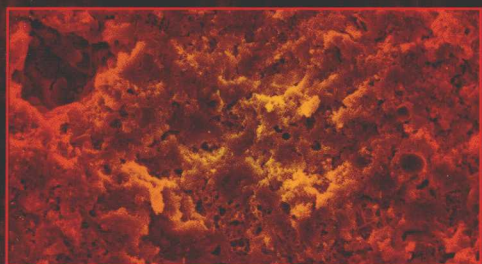
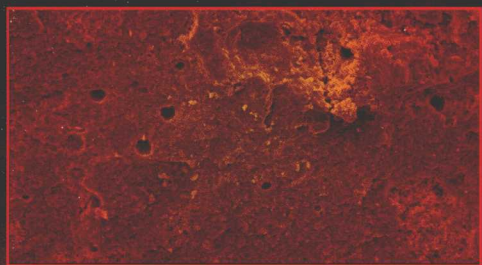


刘转年 著

粉煤灰成型吸附剂的 制备及应用



FENMEIHUI
CHENGXING
XIFUJI
DE
ZHIBEI
JI
YINGYONG



化学工业出版社

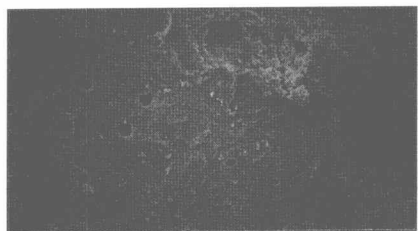
中国博士后科学基金项目 (20070411124)

陕西省工业攻关项目 (2006K07-G19)

陕西省教育厅产业化培育项目 (06JC11)

粉煤灰成型吸附剂的 制备及应用

刘转年 著



FENMEIHUI
CHENGXING
XIFUJI
DE
ZHIBEI
JI
YINGYONG



化学工业出版社

· 北京 ·

粉煤灰是燃煤电厂产生的固体废物,具有丰富的孔隙结构和良好的吸附性能。粉煤灰的高附加值资源化利用一直是环境工程领域研究的热点。本书以三个电厂的粉煤灰为原料,球磨得到超细粉煤灰并制备粉煤灰成型吸附剂,通过静态和动态吸附实验,研究了超细粉煤灰、改性超细粉煤灰以及粉煤灰成型吸附剂对水溶液中亚甲基蓝(MB)和重金属离子 Cr(VI) 的吸附性能和吸附机理;采用超声波对吸附饱和的粉煤灰成型吸附剂进行再生。在此基础上,以粉煤灰成型吸附剂为载体在其表面负载改性 N, Fe-TiO₂, 研究了其对 MB 的光降解性能。本书内容具体全面、系统性强、涉及范围广,可供从事环境科学与工程、材料科学与工程、化学工程以及粉煤灰利用等专业的研究人员、工程技术人员和高等院校相关专业的师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

粉煤灰成型吸附剂的制备及应用/刘转年著. —北京:
化学工业出版社, 2009. 10
ISBN 978-7-122-06660-2

I. 粉… II. 刘… III. 粉煤灰-吸附剂-制备
IV. TQ424. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 161671 号

责任编辑: 满悦芝
责任校对: 宋 夏

装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
720mm×1000mm 1/16 印张 8½ 字数 181 千字 2009 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

前言

吸附法是一种重要的化学分离方法，可用于处理废水中有害和难降解污染物。目前最常用的吸附剂为活性炭，但是由于活性炭价格昂贵，难以再生等原因，使其应用受到限制，开发和寻求廉价高效吸附剂，一直是吸附剂研究难以突破的关键问题。

粉煤灰是燃煤热电厂排出的固体废物，主要成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 等，同时还含有少量的其他物质。据有关资料显示，2006 年我国粉煤灰的年排放量达 2 亿余吨。即使在电厂节能效率不断提高的情况下，到 2020 年，我国粉煤灰的年总排放量也将是现在的 3 倍左右，加上目前我国已有的 20 亿吨粉煤灰累积堆存量，总的堆存量将会达到 30 多亿吨。如此大量的粉煤灰若不妥善处置，不仅会占用大片农田，产生的扬尘严重污染大气，而且造成大量的资源浪费，在堆放地也会由于淋滤作用等浸污地下水系，其灰浆排放到江河湖泊，污染阻塞河道，直接影响到水生物的生长，破坏生态平衡。目前，世界主要发达国家粉煤灰的利用率分别为英国 46.2%、德国 65%、法国 75%、日本 100%，利用率较高且应用范围也较广泛。我国粉煤灰的利用率在 30%~40% 之间，利用率较低，且远赶不上每年粉煤灰的新增速度，仍有大量需要开发利用。目前我国粉煤灰的综合利用，主要用于建筑制砖、水泥原料、路基材料、土壤改良剂等，属于低级、低附加值利用，且利用数量有限。如何根据粉煤灰的组成和性质对其进行高附加值资源化利用，是粉煤灰综合利用面临的关键问题。

