

# 室温固相法制备氢氧化镁及其对 水溶液中 Ni(II) 的吸附

郭效军 李 静 路 娟 张 力 赵磊华

(西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

**摘要:**以氯化镁、氢氧化钠、氯化钠为原料,利用室温固相反应制备了氢氧化镁。采用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等方法对样品的物相、形貌进行了表征。对氢氧化镁吸附处理含 Ni(II) 废水进行了研究,考察了 pH 值、吸附时间和吸附温度等因素对氢氧化镁吸附 Ni(II) 过程的影响,使用准一级动力学模型、准二级动力学模型对动力学数据进行了拟合,结果表明氢氧化镁对 Ni(II) 的吸附过程符合准二级动力学模型,并且吸附量随温度的增加而增大。

**关键词:**室温固相法; 氢氧化镁; Ni(II); 吸附

中图分类号:TB34

文献标识码:A

文章编号:1001-1625(2012)02-0406-05

## Preparation of Magnesium Hydroxide by Room Temperature Solid Phase Method and Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solution

GUO Xiao-jun LI Jing LU Juan ZHANG Li ZHAO Lei-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** Magnesium hydroxide samples were prepared using magnesium chloride, sodium chloride and sodium hydroxide by solid phase method. The phase and morphology of the samples were characterized by XRD and SEM. The adsorption of magnesium hydroxide with Ni(II) in wastewater was investigated. The effects of factors including pH value of solution, contact time and adsorption temperature on the adsorption process of Ni(II) were discussed. The pseudo-first order kinetic model and pseudo-second order kinetic model were applied to analyze the kinetic data. The results showed that the experimental data conformed to the pseudo-second order kinetic model and the adsorption capacities increased with increase in temperature.

**Key words:** room temperature solid state reaction; magnesium hydroxide; Ni(II); adsorption

## 1 引 言

当今世界,随着工业的迅速发展,重金属污染导致的环境问题日益加剧。镍是被污染水体中常见的一种重金属离子,其来源包括采矿、冶炼、电镀等工业行业排放的废水<sup>[1]</sup>。镍是一种致癌物质,会引发肺癌、鼻腔癌、骨癌等;还能引起过敏性皮炎、头痛、恶心、呕吐、胸闷等急性镍中毒现象<sup>[2]</sup>。处理含镍废水的方法有很

基金项目:甘肃省教育厅研究生导师科研项目(No. 1001-08)

作者简介:郭效军(1969-)男,博士,副教授,主要从事能源与功能材料化学方面的研究。E-mail: guoxj6906@163.com

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

多,如化学沉淀法<sup>[3]</sup>、电解法<sup>[4]</sup>、离子交换法<sup>[5]</sup>和膜处理法<sup>[6]</sup>等。但化学沉淀法处理的出水 pH 值不易控制,出水重金属离子浓度高,且沉淀易形成胶体;电解法需要较大的设备投资;离子交换法对重金属离子的选择性较差;膜处理法存在膜易受污染或洗脱液处理量大等缺点<sup>[7]</sup>。而吸附法是一种廉价简易、去除效果好的水处理技术。

近年来,国内外相关报道表明含镁材料具有良好的吸附性能,如纳米氧化镁在环境净化领域具有十分广阔的应用前景<sup>[8]</sup>,氢氧化镁用于废水处理的研究也备受关注。冯雪冬等<sup>[9]</sup>研究了氢氧化镁对 Ni(II) 的吸附热力学和动力学特性。于泊藁等<sup>[10]</sup>考察了氢氧化镁用量、搅拌时间、温度及 pH 值对含镍废水处理效果的影响,探讨了氢氧化镁吸附作用机理。

由于常温固相法具有反应无需溶剂、产率高、反应条件容易掌握等优点<sup>[11]</sup>,本文采用室温固相反应制备出氢氧化镁样品,用于含镍废水的处理。考察了 pH 值、吸附时间、吸附温度等因素对吸附过程的影响,并对该吸附过程的动力学行为进行了研究。

