后, 取出静置 48 h, 离心, 倒掉上清液, 去离子水反复清洗 3~5 次, 取出固体放入恒温烘箱 (80 °C), 烘干 24 h, 制得复合材料, 用自封袋密封备用。

1.3 表征方法

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察反应前后 4 种材料的形貌结构; 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析其反应前后的物质组成。

1.4 实验方法

取 2.031 7 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 固体, 加水溶解后定容于 1 000 mL 的容量瓶中, 以制备 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 储备溶液, 并根据需求稀释到一定浓度, 以便静态实验使用。量取 100 mL 一定浓度的 Cd^{2+} 溶液于锥形瓶中, 后用 1:3 的盐酸和氨水调节到指定的 pH, 再加入 0.1 g 材料, 放入气浴恒温振荡器 ($180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度 $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$), 振荡到指定时间, 取出静置 10 min, 再取其上清液离心, 过滤, 最后用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定剩余镉浓度。

镉的吸附量按式 (1) 计算。

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: q 为材料对 Cd^{2+} 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 为 Cd^{2+} 初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为 Cd^{2+} 平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为 Cd^{2+} 溶液体积, L; m 为材料质量, g。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对材料吸附镉的影响

在初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 5 的条件下, 反应时间 (0.5~30 h) 对 4 种材料吸附水溶液中 Cd^{2+} 的影响如图 1 所示。由图 1 可知, 随着反应时间的增加, 高碱度钢渣及其负载 HAP 2 种材料对 Cd^{2+} 的吸附量均呈上升的趋势。高碱度钢渣负载 HAP 在反应前 5 h 内, 吸附速率较快, 5 h

后吸附速率有所减低, 24 h时达到吸附平衡, 之后吸附量变化不大; 对于高碱度钢渣, 可能因成分含量的差异性, 导致在12~21 h吸附量波动较大, 在21 h时达到吸附平衡。而另外2种材料对 Cd^{2+} 的吸附性能较差, 低碱度钢渣及其负载HAP分别在起初的7 h和9 h内对 Cd^{2+} 有微弱的吸附作用, 但在7 h和9 h后便分别发生脱附现象。由此可知, 2种钢渣负载了HAP后对 Cd^{2+} 的吸附能力都有所增强, 其中高碱度钢渣增强较为显著。将4种材料对 Cd^{2+} 的吸附能力进行比较: 高碱度钢渣负载HAP>高碱度钢渣>低碱度钢渣负载HAP>低碱度钢渣, 但由于低碱度钢渣及其复合材料会自发地产生脱附现象, 不宜用作 Cd^{2+} 的吸附材料。故以下实验只采用高碱度钢渣及其复合材料作为吸附剂。

2.2 pH对材料吸附镉的影响

在初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间为24 h的条件下, pH(2~9)对高碱度钢渣及其负载HAP吸附 Cd^{2+} 的影响如图2所示。由图2可知, pH对2种材料吸附 Cd^{2+} 的影响较大, 当 $\text{pH}<5$ 时, 随着pH的增大, 吸附量快速增加; 当 $\text{pH}=5$ 时, 吸附量最大; 当 $\text{pH}>5$ 时, 吸附量几乎保持在最佳状态, 说明2种材料在较广pH范围内对 Cd^{2+} 均具有一定的吸附作用。但在 $\text{pH}<3$ 时, 2种材料对 Cd^{2+} 的吸附量相差不大。这可能是因为强酸条件下, 溶液中 H^+ 的含量大, 可破坏HAP与钢渣的胶结结构, 甚至破坏HAP(式(2))及钢渣本身的内部结构, 从而使得HAP失去吸附能力或吸附能力较弱^[17-19]; 再者, HAP表面的 $\equiv\text{P}-\text{O}-$ 和 $\equiv\text{Ca}-\text{OH}$ 会与水溶液中的 H^+ 发生质子化反应, 而以 $\equiv\text{P}-\text{OH}$ 和 $\equiv\text{Ca}-\text{OH}_2^+$ 的形式存在, 导致材料表面带正电荷或中性电荷而排斥吸附 Cd^{2+} ^[20-21]。随着pH的增加, H^+ 含量较少, 加上高碱度钢渣含有 CaSO_4 、 CaO 、 FeO 和 Fe_3O_4 等组分^[22-23], 在反应过程中释放 OH^- , 消耗掉部分 H^+ , 导致溶液的pH上升, 利于 Cd^{2+} 的去除^[24-26]。