粉煤灰具有多孔结构，孔隙率一般为 60%~75%，比表面积很大，具有较强的吸附能力，以粉煤灰为原料制备廉价高效吸附剂是粉煤灰高附加值资源化利用最可行的途径之一。粉煤灰由具有不同结构和形态的微粒组成，单个粉煤灰颗粒的粒径约为 5~300 μm ，平均几何粒径 40 μm ，不利于装柱运行和分离，对粉煤灰进行成型处理是粉煤灰工业化利用的关键所在。以粉煤灰为原料制备成型吸附剂对节约资源、保护生态环境、促进经济发展、建立资源节约型社会和环境友好型社会有着重要理论和现实意义。

多年来作者一直从事粉煤灰资源化利用、环境污染治理材料的开发、废水处理技术等方面的研究和教学工作，先后主持了中国博士后科学基金(20070411124)、陕西省工业攻关项目(2006K07-G19)、陕西教育厅产业化培育项目(06JC11)、西安市工业攻关项目(GG06074)等研究工作；参与完成陕西省自然科学基金项目、陕西省教育厅科研专项及部分横向项目的研究工作。本书内容是在以上研究的基础上整理和总结而成，是作者多年研究成果的总结，其中部分成果已授权国家发明专利或在相关期刊发表。

在本书实验和资料的收集、整理以及撰写过程中，硕士研究生刘源、韩晓刚、蔡倩倩、何婵、马迎霞、张万松、陈亮等参与大量工作，做出了重要贡献，在此对他们表示衷心的感谢。本书撰写过程中参考了大量专家学者发表的文献，对原作者的辛勤劳动也表示谢意。西安科技大学杨志远教授在百忙之中审阅了书稿并提出了宝贵的意见，化学工业出版社的编辑为本书的编辑出版付出了艰辛的劳动，在此一并表示衷心感谢。

本书资料多为作者的第一手实验数据，在撰写过程中，作者深感自己业务水平有限，加之时间关系，书中的不妥或疏漏之处在所难免，敬请各位同行和专家学者批评指正。

刘转年

2009年9月于西安大雁塔

目 录

1 绪论	1
1.1 吸附剂及其应用研究进展	1
1.1.1 非煤基活性炭吸附剂	1
1.1.2 煤基吸附剂	2
1.1.3 黏土类吸附剂	4
1.1.4 高分子吸附剂	5
1.1.5 其他吸附剂	6
1.2 粉煤灰及其资源化利用	7
1.2.1 粉煤灰的来源和性质	7
1.2.2 粉煤灰资源化利用现状	9
1.2.3 粉煤灰吸附剂及其研究进展	10
1.3 纳米 TiO_2 光催化剂及其改性	13
1.3.1 纳米 TiO_2 光催化机理	13
1.3.2 纳米 TiO_2 的改性	14
1.4 研究内容和技术路线	17
1.4.1 研究内容	17
1.4.2 技术路线	18
参考文献	19
2 吸附理论	29
2.1 吸附概念	29
2.2 吸附热力学	30
2.2.1 吸附等温线	30
2.2.2 吸附热力学函数	32
2.3 吸附动力学	32
2.3.1 吸附过程	32
2.3.2 膜扩散	33
2.3.3 颗粒内扩散	33

2.3.4	吸附速率方程	33
2.4	吸附工艺	34
2.4.1	吸附工艺的操作方式	34
2.4.2	吸附穿透曲线	36
2.4.3	动态吸附模型	37
2.5	影响吸附的因素	38
	参考文献	39
3	超细粉煤灰的吸附性能和机理	41
3.1	超细粉煤灰的性质	41
3.1.1	粉煤灰的化学组成	41
3.1.2	超细粉煤灰的激光粒度分析	42
3.1.3	超细粉煤灰的 SEM 分析	42
3.1.4	超细粉煤灰的 XRD 分析	48
3.2	超细粉煤灰的吸附性能和机理	48
3.2.1	吸附动力学	48
3.2.2	吸附等温线	53
3.2.3	溶液浓度对吸附的影响	57
3.2.4	投加量对吸附的影响	57
3.2.5	pH 值对吸附的影响	58
3.3	本章小结	59
	参考文献	59
4	超细粉煤灰改性及吸附性能	61
4.1	超细粉煤灰改性及其机理	61
4.1.1	超细粉煤灰改性	61
4.1.2	超细粉煤灰改性机理	62
4.2	改性超细粉煤灰吸附性能和机理	63
4.2.1	吸附动力学	63
4.2.2	吸附热力学	65
4.2.3	投加量对吸附的影响	67
4.2.4	浓度对吸附的影响	68
4.2.5	pH 值对吸附的影响	68
4.3	改性超细粉煤灰处理实际含 Cr(VI) 废水	69
4.4	本章小结	70
	参考文献	70
5	粉煤灰成型吸附剂的制备和表征	71
5.1	粉煤灰成型吸附剂的制备	71

