

伊利石合成沸石相吸附材料及对水中 Ni^{2+} 的吸附王曼曼¹, 石林¹, 张洋洋²

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 51000; 2. 杭州华电电力科学研究院有限公司, 浙江 杭州 310030)

摘要: 以伊利石-石灰石-石膏焙烧活化物为前驱体, 采用水热法成功合成了沸石相吸附材料 (ZAM), 通过 XRD 和 SEM 表征其微观结构并考察了其在水溶液中 Ni^{2+} 的吸附性能, 结果表明, 制备 ZAM 的较佳工艺条件为: 硅铝比 2.0, 水热反应温度 150℃, 水热反应时间 4 h。此条件下合成的 ZAM 对 Ni^{2+} 有较强的吸附性能, 在温度 25℃, pH 值为 6 时, ZAM 吸附 Ni^{2+} 在 180 min 内达到平衡, 吸附剂的较佳投加量为 0.4 g/L、较大吸附量为 121.21 mg/g, 吸附过程符合拟二级动力学方程和 Freundlich 吸附模型, 为以离子交换为主的多分子层的化学吸附。

关键词: 伊利石; 水热合成法; 沸石相吸附材料; Ni^{2+} ; 吸附性能

doi:10.3969/j.issn-6532.2021.02.033

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 02-0192-07

近年来, 随着机械、采矿、钢铁和电镀等工业的快速发展, 对镍的需求量与日俱增, 同时排放到水体中的 Ni^{2+} 也不断增加^[1]。研究表明, 高浓度的 Ni^{2+} 具有致癌性、会对呼吸系统、肺脏器官和肾器官造成严重损害, 其水溶液对动植物也有较高的毒性^[2]。目前, 处理水中 Ni^{2+} 的方法有: 离子交换、沉淀、膜分离和吸附^[3-4]等。其中, 吸附法由于处理高效, 操作简易等优点受到广泛关注, 但是传统吸附剂如活性炭、高聚物等存在价格高昂, 易造成二次污染等缺点^[5]。

相比之下, 矿物质材料作为 21 世纪最为“绿色”的材料成为当今国内外的研究热点^[6]。在众多矿物材料中, 合成沸石因具有多孔结构、高离子交换容量、吸附等特性在水处理领域备受关注^[7]。目前, 关于合成沸石的原料主要是水玻璃、铝酸钠和硫酸铝等化工产品, 其生产成本相对较高。而我国伊利石储量丰富、分布广泛且价格低廉^[8], 其含

有的 SiO_2 和 Al_2O_3 总量高达 75% 以上, 与沸石的化学组成类似, 为合成沸石提供了原料。但是伊利石的 Si-Al-O 结构比较稳定, 通常加入 NaOH、 Na_2CO_3 等碱熔活化其中的硅铝成分, 然后采用水热法合成目标沸石。但考虑到经济的合理性以及后续碱液的处理问题, 在本课题组的前期研究中^[9]发现使用石灰石和石膏作活化剂几乎可以完全活化伊利石中的硅和铝, 获得较高活性的硅铝酸盐材料。研究表明, 这些活性硅铝酸盐材料可以在高温碱性的水热环境中发生溶解, 形成与沸石的硅铝酸盐前驱体非常类似的凝胶相, 进而生成一定量的类沸石相, 并且在合适的条件下, 向沸石相加速转化^[10-11]。

本文以伊利石为主要原料, 石灰石和石膏作活化辅料, 通过焙烧获得沸石前驱体, 进一步通过原位水热合成法制备沸石相吸附材料, 考查了不同合成因素对沸石相材料结构和晶体形貌的影

收稿日期: 2020-07-29

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2015BAD05B05+2)

作者简介: 王曼曼 (1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为矿物资源化利用。

通讯作者: 石林 (1963-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为矿物资源化利用, 邮箱: 13710576765@163.com

响, 进而得到其较佳合成条件, 并研究了产品对含镍废水的吸附净化效果。

1 实验部分

1.1 材料、试剂和仪器

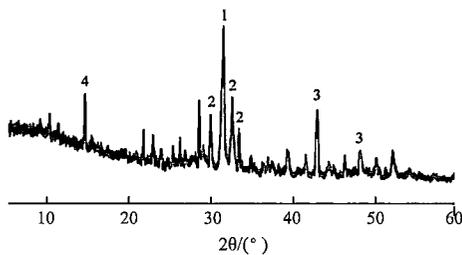
材料: 伊利石, 采自吉林安图, 0.074 mm, 石膏、石灰石、盐酸、氢氧化钠、六水合硝酸镍、硅酸钠、偏铝酸钠, 均为分析纯, 购自广州化学试剂厂。

