

粉煤灰基免烧高强滤料的制备及其对 Ni^{2+} 的去除

王 倩¹, 齐 怡², 王 坤³, 杨尚权³, 苗 洋¹, 高 峰¹

(1. 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024; 2. 山西国控晋纺实业有限公司, 太原 030002;
3. 山西省玻璃陶瓷科学研究所有限公司, 山西省多孔陶瓷材料技术创新中心, 太原 030013)

摘 要: 随着粉煤灰堆存量逐年增加, 其资源化利用迫在眉睫。以粉煤灰(FA)为主要原料, 硅灰(SF)为增强剂和外加硅源采用高温蒸养法制备免烧粉煤灰基沸石化陶粒(FACZ), 从而实现粉煤灰的高值化利用。采用比表面及孔径分析仪(BET)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱仪(FTIR)等手段, 表征了各阶段样品的孔结构、晶体结构、微观形貌及官能团特征, 并探究了碱浓度、SF 质量分数、温度、蒸养时间对 FACZ 的影响, 以及 pH 值、 Ni^{2+} 浓度、时间、FACZ 投加量、温度对 FACZ 去除 Ni^{2+} 的影响。XRD、SEM、FTIR 均表明 FACZ 中合成了结晶度良好的方沸石, 优化后的工艺为 8 mol/L NaOH、15% SF、190 °C 蒸养 48 h; 优化后的 FACZ 的比表面积可达 14.4 m^2/g , 强度可达 27.25 MPa。在最佳条件下, FACZ 对 Ni^{2+} 去除效率可达 99.9%, 最大去除量为 31.934 mg/g; 去除机理为硅羟基和沸石离子交换联合作用, 且离子交换为主要原因。

关键词: 粉煤灰; 免烧陶粒; 硅灰; 金属离子

中图分类号: TQ536.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-0982-09

网络出版时间: 2023-03-10



Preparation of Fly Ash-Based No-Sintered High-Strength Filter and Its Removal of Ni^{2+}

WANG Qian¹, QI Yi², WANG Kun³, YANG Shangquan³, MIAO Yang¹, GAO Feng¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi State Control Jinfang Industry Co., Taiyuan 030002, China; 3. Shanxi Porous Ceramic Materials Technology Innovation Center, Shanxi Provincial Glass and Ceramic Scientific Research Institute Co., Taiyuan 030013, China)

Abstract: It is important to utilize fly ash (FA) as a resource due to its increasing amount. In this paper, a no-sintered fly ash-based zeolitised ceramsite (FACZ) was prepared by a high-temperature steaming method with FA as a main raw material, silica fume (SF) as a reinforcing agent and additional silicon source to achieve the high-value utilization of fly ash. The pore structure, crystal structure, microscopic morphology and functional group characteristics of the samples at each stage were characterized by specific surface area and pore size analyzer (BET), X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). The effects of alkali concentration, SF mass fraction, temperature and steaming time on FACZ were investigated. The results show that analcime with a good crystallinity can be synthesized in FACZ under the optimized conditions (*i.e.*, 8 mol/L NaOH, 15% SF and steaming at 190 °C for 48 h). The specific surface area of FACZ can reach 14.4 m^2/g and the strength is 27.25 MPa after steaming. The removal efficiency of FACZ can reach 99.9%, and the maximum removal amount is 31.934 mg/g under the optimal removal conditions. The removal mechanism is a combined action of silanol and zeolite ion exchange, in which the ion exchange is the main cause.

Keywords: fly ash; no-sintered ceramsite; silica fume; metal ion

粉煤灰是煤燃烧后烟气中的细灰, 其为燃煤电厂的主要固体废弃物。如何高效且高值化的利用粉煤灰已逐渐引起各领域研究人员的广泛关注; 制备

粉煤灰陶粒是粉煤灰资源化的重要途径之一。目前粉煤灰陶粒主要代替砂石作为混凝土骨料制备轻质混凝土^[1], 《GB-T 17431.1—2010》要求其强度不低

收稿日期: 2022-09-02。 修订日期: 2022-09-19。

基金项目: 山西省重点研发计划项目(201903D321064); 山西省科技平台建设项目(202104010911002)。

第一作者: 王 倩(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 苗 洋(1987—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-09-02. Revised date: 2022-09-19.

First author: WANG Qian (1997—), female, Master candidate.

E-mail: wangqian_taili@163.com

Correspondent author: MIAO Yang (1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: miaoyang198781@163.com

于 5 MPa。近年来,部分研究者利用陶粒强度高、可重复利用、易回收等优点,将其用作污水滤料并取得了一定的成果。Yin 等^[2]以赤泥、粉煤灰、河底沉积物为原料研究并制备出可利用表面金属羟基吸附磷的烧结陶粒,最大吸附量达到 9.84 mg/g。烧结陶粒虽然强度高,但其耗能也大,造成制造成本增加,影响了产品的推广。Chen 等^[3]以黄铁矿尾矿为原料制备免烧陶粒吸附废水中的磷,最大吸附量为 7 mg/g,克服了烧结陶粒耗能大的问题。根据文献[1]报导,目前开发的免烧陶粒所使用的黏结剂主要为水泥、煅烧黏土,通过这些材料的胶凝特性,得到具有一定强度的陶粒产品。此外,许事成等^[4]采用低温蒸养法在免烧粉煤灰陶粒中掺入硅灰,发现可以明显提高其强度,最高可达 20.37 MPa。基于沸石表面呈负电性、具有特定孔道结构、可以进行离子交换的特点使其能够有效去除带正电的污染物,许多学者对沸石化滤料有着浓厚的兴趣。高珊等^[5]以硅灰和粉煤灰为原料采用水热法合成了粉体 SUZ-4 分子筛用于亚甲基蓝的吸附,最大吸附量达到 42.5 mg/g。粉体沸石分子筛虽吸附效果较好,但回收再利用十分困难。本工作将以粉煤灰和硅灰为原料,以高温蒸养法代替水热法,在蒸养过程中一步实现陶粒增强和沸石化的过程,制备可循环使用的新型陶粒滤料。此外,本工作将系统探究硅灰质量分数、蒸养时间、蒸养温度、碱浓度对粉煤灰陶粒沸石化的影响,以及其去除 Ni^{2+} 的最佳条件,以便更好的用于水处理领域。