5.2 粉煤灰成型吸附剂的表征	73
5.2.1 SEM 分析	73
5.2.2 XRD 分析	73
5.2.3 比表面积和孔结构分析	73
5.2.4 红外光谱分析	83
5.3 本章小结	83
参考文献	84
6 粉煤灰成型吸附剂的吸附性能实验	85
6.1 吸附动力学	85
6.2 吸附等温线	90
6.3 pH 值的影响	99
6.4 投加量的影响	100
6.5 本章小结	101
参考文献	101
7 粉煤灰成型吸附剂动态吸附实验	103
7.1 填料高度对吸附的影响	103
7.2 溶液浓度对吸附的影响	105
7.3 本章小结	106
参考文献	106
8 粉煤灰成型吸附剂的超声波再生实验	109
8.1 吸附剂的再生方法	109
8.1.1 加热再生	109
8.1.2 药剂再生	110
8.1.3 化学氧化再生法——湿式氧化法	110
8.1.4 超声波再生	110
8.2 粉煤灰成型吸附剂超声再生的影响因素	111
8.2.1 再生时间对再生效果的影响	111
8.2.2 功率对再生效果的影响	111
8.2.3 温度对再生效果的影响	113
8.2.4 再生吸附剂与原吸附剂吸附性能对比	113
8.3 本章小结	115
参考文献	115
9 粉煤灰成型吸附剂负载纳米 TiO_2 及其光催化性能	117
9.1 纳米 TiO_2 光催化及其改性	117
9.1.1 纳米 TiO_2 光催化	117
9.1.2 纳米 TiO_2 改性	117

9.1.3 载体的类型和选择	118
9.2 光催化剂制备及负载	118
9.2.1 掺杂 N、Fe 离子的 TiO_2 光催化剂制备	118
9.2.2 粉煤灰成型吸附剂负载 TiO_2 光催化剂的制备	119
9.3 粉煤灰成型吸附剂及负载掺杂型光催化剂的表征	119
9.3.1 SEM 分析	119
9.3.2 UV-Vis 光谱分析	119
9.3.3 XRD 分析	119
9.4 光催化性能研究	121
9.4.1 负载型光催化剂的光降解实验	121
9.4.2 焙烧时间对光催化性能的影响	122
9.4.3 光照条件对光催化效果的影响	122
9.4.4 投加量对光催化效果的影响	123
9.4.5 溶胶 pH 值对 N, Fe- TiO_2 /BFFA-B 光催化性能的影响	123
9.5 本章小结	124
参考文献	124
10 结论	127

1

绪 论

吸附法是废水处理的一种重要的物化方法。吸附剂能有效地去除废水中多种污染物，特别是采用其他方法难以有效处理的剧毒和难降解的污染物，经处理后出水水质好且比较稳定，因而吸附法在废水处理中有着不可取代的作用。随着排放标准的日趋严格、水资源回收利用的日益迫切，吸附法在废水处理中的作用将越来越重要。吸附剂是吸附的物质基础和前提，吸附剂的种类较多，如活性炭（包括以煤为原料制备的煤基活性炭和非煤基活性炭）、黏土类吸附剂、高分子吸附剂、煤基吸附剂和利用废弃物等制备的其他吸附剂等。

1.1 吸附剂及其应用研究进展

1.1.1 非煤基活性炭吸附剂

活性炭是目前最常用的吸附剂^[1]，包括粒状活性炭、粉状活性炭和活性炭纤维等。目前全世界活性炭年产量约 70 万吨，其中约 50%~60% 用于水处理。非煤基活性炭主要由木材、果壳、工业和农业废弃物等制备，不同原料制备的活性炭的性能不尽相同^[2]。F-400 活性炭（美国 Calgon 公司产品）和稻壳炭对水中酚、 NH_4^+ -N 和重金属的吸附研究表明，稻壳炭对酚的吸附容量较高；F-400 不能去除 NH_4^+ -N，而稻壳炭则可成功去除 NH_4^+ -N；F-400 可成功去除铬和铅，但不能去除镉，而稻壳炭则可去除镉和铅，不能去除铬^[3]。商品活性炭和竹屑炭、椰壳炭、花生壳炭、稻壳炭、稻草炭等活性炭对水中亚甲基蓝染料有不同的吸附效果，其吸附容量分别为 100mg/g、7.20mg/g、8.16mg/g、7.50mg/g、37.57mg/g、42.60mg/g^[4]。经处理的锯末对水溶液中的 Cu^{2+} 也有较好的吸附性能^[5]。用椰子树制备的活性炭对水溶液中 Cr^{6+} 的吸附容量为 3.46mg/g^[6]。花生壳颗粒对水溶液中的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附速度略低于未加工的花生壳，吸附容量低于离子交换树脂^[7]。甘