伊利石 - 石膏 - 石灰石焙烧活化物的化学组成和 XRD 图谱分别见表 1 和图 1。

表 1 焙烧活化物的化学组成 / %

Table 1 Chemical composition of calcined activator

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	其他
30.41	16.84	39.63	4.99	0.65	3.74	2.59	1.15



(1: 钙铝黄长石, 2: 硅酸二钙, 3: 钙铝榴石, 4: 无水硫酸钙)

图 1 焙烧活化物的 XRD

Fig.1 XRD patterns of calcined activator

可以看出, 焙烧活化物的主要晶相为钙铝黄长石、硅酸二钙和钙铝榴石; 其化学组成主要为 SiO₂-Al₂O₃-CaO, 具有与天然沸石相类似的化学成分, 具备转化为沸石材料的特性。

仪器: Empyrean 锐影型 X 射线衍射仪, Merlin 型场发射扫描电镜, SX-G36123 型马弗炉, SHI-2A 型数显恒温水浴振荡器, PHS-3C 型 pH 计, GZX-9076 型数显鼓风干燥箱, QM-3SP4J 型行星球磨机, AA6300C 型石墨炉原子吸收光谱仪。

1.2 沸石相吸附材料的制备

在前期研究基础上^[9], 本文采用伊利石 - 石灰石 - 石膏焙烧活化物 (伊利石 : 石灰石 : 石膏 = 1:15.6:1.2, 摩尔比) 的焙烧条件为: 活化温度 950 °C, 活化时间 1 h, 完成热活化后立即取出样品冷却至室温。之后用 100 mL 去离子水溶解活化物 10 g, 加入适量的硅酸钠和偏铝酸钠, 调节硅

铝比为 2.0, 转移至水热反应釜中 150 °C 下加热 4 h, 然后过滤洗涤, 烘干即得到 ZAM。同法分别考察硅铝比 (0.6 ~ 2.5), 水热反应温度 (100 ~ 180 °C) 和水热反应时间 (0.5 ~ 8 h) 对产物的影响。

1.3 吸附实验

取 50 mL 含镍废水置于 100 mL 离心管中, 用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 值至设定值, 加入适量的 ZAM, 置于水浴恒温振荡器中反应 12 h 后将上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后测定滤液中 Ni²⁺ 的浓度。并按式 (1) 和式 (2) 计算 ZAM 对 Ni²⁺ 的去除率 (E) 和吸附量 (q_e)。

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

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

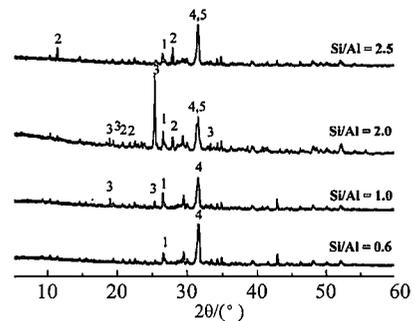
式中 q_e 为 Ni²⁺ 的吸附平衡量, mg/g; C₀、C_e 分别为吸附前后溶液中的 Ni²⁺ 浓度, mg/L; V 为溶液体积, m 为 ZAM 质量。

2 结果与讨论

2.1 ZAM 的合成

2.1.1 硅铝比对 ZAM 结构的影响

Si/Al 不仅能直接影响沸石的晶体种类, 还能影响沸石的结晶速率, 因此控制 Si/Al 对目标沸石的合成非常重要^[12]。图 2 为水热反应温度 150 °C, 水热反应时间 4 h, Si/Al 为 0.6 ~ 2.5 的水热反应条件下制备 ZAM 的 XRD 图谱。



(1: 水钙沸石, 2: 钙十字沸石, 3: 杆沸石, 4: 钙铝黄长石, 5: 水化硅酸钙)