## 2 实验

### 2.1 原料

氯化镁( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,莱阳化工实验厂,分析纯);氯化钠(天津市北方天医化学试剂厂,分析纯);氢氧化钠(白银化学试剂厂,分析纯); $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (汕头金砂化工厂,分析纯);盐酸(莱阳市双双化工有限公司,分析纯);四硼酸钠(天津市百世化工有限公司,分析纯);OP 乳化剂(天津市福晨化学试剂厂,分析纯);4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚(上海化学试剂厂,分析纯)。

### 2.2 氢氧化镁的制备

称取 6 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  放入干燥箱内于 100 °C 下干燥 24 h,放入玛瑙研钵内研磨 20 min,待用;再按比例称取 2.35 g NaOH 和 5 g NaCl,放入玛瑙研钵内研磨 20 min;将上述两种研磨产物混合研磨。混合物先变得潮湿,然后逐渐变为白色硬块,同时放出热量;继续研磨,硬块消失,混合物恢复潮湿状态,不再放出热量,反应达到完全。将上述研磨后产物在空气中放置 24 h,然后用蒸馏水反复洗涤除去 NaCl,于干燥箱内 100 °C 下干燥 12 h 后再研磨即得氢氧化镁样品。

制备氢氧化镁粉末样品的化学反应方程式如下:



### 2.3 镍溶液的配制

按比例计算后称取一定质量的  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解于二次水中,配制成 2500 mg/L Ni(II) 的储备液。取一定量的 Ni(II) 储备液,配制成所需浓度的系列含镍废水。

### 2.4 Ni(II) 的吸附实验

向 100 mL 具塞锥形瓶中移入 25 mL 已知浓度的 Ni(II) 溶液,加入一定质量的吸附剂,于设定温度下在恒温振荡器中振荡。达到预设时间后,离心分离,取上层清液检测。

### 2.5 分析方法

采用日本理学公司的 D/max-2400 型 X 射线衍射仪对氢氧化镁样品的晶体结构进行分析(Cu 靶,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,衍射速率为  $4^\circ/\text{min}$ ,扫描范围  $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ );采用日本电子光学公司的 JSM-6701F 冷场发射型扫描电镜观察样品形貌。

$\text{Ni}^{2+}$  浓度的测定:样品液中分别加入缓冲溶液(5 mL 0.1 mol/L 硼砂-氢氧化钠缓冲液)、增敏剂(2 mL 1% OP 溶液)、显色剂(0.5 mL  $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚溶液),显色 30 min 后,在  $\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ nm}$  下测定其吸光度,并与标准曲线对照计算浓度。氢氧化镁对 Ni(II) 的平衡吸附量  $q_e$  (mg/g) 按下式计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

其中  $C_0$ 、 $C_e$  分别为 Ni(II) 的初始浓度和平衡浓度 (mg/L),  $V$  为溶液体积 (L),  $m$  为吸附剂用量 (g)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 氢氧化镁的表征与分析

图1为氢氧化镁样品的XRD图谱。将样品的XRD图谱与标准图谱(JCPDS 07-0239)对比后发现样品特征衍射峰的位置与标准图谱基本一致,且无明显杂质衍射峰出现,说明该样品为氢氧化镁,且有较高的纯度。根据谢乐公式  $D = k\lambda / B\cos\theta$  得到样品的一次粒径为 18 nm。

