

朱灵峰,郝丹迪,耿悦,等.硅藻土基多孔陶粒的制备及其对染料废水的吸附降解[J].江苏农业科学,2016,44(2):392-394.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.02.114

# 硅藻土基多孔陶粒的制备及其对染料废水的吸附降解

朱灵峰,郝丹迪,耿悦,吴照洋,乔伟静,赵文豪,马雪冰,刘付丽,龚诗雯

(华北水利水电大学环境与市政工程学院,河南郑州 450011)

**摘要:**以硅藻土为主要原料,添加适量烧结助剂,采用干式研磨、滚球成型、高温煅烧工艺制备硅藻土基多孔陶粒。结合扫描电镜、能谱仪、压汞仪、白度仪等仪器对材料的结构与性能进行表征,通过紫外分光光度计考察材料对孔雀石绿的吸附降解。结果表明,硅藻土基多孔陶粒的孔径集中于 100 ~ 5 000 nm,比表面积为 6.28 m<sup>2</sup>/g,孔隙率为 56.96%,体密度、视密度分别为 496.02、1 066.86 kg/m<sup>3</sup>,白度为 84。硅藻土陶粒对甲基橙、直接桃红 12B 几乎没有吸附效果,对孔雀石绿吸附效果较好,陶粒量为 20 g/L 时 3 h 去除率可达 65.92%。硅藻土陶粒与芬顿法联用,陶粒用量为 1 g/L 时,对孔雀石绿的去除率是单独使用硅藻土陶粒与芬顿法去除率之和的 1.91 倍;陶粒用量为 13 g/L 时,硅藻土陶粒超声催化对孔雀石绿的去除率是单独使用硅藻土陶粒与超声去除率之和的 1.79 倍。可见,硅藻土陶粒分别与芬顿法、超声法产生了明显的协同作用。

**关键词:**硅藻土基多孔陶粒;吸附性能;孔雀石绿;超声波;芬顿法;协同效应

**中图分类号:**X131 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2016)02-0392-03

硅藻是一种生长于贝类中的单细胞藻类,硅藻土一般是由硅藻遗骸形成的生物沉积矿床,本质是含水的非晶质二氧化硅,其结构有圆盘状、针状、筒状、羽状等,以圆盘状为主<sup>[1-3]</sup>。硅藻土中微孔结构的直径主要为 100 ~ 300 nm,边缘孔径为 30 ~ 80 nm<sup>[4]</sup>,孔隙率达 80% ~ 90%,可吸收其本身质量 1.5 ~ 4.0 倍的水<sup>[5]</sup>。硅藻土特殊的孔道结构和形态使其具有孔道效应、表面荷电效应,并具有过滤、吸附、离子交换、功能载体等物理化学性能,是一种良好的功能性材料<sup>[6]</sup>。我国的硅藻土保有储量达 3.9 亿 t,资源量超过 20 亿 t<sup>[7]</sup>,丰富的硅藻土资源有利于各行业对其开发利用,但硅藻土粉料在污水处理的实际应用中尚存在固液分离、再生困难等问题。

水处理高级氧化技术(AOPs)是新兴的水处理技术,与其他技术相比具有操作条件简单、适用范围广、反应速率快、氧化能力强等优点<sup>[8]</sup>。超声和芬顿降解污染物是典型的高级氧化过程。芬顿法氧化能力强,特别适于处理生物难降解的废水,具有无毒、易操作、安全方便、无二次污染等优点,在水污染控制和治理领域应用前景广阔<sup>[9]</sup>,但须消耗 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、FeSO<sub>4</sub>,成本较高。超声辐射能耗较大,且在去除水中总有机碳方面并不理想,使其在处理污染物的实际应用受到一定限制<sup>[10]</sup>。本研究将细小硅藻土的粉体颗粒加工成适当大小的球形实体,并辅以超声和芬顿法降解染料废水,结合硅藻土吸附、超声与芬顿氧化污染物的优势解决以上问题。

## 1 材料与方法

收稿日期:2015-06-18

基金项目:中国地质调查评价项目(编号:12120113088200);河南省科技攻关项目(编号:132102140016)。

作者简介:朱灵峰(1958—),男,河南内乡人,博士,教授,硕士生导师,主要从事环境污染控制技术研究。E-mail:zhulingfeng@ncwu.edu.cn。

### 1.1 材料

试验选用吉林省临江市北峰硅藻土有限公司生产的硅藻土粉体为原料,其粒径为 8.61 μm,孔径为 50 ~ 800 nm,比表面积为 18.88 m<sup>2</sup>/g。烧结助剂为高岭土、长石、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaCl(分析纯)。30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、FeSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 均为分析纯。

### 1.2 样品制备

将硅藻土和烧结助剂按一定比例混合,于装有研磨介质(直径为 5 ~ 8 mm 的 ZrO<sub>2</sub> 瓷球)的 KM-1 型高效快速研磨机内研磨 20 min,并于 BY-400 型滚球成型机内加料喷水 15 min 滚球成型,干燥后置于 SX2-10-17 型箱式电阻炉于 960 ℃煅烧 15 min,制得粒径约为 2 mm 的硅藻土基多孔陶粒。

