



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201904084

中图分类号 X705

文献标识码 A

王笑, 刘元元, 汪军. 联合法赤泥的特性及其对水溶液中 Pb(II) 的去除[J]. 环境工程学报, 2020, 14(2): 515-522.

WANG Xiao, LIU Yuanyuan, WANG Jun. Characteristics of red mud in combined process and its performance on Pb(II) removal in aqueous solution[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(2): 515-522.

联合法赤泥的特性及其对水溶液中 Pb(II) 的去除

王笑¹, 刘元元^{1,*}, 汪军²

1. 重庆大学, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045

2. 重庆市环境科学研究院, 重庆 401147

第一作者: 王笑(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 固体废物资源化与污染场地修复。E-mail: 505423165@qq.com

*通信作者: 刘元元(1977—), 男, 博士, 教授。研究方向: 污染场地与地下水修复。E-mail: liuyuanyuan@cqu.edu.cn

摘要 赤泥作为氧化铝冶炼过程中排出的一般工业固废, 具有数量大、碱性强、粒径小、孔隙结构丰富等特征。采用 XRF、XRD、SEM/EDX 等分析手段, 研究了赤泥的化学组成、矿物结构、粒度、比表面积、表面形貌、酸中和能力等特性。通过批实验观测了赤泥对水溶液中 Pb(II) 的去除效果, 并对 Pb(II) 初始浓度、pH 等影响因子对去除效果的影响展开了分析。结果表明, 赤泥的主要化学成分为 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃, 平均比表面积为 43.8 m²·g⁻¹; 赤泥有很强的酸中和能力, 对硝酸的中和能力约为 1.875 mol·kg⁻¹。初始 pH=4, 且过程中不控制 pH 时, 反应在 10 min 之内达到平衡, 去除率为 98%~100%, 赤泥对 Pb(II) 的去除能力可达到 25.9 mg·g⁻¹。当 pH=4 时, 赤泥对水溶液中 Pb(II) 的去除反应在 90~120 min 时达到平衡, 去除率为 10%~45%, 当初始浓度为 1~100 mg·L⁻¹ 时, Pb(II) 初始浓度越高, Pb(II) 去除能力越强, 去除率越低。当 pH 为 7 和 10 时, Pb(II) 去除率分别为 92% 和 98%, 残留 Pb(II) 浓度小于污水综合排放标准中第一类污染物最高允许排放浓度 1.0 mg·L⁻¹。通过分析可知, 赤泥对 Pb(II) 的去除符合拟二级动力学模型, 吸附机理主要为化学吸附。

关键词 赤泥; 碱性; 重金属; 铅离子; 综合利用

赤泥是以铝土矿为原料, 在氧化铝冶炼工业生产过程中排出的固体粉状废弃物, 具有强碱性, 富含钙、铝和铁等氧化物, 颗粒极细, 按氧化铝的生产工艺可将赤泥分为烧结法赤泥、拜耳法赤泥及联合法赤泥 3 种^[1-2]。中国是氧化铝生产大国, 截至 2016 年, 我国的赤泥累积堆存量超 5.0×10⁸ t, 赤泥大量堆存, 既占用土地, 浪费资源, 又会对自然环境和人身健康都产生重要影响^[3-4]。因此, 如何妥善处理 and 合理利用这些固体废弃物, 已成为社会关注的热点。赤泥中富含铝、铁等氧化物且具有孔状的骨架结构, 比表面积大, 这些特点使赤泥具有较好的吸附性能, 能有效吸附水溶液中的有机物和重金属物质^[5-6]。

含铅废水主要来自电池、涂料、五金和印刷等行业^[7], 大量排放含铅废水会造成湖泊、河流、海洋、土壤等的污染^[8]。化学沉淀法和吸附法是处理含铅废水最常见的技术方法。国内外已有学者对赤泥进行改性后, 用于处理 Pb(II) 废水, SAHU 等^[9] 使用盐酸酸化赤泥, 经过中和、沉淀和煅烧后得到改性赤泥, 对 Pb(II) 的最大吸附容量为 6.027 3 mg·g⁻¹。

赤泥中的 Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等阳离子可与 Pb(II) 发生交换, 促进 Pb(II) 的稳定化。此外, 赤泥

中含有的碱性物质(如 OH^- 、 CO_3^{2-} 等)也可与 $\text{Pb}(\text{II})$ 发生沉淀反应,生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和 PbCO_3 沉淀物,促进 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除。本研究利用 XRF、XRD、粒度分析和 SEM-EDS 等手段对赤泥样品进行特性分析,保留和利用了赤泥的碱性,碱性和吸附性能共同作用,应用于水溶液中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除实验研究中,探究其去除效果,考察了 $\text{Pb}(\text{II})$ 初始浓度和 pH 对去除效果的影响,分析其动力学过程与去除机理。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用赤泥样品采用重庆某氧化铝生产企业排放的联合赤泥。赤泥先被破碎至直径小于 5 cm,在通风橱中自然风干后,使用粉碎机粉碎、研磨并过 200 目筛(过筛率>98%),于 105 °C 烘箱中烘干过夜,即得到实验用赤泥粉末。