蔗渣吸附剂对废水中的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的动、静态试验的去除率可达 90% 和 95%；对废水中的杀虫剂 DDD 和 DDE，一定条件下的静态吸附去除率达 93%，动态吸附去除率分别为 98% 和 97%^[8,9]。甘蔗渣经 ZnCl_2 活化制备的吸附剂对酸性橙^[10] 染料有一定的吸附性能。椰纤维木髓 (coir pith) 和桉树皮活性炭对水溶液中的染料也有较好的去除作用^[11,12]。棕榈种皮和橡胶种皮经过炭化、活化对水中苯酚的去除效果为商品活性炭的二倍以上^[13,14]。糠醛用 H_2SO_4 处理后，经炭化、空气氧化或水蒸气活化处理可制备吸附剂，氧化后吸附剂表面含有多种酸性含氧官能团^[15]。

工业生产过程中产生的废弃物也可用来研制活性炭吸附剂。用碱处理麦草和麦草磺酸盐对水溶液中的 Cr^{3+} 的去除率均大于 80%，吸附过程为吸附-交换，包括醇盐和磺酸盐基团^[16]。将化肥厂废弃物经 H_2O_2 氧化、炭化制得的吸附剂对废水中的 Hg^{2+} 有较好的吸附性能^[17]。污水处理厂污泥经干燥后热解或干燥后化学活化处理可制得表面积为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 和 $390\text{m}^2/\text{g}$ 的吸附剂。经干燥处理的污泥对甲基蓝有明显的吸附效果^[18]。

常用的以木材、果壳为原料制备的非煤基活性炭尽管性能好，但由于原料缺乏、成本较高、再生困难等原因使其应用受到限制。用工业和农业废弃物制备的活性炭吸附剂，可使废弃物得到有效的利用，是吸附剂研究的主要方向。

1.1.2 煤基吸附剂

1.1.2.1 天然煤吸附剂

煤具有特殊的物理化学结构。煤的内部含有较丰富的孔隙，可以用作吸附剂。用作吸附剂的煤主要有变质程度较低的长焰煤和褐煤以及变质程度较高的无烟煤，此外还有风化煤、泥炭等。

研究表明，当 pH 为 2 时，褐煤对高浓度 Cr^{6+} 废水中的 Cr^{6+} 不仅有强的吸附作用而且有还原作用，能将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 。当 pH 为 5 时，褐煤对 Cr^{3+} 的吸附能力强。吸附过程化学吸附起支配作用^[19]。天然多孔长焰煤对苯酚、对硝基苯酚、活性染料和非离子表面活性剂等均有较好的吸附性能^[20]。长焰煤对钼也有一定的吸附作用，经过 NaOH 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等处理后，煤样的吸附量提高，但以 NaOH 为最好^[21]。土耳其低阶煤对水溶液中的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的最大吸附容量分别为 1.62mg/g 和 1.20mg/g ，煤表面上的羧基和酚羟基官能团是通过离子交换去除两种金属离子的吸附点^[22]。研究表明，泥炭对废水中苯酚也有一定的吸附去除效果^[23]。风化煤对废水中 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附主要是由于其中腐殖酸的化学作用。腐殖酸中羧基和酚羟基与 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的主要作用形式是离子交换和形成金属-腐殖酸的络合物^[24]。低阶煤和氧化烟煤对 Cr^{6+} 吸附量在 $0.2\sim 0.6\text{mmol/g}$ 之间。根据离子类型和表面官能团的不同，吸附机理包括离子吸着、离子交换、螯合作用和氧化还原作

用^[25]。用磺化煤吸附处理 TNT 废水, 可达标排放^[26]。以风化煤为原料制成的 MAC 型离子交换剂, 对 Zn^{2+} 的去除效果较好^[27]。

1.1.2.2 煤基活性炭吸附剂

煤是制备活性炭吸附剂的主要原料之一, 以煤为原料生产的活性炭超过活性炭总量的 $2/3$ 以上。各类煤均可生产活性炭, 但不同类型煤生产的活性炭性质和用途不同, 高变质煤制取的活性炭具有较发达的微孔系统, 中孔较少, 而低变质煤制取的活性炭中孔发达, 微孔较少。无烟煤和长焰煤制备煤基活性炭的研究表明, 二者均可用于制备较高碘吸附值的活性炭^[28,29]。原料煤的性质不同, 生产出的活性炭有不同的孔径分布和吸附特点^[30]。不同变质程度的原料煤可生产不同种类的活性炭^[31]。J. J. Pis 等^[32~34]对四种不同变质程度、不同挥发分含量原料煤制活性炭过程中预氧化、炭化和 CO_2 活化对活性炭结构、性能的影响进行了系统的研究。

张双全等^[35~38]认为以煤为原料制备高比表面积活性炭的可能途径是对原料煤进行深度脱灰处理, 添加催化剂和氧化剂控制炭化过程并进行催化活化, 并开发出由硝酸盐、含钾化合物和助催化剂混合而成的具有催化、氧化性能的 NP 催化剂。该催化剂在无烟煤制活性炭过程中可以提高活化反应速度一倍以上。张文辉等^[39]和王启宝等^[40]采用超低灰煤制备了高比表面积的优质活性炭。而 A. Linares-Solano 等^[41]对不同灰分含量的烟煤制备活性炭的研究表明, 灰分并不影响活性炭孔隙的发展。烧失率相同时, 低灰分样品的微孔体积较大, 但如果用干燥无灰基表示, 不管原料煤的灰分高低, 孔隙发展的情况相同。