2.3 初始浓度对材料吸附镉的影响

在 $\text{pH}=5$ 、反应时间为24 h的条件下, 初始浓度(1~35 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)对高碱度钢渣及其负载HAP吸附 Cd^{2+} 的影响如图3所示。由图3可知, 随着初始浓度的增加, 吸附量均呈上升的趋势。在 $C_0<11.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着初始浓度的增加, 吸附量快速增加, 镉浓度的提高为吸附剂提供更多未吸附的 Cd^{2+} , 使得吸附剂表面及内部孔隙与 Cd^{2+} 充分接触, 吸附速率增加, 总吸附量提高; 在 $C_0>11.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 2种材料对 Cd^{2+} 的吸附量变化不明显, 说明在初始浓度为 $11.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 2种吸附材料对 Cd^{2+} 的吸附接近饱和状态。将2种材料进行对比得出, 高碱度钢渣负载HAP对 Cd^{2+} 的吸附性能优于高碱度钢渣, 最大吸附量分别为 $12.63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $7.65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 相比之下, 提高了60.58%。

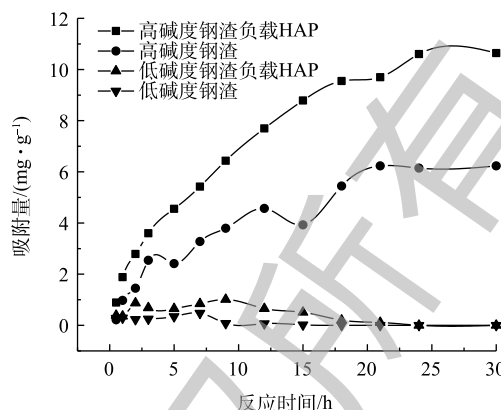


图1 反应时间对吸附量的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on adsorption capacity

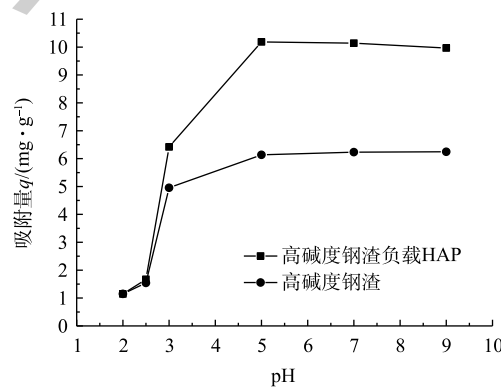


图2 pH对吸附量的影响

Fig. 2 Effect of pH on adsorption capacity

2.4 高碱度钢渣及其复合材料吸附镉的机理分析

2.4.1 吸附动力学特征

采用准一级^[8-9]和准二级^[11,24]吸附动力学模型对高碱度钢渣及其负载 HAP 吸附 Cd²⁺的吸附动力学特征进行拟合。

准一级吸附动力学模型见式 (3)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级吸附动力学模型见式 (4)。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为反应时间 t 时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学的吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学模型的吸附速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ 。

拟合结果(见表 1)表明, 2 种材料对 Cd²⁺的吸附动力学特征均符合准二级吸附动力学模型, 高碱度钢渣及其负载 HAP 对 Cd²⁺的吸附以化学吸附为主。

表 1 2 种动力学模型参数

Table 1 Kinetic parameters of two kinetic models

模型	材料	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	$k_2/(\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	R^2
准一级动力学模型	强碱度钢渣负载HAP	16.02	0.204 2		0.856 4
	强碱度钢渣	7.35	0.156 3		0.917 1
准二级动力学模型	强碱度钢渣负载HAP	13.68		0.008 9	0.984 5
	强碱度钢渣	7.96		0.015 4	0.988 2

2.4.2 吸附等温线模型

采用 Freundlich^[8-9]和 Langmuir 模型^[11,24]对镉初始浓度与平衡吸附量之间的关系进行拟合, 拟合结果如表 2 所示, 相应的表达式如式 (5) 和式 (6) 所示, 且可通过分离系数 R_L (式 (7)) 来描述吸附过程进行的难易程度。