1 实验

1.1 原料和试剂

粉煤灰(FA),硅灰(SF)。氢氧化钠、盐酸、硝酸镍、柠檬酸铵、碘片、碘化钾、丁二酮肟、乙二胺四乙酸二钠均来自上海麦克林生化科技有限公司,纯度为分析纯。

1.2 分析测试

用 X4200W 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析 FA、SF 化学成分。用 TQ-3 型单颗粒强度测试仪测定陶粒强度。用 TD-3500 型高温 X 射线衍射仪(XRD)分析样品晶体组成,测试条件为:管电压 35 kV,管电流为 25 mA, Cu K_α 靶,扫描速率为 $30^\circ/\text{min}$,扫描范围 $5^\circ\sim 80^\circ$ 。用 ZEISS 型扫描电子显微镜(SEM)分析样品微观形貌,电压 1~5 kV。用 JW-BK122W 型比表面及孔径分析仪(BET)测试陶粒比表面积及孔结构。用 Thermo Fisher 型红外光谱仪(FTIR)

分析样品官能团特征。KBr 压片支撑,波长范围 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。用 UV-8000S 型紫外可见分光光度计测试模拟废液 Ni^{2+} 被去除前后的浓度。用赛默飞 Aquion 型离子色谱仪测定 Na^+ 、 Ca^{2+} 的浓度。

1.3 实验方法

1.3.1 免烧粉煤灰基沸石化陶粒(FACZ)的制备 将过 100 目筛的 FA 和 SF 按 95:5、90:10、85:15、80:20 质量比预混合后移入倾斜式滚筒造粒机中再混合;控制搅拌棒转速为 600 r/min,转筒转速为 300 r/min。充分混合后缓慢均匀地加入原料总质量 15%~25% 的 4、8、12、16、20 mol/L NaOH 溶液直到造粒结束,制得直径为 1 mm~1 cm 免烧粉煤灰陶粒胚体(FAC)。将 FAC 室温养护 6~12 h 后送入压强为 1 MPa、温度为 150、170、190、210、230、250、270 $^\circ\text{C}$ 的蒸养釜中分别蒸养 12、24、36、48、72 h 后得到 FACZ。

1.3.2 FACZ 去除 Ni^{2+} 实验 称取 0.5~2.5 g FACZ 样品置于 500 mL 5~70 mg/L 的 Ni^{2+} 的模拟废水中搅拌 30 min~10 h 后获取上清液。用紫外分光光度计测定 Ni^{2+} 的标准曲线以及 Ni^{2+} 被去除前后的浓度。另外采用 0.1 mol/L NaOH 溶液作为解吸剂解吸 10 min,常温干燥后进行 10 次循环实验。脱附富集下的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 可以作为制备镍相关化合物的原料。

2 结果与讨论

2.1 原料组成及微观形貌

表 1 为 FA 和 SF 的化学组成。FA 中 Al_2O_3 和 SiO_2 质量分数分别为 46.86%、40.27%,可以作为合成沸石的原料。而其他组分如 Fe_3O_4 、 TiO_2 、 SO_3 可以被陶粒中的地质聚合物很好的固化,从而使其可以作为污水滤料而不污染环境。图 1a 和图 1c 分别为 FA 的 XRD 谱和 SEM 照片,由微观形貌为光滑的玻璃球状可知,FA 的物相主要为玻璃相;由 XRD 谱可见,其主要晶相为莫来石,含少量石英。图 1b 和图 1d 为 SF 的 XRD 谱和 SEM 照片。由图 1b 和图 1d 可见, SF 为无定形 SiO_2 ,由直径不同的球体组成。

表 1 FA、SF 原料的化学组成

Raw material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_3O_4	CaO	TiO_2	SO_3
FA	40.27	46.86	4.27	3.56	1.44	1.00
SF	98.32	0.86	0.10	0.50		0.16

w is mass fraction; FA is fly ash; SF is silica fume.