制备煤基活性炭的过程中添加化学试剂可改善吸附剂的吸附性能和生产工艺。在无烟煤为原料制备活性炭的过程中, 添加金属化合物 NiO 、 Fe_2O_3 等可显著提高无烟煤及富集镜质组制备的活性炭吸附性能^[42]。将主要由硝酸盐构成的化学添加剂用于黏结性烟煤制备活性炭, 在添加剂与糖蜜的协同作用下, 炭化时可以抑制烟煤的软化、熔融^[43]。褐煤与金属 (Fe 、 Ni 、 Co) 的乙酰丙酮化物的混合物经蒸汽活化, 活性炭的中孔率显著提高, 效果为 $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$ ^[44]。

化学活化是制备煤基活性炭的一种重要方法, 可用来制备高比表面积的活性炭, 常用的活化剂有 KOH 、 NaOH 、 ZnCl_2 、 H_3PO_4 、 K_2CO_3 等。乐政等^[45]在混捏配料时加入少量添加剂 KOH 并把酸洗脱灰从传统工艺的活化后位置提到炭化后、活化前进行的新工艺制备出了比表面积为 $1641\text{m}^2/\text{g}$ 、碘吸附值达 $1250\text{mg}/\text{g}$ 的活性炭。解强等^[46]将长焰煤和 KOH 按一定比例混合, 炭化后酸洗活化, 制得比表面积超过 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 的优质活性炭。将西班牙无烟煤用 NaOH 活化后炭化也可制得比表面积为 $2700\text{m}^2/\text{g}$ 、微孔率为 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 的活性炭^[47]。烟煤用 H_3PO_4 浸渍处理后活化制得活性炭的比表面积和孔体积随

H_3PO_4 和煤比例的增加而增加^[48]。用 ZnCl_2 、 H_3PO_4 、 KOH 分别活化烟煤制备活性炭的研究表明, ZnCl_2 、 H_3PO_4 显酸性不适合制备高孔隙率的活性炭, KOH 可以用来制备很高孔隙率的活性炭^[49]。除煤以外, 将煤矸石等煤炭废弃物, 通过化学活化也可制备活性炭。用 K_2CO_3 化学活化煤矸石, 最佳条件下获得的活性炭吸附剂的比表面积达 $1236\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积 $0.679\text{cm}^3/\text{g}$ 。所制得的吸附剂表面是疏水性的, 对水溶液中的酚类污染物有良好的吸附性能^[50]。煤炭废弃物用硝酸氧化后在 600°C 炭化可制得炭吸附剂。随着氧化条件的加剧芳香炭和脂肪炭的比例增加, 无序炭的含量影响吸附剂的孔结构和吸附性能^[51]。岳廷盛等^[52]研究了用浓硫酸以及硝酸和硫酸的混合酸化学改性泥炭对¹⁶⁹Yb 的吸附性能, 经浓硫酸改性泥炭样品的分配系数和去除率高于混酸。腐泥煤经过硝酸-乙酸酐混合物改性后室温下用 KOH 浸渍, 然后在氩气氛中在一定温度下加热 2 小时, 得到活性炭的比表面积约为 $1200\text{m}^2/\text{g}$ ^[53]。将褐煤热解得到活性焦进行低温温和氧化, 可增加活性焦的孔隙率和表面含氧官能团, 提高对 4-硝基苯酚和 Pb^{2+} 的吸附性能^[54]。化学活化虽然在一定程度上提高了煤基活性炭的性能, 但却增加了生产过程的复杂性, 添加的碱性和酸性物质会腐蚀生产设备。

1.1.3 黏土类吸附剂

黏土因具有独特的层状结构而具有良好的吸附和离子交换性能, 且其储量大, 价格低, 是一类很有发展前景的优质廉价吸附剂。目前研究较多的黏土类吸附剂主要有: 膨润土、硅藻土、蒙脱土、凹凸棒土、沸石、海泡石、蛭石、蛇纹石、高岭土和伊利石等。天然黏土矿物吸附性能较差, 经过改性处理后其吸附性能提高。改性的方法主要有焙烧、酸浸渍、改性剂改性、表面活性剂插层等。