图 2 不同硅铝比合成 ZAM 的 XRD

Fig.2 XRD patterns of ZAM of different silica to alumina ratio

由图 2 可知, 当 Si/Al 为 0.6 时, 与焙烧活化物的 XRD 图谱相比, 硅酸二钙大量溶解, 钙铝黄长石发生少量溶解, 因此水热反应产物中只出现

了少量的水钙沸石。随着 Si/Al 的升高，钙铝黄长石的溶解度逐渐增大，当 Si/Al 为 1.0 时新生成了杆沸石并在 Si/Al 为 2.0 时峰强达到最大，此时还新出现了钙十字沸石和水化硅酸钙的物相。当 Si/Al 增至 2.5 时，钙十字沸石的峰强变高，但杆沸石的物相消失，水钙沸石的峰强减弱，总体趋势是沸石相的种类和数量减少，因此，本实验初步确定较佳硅铝比为 2.0。

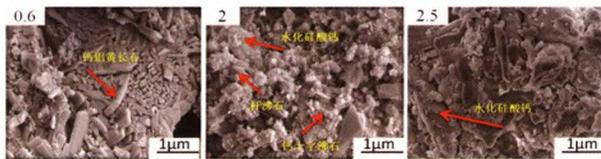
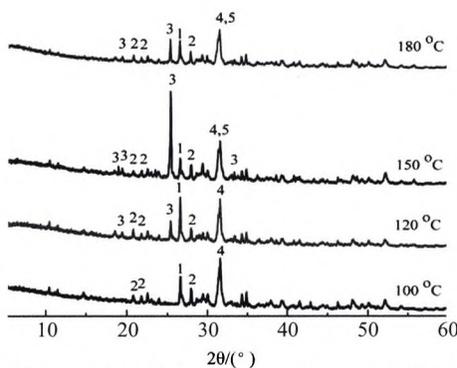


图 3 不同硅铝比合成 ZAM 的 SEM

Fig. 3 SEM photos of ZAM of different silica to alumina ratio

由图 3 可知，当 Si/Al 为 0.6 时，产物主要以厚板状的钙铝黄长石为主 [13]；当 Si/Al 增大到 2.0 时，产物表面凹凸不平，孔隙和裂缝变多，也出现了诸多新生矿物如柱状的杆沸石 [14]、球状的水钙沸石和少量网状的水化硅酸钙 [15]，当 Si/Al 为 2.5 时，柱状结构消失，网状结构进一步增多，这说明增大 Si/Al 有利于水化硅酸钙的形成，不利于沸石的生成。因此，结合 XRD 结果，实验选定较佳硅铝比为 2.0。



(1: 水钙沸石, 2: 钙十字沸石, 3: 杆沸石, 4: 钙铝黄长石, 5: 水化硅酸钙)

图 4 不同水热反应温度合成 ZAM 的 XRD

Fig. 4 XRD patterns of ZAM of different hydrothermal reaction temperature

图 4 为水热反应时间 4 h，Si/Al 为 2.0，温度在 100~180 °C 的条件下所合成 ZAM 的 XRD 图谱。由图可知，当水热反应温度为 100 °C 时，产物中首先出现了水钙沸石和钙十字沸石，但是峰强较弱。

当水热反应温度为 120 °C 时，水钙沸石的衍射峰变强，同时新生成了杆沸石。在水热反应温度为 150 °C 时，杆沸石的峰型尖锐且强度较高，说明在此温度下利于杆沸石的生成，但水钙沸石的峰强减弱且出现了水化硅酸钙的物相。当水热反应温度继续升至 180 °C 时，水钙沸石和杆沸石的峰强急剧减弱，钙十字沸石无明显变化。所以，本实验初步确定 150 °C 为较佳水热反应温度。

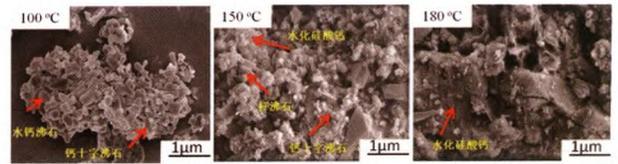
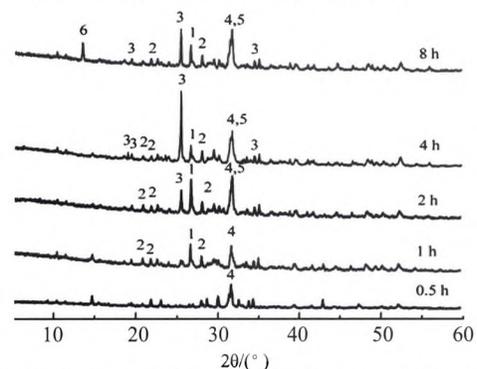