实验用试剂包括硝酸铅 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)、氢氧化钠 (NaOH)、硝酸 (HNO_3)、冰乙酸 (CH_3COOH)、MES 等,药剂均为分析纯。实验用水为去离子水(电阻率 $\rho > 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 赤泥的特性表征

采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF-1800, 日本岛津公司) 对赤泥样品的化学元素组成进行分析;采用场发射扫描电镜 (JSM-7800F, JEOL 公司) 对赤泥样品进行表面形态分析;采用 X 射线衍射仪 (XRD-7000S/L, 日本岛津公司), Cu K α 靶 (40 kV, 40 mA), 在扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描角度 $5^\circ \sim 80^\circ$ 的条件下进行矿物组成定性分析;采用激光衍射粒度分析仪 (Mastersizer 200, 马尔文仪器有限公司) 对赤泥样品的比表面积和平均粒度进行分析,分散剂为水,测定粒径为 $0.02 \sim 2\,000.00 \mu\text{m}$ 。采用 pH 计 (FE20, 梅特勒-托利多仪器有限公司), 检测溶液的 pH。

1.3 实验方法

1) 酸中和能力实验。为探讨赤泥的酸碱性,设计定 pH 酸滴定实验,使用 500 mL 锥形瓶,加入 300 mL 去离子水,并利用 HNO_3 将 pH 调节为 7.0,加入 0.6 g 赤泥粉末,使赤泥投加量达到 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用磁力搅拌混合,转速为 $1\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,温度为 25 °C。不断加入 HNO_3 ,使得 pH 保持在 7.0 ± 0.2 ,通过不同时刻赤泥对 HNO_3 的累积消耗量,研究赤泥与酸溶液的反应能力,分析赤泥的耗酸特性。

2) $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除实验。在 500 mL 锥形瓶中开展实验,向体积为 300 mL、pH=4 的 $\text{Pb}(\text{II})$ 水溶液中加入 0.6 g 赤泥,使赤泥投加量达到 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,采用磁力搅拌混合,转速为 $1\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,温度为 25 °C。 $\text{Pb}(\text{II})$ 初始浓度分别为 4.96、10.42 和 $51.81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应过程中不对溶液的 pH 进行调节,只记录 pH 随着时间的变化。在一定时间内取样,用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤,并测定滤液中 $\text{Pb}(\text{II})$ 浓度。每组实验开展 3 个重复实验。

在化学动力学实验中,采用乙酸/乙酸钠缓冲体系,将 pH 控制为 4.0 ± 0.2 ,向初始浓度为 5.37、10.69 和 $52.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{II})$ 水溶液中加入 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 赤泥,采用磁力搅拌混合,转速为 $1\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,温度为 25 °C。在一定时间内取样,用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤,并测定滤液中 $\text{Pb}(\text{II})$ 浓度。每组实验开展 3 个重复实验。

3) 初始浓度和 pH 对去除效果的影响实验。在 250 mL 锥形瓶中开展实验,分别配制 100 mL 初始浓度为 0.86、4.96、10.42、51.81 和 $101.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{II})$ 水溶液,调节至 pH=4,再加入 0.2 g 赤泥,使赤泥投加量达到 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,研究初始浓度对 $\text{Pb}(\text{II})$ 去除效果的影响。

分别配置初始浓度为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 4、7 和 10 的 $\text{Pb}(\text{II})$ 水溶液,在反应过程中,利用乙酸/乙酸钠缓冲体系和硝酸、氢氧化钠分别将 $\text{Pb}(\text{II})$ 溶液的 pH 维持在 4.0 ± 0.2 、 7.0 ± 0.2 和 10.0 ± 0.2 ,研究 pH 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 去除效果的影响。

4) 分析测试方法。根据《水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》(GB 7475-1987) 的标准方法, 使用原子吸收分光光度计 (AA-6300C, 岛津企业管理有限公司) 对 Pb(II) 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 赤泥特性

如表 1 所示, 供试赤泥样品主要化学组分包括 CaO(25.50%)、SiO₂(24.44%)、Al₂O₃(21.68%)、Fe₂O₃(8.53%) 和 Na₂O(6.93%), 占总量的 87%。与顾汉念等^[10]对贵州某铝厂烧结法赤泥进行化学组成 CaO(34.29%)、SiO₂(20.41%)、Al₂O₃(10.84%)、Fe₂O₃(9.06%) 类似, 具有高钙低铁的特点, 只是供试赤泥的铝含量更高。