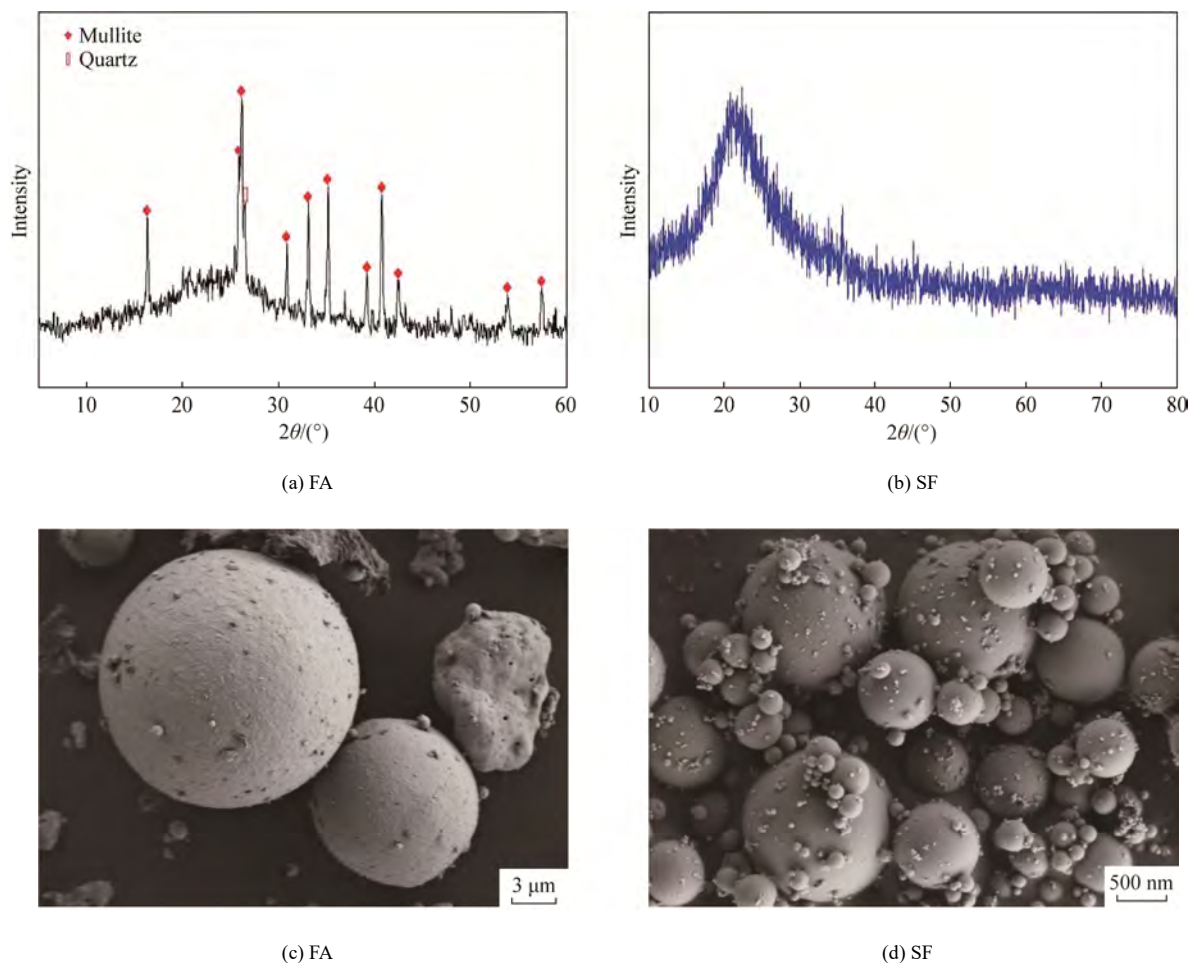


图1 FA和SF的XRD谱和SEM照片
Fig. 1 XRD patterns and SEM images of FA and SF

2.2 影响FACZ制备的因素

2.2.1 蒸养时间对FACZ的影响 图2a为不同蒸养时间FACZ的XRD谱。蒸养12 h时，FACZ中出现方沸石、丝光沸石；随着蒸养时间延长，方沸石峰强度逐渐增强，结晶度由12 h的62.4%提高到72 h的84.3%。图3为不同蒸养时间FACZ的SEM照片和EDS谱。12 h时，并未观察到明显的沸石相。24、36、48、72 h时，可以看到沸石相的存在；EDS分析表明Si/Al比(摩尔比)都在2.00~2.69之间，符合方沸石的硅铝比。表2为不同制备参数FACZ比表面积及孔参数；由表2可知，FACZ比表面积随蒸养时间先增大后减小，在48 h达到峰值，这是因为FACZ存在2种孔，1种是不同颗粒之间的堆积孔，1种是沸石孔。SF、FA水化反应在24 h时已基本完成，24 h后，堆积孔会慢慢塌陷，符合沸石Si/Al比的一部分沸石化。结合图2a，48 h方沸石峰最强，故选择48 h作为最佳蒸养时间。

2.2.2 SF质量分数对FACZ的影响 图2b为SF质量分数对FACZ的影响。对比含5%、10%、15% SF的XRD谱，随着SF增加，方沸石峰增强，结晶度均在80%~85%之间；由表2，随着SF从5%增至15%，比表面积增大，孔径减小，综合说明方沸石合成量增加。这是因为SF为无定形SiO₂，当它均匀的附着在FA的表面，为沸石的形成提供硅源。而随着SF增加，并没有形成比方沸石硅铝比更高的沸石，一方面是因为190 ℃有利于合成方沸石，另一方面是因为固体中扩散限制^[6]。当SF增加到20%时，沸石峰反而消失了，这是因为SF的增加，胶凝作用更加显著使得制备FAC所用的NaOH溶液急剧减少，导致FA未能活化，从而未生成沸石。观察表2，FACZ的比表面积随着SF的增加呈现先增大后减小的趋势，10%时最大，15%次之且相差很小，结合图2b方沸石的峰值，选择15% SF为最佳配比，且15% SF时FACZ强度最大。