图 5 不同水热反应温度合成 ZAM 的 SEM

Fig. 5 SEM photos of ZAM of different hydrothermal reaction temperature

图 5 为不同水热反应温度下所合成 ZAM 的 SEM 照片，由图 5 可知，在水热反应温度为 100 °C 时，样品的形貌主要由叶片状的水钙沸石和球状的钙十字沸石堆积而成 [16]，孔结构不发达；随着水热反应温度继续升高，合成产物的表面越来越粗糙，孔隙和裂缝变多，当水热反应温度为 150 °C 时，可以观察到大小不一，完整的柱状杆沸石和球状的钙十字沸石，以及少量网状的水化硅酸钙，当温度继续增大到 180 °C 时，产物表面形貌主要为网状结构，而柱状和球状的结构变少，这说明升温促进了沸石的转晶，形成了其他晶体物质。因此，选定较佳水热反应温度为 150 °C，与 XRD 结果一致。

2.1.3 水热反应时间对 ZAM 结构的影响



(1: 水钙沸石, 2: 钙十字沸石, 3: 杆沸石, 4: 钙铝黄长石, 5: 水化硅酸钙, 6: 石膏)

图 6 不同水热反应时间合成 ZAM 的 XRD

Fig. 6 XRD patterns of ZAM of different hydrothermal reaction time

图 6 为水热反应温度 150℃, Si/Al 为 2.0, 水热反应时间为 0.5~8 h 时所合成 ZAM 的 XRD 图谱。

从图 6 得知, 当水热反应时间为 0.5 h 时, 硅酸二钙、钙铝黄长石虽发生溶解, 衍射峰强度逐渐减弱, 但由于反应时间较短, 并无沸石相形成。随着水热反应时间的延长, 溶液中的凝胶相逐渐生长形成沸石, 在反应 1 h 时水钙沸石、钙十字沸石的物相开始生成并在 2 h 时达到最大, 此时产物中还新生成了杆沸石与水化硅酸钙。当水热反应时间为 4 h 时, 杆沸石的峰强达到最大, 峰型更加尖锐, 而水钙沸石的峰强减弱。当反应进行到 8 h 时, 杆沸石、钙十字沸石的峰强减小, 产物中出现了石膏。因此, 较佳水热反应时间初步选择 4 h。

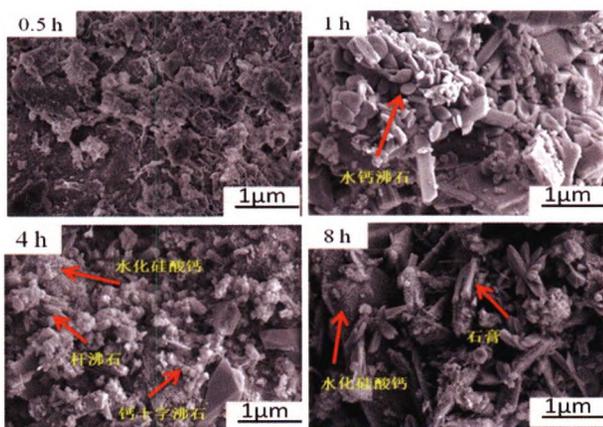


图 7 不同水热反应时间合成 ZAM 的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photos of ZAM of different hydrothermal reaction time

图 7 为不同水热反应时间所合成 ZAM 的 SEM 照片。当水热反应时间为 0.5 h 时, 产物形貌主要由胶凝状物质组成, 表明焙烧活化物已经发生溶解, 但接触时间较短, 无明显的沸石相生成; 当水热反应时间为 1 h 时, 产物形貌开始变得清晰和完整, 出现了叶片状的水钙沸石, 孔隙和裂隙不明显; 当水热反应时间继续延长到 4 h 时, 产物的孔结构发达, 比表面积较大, 出现了杆沸石、钙十字沸石和水化硅酸钙的形貌; 当水热反应时间为 8 h 时, 网状的水化硅酸钙进一步增多, 且出现了板柱状的石膏。综合 XRD 结果, 选定较佳水热反应时间为 4 h。