Freundlich 模型见式 (5)。

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_f \quad (5)$$

Langmuir 模型见式 (6)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} b} \quad (6)$$

分离系数 R_L 的计算见式 (7)。

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

式中: K_f 为 Freundlich 的特征常数, $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$; n 为 Freundlich 的吸附强度; q_{\max} 为饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 为 Langmuir 的吸附常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

由表 2 可知, Langmuir 等温线模型对高碱度钢渣及其负载 HAP 吸附 Cd²⁺的拟合结果最好, 可决系数分别为 0.990 8 和 0.999 7, 说明高碱度钢渣及其负载 HAP 对 Cd²⁺的吸附机制为吸附剂表面上的单层吸附。 R_L 计算结果表明, 2 种材料都满足 $R_L \in (0, 1)$, 属较易吸附^[27-28]。

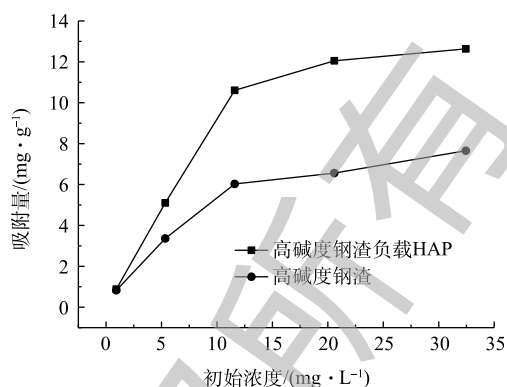


图 3 初始浓度对吸附量的影响

Fig. 3 Effect of initial Cd²⁺ concentration on adsorption capacity

表2 吸附等温线模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherm model

材料	Langmuir 等温线模型			Freundlich等温线模型		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_f/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
强碱度钢渣负载HAP	12.85	2.534 0	0.999 7	5.741 1	2.573 0	0.784 9
强碱度钢渣	8.05	0.504 0	0.990 8	2.363 0	2.428 2	0.972 7

2.4.3 SEM

图4为钢渣及其负载HAP 4种材料吸附 Cd^{2+} 前后的SEM图。对比图4(a)和图4(b)可知,低碱度钢渣表面较为平坦密实,孔隙极少;高碱度钢渣表面粗糙多孔,颗粒多呈不规则排列,这大大地增加了高碱度钢渣的比表面积,为HAP提供了较好的负载条件,也为高碱度钢渣吸附 Cd^{2+} 提供了大量的吸附位点。由图4(a)与图4(c)、图4(b)与图4(d)可知,图4(c)上的颗粒物质较多,表明了低碱度钢渣表面负载了一定的HAP;图4(d)表面含有大量的白色层状物,说明HAP成功地负载于高碱度钢渣上,且保持疏松多孔的特征^[29-30]。对比图4(b)和图4(e)发现,高碱度钢渣的孔隙被填充,块状和短柱状颗粒被覆盖,表明高碱度钢渣成功地吸附了 Cd^{2+} ;相对于图4(d),图4(f)上具有明显的绒状附着物,表明高碱度钢渣负载HAP表面存在大量的含镉物质;同时,也验证了负载HAP的高碱度钢渣对 Cd^{2+} 的吸附能力优于未负载的高碱度钢渣。