由图1可知,所制氢氧化镁颗粒衍射峰的峰值强度大,表明样品晶型发育完整。

图2为氢氧化镁样品的SEM照片。从图2可以看出,样品呈现出明显的片状形态,有团聚现象发生,导致孔状结构产生,将在一定程度上利于吸附过程的进行。

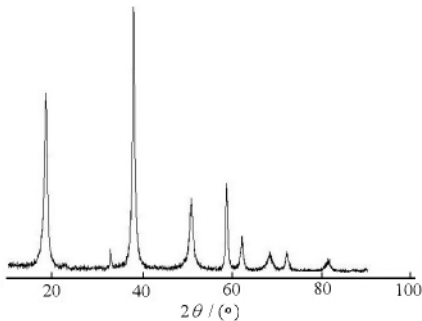


图1 氢氧化镁样品的XRD图谱

Fig.1 XRD pattern of Mg(OH)<sub>2</sub> sample

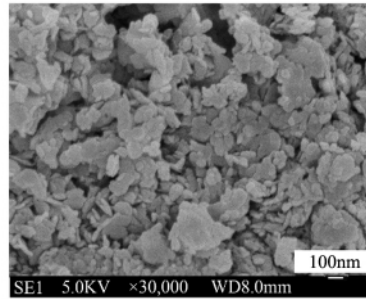


图2 氢氧化镁样品的SEM照片

Fig.2 SEM images of Mg(OH)<sub>2</sub> sample

#### 3.2 pH值、温度和吸附时间对平衡吸附量的影响

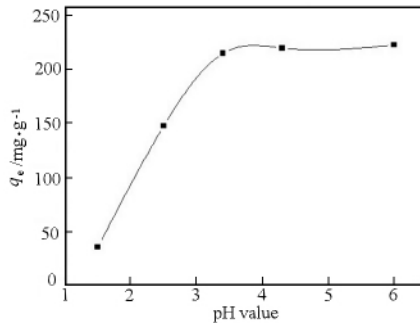


图3 不同pH值对Ni(II)吸附量的影响

Fig.3 Effect of pH value on Ni(II) adsorption

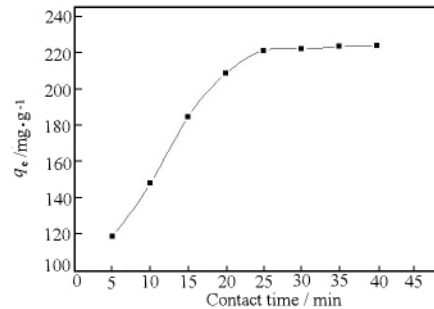


图4 吸附时间对Ni(II)吸附量的影响

Fig.4 Effect of contact time on Ni(II) adsorption

图3为不同pH值对Ni(II)平衡吸附量的影响。从图3可以看出,随着溶液pH值的增加,平衡吸附量变化较大。在pH值为1.5~3.4的范围内,氢氧化镁吸附剂对Ni(II)的吸附量逐渐增加。当pH值继续增加时,平衡吸附量变化不大,基本保持稳定。由于Ni(II)溶液未经酸碱调节的初始pH值为6,因此随后进行的实验直接选用未经pH值调节的Ni(II)溶液。

图4为吸附时间对平衡吸附量的影响。从图4可以看出,氢氧化镁对溶液中Ni(II)的吸附在5~25 min内呈急剧上升趋势,25 min后,吸附量基本无变化,可认为已达到平衡,因此下面的实验中选择30 min为吸附时间。

图5是温度对Ni(II)吸附量的影响,由图5可见温度升高,吸附量逐渐增大。当温度超过350 K以后,吸附量开始减小。由于吸附达平衡时的温度低于373 K,所以此过程属于物理吸附<sup>[12]</sup>。

### 3.3 吸附动力学

在不同温度、不同吸附时间下进行了吸附动力学实验,考察了氢氧化镁对水溶液中 Ni(II) 的吸附行为。采用准一级动力学模型、准二级动力学模型对所得实验数据进行拟合、分析,以相关系数  $R^2$  作为拟合评价标准。

利用准一级动力学模型来描述固液吸附动力学过程,其线性方程如下<sup>[13]</sup>:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (3)$$

式中  $q_t$  和  $q_e$  分别代表  $t$  时刻的吸附量和平衡吸附量 (mg/g);  $k_1$  为准一级方程的吸附速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ )。如图 6 所示,由  $\ln(q_e - q_t) \sim t$  线性图可得  $k_1$ 。

准二级动力学模型的线性方程如下:<sup>[14]</sup>

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

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

式中  $q_t$  和  $q_e$  分别代表  $t$  时刻的吸附量和平衡吸附量 (mg/g);  $k_2$  为准二级方程的吸附速率常数 ( $\text{g/mg} \cdot \text{min}^{-1}$ )  $h$  为初始吸附速率 ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1}$ )。如图 7 所示,由  $t/q_t$  对  $t$  作图,可得  $q_e$  和  $k_2$ ,再根据 (5) 得到  $h$ 。