2.2 ZAM 对 Ni²⁺ 的吸附性能

2.2.1 溶液初始 pH 值的影响

图 8 显示了 Ni²⁺ 初始浓度 50 mg/L, 反应时间 12 h, 投加量 0.4 g/L, pH 值为 1~7 时, ZAM 对 Ni²⁺ 的吸附效果。

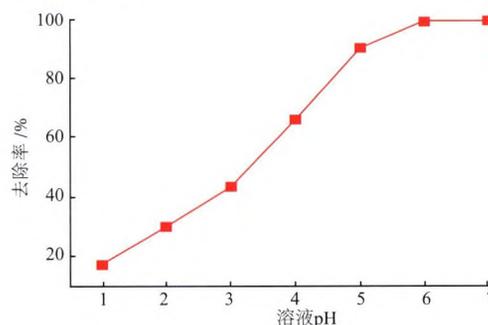


图 8 pH 值对吸附 Ni²⁺ 的影响

Fig. 8 Effect of initial pH on the adsorption of Ni²⁺

由图 8 可知, 当 pH 值在 1~3 时, 去除率增长缓慢, 当 pH 值在 3~6 时, 去除率快速增加且在 pH 值为 6 时基本达到较大值 99.1%。这可能是因为 pH 值较小时, 溶液中大量存在的 H⁺ 与重金属离子存在竞争作用^[17]。随着 pH 值的增加, ZAM 表面的负电荷会越来越多, 增强了其与金属阳离子的静电吸引力, 从而提高了对 Ni²⁺ 的吸附效果^[17]。

2.2.2 吸附剂投加量的影响

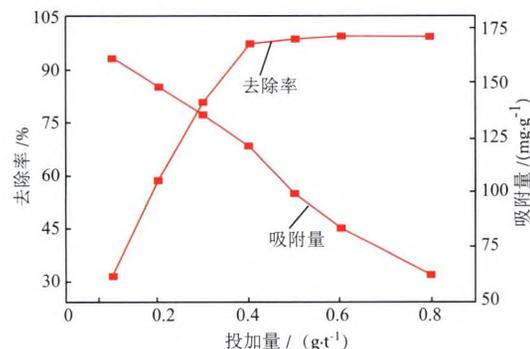


图 9 投加量对吸附 Ni²⁺ 的影响

Fig. 9 Effect of dosage on the adsorption of Ni²⁺

图 9 显示了在 25℃, Ni²⁺ 初始浓度 50 mg/L, pH 值为 6, 反应时间 12 h, 不同投加量 (0.2~1.0 g/L) 的 ZAM 对吸附效果的影响。随着投加量的增加, 去除率曲线逐渐上升并在投加量为 0.4 g/L 以上时趋于平缓, 而吸附量曲线却在逐渐下降。这可能是因为随着吸附剂投加量的增大, 可吸附 Ni²⁺ 的

活性位点增多,使得Ni²⁺的去除率不断增加,但吸附质数量有限,造成吸附剂对吸附质的单位吸附量减少^[18]。考虑到在吸附剂投加量为0.4 g/L时,吸附效率已在97%以上且吸附量相对较大,因此选择较佳投加量为0.4 g/L。

2.2.3 共存阳离子的影响

真实水体的组成复杂,包含的污染物质种类繁多,数量大,因此会对目标污染物的去除产生不利的影响,减少目标污染物的去除量。实验以Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺为目标,研究了当ZAM投加量为0.4 g/L,溶液初始pH值为6.0、Ni²⁺质量浓度分别为0~500 mg/L,Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺的质量浓度为200 mg/L,在25℃、180 r/min的条件下振荡12 h后,ZAM去除Ni²⁺的作用。实验结果见图10。