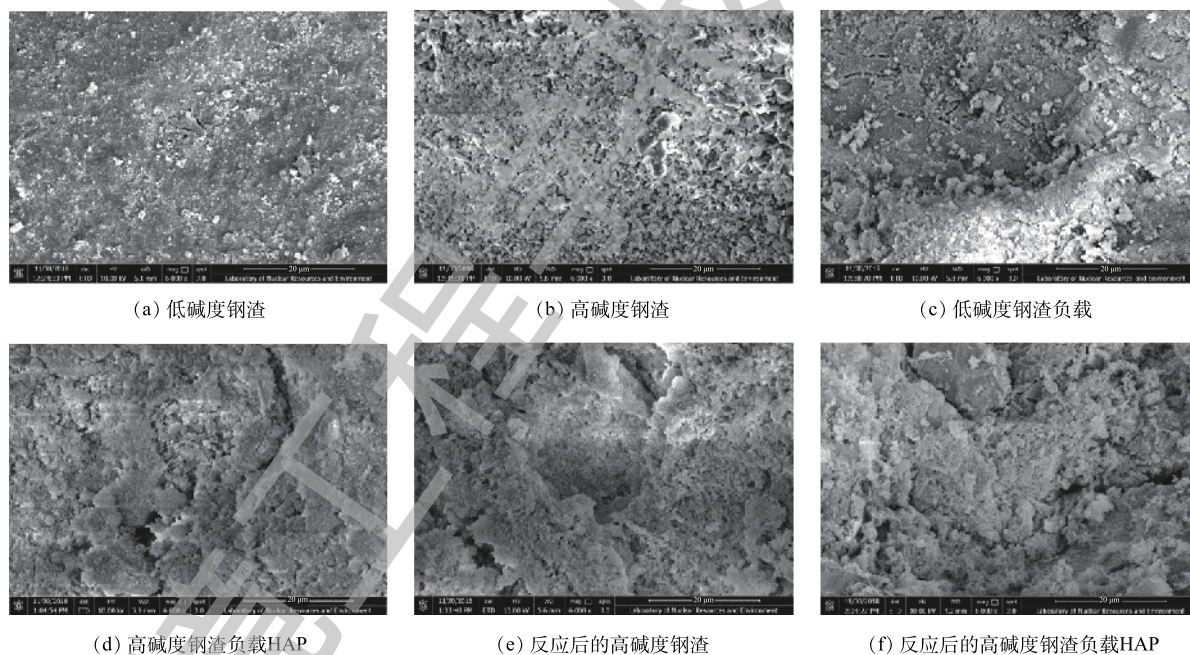


图4 钢渣及其负载HAP的SEM图

Fig. 4 SEM images of steel slags and their HAP loading products

2.4.4 XRD

4种材料吸附前后的XRD图谱如图5所示,对应的主要矿物组成见表3。经过图谱和物相检索发现:钢渣衍射峰多且密集,成分十分复杂,主要以Si、O、Ca、Mg、Al、Fe等元素组成的矿物质为主;相对于低碱度钢渣,高碱度钢渣衍射峰较强,其磷酸(氢)钙矿物和硫酸钙矿物较多,表明了2种钢渣成分的对吸附性能的影响较大;相对于低碱度钢渣,高碱度钢渣对HAP的负载能力较强。从图5可看出,负载HAP后的低碱度钢渣图谱中,除个别峰宽稍微变窄或增强外,其余衍射

峰变化不明显, 这说明低碱度钢渣可少量地负载 HAP, 但负载效果不佳; 负载 HAP 后的高碱度钢渣部分衍射峰降低, 个别衍射峰明显增强, 这说明高碱度钢渣成功地负载了 HAP, 这进一步验证了 SEM 表征结果的可靠性。HAP 对 Cd^{2+} 具有较好的吸附性能, 将其负载于高碱度钢渣上, 可明显地提高材料对 Cd^{2+} 的吸附能力, 这与实验结果相符。而通过对反应后的高碱度钢渣及其负载 HAP 进行物相分析发现, Cd^{2+} 主要以 $Ca_{10-x}Cd_x(PO_4)_6(OH)_2$ 、 $Cd_xH_{3-x}(PO_4)_2$ 、 $Cd(OH)_2$ 等形式存在, 这说明高碱度钢渣及其负载 HAP 对 Cd^{2+} 的吸附作用主要以离子交换作用和化学沉淀作用为主^[20, 31], 主要吸附机理如式 (8)~式 (12) 所示。

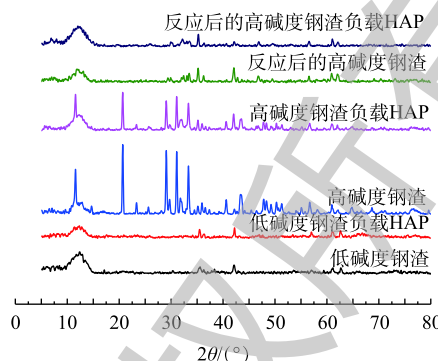
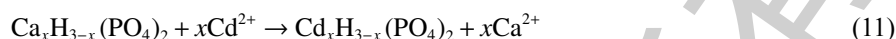
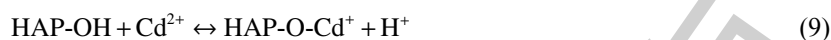
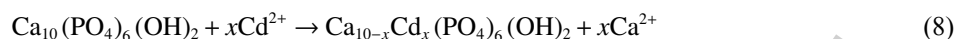