如图 1 所示, 赤泥样品的物相组成主要包括方解石 (CaCO₃)、水钙铝榴石 (Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈)、钙霞石 (Na₆(Al₆Si₆O₂₄)(CaCO₃)(OH)₂)、铝酸钙 (Ca₃Al₂O₆)、赤铁矿 (α-Fe₂O₃)。与拜耳法赤泥的物相中, 赤铁矿 (α-Fe₂O₃)、水化石榴石 (Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈·H₂O)、方解石 (CaCO₃) 成分相似^[11-12]。薛生国等^[13]对赤泥中可能存在的碱性物质进行了分析, 结果表明, 赤泥中的主要碱性矿物质包括钙霞石、水化石榴石、方解石、氢氧化钠、铝酸钠和碳酸盐等矿物。其中方解石、钙霞石、石榴石和铝酸盐这一结果与本研究相符合。但是, 由于氧化铝工艺和堆存时间的差别, 不同堆场赤泥矿物相组分存在显著差异, 山西河津联合法赤泥中的矿物相与本研究就较为不同, 其物相组成主要包括钙铝黄长石、石英、钠长石、钙铁榴石和钙钛榴石等^[14]。

如图 2 所示, 赤泥颗粒的粒径主要集中在 0.1 μm 和 0.8 μm 左右, 平均比表面积为 43.8 m²·g⁻¹, 表面积平均粒径 D[3,2] 为 0.137 μm, 体积平均粒径 D[4,3] 为 0.365 μm。10% 的赤泥颗粒粒径小于 0.073 μm, 50% 小于 0.151 μm, 90% 小于 0.863 μm。与顾汉念等^[10]的研究中赤泥的比表面积 (0.26 m²·g⁻¹) 和表面积平均粒径 (16.486 μm) 相比, 供试赤泥的比表面积更大, 平均粒径更小。通常赤泥的比表面积越大, 孔隙结构越丰富, 则具有更好的吸附性能, 可使其作为吸附剂去除水环境和土壤中的污染物^[13-15]。

供试赤泥样品颗粒细小, 颜色偏黄棕色。由图 3 可见, 赤泥颗粒形状不规则, 表面凹凸不平, 存在空隙, 有部分赤泥颗粒相互黏结, 形成了较大的聚集体。通过 EDS 扫描观测到赤泥样品表面含 O、Ca、Al、Fe、Cr、Pb 6 种元素的分布, 其中 O、Ca、Al、Fe 4 种元素含量较高, 且分布均匀, 还存在少量 Cr、Pb 等元素, 含量较低。

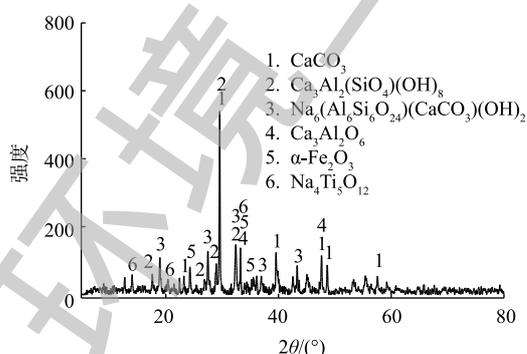


图 1 供试赤泥的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of red mud

表 1 供试赤泥的化学组成
Table 1 Main chemical constituents of red mud

氧化物形态	含量/%	氧化物形态	含量/%
CaO	25.50	TiO ₂	3.74
SiO ₂	24.44	K ₂ O	2.75
Al ₂ O ₃	21.68	MgO	1.19
Fe ₂ O ₃	8.53	SO ₂	1.18
Na ₂ O	6.93	PbO	<0.01