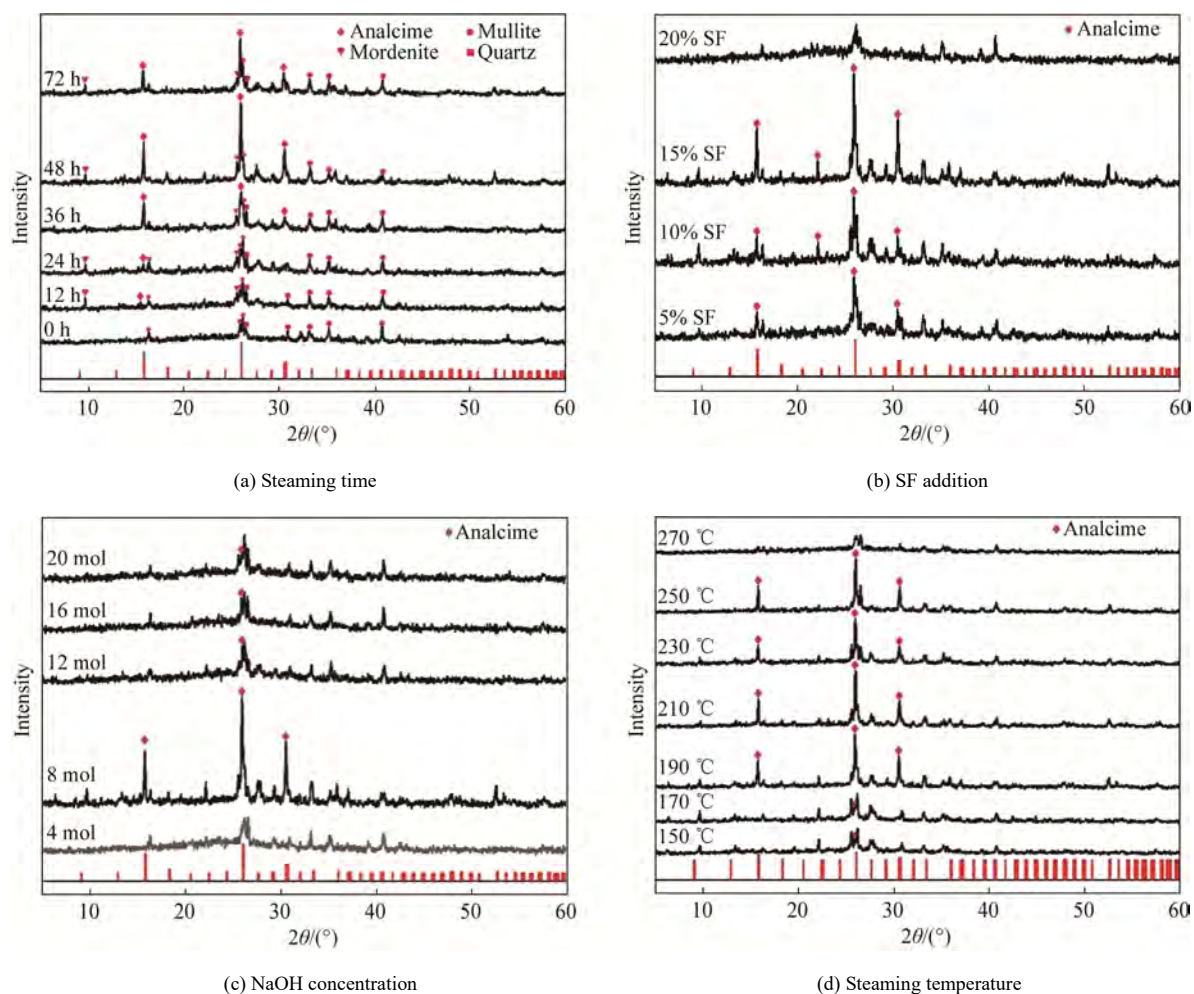
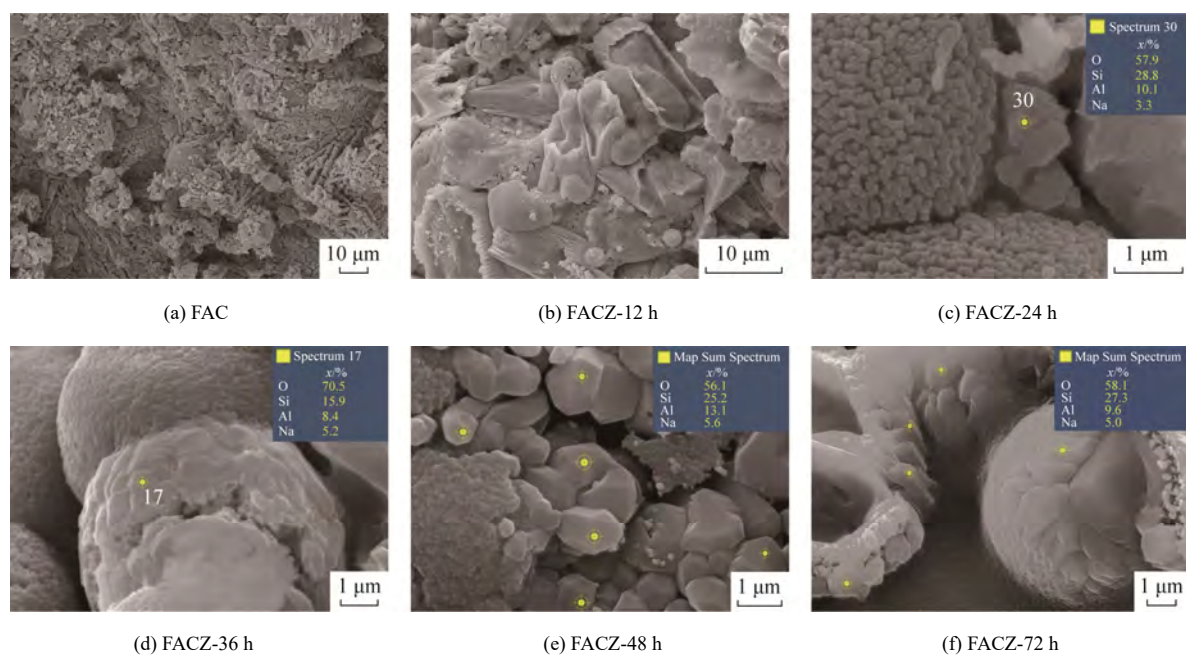


图 2 不同制备参数对 FACZ 的影响
Fig. 2 Effect of different preparation parameters on FACZ



x is mole fraction.

图 3 不同蒸养时间 FACZ 的 SEM 照片及 EDS 谱
Fig. 3 SEM and EDS images of FACZ with different steaming times

表 2 不同制备参数 FACZ 的比表面积、孔参数
Table 2 FACZ specific surface area and pore parameters with different preparation parameters