黏土类吸附剂可用于去除水中的重金属离子、染料、难降解有机物和其他污染物。膨润土经 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 活化后, 对水溶液中 Pb^{2+} 的去除率达 96% 以上^[55]。 MnO_2 改性的硅藻土对 Pb^{2+} 的吸附容量达 $99\text{mg}/\text{g}$ ^[56]。用微乳液浸渍处理的硅藻土, 一定条件下的铬的吸附容量达 $28.44\text{mg}/\text{g}$ ^[57]。用阳离子表面活性剂改性高岭土、蒙脱土、柱状膨润土等可用于吸附水中的铬酸盐^[58]。膨润土经高温焙烧法活化后, 一定条件下对染化废水 COD 去除率为 74%, 脱色率达 95% 以上^[59]。羟基铁改性膨润土对酸性大红、活性艳红、酸性黑和弱酸性深蓝 GR 等染料均有一定的吸附去除作用, 吸附机理主要为表面吸附、离子交换和分配作用^[60,61]。以活化凹凸棒石为主要组分的吸附剂对阳离子染料生产废水的脱色率和 COD_{Cr} 去除率可分别达到 87.5%~99.8% 和 45.4%~72.3%^[62]。将凹凸棒黏土改性后对水中酚去除率达到 88.5%^[63], 而用羟基铝、硫酸处理过的膨润土对水中酚去除率为 73.88%^[64]。有机阳离子表面活



性剂插层黏土,可增加黏土的层间距,提高吸附能力。用阳离子铵盐改性后的膨润土、凹凸棒土、蒙脱土和海泡石对苯系污染物的吸附量远高于原土矿物^[65,66]。朱利中等^[67]用溴化十六烷基三甲铵分别改性膨润土、沸石和硅藻土,研究了改性土对水中苯酚、对硝基苯酚和苯胺的吸附性能。金辉等用有机膨润土吸附苯胺、硝基苯与十二烷基硫酸钠,其吸附容量分别为 225mg/g、266mg/g 和 437mg/g。用有机阳离子表面活性剂处理的蒙脱石对水中苯酚、2,4,5-三氯苯酚和丹宁酸的吸附容量为苯酚<丹宁酸<三氯苯酚^[68,69]。改性蒙脱石对水中的苯酚和 2-硝基苯酚、3-硝基苯酚和 4-硝基苯酚的吸附容量大小顺序为:3-硝基苯酚≈4-硝基苯酚>2-硝基苯酚>苯酚^[70]。 Al_2O_3 柱撑蒙脱石对水溶液中的 2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚和五氯苯酚的平衡吸附率分别可达 26.3%, 75.6% 和 95.2%^[71]。O. R. Pal 等^[72]研究用高岭土、膨润土和蒙脱石及其经改性的有机黏土吸附去除水中的杀虫剂马拉硫磷和去草胺,有机黏土的吸附能力显著提高。E. González-Pradas 等^[73]用铈-蒙脱石或锆-蒙脱石的磷酸盐交联化合物吸附水中的两种除草剂,铈-蒙脱石的吸附效果优于锆-蒙脱石。Y. H. Hsu 等^[74]用改性蒙脱土和蛭石吸附去除除草剂 2,4-二氯苯氧基丙酸,有机蒙脱土效果较好。

改性黏土可有效去除水中的油脂。改性膨润土对含油废水中的苯、甲苯、乙苯和二甲苯的去除率分别为 75%、87%、89% 和 89%^[75]。将凹凸棒石和硫酸铝组合使用,对含油 126000mg/L 的废乳化液除油率达 98% 左右、 COD_{Cr} 去除率 89%^[76]。有机膨润土对浓度为 1500mg/L 的乳化油废水,去除率达 90% 以上^[77]。另外,有机交联膨润土吸附剂对造纸废液在一定条件下 COD 的吸附效率可达 61.5%,吸附容量为 549.3mg COD/g^[78]。

黏土类吸附剂的原料丰富,经过改性后吸附性能较好,是一种很有前途的吸附剂。目前黏土类吸附剂的研究多限于试验室范围。廉价、高效黏土吸附剂产品的开发和工业化生产以及吸附剂在废水处理中的工业化应用研究是以后研究的重点,黏土吸附剂的使用后废弃物的处置问题也应予以考虑。

1.1.4 高分子吸附剂

常用的高分子吸附剂主要包括吸附树脂、离子交换树脂、离子交换纤维以及壳聚糖及其衍生物等。

吸附树脂是一种不带功能基而具有优良孔结构的交联立体网络结构的耐高温、不溶性的高分子合成材料。其吸附性能是通过其多孔表面上活性尖端的范德华力来实现的。CH-101 大孔树脂对甲苯硝化废水中 COD_{Cr} 和总酚的去除率分别达 80.7% 和 99.5%^[79]。CHA-111 树脂对硝基苯和硝基氯苯生产废水的吸附效果良好^[80]。CHA-11^[81]型树脂对丙烯酸酯生产废水中以对苯二酚为主的有机物的工作吸附容量为 265~270mg/mL 湿树脂。大分子网状树脂 XAD-4