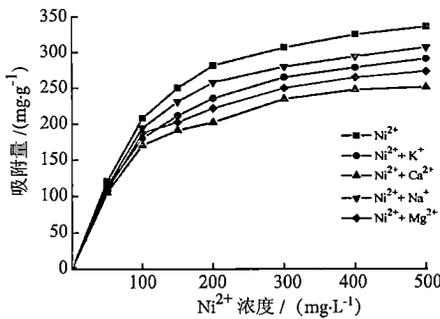


图10 共存阳离子对吸附Ni²⁺的影响

Fig. 10 Effect of coexisting ions on the adsorption of Ni²⁺

在低浓度Ni²⁺的环境下,4种金属阳离子对ZAM吸附Ni²⁺的效果几乎无干扰;随着Ni²⁺浓度的升高,K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺的存在明显减弱了吸附剂对Ni²⁺的吸附。其原因可能是:在Ni²⁺数量较少时,ZAM表面的吸附点位相对较多且未饱和,因此共存阳离子对Ni²⁺的去除无明显的不利影响;随着Ni²⁺数量的增多,金属阳离子会占据吸附剂表面的部分活性位点,同时降低ZAM表面的负电性,进而削弱了ZAM与Ni²⁺之间的静电引力,导致Ni²⁺吸附量的减少。此外,金属阳离子产生的影响大小符合Ca²⁺>Mg²⁺>K⁺>Na⁺的顺序,这种规律由阳离子水合离子半径大小来决定^[19]。

2.2.4 吸附等温线和吸附动力学

在ZAM投加量为0.4 g/L,pH值为6,Ni²⁺初始浓度为50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L、

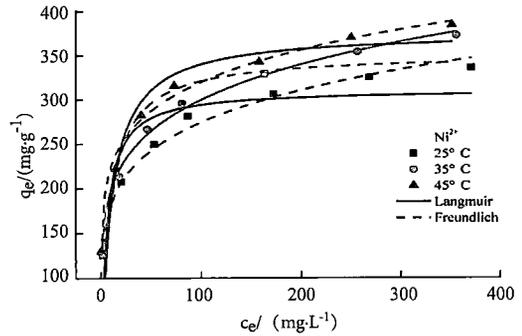


图11 ZAM吸附Ni²⁺的等温线模型

Fig. 11 Adsorption isotherms for the adsorption of Ni²⁺ by ZAM

表2 不同温度下ZAM对Ni²⁺的吸附等温线参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherms of Ni²⁺ on ZAM at different temperature

温度 /℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q ₀ / (mg·g ⁻¹)	b / (Lmg ⁻¹)	R ₂	K _f / (mg·g ⁻¹)	n	R ₂
25	310.72	0.18	0.805	121.21	5.63	0.982
35	350.61	0.11	0.688	131.29	5.68	0.996
45	375.46	0.1	0.613	157.14	6.48	0.990

300 mg/L、400 mg/L、500 mg/L,温度为25~45℃的条件下探究ZAM对Ni²⁺的吸附行为,用Langmuir和Freundlich模型对实验数据进行拟合。

由图11和表2可知,随着温度的升高,ZAM对Ni²⁺的较大吸附量呈上升趋势, Freundlich模型的相关系数(0.982 < R² < 0.996)要高于Langmuir模型(0.613 < R² < 0.805),说明ZAM吸附Ni²⁺的过程更加符合Freundlich模型,为多分子层的吸附,且表面大小不一。此外,本实验的n值均大于1,表明反应容易进行且发生化学吸附。分配系数K_f与吸附剂的吸附能力有关,其值越大说明ZAM的吸附能力越强。

设定Ni²⁺初始浓度为50 mg/L,ZAM投加量为0.6 g/L,pH值为6,温度25℃,在5 min、10 min、30 min、90 min、120 min、180 min、360 min、720 min、1440 min取样,研究ZAM对Ni²⁺的控速步骤和吸附机理,结果见图12。

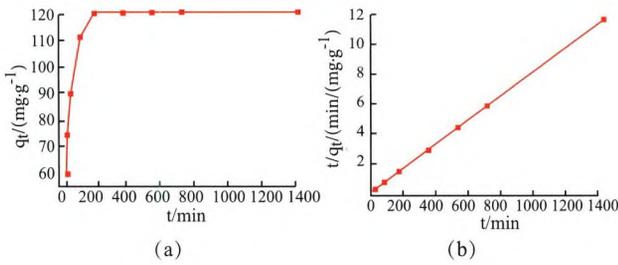


图 12 ZAM 对 Ni²⁺ 的吸附动力学研究
Fig.12 Adsorption kinetics of Ni²⁺ on ZAM

表 3 ZAM 对 Ni²⁺ 的吸附动力学拟合参数
Table 3 Fitting parameters of adsorption kinetics of Ni²⁺ on ZAM