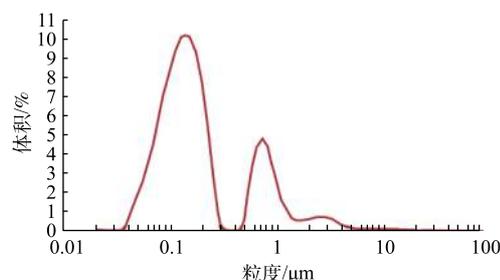


图 2 赤泥的粒度分布图

Fig. 2 Particle size distribution of red mud

氧化铝企业采用的生产工艺,通常会导致赤泥呈现明显的碱性特征。联合法是将拜耳法工艺产生的赤泥与低品质铝土矿配合碳酸钠一起,混合进行高温煅烧、溶出、分离结晶,在此过程中分离的废渣即为联合法赤泥,烧结后赤泥会产生大量碳酸盐矿物。在拜耳法工艺过程中,会添加石灰进行预脱硅处理,此时,铝土矿将会与氢氧化钙反应生成钙霞石和水化石榴石进入赤泥中,再向脱硅后的铝土矿中加入苛性碱,溶出铝土矿中的氧化铝,经过矿浆稀释和沉降分离后的杂质包括碳酸钠、铝酸钠、方解石、铝酸钙、磷灰石等固体废物,这些固体废物与钙霞石和石榴石一起,组成了拜耳法赤泥的碱性物质^[13]。由于联合法赤泥的原料是拜耳法赤泥,这使联合法赤泥的碱性组成中不仅包括碳酸盐矿物,还包括拜耳法赤泥在经过烧结之后残留下来的碱性物质,正是这些物质,造就了赤泥的高碱度特性。

如图4所示,在 $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$,转速为 $1\ 000\ \text{min}^{-1}$ 的条件下,向 $\text{pH}=7.0$ 的水中,投加 $2.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的赤泥。在240 h内,供试赤泥消耗硝酸的能力为 $1.875\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$;在反应初始8 h内,赤泥表面的可溶盐和碱性氧化物(如苛性碱、碳酸钠、铝酸钠等)快速溶解,并与水溶液中的 H^+ 发生中和反应,使得硝酸的消耗速率较快;随着反应的进行,碱性物质浓度降低,耗酸速率开始下降。因而,赤泥不仅具有较高的酸中和能力,还具有较强的碱性缓慢释放性。

2.2 Pb(II) 去除效果

赤泥中含有一定量的碱性物质,在向 $\text{Pb}(\text{II})$ 水溶液中投加赤泥后,水溶液的 pH 产生明显影响。如图5所示,当 $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$,磁力搅拌转速为 $1\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,向初始 pH 为4.0,初始浓度为 4.96 、 10.42 和 $51.81\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{II})$ 水溶液中加入赤泥粉末后,监测水溶液中 pH 随时间的变动情况,发现 pH 有了明显上升,溶液的 pH 由4.0上升至 $9.8\sim 10.10$ 。如图6所示,赤泥对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除反应迅速发生,在10 min内,去除率分别达到了100.0%、98.8%和100.0%;对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除能力分别达到 2.48 、 5.20 和 $25.90\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。反应后,水溶液中 $\text{Pb}(\text{II})$ 浓度分别为 0 、 0.12 和 $0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,均能较好达到污水综合排放标准中第一类污染物最高允许排放浓度 $1.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

SASH等^[9]使用盐酸加热制备的改性赤泥,在 $\text{pH}=4$ 时的最大吸附容量为 $6.0273\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。李明等^[16]使用木质素制备改性活性炭,在 $\text{pH}=5$ 且初始浓度为 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,去除能力可达到 $36\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对比而言,联合法赤泥粉末具有制备方式简单且成本低廉的优势,同时对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的也