和 XAD-7 对溶液中苯酚和 4-氯苯酚的吸附研究表明, 对 4-氯苯酚的吸附效果较好^[82]。离子交换纤维是一种新型的吸附材料, 具有发达的比表面积。由于是以天然纤维素为基体, 成本低, 且有良好的亲水性和多孔结构, 吸附速度快。聚乙烯醇阴离子交换纤维对亚硝酸根的饱和吸附量为 1.7mmol/g ^[83]。对酸性橙 II 染料的饱和吸附容量为 186mg/g ^[84]。离子交换树脂包括阳离子交换树脂、阴离子交换树脂、螯合树脂等。其中螯合树脂是以交联聚合物为骨架, 连接有螯合基团, 对环境中的重金属的选择性更强, S. Rengaraj 等^[85]用两种阳离子交换树脂 IRN77 和 SKN1 吸附水溶液中的铬, 吸附容量分别为 35.38mg/g 和 46.34mg/g 。

壳聚糖是天然多糖甲壳素的脱乙酰基产物。壳聚糖分子链中具有大量的游离氨基, 在一定条件下, 能够表现出良好的阳离子型吸附剂的性质。研究表明, 壳聚糖对水中的多种重金属离子, 如 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 等有较好的吸附性能^[86]。对水中的染料酸性红 A 和酸性湖蓝 V, 壳聚糖吸附回收率可达 95% 以上^[87]。王宁等^[88]采用甲壳多聚糖废水净化剂处理肌醇废水可达标。花蓓等^[89]研究发现壳聚糖对啤酒废水中的蛋白质、糖分和 Fe^{3+} 有明显的吸附效果。

高分子吸附树脂、离子交换树脂的吸附性能好、选择性强, 再生容易, 是一类重要的吸附剂, 但价格较高。离子交换纤维、壳聚糖等作为新型高效吸附剂, 有着良好的发展前景。

1.1.5 其他吸附剂

除以上吸附剂外, 目前研究较多的还有用工业废弃物制备的无机吸附剂、复合吸附剂以及超细及纳米吸附剂等。

炼钢炉渣是钢铁生产过程中产生的一种废弃物, 其主要成分为 SiO_2 、 CaO 、 MgO 和 FeO 等。研究表明, 以炼钢炉渣制备的吸附剂对溶液中的重金属离子如 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 等有较好的吸附性能^[90,91]。处理含铬废水产生的废弃物—— $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 氢氧化物经处理后可作为吸附剂处理水溶液中的 Hg^{2+} ^[92]。铝加工业的废弃物——红泥经处理后对于废水中的刚果红染料、水溶液中的砷 (As)、 Pb^{2+} 和 Cr^{6+} 都有较好的吸附效果^[93~95]。A. M. Raichur 等^[96]用几种稀土氧化物的混合物吸附处理合成溶液中的 F^- , 吸附量可达 12.5mg/g 。J. S. Lee 等^[97]采用溶胶-凝胶法制备的有机-陶瓷吸附剂对水溶液中 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的吸附量分别为 222mg/g 和 1284mg/g , 该吸附剂有好的机械强度、热稳定性和化学稳定性。俄罗斯研究者将超细微材料经过成型、热加工和扩散处理制得吸附活性复合材料^[98]。Abbas Khaleel 等^[99]研究表明, 纳米晶体 MgO 、 CaO 和 Al_2O_3 由于具有高的表面活性和高的比表面积, 对空气中典型污染物 (乙醛、丙酮、苯甲醛、二甲胺等) 比常用的高比表面积活性炭有

更强的吸附能力,而且其破坏性吸附能力大于物理吸附。吸附机理以多层离解吸附为主,长时间暴露在空气中对其吸附性能无不利影响。G. P. Bogatyreva 等^[100]的研究表明,合成的亚微米级和纳米级金刚石粉末对氮气、重金属离子、水蒸气都有较高的吸附能力,且易再生。

以上各种吸附剂尽管研究报道较少,但这些吸附剂的研究却会给吸附剂的研究开发提供新的思路。特别是超细吸附材料和纳米粉体所表现出的良好的吸附性能,为开发吸附剂的制备新工艺以及制备高性能的超细及纳米吸附剂提供依据,也将为吸附剂的研究开发开辟新的领域。

1.2 粉煤灰及其资源化利用

1.2.1 粉煤灰的来源和性质

粉煤灰是火力发电厂的煤粉经过燃烧之后排出的一种工业固体废弃物,是具有火山灰活性的微细粉末,磨成一定细度的煤粉在煤粉炉中经过 1100~1500℃ 的高温悬浮燃烧之后,原煤中黏土质矿物发生分解、氧化、熔融等变化,在表面张力的作用下形成的细小的液滴,在排出炉外时,经急速冷却形成粒径为 0.1~380 μm 的玻璃质微细球形颗粒。这些颗粒同未被燃烧的可燃物一起由除尘器收集^[101],或者由水流管道排放到储灰厂。

(1) 粉煤灰的矿物组成 粉煤灰中的矿物相以玻璃质微珠为主,其次为结晶相,主要结晶相为莫来石、磁铁矿、赤铁矿、石英、方解石等。玻璃相是粉煤灰的主要结晶相,粉煤灰玻璃质微珠及多孔体均以玻璃体为主,玻璃体含量为 50%~80%,玻璃体在高温煅烧中储存了较高的化学内能,是粉煤灰活性的来源。