图 5 钢渣及其负载 HAP 的 XRD 图
Fig. 5 XRD patterns of steel slags and their HAP loading products

表 3 钢渣及其负载 HAP 的主要成分

Table 3 Main components of steel slags and their HAP loading products

钢渣	主要成分	2θ/(°)	晶面指数	钢渣	主要成分	2θ/(°)	晶面指数
低碱度 钢渣	$Ca(Al,Si)_2O_4$	10.322	100	低碱度 钢渣负 载HAP	$Ca(Al,Si)_2O_4$	10.322	100
	$Ca_2Fe_2O_5$	11.981	141		$Ca_2Fe_2O_5$	11.981	141
	$(Mg,Fe,Al)_{3-x}[SiAlO_5](OH)_{4-2x}$	12.527	002		$(Mg,Fe,Al)_{3-x}[SiAlO_5](OH)_{4-2x}$	12.527	002
	$Ca_3(Si_3O_9)$	25.130	120		$Ca_3(Si_3O_9)$	25.130	120
	Ca_2SiO_4	34.115	103		$CaMgSi_2O_6$	29.599	-221
	Fe_3O_4	35.438	311		Ca_2SiO_4	34.115	103
	$Ca(Fe,Mg)Si_2O_6$	35.610	221		Fe_3O_4	35.438	311
高碱度 钢渣	$(Mg_{0.5}Fe_{0.5})_2SiO_4$	36.227	112	$Ca(Fe,Mg)Si_2O_6$	35.610	221	
	FeO	42.088	200	FeO	42.193	200	
	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	11.650	020	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	31.740	211	
	$Ca_2Fe_2O_5$	11.981	020/141	$CaPO_3(OH) \cdot 2H_2O$	11.603	020	
	$Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$	20.731	-121	$Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$	20.731	-121	
	$CaSiO_3$	30.001	-220	$Ca_6(SiO_4)(Si_3O_{10})$	31.137	116	
	$Ca_6(SiO_4)(Si_3O_{10})$	31.026	116	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	31.765	211	
反应后 的高碱 度钢渣	$(Ca,Fe,Mg)_2SiO_4$	33.626	260	高碱度 钢渣负 载HAP	Ca_2SiO_4	32.136	-121
	Fe_2O_3	33.279	104		$Ca_2Fe_2O_5$	33.455	141
	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	11.650	020		$Fe_2O_3 \cdot 2CaO$	33.515	141
	$Cd(H_2PO_4)_2$	11.743	020		Ca_3SiO_5	33.801	205
	$Cd_3P_5O_{18} \cdot 16H_2O$	20.542			$Cd_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$	10.009	200
	$Cd_3(PO_4)_2$	26.955	-221		$Ca(Al,Si)_2O_4$	10.322	100
	$Cd_5(PO_4)_3(OH)$	32.291	212		$Cd(H_2PO_3)_2$	11.743	020
反应后 的高碱 度钢渣 负载HAP	$Ca_2Fe_2O_5$	33.408	141	反应后 的高碱 度钢渣 负载HAP	$Cd_3P_5O_{18} \cdot 16H_2O$	20.542	
	$MgFe_2O_4$	35.413	311		CdP_2	25.502	111
	FeO	41.957	200		$Cd_3(PO_4)_2$	26.955	-221
					$Cd_5(PO_4)_3(OH)$	32.291	212
					Ca_2SiO_4	33.420	260
					$Cd(OH)_2$	35.221	101



3 结论

1) 采用静态实验, 从 pH、反应时间和初始浓度等方面考察了低碱度钢渣、低碱度钢渣负载 HAP、高碱度钢渣和高碱度钢渣负载 HAP 4 种材料对水溶液中 Cd^{2+} 的吸附效果, 结果显示, 4 种材料对 Cd^{2+} 的吸附效果顺序为高碱度钢渣负载 HAP > 高碱度钢渣 > 低碱度钢渣负载 HAP > 低碱度钢渣。

2) 高碱度钢渣及其负载 HAP 对 Cd^{2+} 的最大吸附量分别为 $7.65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $12.63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 相比之下, 提高了 60.58%。