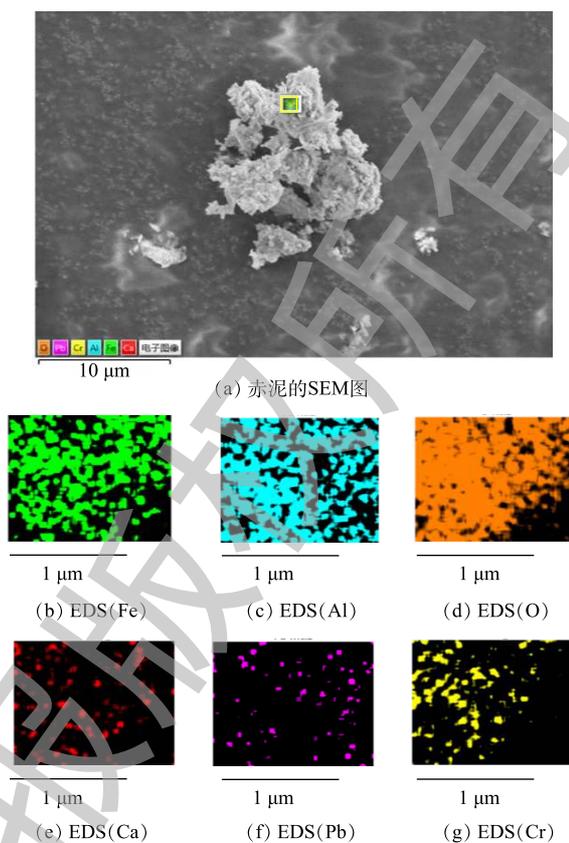


图3 赤泥粉末的SEM/EDS图像

Fig. 3 SEM/EDS images of red mud

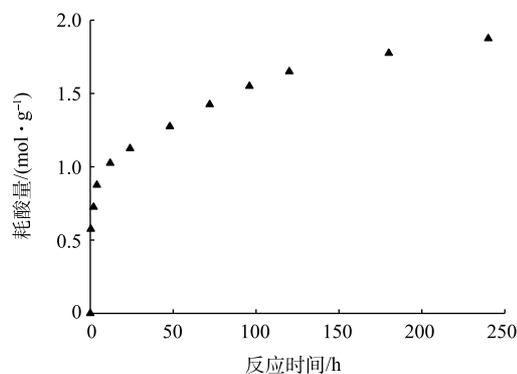


图4 赤泥的酸滴定曲线

Fig. 4 Acid titration curve of red mud

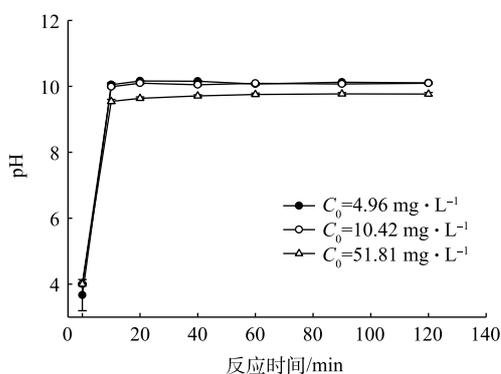


图5 水溶液中pH的变化

Fig. 5 Change of pH in aqueous solution

有较好的去除效果。

2.3 Pb(II) 初始浓度影响

为了观测 Pb(II) 的初始浓度对 Pb(II) 去除效果的影响, 保持 pH 为 4.0 ± 0.2 , 在 $1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 内调整 Pb(II) 的初始浓度, 并开展去除实验。如图 7 所示, 赤泥对 Pb(II) 的去除能力随着溶液中初始浓度的提高而增大; 去除率随着 Pb(II) 初始浓度的增加而降低。在低浓度 Pb(II) 溶液中, Pb(II) 去除效果明显, 当 Pb(II) 初始浓度为 $0.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时去除率分别为 45.2% 和 40.5%, 去除能力为 $0.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。初始浓度较高时, 去除率不理想, 但是去除能力较高, 当初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 去除率为 8.8%, 去除能力可达 $4.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.4 pH 的影响

pH 是赤泥去除水溶液中 Pb(II) 的重要影响因素。由图 8 可知, 在典型的 pH 水平下, 赤泥对水溶液中 Pb(II) 都具有较好的去除效果, 其中在中性和碱性的条件下, 对 Pb(II) 的去除率可以达到 90% 以上。研究表明, 使用碱性氢氧化物对水溶液中 Pb(II) 进行化学沉淀时, 最佳 pH 为 $7.5 \sim 11.5$ ^[7]。理论上, 由于铅离子的水解反应, Pb(II) 的形态在酸性环境中以 Pb^{2+} 为主, 而随着溶液中 OH^- 的增加, 逐渐生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀。FRANCIS 等^[18] 在进行理论模拟后得出, 当 pH 为 10.5 左右时, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的比例最大, 即铅的去除率最大。

2.5 机理分析

为进一步探讨赤泥对 Pb(II) 的去除机理, 展开了赤泥去除 Pb(II) 的动力学实验。如图 9 所示, 当 $\text{pH} = 4.0 \pm 0.15$, 去除反应快速进行, 随

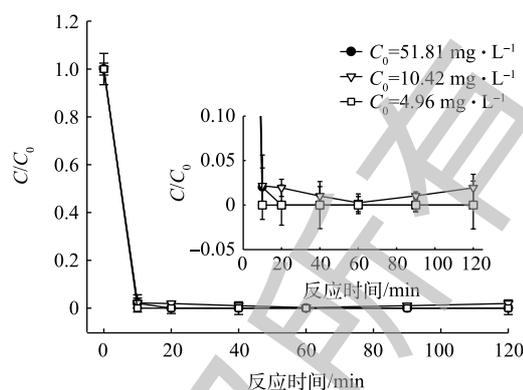


图6 赤泥对水溶液中Pb(II)的去除效果随反应时间的变化

Fig. 6 Change in Pb(II) removal effect by red mud in aqueous solution with reaction time

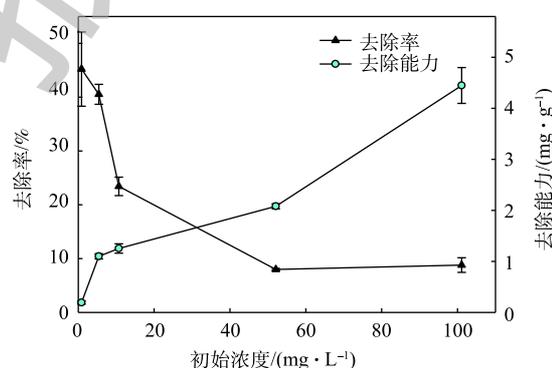


图7 初始浓度对水溶液中Pb(II)去除的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration on Pb(II) removal in aqueous solution