Sample	Steaming time/h	Steaming temperature/℃	NaOH concentration/(mol·L ⁻¹)	SF dosage/%	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Total pore volume×10 ³ /(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size/nm
FA					3.2	2	14.1
SF					13.1	38	11.4
FAC					2–3	2–9	13–15
FACZ-12 h	12	190	8 (8%)	5	8.1	22	11.1
FACZ-24 h	24	190	8 (8%)	5	11.5	32	11.0
FACZ-36 h	36	190	8 (8%)	5	10.8	26	9.7
FACZ-48 h	48	190	8 (8%)	5	13.7	35	10.2
FACZ-72 h	72	190	8 (8%)	5	8.0	20	10.2
FACZ-5%	48	190	8 (8%)	5	7.6	20	10.5
FACZ-10%	48	190	8 (7.2%)	10	15.6	35	9.2
FACZ-15%	48	190	8 (6.4%)	15	14.4	28	7.9
FACZ-20%	48	190	8 (5.6%)	20	3.8	13	13.5
FACZ-4 mol/L	48	190	4 (3.2%)	15	1.9	7	13.8
FACZ-8 mol/L	48	190	8 (6.4%)	15	14.4	28	7.9
FACZ-12 mol/L	48	190	12 (9.6%)	15	2.8	9	12.8
FACZ-16 mol/L	48	190	16 (12.8%)	15	2.7	7	10.6
FACZ-20 mol/L	48	190	20 (16%)	15	3.8	10	10.6
FACZ-150 ℃	48	150	8 (6.4%)	15	24.5	38	6.2
FACZ-170 ℃	48	170	8 (6.4%)	15	23.5	37	6.3
FACZ-190 ℃	48	190	8 (6.4%)	15	14.4	28	7.9
FACZ-210 ℃	48	210	8 (6.4%)	15	6.0	16	10.3
FACZ-230 ℃	48	230	8 (6.4%)	15	2.3	9	15.6
FACZ-250 ℃	48	250	8 (6.4%)	15	2.2	9	15.6
FACZ-270 ℃	48	270	8 (6.4%)	15	1.3	5	12.9

Note: Column of NaOH concentration A(B); A represents NaOH concentration; B represents the mass ratio of alkali to raw material.

2.2.3 碱浓度对 FACZ 的影响 图 2c 为碱浓度对 FACZ 的影响。由图 2c 可见，8 mol/L NaOH 溶液对 FACZ 的激发作用最好，合成沸石的结晶度最高，比表面积相较最高。4 mol/L 的 NaOH 溶液不能生成沸石且比表面积仅为 1.86 m²/g；这是由于 NaOH 的浓度太低，只能与部分 SF 反应，不能解离 FA，从而不能重组合成沸石。12、16、20 mol/L NaOH 的 FACZ 有微弱方沸石峰，且逐渐减弱，结晶度随着碱浓度的增加，由 12mol/L 的 82.6%减弱至 16 mol/L 的 40.2%和 20 mol/L 的 39.5%。这说明碱浓度过高，反而会抑制方沸石的形成。比表面积较低是因为水化反应结束后堆积孔塌陷导致。综上，8 mol/L NaOH

为最佳浓度。

2.2.4 蒸养温度对 FACZ 的影响 图 2d 为蒸养温度对 FACZ 的影响。由图 2d 可见，150~250 ℃都可以合成方沸石，低于或高于这个温度范围都不能或很难合成方沸石，其中温度范围为 190~250 ℃的方沸石结晶度均在 80%~88%区间。低于 190 ℃，方沸石峰随温度降低而降低直至不能合成方沸石，结晶度仅为 30%左右。由此可见，温度是合成方沸石重要的动力。当温度高于 250 ℃时，方沸石结构亦不能合成，这是由于温度过高，方沸石难以形核。综上，方沸石的合成需要在合适的温度范围内，过高和过低的温度都不易形成方沸石。由表 2 可知，随

着蒸养温度升高, FACZ 比表面积呈现先增大后减小的趋势, 在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时最大。但根据图 2d 方沸石在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时结晶最好, 这是因为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时主要是堆积孔, $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为堆积孔和方沸石孔的组合。超过 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 堆积孔塌陷严重, 不利于 Ni^{2+} 的去除。综合分析, $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为最佳温度。下面将选择 8 mol/L NaOH 、 15% SF、 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 蒸养 48 h 的 FACZ 进行分析。

2.2.5 FACZ 样品的强度 由于 FACZ 强度主要受 SF 和 FA 水化反应的影响, 故本工作主要研究蒸养时间和 SF 质量分数。从不同制备参数的 FACZ 各选取 20 个直径为 $3\text{ mm}\sim 1\text{ cm}$ 的颗粒进行单颗粒强度测试^[7]。

图 4 为不同蒸养时间和 SF 质量分数的 FACZ 强度图。由图 4 可见, FACZ 强度在 24 h 之后基本不再发生变化, 说明在蒸养条件下, 24 h 水化反应基本结束。 15% SF 的 FACZ 平均强度最高, 为 27.25 MPa , 远高于国标对于免烧粉煤灰陶粒的强度要求 5 MPa 。SF 质量分数并不是越高越好, 其对 FACZ 强度的影响呈现先升高后降低的趋势, 这是由于当 SF 质量分数低于 15% 时, 制备 FAC 所需要的水足够支持 SF 和 FA 进行水化反应, 从而使得 FACZ 的强度不断提高; 而当 SF 质量分数大于 15% 时, FAC 需水量降低, 其所含的水不能够使所有 SF 和 FA 完全水化, 最终导致强度降低。

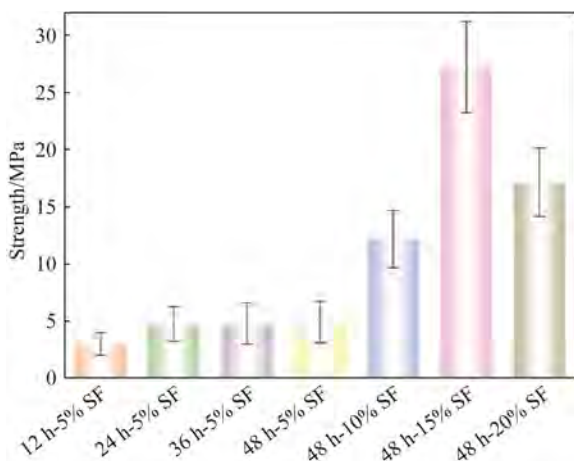


图 4 蒸养时间和 SF 质量分数对 FACZ 的影响

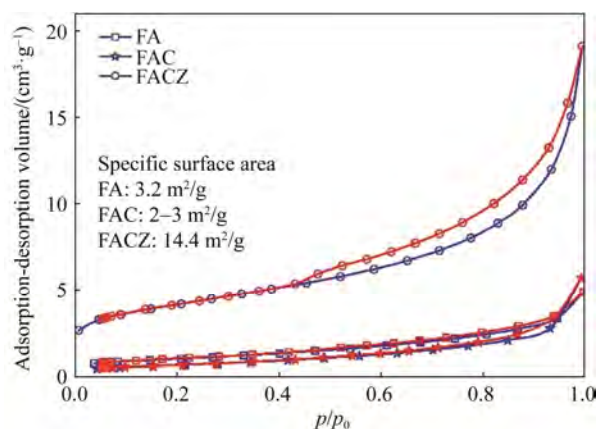
Fig. 4 Effect of steaming time and SF mass fraction on FACZ