3) 高碱度钢渣及其负载 HAP 对 Cd^{2+} 的吸附过程均符合准二级吸附动力学模型和 Langmuir 吸附等温线模型, 表明吸附过程主要为吸附剂表面上的单层化学吸附; 且分离系数 R_L 均在 0~1 之间, 为较易吸附。

4) SEM 和 XRD 表征分析表明, 高碱度钢渣及其负载 HAP 对 Cd^{2+} 的吸附作用均以离子交换作用和化学沉淀作用为主。

5) 钢渣碱度的差异性对其吸附镉的影响较大。高碱度钢渣资源丰富, 可将其负载 HAP 后用于废水除镉或作为 PRB 介质材料用于地下水镉修复, 以达到以废治废的目的。

参考文献

- [1] 张晓健, 陈超, 米子龙, 等. 饮用水应急除镉净水技术与广西龙江河突发环境事件应急处置[J]. *给水排水*, 2013, 49(1): 24-32.
- [2] ZHAO X M, YAO L A, MA Q L, et al. Distribution and ecological risk assessment of cadmium in water and sediment in Longjiang River, China: Implication on water quality management after pollution accident[J]. *Chemosphere*, 2018, 194: 107-116.
- [3] NIDA I, TABASSUM B, ELSAYED F A, et al. Groundwater contamination with cadmium concentrations in some West U. P. Regions, India[J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2018, 25: 1365-1368.
- [4] JI W C, CHEN Z Q, LI D, et al. Identifying the criteria of cadmium pollution in paddy soils based on a field survey[J]. *Energy Procedia*, 2012, 16: 27-31.
- [5] LIU X M, ZHANG L B, MENG J, et al. A multi-medium chain modeling approach to estimate the cumulative effects of cadmium pollution on human health[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239: 308-317.
- [6] BOZENA C, MIRABBOS H, ALEKSANDRA B. Impact of thermal treatment of calcium silicate-rich slag on the removal of cadmium from aqueous solution[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 200: 369-379.
- [7] YANG L Y, WEN T T, WANG L P, et al. The stability of the compounds formed in the process of removal Pb(II), Cu(II) and Cd(II) by steelmaking slag in an acidic aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231: 41-48.
- [8] MARIBEL S T, LOU A B, ANDRIAN C C, et al. Efficiency of calcium carbonate from eggshells as an adsorbent for cadmium

- removal in aqueous solution[J]. *Sustainable Environment Research*, 2018, 28: 326-332.
- [9] MOHAMMAD H D, SAMIRA T, AHMAD P, et al. Adsorptive removal of noxious cadmium from aqueous solutions using poly urea-formaldehyde: A novel polymer adsorbent[J]. *MethodsX*, 2018, 5: 1148-1155.
- [10] 郑刘春. 玉米秸秆及其纤维素的改性和吸附水体镉离子的机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [11] SONG T, LIANG J S, BAI X, et al. Biosorption of cadmium ions from aqueous solution by modified *Auricularia Auricular* matrix waste[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 241: 1023-1031.
- [12] GUO J L, BAO Y P, WANG M. Steel slag in China: Treatment, recycling, and management[J]. *Waste Management*, 2018, 78: 318-330.
- [13] GUO Y C, XIE J H, ZHENG W Y, et al. Effects of steel slag as fine aggregate on static and impact behaviours of concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 192: 194-201.
- [14] SAXENA S, TEMBHURKAR A R. Impact of use of steel slag as coarse aggregate and wastewater on fresh and hardened properties of concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 165: 126-137.
- [15] 杨丽韞, 陈军, 袁鹏, 等. 钢渣去除废水中重金属离子的研究综述[J]. *钢铁*, 2017, 52(8): 1-9.
- [16] 潘志平. 石英砂负载羟基磷灰石的制备及其在PRB中除镉效果研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2016.
- [17] CUI H B, YI Q T, YANG X, et al. Effects of hydroxyapatite on leaching of cadmium and phosphorus and their availability under simulated acid rain[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5: 3773-3779.
- [18] MA Q Y, LOGAN T J, TRAINA S J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29: 1118-1126.
- [19] PIYALI R, SWACHCHHA M, SUBHENDU S, et al. Performance investigation of Pb(II) removal by synthesized hydroxyapatite based ceramic ultrafiltration membrane: Bench scale study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 510-519.
- [20] ELKADY M F, MAHMOUD M M, ABD-EL-RAHMAN H M. Kinetic approach for cadmium sorption using microwave synthesized nano-hydroxyapatite[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357: 1118-1129.
- [21] 覃海富, 张卫民. pH及离子强度对石英砂负载羟基磷灰石吸附镉的影响[J]. *有色金属 (冶炼部分)*, 2018(6): 71-75.
- [22] 惠咏薇. 利用钢渣去除水中镉的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- [23] 殷云皓. 钢渣处理酸性含铅废水的性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- [24] XIAO X, YANG L, ZHOU D L, et al. Magnetic γ -Fe₂O₃/Fe-doped hydroxyapatite nanostructures as high-efficiency cadmium adsorbents[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2018, 555: 548-557.
- [25] FENG Y, GONG J L, ZENG G M, et al. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162: 487-494.
- [26] ZHU R H. Removal of Cd²⁺ from aqueous solutions by hydroxyapatite[J]. *Catalysis Today*, 2008, 139: 94-99.
- [27] PENG S H, WANG R, YANG L Z, et al. Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 165: 61-69.
- [28] EBRAHIMIA A, EHTESHAMIB M, DAHRAZMA B. Isotherm and kinetic studies for the biosorption of cadmium from aqueous solution by *alhajimaurosum* seed[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, 98: 374-382.