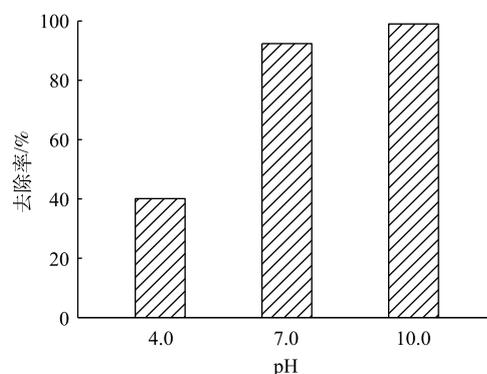


图8 pH对赤泥去除水溶液中Pb(II)的影响

Fig. 8 Effect of pH on Pb(II) removal in aqueous solution

后在 90~120 min 趋于平衡。平衡时刻 3 个初始浓度水溶液中 Pb(II) 的残余浓度分别 3.25、8.17 和 45.77 mg·L⁻¹，去除率为 41.5%、24.5% 和 12.6%，赤泥对水溶液中 Pb(II) 去除能力分别为 1.09、1.26 和 3.16 mg·g⁻¹。

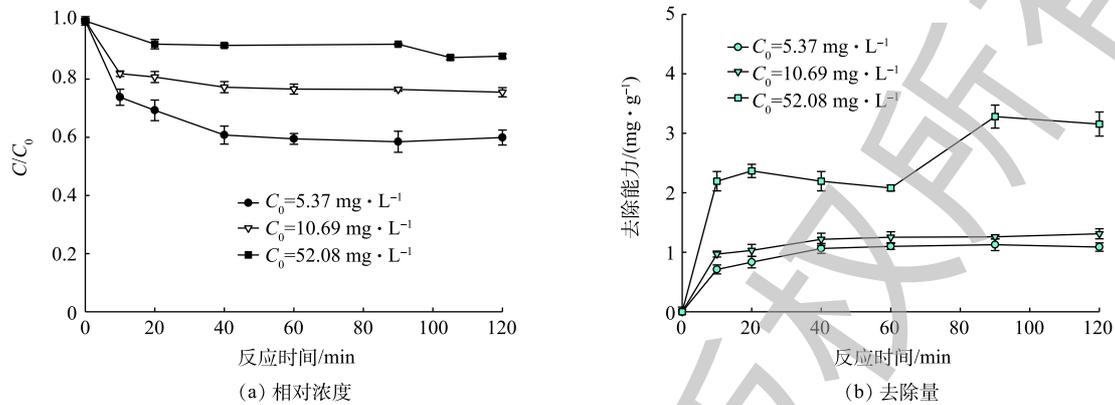


图 9 赤泥去除水溶液中 Pb(II) 的动力学过程

Fig. 9 Kinetic process of Pb(II) removal in aqueous solution by red mud

为定量描述赤泥对 Pb(II) 的去除动力学，采用 3 种动力学模型来对初始浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 Pb(II) 的去除过程进行拟合^[19-21]，这 3 种模型分别是 Lagergren 伪一级动力学模型，见式 (1)；Lagergren 伪二级动力学模型，见式 (2)；Elovich 动力学模型，见式 (3)。模型拟合如图 10 所示。

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - (k_1 t) / 2.303 \quad (1)$$