项目	q _{exp} /(mg·g ⁻¹)	准一级动力学模型			准二级动力学模型			颗粒内扩散模型		
		k ₁ /(min ⁻¹)	q _{ecal} /(mg·g ⁻¹)	R ²	k ₂ /(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	q _{ecal} /(mg·g ⁻¹)	R ²	k _d /g·(mg·min ^{0.5}) ⁻¹	I	R ²
Ni ²⁺	120.57	9.42 × 10 ⁻³	30.08	0.859	1.21 × 10 ⁻³	124.53	0.999	1.62	80.23	0.566

由准二级模型计算的理论值 (124.53 mg/g) 与实验值 (120.57 mg/g) 比较接近, 且 R² 为 0.999, 说明 Ni²⁺ 在 ZAM 上的吸附更遵循准二级动力学, 化学吸附占主导地位 [20]。

3 结 论

(1) 采用伊利石为主要原料、石灰石和石膏为活化辅料制备焙烧活化物, 通过原位水热合成法将其转化为沸石相吸附材料。通过 XRD 和 SEM 表征探讨了不同硅铝比、水热反应温度和水热反应时间对 ZAM 结构的影响, 实验结果表明, 合成 ZAM 的较佳条件为: 硅铝比 2, 水热反应温度 150 ℃, 水热反应时间 4 h。

(2) 将较佳合成条件下的 ZAM 用于废水中 Ni²⁺ 的去除, 研究发现其对 Ni²⁺ 的去除量均随溶液初始 pH、投加量、反应时间的增大而增大。共存阳离子的存在对 Ni²⁺ 的吸附会产生明显的抑制作用, 其中抑制程度的大小为: Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ > K⁺。

(3) ZAM 对 Ni²⁺ 的吸附符合准二级动力学方程, 等温吸附过程符合 Freundlich 模型, 说明该吸附主要为化学吸附。

参考文献:

[1] 肖泉, 田凯勋, 付显婷, 等. 超声波强化零价铁/过硫酸钾体系处理柠檬酸镍络合废水 [J]. 环境科学学报, 2018, 38(10): 4006-4012.

由图 12 (a) 可知, 在 0 ~ 1.5 h, 吸附量迅速增加, 在 1.5 ~ 3 h 缓慢增加, 3 h 以后吸附基本达到平衡。采用准一级、准二级和颗粒内扩散动力学拟合 ZAM 对 Ni²⁺ 的吸附数据, 结果见图 12 (b) 和表 3。

XIAO Q, TIAN K X, FU X T, et al. Treatment of nickel citrate complex wastewater by ultrasonic-enhanced zero-valent iron/potassium persulfate system [J]. Chinese Journal of Environmental Sciences, 2018, 38(10): 4006-4012

[2] Zhang X, Wang X. Adsorption and desorption of Nickel(II) ions from aqueous solution by a lignocellulose/montmorillonite nanocomposite[J]. Plos One, 2015, 10(2): 1-21.

[3] Gao Y, Yue Q, Gao B, et al. Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 217: 345-353.

[4] 马海清, 黄芳, 崔龙哲, 等. 磁性沸石的制备及其对水溶液中镍的吸附 [J]. 水处理技术, 2016, 42(4): 65-68.

MA H Q, HUANG F, CUI L Z, et al. Preparation of magnetic zeolite and its adsorption on nickel in aqueous solution [J]. Water Treatment Technology, 2016, 42(4): 65-68

[5] Jacob J M, Karthik C, Saratale R G, et al. Biological approaches to tackle heavy metal pollution: A survey of literature[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 217: 56-70.

[6] Ray S S, Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world[J]. Progress in Materials Science, 2005, 50(8): 962-1079.

[7] 何春艳, 张翔凌, 喻俊, 等. Zn 系 LDHs 负载改性石英砂和沸石对 Cr(VI) 吸附效果对比及其作用机理研究 [J]. 环境科学学报, 2019, 39(2): 124-134.

HE C Y, ZHANG X L, YU J, et al. Comparative study on adsorption effect and mechanism of Cr(VI) by Zn series LDHS loaded modified quartz sand and zeolite [J]. Chinese Journal of Environmental Sciences, 2019, 39(2): 124-134.