粉煤灰中的石英主要来源于煤燃烧过程中未来得及与其他无机物化合的石英颗粒,因此称其为继承性矿物。石英性质稳定,在很高温下也难以熔融,当温度升高时仅表现为结构的转变。不同种类煤的粉煤灰中石英含量没有很大差异。

莫来石是 Al 过饱和的 Al-Si 酸盐在极高的温度下形成的产物,因此被称为生成矿物。莫来石含有很高比例的 Al_2O_3 ,这种 Al_2O_3 不会参与胶凝反应。低钙粉煤灰中的 Al_2O_3 主要是莫来石的晶体相,低钙高铝粉煤灰中含有 2%~20% 的莫来石,而高钙粉煤灰中的莫来石一般不超过 60%^[102]。

粉煤灰中的磁铁矿是以纯的 Fe_3O_4 形式存在,如果是尖晶石铁酸盐,则 Al、Mg 和 Ti 可能会取代 Fe,所有粉煤灰中磁铁矿含量都比较接近,尖晶石铁酸盐、赤铁矿在所有粉煤灰中都能测出,赤铁矿通常在低钙粉煤灰中较多,



而高钙粉煤灰中则比较低。粉煤灰的矿物组成是粉煤灰品质的重要指标, 决定粉煤灰的化学成分。

(2) 粉煤灰的化学组成 粉煤灰为球形或微珠的集合体。粉煤灰的主要化学成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等, 它们主要占 80% 以上。其他成分有 CaO 、 MgO 、 SO_2 、 Na_2O 、 K_2O 和未燃尽炭等。这些成分的含量并不是一成不变的, 由于母煤煤质的种类、燃烧锅炉型号、煤的燃烧温度、锅炉的操作熟练程度、灰分熔点、煤燃烧充分程度、收尘设备连接方式、收尘设备运行状况等造成粉煤灰的微观形态及显微成分的不同。粉煤灰中常量组分的赋存状态如下: SiO_2 是玻璃体的主要成分, 也是形成水化硅酸盐胶凝体的主要来源。 Al_2O_3 也是玻璃体的主要成分, 其含量对粉煤灰的物相影响较大, 高铝粉煤灰常引起玻璃相的降低, 使活性减少。粉煤灰中 CaO 含量一般较低。 CaO 含量超过 10% 的粉煤灰称为高钙粉煤灰, 而低于 10% 的粉煤灰称为低钙粉煤灰, 高钙粉煤灰本身具有一定的水硬性。 Fe 是粉煤灰中的惰性组分, 多出现在结晶相中, 但在高温过程中也形成较多的玻璃体。粉煤灰中有少量的 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 等一般赋存于玻璃相中。粉煤灰的烧失量主要是未燃尽炭。

(3) 粉煤灰的物理性质 粉煤灰的物理性质是化学成分和矿物组成的宏观反应。

① 粉煤灰颗粒的外观 一般用肉眼看到粉煤灰为灰色的粉末状物质。粉煤灰的颜色与 Fe_2O_3 、 CaO 、残留炭含量和细度有关, Fe_2O_3 及残留炭含量越高, 粉煤灰颜色越深, 粗粒所占比例越多, 反之颜色则越浅。

② 粉煤灰的密度 粉煤灰中各种颗粒密度差异非常大, 我国粉煤灰的密度范围在 $1.77 \sim 2.43 \text{g/cm}^3$, 平均为 2.08g/cm^3 。通常影响粉煤灰密度最主要的因素为 CaO 的含量。低钙粉煤灰密度通常较低, 而且变化范围比较大。粉煤灰的堆积密度与粉煤灰中的颗粒级配、密度、形态以及粉煤灰的含水率有关。我国粉煤灰的堆积密度统计值范围在 $516 \sim 1070 \text{kg/m}^3$ 之间。

③ 粉煤灰的细度 粉煤灰作为副产品具有利用价值, 很大程度上是因为粉煤灰是很细的颗粒, 具有很大的比表面积, 因此细度是粉煤灰非常重要的性能指标。粉煤灰中的颗粒粒径主要分布在 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 的范围内。粉煤灰的细度与 CaO 的含量关系比较大, 通常高钙粉煤灰的比较细。粉煤灰的细度通常采用一定孔径的筛余量表示, 也有用比表面积来表示的, 这两种指标只能给出粉煤灰整体的细度, 而粒径分布曲线反映的粉煤灰的粒径分布情况可以更为准确地反映粉煤灰的化学反应速度、需水量以及工作性能等。

④ 其他物理性质 粉煤灰还有其他重要的物理性质, 如在工程上经常要用到的需水性、抗压强度比、体积安定性、土工特性等; 做建材要用到的导电性、均匀性、热学性质、高温性质等; 粉煤灰还具有磁性等特殊性质。

(4) 粉煤灰的活性 粉煤灰的活性, 也称为火山灰活性, 指粉煤灰能够与