- [29] 潘志平, 张卫民, 高芳, 等. 羟基磷灰石去除水溶液中铀(VI)的研究[J]. 陶瓷学报, 2016, 37(3): 279-282.
- [30] ZHANG Z H, WANG X J, WANG H, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution using hydroxyapatite/calciumsilicate hydrate (HAP/C-S-H) composite adsorbent prepared by a phosphate recovery process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 53-61.
- [31] MOBASHERPOUR I, SALAH E, PAZOUKI M. Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nanocrystallite hydroxyapatite[J]. *Desalination*, 2011, 266: 142-148.

(本文编辑: 金曙光, 王萌萌, 郑晓梅)

Comparison on cadmium adsorption by two steel slags with different alkalinities and their HAP loading products

MO Jingyi^{1,2}, ZHANG Weimin^{1,2,*}, CHEN Jiahong^{1,2}, ZENG Xiaoyu^{1,2}, YANG Tianzi^{1,2}, ZAN Jinjing^{1,2}

1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

2. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

*Corresponding author, E-mail: wmzhang@ecit.cn

Abstract In order to investigate the adsorption characteristics of Cd²⁺ in aqueous solution by four kinds of materials: low alkalinity steel slag, low alkalinity steel slag loaded HAP, high alkalinity steel slag and high alkalinity steel slag loaded HAP. The static batch tests were conducted to investigate the effects of pH, reaction time and initial concentration on Cd²⁺ adsorption. Combined with scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis, the adsorption process and mechanism of steel slags and their HAP loading products were analyzed and discussed by using adsorption kinetic models and adsorption isotherm models. The results show that the adsorptive effect of four kinds of materials on Cd²⁺ was following: high alkalinity steel slag loaded HAP > high alkalinity steel slag > low alkalinity steel slag loaded HAP > low alkalinity steel slag. Among them, low alkalinity steel slag and its HAP loading product had poor performance on Cd²⁺ adsorption, and the desorption phenomena occurred. Thus, these two materials were not suitable adsorbents towards Cd²⁺. High alkalinity steel slag and its HAP loading product had good performance on Cd²⁺ adsorption, and the adsorption process could be well fitted by quasi-second-order adsorption kinetics model and Langmuir adsorption isotherm model. Their adsorption processes for Cd²⁺ were mainly a single layer chemical adsorption on the adsorbent surface, and the adsorption actions were mainly ion exchange and chemical precipitation. In addition, the adsorption capacity of Cd²⁺ by high alkalinity steel slag HAP loading product was 12.63 mg·g⁻¹, which was better than that of high alkalinity steel slag ($q_{\max} = 7.65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) with 60.58% improvement. This indicates that the adsorption capacity of Cd²⁺ on high basicity steel slag could be greatly elevated by HAP loading. The basicity difference of steel slag had great influence on Cd²⁺ adsorption.

Keywords steel slag; HAP; cadmium; adsorption kinetics; adsorption isotherm