2.3 FACZ 的孔结构

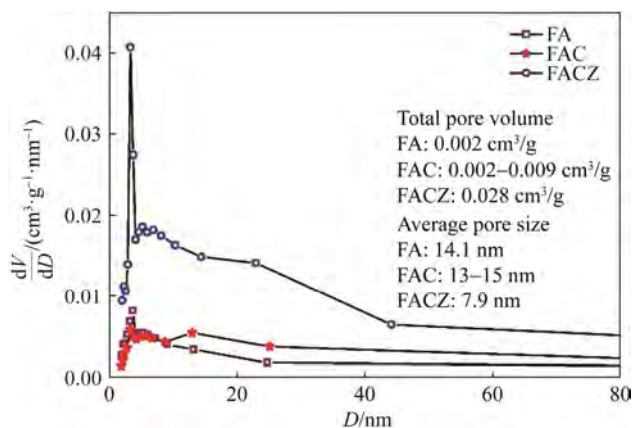
图 5 为 FA、FAC、FACZ 的吸脱附曲线及孔径分析图。由图 5a 可见, FA 和 FAC 为典型的 III 型等温线, 在低压区吸附量少, 相对压力越高, 吸附量越多, 但由于总孔体积很小, 所在饱和气压 p/p_0 接近 1 时吸附量有限。经过 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 蒸养的 FACZ 属于

I 型和 IV 型复合等温线。在低压时等温线急剧上升, 说明试样中含有微孔($<2\text{ nm}$)^[8]; 在 p/p_0 约为 0.4 时, 中孔($2\sim 50\text{ nm}$)发生毛细管凝聚, 等温线迅速上升, 脱附等温线和吸附等温线不重合, 脱附等温线在下方, 产生脱附滞后; 在 p/p_0 接近 1 时, 大孔($>50\text{ nm}$)内发生毛细管凝聚, 曲线上升。另外, FACZ 的吸脱附曲线的滞后环为弯月液面型, 说明 FACZ 孔形为圆筒形。

由图 5b 可见, FA 中的孔主要为中孔, 经过碱激发制备成 FAC 后, 微孔减少中孔增加; 但 FA 和 FAC 的总孔体积分别仅为 $0.002\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.002\sim 0.009\text{ cm}^3/\text{g}$ 。经过 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 蒸养后的 FACZ 比表面积由 $2\sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ 提高至 $14.4\text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积由 $0.002\sim 0.009\text{ cm}^3/\text{g}$ 提升至 $0.028\text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径由 $13\sim 15\text{ nm}$ 降低至 7.9 nm , 微孔的增多有利于 Ni^{2+} 的吸附。由图 5b 可见, FACZ 中含有微孔、中孔和大孔, 与图 5a 的分析一致。



(a) Adsorption and desorption curves of FA, FAC and FACZ



(b) Pore size analysis diagram of FA, FAC and FACZ

图 5 FA、FAC 及 FACZ 的吸脱附曲线及孔径分析图
Fig. 5 Adsorption and desorption curves of FA, FAC and FACZ and pore size analysis diagram

2.4 FACZ 去除 Ni^{2+} 机理

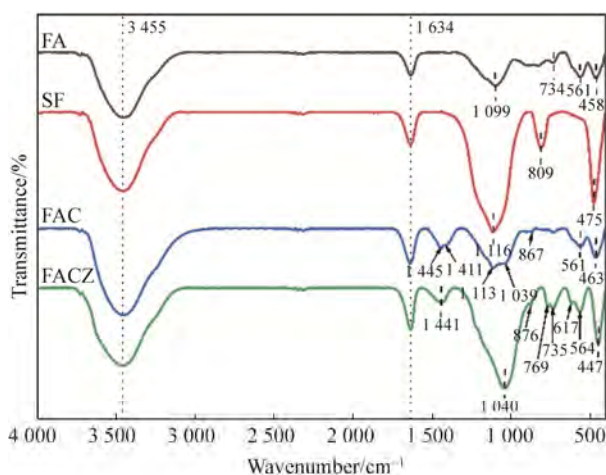
图 6a 为 FA、SF、FAC、FACZ 的红外光谱。FA、SF、FAC、FACZ 中 3455 cm^{-1} 对应—OH, 1634 cm^{-1} 对应 H_2O 的弯曲振动。FA 中 1099 、 458 cm^{-1} 和 SF 中的 1116 、 809 、 475 cm^{-1} 为无定形 SiO_2 特征吸收峰, 说明 FA 含有无定形 SiO_2 , 可以作为合成 FACZ 的原料^[9]; 734 cm^{-1} 对应 FA 中的碳酸盐, 561 cm^{-1} 对应 Fe_3O_4 的特征吸收峰。FAC 中出现的新的特征峰 1445 、 1411 、 867 cm^{-1} 为 CO_3^{2-} 的特征吸收峰, 这是由于 NaOH 碱激发过程中一部分 NaOH 与空气中的 CO_2 反应导致^[10]; FAC 中的 1113 cm^{-1} 和 1039 cm^{-1} 对应 T—O—T (T 表示 Si 或 Al) 的不对称伸缩振动, 这是由于 T—O—T 存在 Si/Al 比不同的 2 种骨架, 一种是经过碱激发溶出部分硅铝, 生成硅铝地质聚合物的硅铝骨架, 另一种是在常温下未能激发的硅铝骨架。FACZ 中 1040 cm^{-1} 对应 T—O—T 的不对称伸缩振动, 对比 FA 和 FAC, 其位置明显右移, 这是因为在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 的碱激发条件下方沸石结构, Si/Al 比增加, 导致 T—O—T 的不对称伸缩振动的吸收峰右移^[11]; 617 cm^{-1} 和 564 cm^{-1} 对应沸石孔的双环振动特征吸收峰也说明了方沸石的合成。硅羟基和沸石孔的存在表明 FACZ 对 Ni^{2+} 的去除机理为硅羟基吸附和沸石的离子交换性能共同作用。