$$Q_t = k_2 Q_e^2 t / (1 + k_2 Q_e t) \quad (2)$$

$$Q_t = a \ln(t) + C \quad (3)$$

式中： Q_e 和 Q_t 分别代表平衡时刻吸附量和 t 时刻的吸附量，mg·g⁻¹； k_1 、 k_2 和 a 为各自模型的反应速率常数； C 为常数。

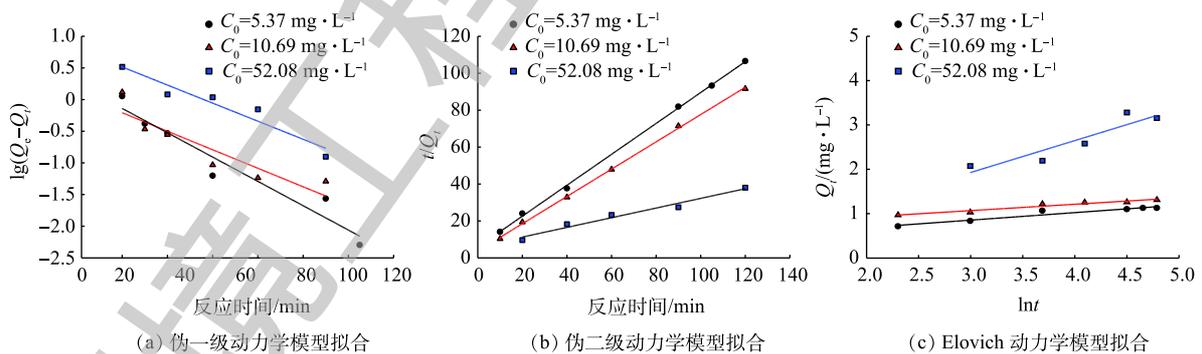


图 10 赤泥吸附水溶液中 Pb(II) 的动力学模型拟合

Fig. 10 Kinetic model fitting of Pb(II) absorption onto red mud

如表 2 所示，对比 3 种动力学模型的拟合效果，伪二级动力学模型的拟合效果优于 Elovich 动力学以及伪一级动力学，具有更高的拟合系数。伪二级动力学模型假设吸附速率由吸附剂表面未被占有的吸附空位数的平方值决定，吸附过程受化学吸附机理的控制^[20]。由此说明赤泥去除 Pb(II) 的机理包括化学吸附。

3 结论

1) 联合法赤泥的主要化学成分有 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃；矿物组成主要有方解石、水钙铝榴石、钙霞石、铝酸钙和赤铁矿；平均比表面积为 43.8 m²·g⁻¹，表面积平均粒径为 0.137 μm；赤泥粉末的颗粒形状不规则，表面凹凸不平，存在孔隙结构，且部分赤泥颗粒相互黏结形成较大聚集体。赤泥中含有大量碱性物质，有很强的酸中和能力，赤泥酸消耗能力约为 1.875 mol·kg⁻¹。

2) 赤泥对水溶液中的 Pb(II) 具有较强的去除能力。当赤泥投加量为 2.0 g·L⁻¹ 时，在 pH=4.0，初始浓度为 5~50 mg·L⁻¹ 时，反应在 90~120 min 时达到平衡，去除率为 10%~45%，去除能力为 1.06~5.73 mg·g⁻¹。初始 pH=4，且不控制 pH 的条件下，赤泥粉末与 Pb(II) 迅速反应，反应 10 min 时，Pb(II) 去除率超过 98%，平衡时水溶液中 Pb(II) 浓度小于 0.2 mg·L⁻¹ 远低于污水综合排放标准中第一类污染物最高允许排放浓度 1.0 mg·L⁻¹ 的要求。

3) 水溶液 pH 和初始浓度都会对 Pb(II) 的去除效果产生较大影响。在中性和碱性的条件下，赤泥对 Pb(II) 的去除效果较好，去除率可以达到 90% 以上。当初始浓度为 1~100 mg·L⁻¹ 时，初始浓度越高，去除率越低，赤泥的去除能力越强。

4) 赤泥对 Pb(II) 的吸附符合拟二级动力学模型，去除过程受化学吸附机理的控制。

参考文献

- [1] 李冬, 潘利祥, 赵良庆, 等. 赤泥综合利用的研究进展[J]. 环境工程, 2014, 32(S1): 616-618.
- [2] 工信部和科技部联合印发. 赤泥综合利用指导意见: [2010]401号[EB/OL]. [2019-07-20]. 中华人民共和国工业和信息化部网, 2010.
- [3] 朱强, 齐波. 国内赤泥综合利用技术发展及现状[J]. 轻金属, 2009(8): 7-10.
- [4] XUE S G, KONG X F, ZHU F, et al. Proposal for management and alkalinity transformation of bauxite residue in China[J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2016, 23(13): 12822-12834.
- [5] 张婧, 吴俊奇, 向连城, 等. 优化改性赤泥颗粒吸附含磷废水[J]. 水处理技术, 2017, 43(1): 77-81.
- [6] 王小娟, 岳钦艳, 赵频, 等. 赤泥颗粒吸附剂对重金属Cd(II)和Pb(II)吸附性能研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(5): 61-64.
- [7] 张帆, 贺盛福, 彭志远, 等. 处理含铅废水的现状与研究进展[J]. 化学通报, 2015, 78(5): 421-426.
- [8] 栗帅, 查会平, 范忠雷. 含铅废水处理技术研究现状及展望[J]. 化工进展, 2011, 30(S1): 336-339.
- [9] SAHU M K, MANDAL S, DASH S S, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(4): 1315-1324.
- [10] 顾汉念, 王宁, 刘世荣, 等. 烧结法赤泥的物质组成与颗粒特征研究[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 312-317.
- [11] 魏婧婧, 王东波, 潘静, 等. 微波煅烧酸活化改性赤泥的制备及其除Cr(VI)性能研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2015, 40(5): 1323-1329.
- [12] 赵雅琴. 新型赤泥颗粒吸附材料的制备、表征及其对水体中磷的去除性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2013.