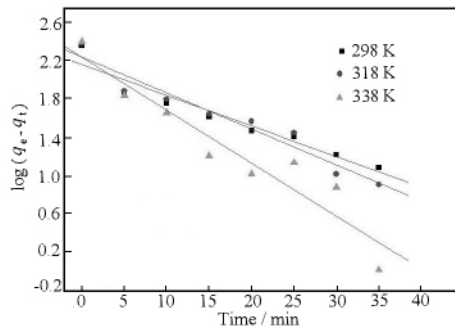


图 6 氢氧化镁对 Ni(II) 在不同温度下吸附的准一级动力学模型拟合

Fig. 6 Pseudo-first-order plots for adsorption of Ni(II) onto Mg(OH)<sub>2</sub> at different temperature

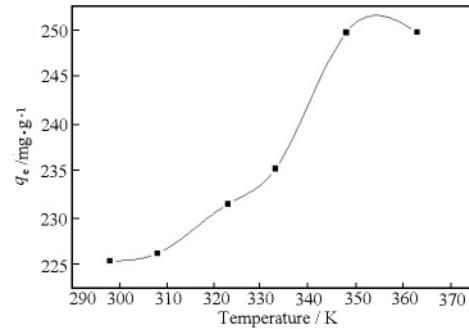


图 5 温度对 Ni(II) 吸附量的影响

Fig. 5 Effect of temperature on Ni(II) adsorption

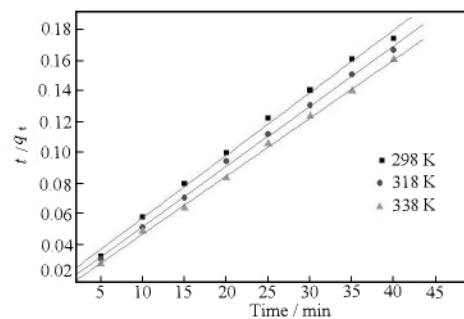


图 7 氢氧化镁对 Ni(II) 在不同温度下吸附的准二级动力学模型拟合

Fig. 7 Pseudo-second-order plots for adsorption of Ni(II) onto Mg(OH)<sub>2</sub> at different temperature

根据图 6 所示,以准一级动力学模型拟合得到 298 K、318 K、338 K 下吸附量分别为 143.49 mg/g、172.6 mg/g、171.59 mg/g,而由实验所得上述温度下吸附量分别为 229.75 mg/g、240.2 mg/g、250.54 mg/g,二者相差较大;再者拟合线的相关系数依次为 0.9254、0.9326、0.8864,线性关系较差。表明准一级动力学模型不适于描述氢氧化镁对 Ni(II) 的吸附过程。

与之相反,由图 7 可见,准二级动力学模型在 298 ~ 338 K 内展现出良好的线性关系,相关系数  $R^2 > 0.99$ 。准二级方程的吸附速率常数  $k_2$  和初始吸附速率  $h$  均随着温度的升高而增加,初始吸附速率表现出较大的增长。拟合所得理论吸附量依次为 245.1 mg/g、255.1 mg/g、264.55 mg/g,与实验值较为接近。因此在实验涉及的温度范围内,氢氧化镁对 Ni(II) 的吸附过程符合准二级动力学模型。

准一级方程对吸附镍离子行为的拟合程度较差,这是由于其在边界条件的计算上有局限,难以准确测定平衡吸附量  $q_e$  的值。相比之下,准二级方程包含了外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等在内的所有过

程因而可以较为全面、准确地描述镍离子在氢氧化镁吸附剂上的吸附状况。

## 4 结 论

以氯化镁、氢氧化钠、氯化钠为原料,通过室温固相反应制备了氢氧化镁。考察了 pH 值、吸附时间和吸附温度等因素对氢氧化镁吸附 Ni(II)过程的影响,使用准一级动力学模型、准二级动力学模型对动力学数据进行了拟合,结果表明氢氧化镁对 Ni(II)的吸附过程符合准二级动力学模型,并且吸附量随温度的增加而增大。