图 6b 为 45 mg/L 的 Ni^{2+} 溶液在 $\text{pH}=7$ 、 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 净化 4 h 后的离子色谱。由图 6b 可见, 在 Ni^{2+} 浓度下降的同时, 溶液中 Na^+ 和 Ca^{2+} 浓度升高; Na^+ 和 Ca^{2+}

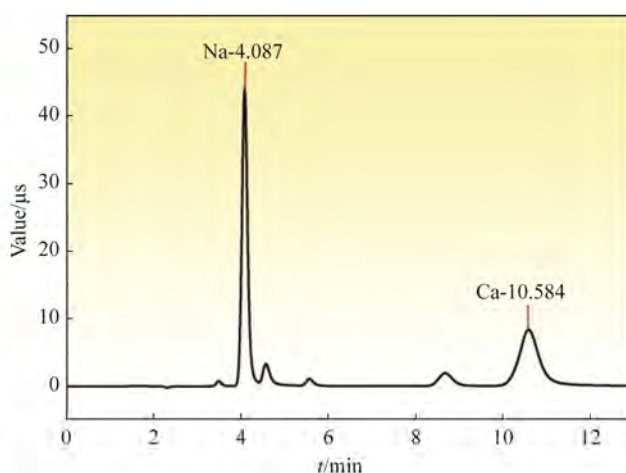
换算为 Ni^{2+} 浓度为 48.6 mg/L , 与实际 Ni^{2+} 降低的浓度 40.5 mg/L 接近, 故认为离子交换为 FACZ 去除 Ni^{2+} 去除的主要原因。

2.5 影响 FACZ 去除 Ni^{2+} 的因素

图 7a 为不同浓度模拟废液对 FACZ 去除 Ni^{2+} 的影响。由图 7a 可见, 随着 Ni^{2+} 初始浓度不断提高, FACZ 对 Ni^{2+} 的去除量逐渐增加, 但增速逐渐减小, 直至趋近于 0, 去除效率也逐渐降低, 这是因为 FACZ 的位点有限, 当达到饱和时, 去除量便不再增加。图 7b 为不同时间对 FACZ 去除 Ni^{2+} 的影响。由图 7b 可见, Ni^{2+} 去除效率在 4 h 时基本达到平衡。图 7c 为不同 FACZ 投加量对 FACZ 去除 Ni^{2+} 的影响。观察得出, 随着 FACZ 的增加, 单位质量 FACZ 对 Ni^{2+} 去除量降低, 去除效率逐渐提高至 99.9% 以上。图 7d 为不同 pH 值对 FACZ 去除 Ni^{2+} 的影响。由图 7c 可见, pH 值越小越不利于 FACZ 对 Ni^{2+} 的去除, 这是因为酸性条件下, H^+ 比 Ni^{2+} 的体积更小, 更容易进入孔道, 导致 FACZ 对 Ni^{2+} 的去除量低。为了排除碱性环境下 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的干扰, 之后的实验将在中性条件下进行。图 7e 为温度对 FACZ 去除 Ni^{2+} 的影响。293、303 K 和 313 K 的 Ni^{2+} 最大去除量分别为 15.809 、 31.934 、 21.324 mg/g , 可见适当提高温度有利于 FACZ 去除 Ni^{2+} 。图 7f 为 FACZ 循环次数对 Ni^{2+} 的去除效率的影响。每经过 1 次循环, 去除效率就会降低, 且降低幅度逐渐增大。循环 10 次后, 去除效率降至 62.4% 。



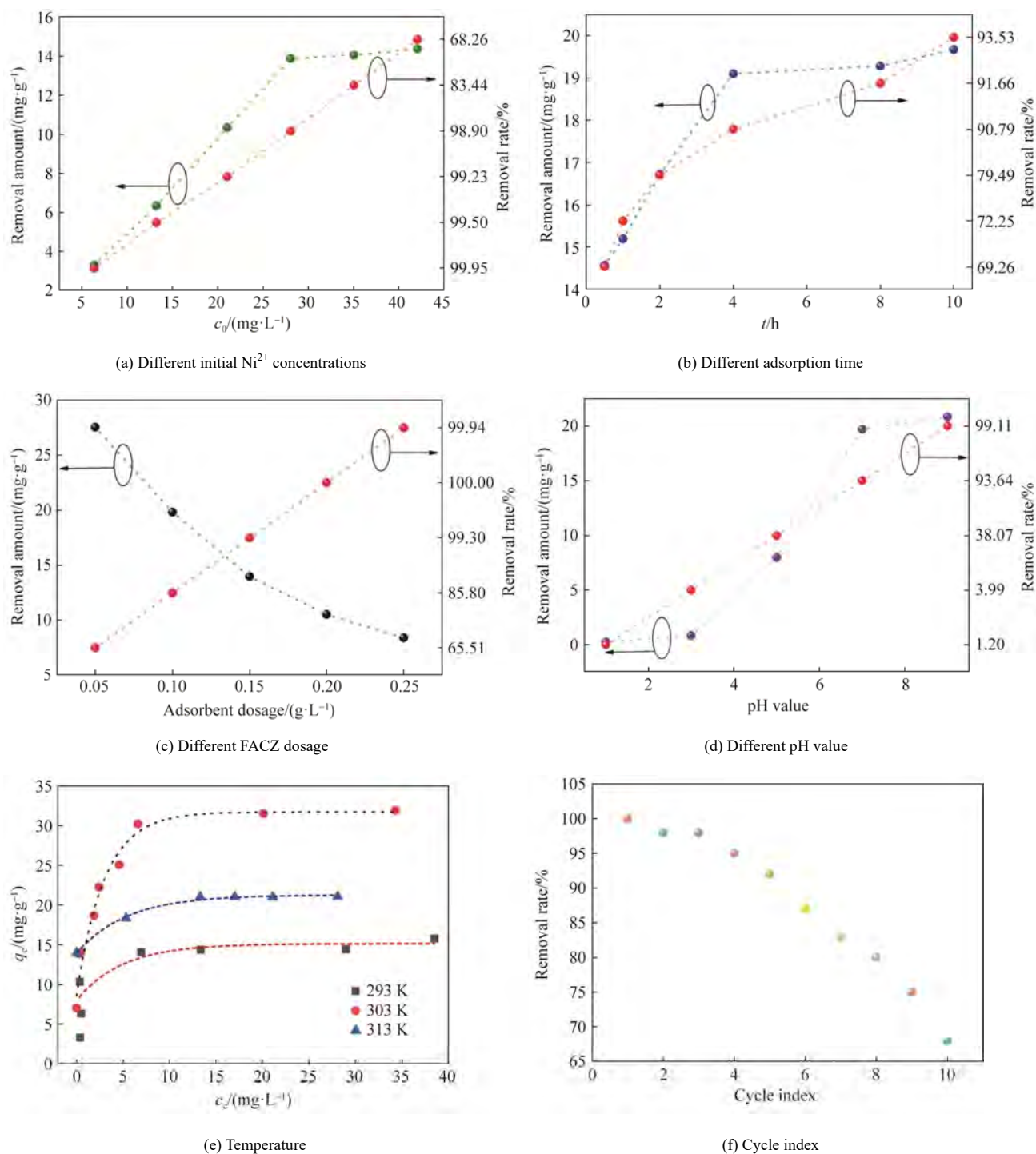
(a) Infrared spectra of FA, SF, FAC and FACZ