表2 赤泥对 Pb(II) 吸附的动力学方程参数

Table 2 Kinetic equation parameters of Pb(II) absorption onto red mud

动力学模型	初始浓度	参数1	参数2	R ²
伪一级动力学模型	5.37	k ₁ =0.039 6	Q _e =0.665 8	0.885 4
	10.69	k ₁ =0.033 6	Q _e =0.619 6	0.827 2
	52.08	k ₁ =0.032 9	Q _e =3.270 4	0.923 0
伪二级动力学模型	5.37	k ₂ =8.790 1	Q _e =1.202 5	0.995 1
	10.69	k ₂ =5.754 6	Q _e =1.334 0	0.994 7
	52.08	k ₂ =73.880 0	Q _e =3.694 0	0.959 9
Elovich动力学模型	5.37	a=0.169 3	b=0.346 3	0.931 5
	10.69	a=0.143 5	b=0.638 5	0.943 5
	52.08	a=0.719 0	b=-0.228 4	0.856 6

- [13] 薛生国, 李晓飞, 孔祥峰, 等. 赤泥碱性调控研究进展[J]. 环境科学学报, 2017, 37(8): 2815-2828.
- [14] 卓九凤. 赤泥对水中重金属Cr(VI)吸附的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.
- [15] 李晓光, 赵颖, 卓锦德, 等. 赤泥基Na型分子筛的制备及其去除氨氮性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(11): 3700-3706.
- [16] 李明, 王章鸿, 沈德魁. 木质素基活性炭对Pb(II)离子的吸附性能研究[J]. 热能动力工程, 2018, 33(8): 61-68.
- [17] 柳健, 徐雅迪, 任拥政. 化学沉淀法处理含铅废水的最佳工况研究[J]. 环境工程, 2015, 33(S1): 25-28.
- [18] FRANCIS R I, 李新颖, 陈泉源. 含铅离子模拟废水沉淀处理理论分析及产物表征[J]. 矿冶工程, 2011(6): 82-87.
- [19] ASCENSAO G, SRABRA M P, AGUIAR J B, et al. Red mud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 148: 23-30.
- [20] 叶捷. 活化赤泥制备及其磷酸盐吸附性能与机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- [21] 饶正勇. 赤泥中金属元素分析和CTAB/STAB改性赤泥吸附Cr(VI)的研究[D]. 郑州: 河南大学, 2012.
- (本文编辑: 王萌萌, 郑晓梅, 张利田)

Characteristics of red mud in combined process and its performance on Pb(II) removal in aqueous solution

WANG Xiao¹, LIU Yuanyuan^{1,*}, WANG Jun²

1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China

2. Chongqing Academy of Environmental Science, Chongqing 401147, China

*Corresponding author, E-mail: liuyuanyuan@cqu.edu.cn

Abstract As a general industrial solid waste discharged from the smelting process of alumina, bauxite residue (red mud) is characterized as large quantity, strong alkalinity, small particle size and rich pore structure. XRF, XRD, SEM/EDX and other analytical methods were used to study its chemical composition, mineral structure, particle size, specific surface area, surface morphology and acid neutralization ability. The batch experiments were conducted to study the Pb(II) removal effect in aqueous solution by red mud, and the influences of Pb(II) initial concentration and pH on the removal effect were analyzed. The results showed that the main chemical components of red mud were CaO, SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃, and its average specific surface area was 43.8 m²·g⁻¹. Red mud had strong acid neutralization ability which was 1.875 mol·kg⁻¹ towards nitric acid. At the initial pH=4, the Pb(II) absorption reaction reached equilibrium within 10 min when the pH was not controlled during the process, the corresponding Pb(II) removal rate was 98%~100% with Pb(II) removal ability of 25.9 mg·g⁻¹. At pH=4, the Pb(II) removal reaction in aqueous solution reached equilibrium after 90~120 min, and the removal rate was 10%~45%. Among the Pb(II) initial concentrations of 1~100 mg·L⁻¹, the higher the initial Pb(II) concentration, the larger removal amount and the lower removal rate of Pb(II). When pH values were 7 and 10, the Pb(II) removal rates were 92% and 98%, respectively, and the residual Pb(II) concentration was less than the maximum permissible discharge concentration of 1.0 mg·L⁻¹ for pollutant type I in comprehensive discharge standard. The Pb(II) removal by red mud accorded with the quasi-secondary kinetic model, and the removal process was dominated by the chemisorption mechanism.

Keywords red mud; alkalinity; heavy metal; lead ion; comprehensive utilization