## 参 考 文 献

- [1] Padmavathy V, Vasudecan P, Dhingra S C. Biosorption of nickel(II) ions on Baker's yeast [J]. *Process Biochem.*, 2003, **38**: 1389-1395.
- [2] Meena A K, Mishra G K, Rai P K, et al. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent [J]. *J. Hazard Mater.*, 2005, **122**: 161-170.
- [3] Remoudaki E, Hatzikioseyan A, Kousi P, et al. The mechanism of metals precipitation by biologically generated alkalinity in biofilm reactors [J]. *Water Res.*, 2003, **37**: 3843-3854.
- [4] Hasar H. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk [J]. *J. Hazard Mater.*, 2003, **97**: 49-57.
- [5] Rao M, Parwate A V, Bhole A G. Removal of  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous solution using bagasse and fly ash [J]. *Waste Manage(Oxford)*, 2002, **22**: 821-830.
- [6] Yan G Y, Viraraghavan T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass [J]. *Bioresour. Technol.*, 2001, **78**: 243-249.
- [7] 任志宏. 重金属废水中含镍废水的处理应用技术[J]. *应用技术*, 2007, **2**(2): 72-74.
- [8] 鲁俊文, 王 维, 张爱清, 等. 纳米氧化镁的吸附及分解性能研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2011, **30**(5): 1094-1098.
- [9] 冯雪冬, 王九思, 马艳飞, 等. 氢氧化镁对 Ni(II) 吸附机理和动力学[J]. *非金属矿*, 2009, **32**(2): 72-74.
- [10] 于泊蓁, 吕树芳, 赵建海. 氢氧化镁处理含镍废水条件探索及机理研究[J]. *工业安全与环保*, 2011, **37**(1): 10-11.
- [11] 郭效军, 王爱平, 赵磊华, 等. 室温固相结合水热处理制备纳米 Mg-Al 层状双金属氢氧化物[J]. *硅酸盐通报*, 2011, **30**(4): 789-793.
- [12] Ma M H, Lin C I. Adsorption kinetics of  $\beta$ -carotene from soy oil using regenerated clay [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2004, **39**: 201-209.
- [13] Naiya T K, Chowdhury P, Bhattacharya A K, et al. Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions [J]. *Chem. Eng. J.*, 2009, **148**: 68-79.
- [14] Ho Y S, McKay G. The sorption of lead(II) ions on peat [J]. *Water Res.*, 1999, **33**: 578-584.

(上接第 395 页)

- [7] 唐咸燕, 肖 佳, 陈 雷, 等. 粉煤灰及水胶比对水泥净浆抗硫酸盐侵蚀性能影响的试验研究[J]. *粉煤灰*, 2008, **1**(1): 14-17.
- [8] 牛全林, 张 勇. 矿物质混合材对水泥砂浆抗硫酸盐腐蚀的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2006, **34**(1): 114-117.
- [9] 郭 伟, 秦鸿根, 孙 伟, 等. 外加剂与水胶比对混凝土氯离子渗透性的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2010, **29**(6): 1478-1483.
- [10] Hassan K E, Cabrera J G, Maliehe R S. The effect of mineral admixtures on high-performance concrete [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2000, **22**(4): 267-271.
- [11] Shi X M, Yang Z X, Liu Y J, et al. Strength and corrosion properties of Portland cement mortar and concrete with mineral admixtures [J]. *Construction and Building Materials*, 2011, **25**(8): 3245-3256.
- [12] ASTM C 1202-97. Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration[S].
- [13] GB/T50082-2009. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准[S].
- [14] GB/T 16925-1997. 混凝土及其制品耐磨性试验方法(滚珠轴承法) [S].
- [15] 邓聚龙. 灰色控制系统[M]. 武汉: 华中工学院出版社, 1985: 348-355.