(b) Ion chromatograms of FA, SF, FAC and FACZ

图 6 FA、SF、FAC、FACZ 的红外谱及离子色谱

Fig. 6 Infrared spectra and ion chromatograms of FA, SF, FAC and FACZ

图 7 不同条件对 FACZ 去除 Ni^{2+} 的影响Fig. 7 Effect of different conditions on the adsorption of Ni^{2+} by FACZ

3 结论

以粉煤灰为主要原料, 硅灰为增强剂、外加硅源的免烧粉煤灰沸石化陶粒一步实现了陶粒增强和沸石化的过程; 通过吸附-解吸, 为污水滤料的循环利用提供了条件。

免烧粉煤灰沸石化陶粒的制备受蒸养时间、温

度、硅灰质量分数、碱浓度的影响, 都具有先增强后减弱的趋势。优化后的工艺为 15% 硅灰、8 mol/L NaOH 溶液、190 °C 蒸养 48 h。沸石化最优的陶粒比表面积达到 $14.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 强度达到 27.25 MPa;

在 pH=7、去除时间 4 h、初始浓度为 30 mg/L、吸附剂投加量为 3 g/L、温度 30 °C 的条件下, 免烧粉煤灰沸石化陶粒对 Ni^{2+} 的去除率可达到 99.9% 以

上,最大去除量可达到 31.934 mg/g。其去除机理为硅羟基吸附和沸石的离子交换性能共同作用,且离子交换为去除 Ni^{2+} 的主要原因。

参考文献:

- [1] 祁会军, 张慧爱, 李彦岗, 等. 粉煤灰陶粒混凝土的研究[J]. 水泥工程, 2022, 35(1): 26–28.
QI Huijun, ZHANG Hui'ai, LI Yangang, et al. Cem Eng (in Chinese), 2022, 35(1): 26–28.
- [2] YIN Y, XU G Y, LI L L, et al. Fabrication of ceramsite adsorbent from industrial wastes for the removal of phosphorus from aqueous solutions[J]. J Chem, 2020, 2020: 1–13.
- [3] CHEN R, PAN Z, CHU S, et al. Optimize the preparation of novel pyrite tailings based non-sintered ceramsite by plackett-burman design combined with response surface method for phosphorus removal[J]. Front Chem, 2022, 10: 850171.
- [4] 许事成, 苏壮飞, 刘泽, 等. 硅灰掺量对免烧粉煤灰陶粒性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(2): 506–512.
XU Shicheng, SU Zhuangfei, LIU Ze, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2022, 41(2): 506–512.
- [5] 高珊, 刘颖慧. SUZ-4 分子筛的合成及其对亚甲基蓝的吸附[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(9): 2001–2008.
GAO shan, LIU yinghui. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(9): 2001–2008.
- [6] ZHANG L, ZHANG L, DONG X, et al. The effect and mechanism of Si/Al ratio on microstructure of zeolite modified ceramsite derived from industrial wastes[J]. Micropor Mesopor Mat, 2021, 311: 110667.
- [7] MI H, YI L, WU Q, et al. Preparation of high-strength ceramsite from red mud, fly ash, and bentonite[J]. Ceram Int, 2021, 47: 18218–18229.
- [8] ASIMAKOPOULOS G, BAIKOUSI M, SALMAS C, et al. Advanced Cr(VI) sorption properties of activated carbon produced via pyrolysis of the “Posidonia oceanica” seagrass[J]. J Hazard Mater, 2021, 405: 124274.
- [9] KUMAR M M, JENA H. Direct single-step synthesis of phase pure zeolite Na-P1, hydroxy sodalite and analcime from coal fly ash and assessment of their Cs^+ and Sr^{2+} removal efficiencies[J]. Micropor Mesopor Mat, 2022, 333: 111738.
- [10] CAO F C, OUYANG Y P, HUANG Z K, et al. Effects of aging time on the crystallization/transformation of hydrothermal synthesis alkali-activated fly ash-based zeolite[J]. Int J Mod Phys B, 2022, 36(9n11): 2240033–2240039.
- [11] ĐUKIĆ A B, KUMRIĆ K R, VUKELIĆ N S, et al. Influence of ageing of milled clay and its composite with TiO_2 on the heavy metal adsorption characteristics[J]. Ceram Int, 2015, 41: 5129–5137.