[8] 刘盼. 偶联剂改性伊利石的制备及其对重金属废水处理的研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2017.

LIU P. Preparation of illite modified by coupling agent and its study on the treatment of heavy metal wastewater [D].

Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017.

[9] Chen G, Shah K J, Shi L, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by synthetic mineral adsorbent: Performance and mechanisms[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 409: 296-305.

[10] 李寅明, 张付申. 污泥与建筑垃圾配合合成沸石基多孔吸附材料 [J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(2): 124-129.

LI Y M, ZHANG F S. Synthesis of zeolite-based porous adsorbent material with sludge and construction waste [J]. *Environmental Science And Dechnology*. 2015, 38(2): 124-129.

[11] 李玉香, 张勇, 袁燕秋, 等. Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 系胶凝材料水化物对镉离子的吸附性研究 [J]. *辐射防护*, 2010(3): 37-42.

LI Y X, ZHANG Y, YUAN Y Q, et al. Study on adsorption of strontium ions by Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O cementitious material hydrate [J]. *Radiation Protection*, 2010(3): 37-4

[12] 陶海祥. 具有多级孔道结构的沸石分子筛的制备与催化性能的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2013.

TAO H X. Preparation and catalytic performance of zeolite molecular sieves with multistage pore structure [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.

[13] 张勇, 郭朝晖, 王硕, 等. 二次铝灰烧结制备钙铝黄长石 / 镁铝尖晶石复相材料 [J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(2): 334-339.

ZHAN Y, GUO Z H, WANG S, et al. Preparation of Ca-Al xanfeldspar/Mg-Al spinel multiphase materials by secondary sintering of aluminum ash [J]. *Chinese Journal of Nonferrous*

Metals, 2018, 28(2): 334-339.

[14] Goodell D J. Thomsonite[J]. *Rocks & Minerals*, 2016, 44(9-10): 671-674.

[15] Guan W, Ji F Y, Chen Q K, et al. Preparation and phosphorus recovery performance of calcium silicate hydrate[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(23): 3286-3290.

[16] 陈静. 新型钾离子筛结构优化及 K⁺/Na⁺ 离子交换过程的研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2011.

CHEN J. Structure optimization of novel potassium ion sieve and study on K⁺/Na⁺ ion exchange process [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2011.

[17] Yan Y, Dong X, Sun X, et al. Conversion of waste FGD gypsum into hydroxyapatite for removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from wastewater[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, 429: 68-76.

[18] Taha A A, Ahmed A M, Rahman H H A, et al. Removal of nickel ions by adsorption on nano-bentonite: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2016, 38(5): 757-767.

[19] Wen Y, Tang Z, Chen Y, et al. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions using chitosan-coated fly ash composite as biosorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 175: 110-116.

[20] Akpomie K G, Dawodu F A, Adebowale K O. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential[J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2015, 54(3): 757-767.

Adsorption of Ni²⁺ from Aqueous Solutions by Zeolite Phase Adsorption Materials Synthesized from Illite

Wang Manman¹, Shi Lin¹, Zhang Yangyang²

(1.Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong, China; 2.Huadian Electric Power Research Institute Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang, China)

Abstract: Zeolite phase adsorption materials (ZAM) were successfully synthesized from calcined treatment of a solid-state mixture containing illite, limestone and gypsum as the precursor by hydrothermal method. Their microstructures were characterized by XRD and SEM, and their adsorption characteristics for Ni²⁺ in aqueous solutions were studied. The results showed that the optimal conditions for the preparation of zeolite phase adsorption materials were: the ratio of silicon to aluminum of 2.0, hydrothermal temperature of 150 °C and hydrothermal time of 4 h. Testing at a temperature of 25 °C and solution initial pH value of 6 showed that the adsorption process of Ni²⁺ by the optimum zeolite phase adsorption materials reached equilibrium within 180 min. The maximum adsorption amount of zeolite phase adsorption materials for Ni²⁺ could reach 121.21 mg/g at the optimal dosage of 0.4 g/L. The adsorption of Ni²⁺ by ZAM was in accordance with the pseudo second-order kinetic equation and the Freundlich isotherm adsorption model, which proved that adsorption was dominated by ion exchange and multi-layer chemical adsorption.

Keywords: Illite; Hydrothermal method; Zeolite phase adsorption materials; Ni²⁺; Adsorption property