### 1.3 样品表征

采用 Auto Pore IV9500 型压汞仪检测样品的孔径分布。采用 Archimedes 法测定硅藻土基陶粒的孔隙率和体密度。采用李氏比重瓶法测定材料的视密度。采用 DN-B 型白度仪测定白度。采用 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察所制得陶粒的微观形貌。采用 Genesis Apollo X/XL 型能谱仪分析陶粒微区成分元素的种类与含量。

### 1.4 硅藻土基多孔陶粒对甲基橙、直接桃红 12B、孔雀石绿溶液的吸附

称取一定量硅藻土陶粒于锥形瓶中,加入等量的孔雀石绿溶液(初始质量浓度为 10 mg/L),放入恒温振荡器于 35 ℃、80 r/min 下振荡 3 h,每隔 30 min 取样,用 0.45 μm 滤膜过滤样品后,采用 UV-1240 型紫外分光光度计测量滤液最大波长处的吸光度。根据 Lambert-Beer 定律,最大波长处的吸光度与体积分数具有很好的线性关系,可用吸光度计算去除率<sup>[11]</sup>:

$$\eta = [(D_0 - D_t) / D_0] \times 100\%$$

式中: $\eta$  为染料的去除率,%; $D_0$  为溶液的初始吸光度; $D_t$  为吸附和降解后溶液的吸光度。对甲基橙、直接桃红 12B 溶液的吸附试验方法与孔雀石绿溶液相同。

1.5 硅藻土基多孔陶粒与芬顿法联用降解孔雀石绿

称取一定量陶粒于锥形瓶中,加入一定量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、孔雀石绿溶液,置于恒温振荡器反应 60 min,每隔 30 min 取样,用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤样品后进行分析。

1.6 硅藻土基多孔陶粒超声催化降解孔雀石绿

称取一定量硅藻土陶粒于锥形瓶中,加入等量的孔雀石绿溶液,放入 AS3120A 型超声波清洗槽(超声波频率为 40 kHz,功率为 100 W)中反应 60 min,每隔 30 min 取样,用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤样品后进行分析。

2 结果与分析

2.1 硅藻土基多孔陶粒的微观形态

由硅藻土基多孔陶粒的 SEM 结果(图 1)可知,硅藻中的硅藻植物群以直链藻和圆筛藻为主,二者孔结构密集;烧结助剂液相的出现使硅藻土颗粒与其相邻颗粒结合在一起,有明显的瓶颈生长现象。加入的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  经高温分解产生  $\text{CO}_2$  并逸出,导致陶粒出现许多细小孔洞,孔径约为 0.03  $\mu\text{m}$ ;硅藻土微粒原有的孔结构部分消失,所剩孔的孔径为 0.03 ~ 0.60  $\mu\text{m}$ ;板状颗粒与微小颗粒(烧结助剂)堆积形成较大空隙,尺寸约为 1 ~ 12  $\mu\text{m}$ 。以上 3 种气孔构成有机整体,使陶粒具有很高的比表面积和良好的吸附性。

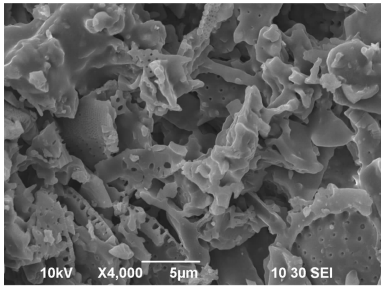


图1 硅藻土基多孔陶粒的 SEM 结果

2.2 硅藻土基多孔陶粒的能谱(energy dispersive spectrometer,EDS)分析

由硅藻土基多孔陶粒的 EDS 能谱(图 2)可知,硅藻土陶粒中含有大量 Si、O 原子,以及少量 Ca、Fe、Na、Al、Mg、Cl 等。主要由于硅藻土中含有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ ,而 Na、Cl、C 来源于助剂。

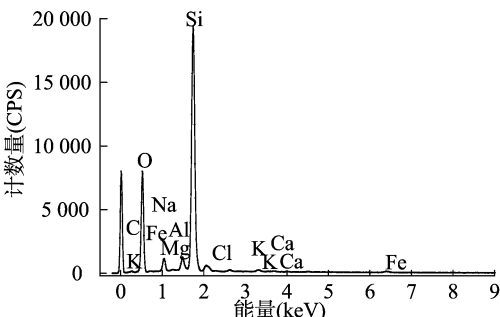


图2 硅藻土基多孔陶粒的 EDS 能谱

2.3 硅藻土基多孔陶粒的物理性质

原料经研磨后颗粒细小,根据颗粒堆积工艺,骨料颗粒越小则烧成后多孔体的孔径越小、气孔率越高,材料内硅藻土原始孔结构与颗粒堆积的孔隙构成有机整体。由硅藻土基多孔陶粒的物理性质(表 1)可知,制备的材料孔径分布较宽,比表

表 1 硅藻土基多孔陶粒的物理性质

比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	平均孔径 (nm)	孔径分布 (nm)	孔隙率 (%)	体密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	视密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	白度
6.28	1 522.8	100 ~ 5 000	56.96	496.02	1 066.86	84

面积较大,孔隙率与白度较高,体密度与视密度较低。

2.4 硅藻土基多孔陶粒对不同染料废水的吸附

由硅藻土基多孔陶粒对不同染料废水的去除率(图 3)可知,反应 3 h 时陶粒对孔雀石绿的去除率较高,对甲基橙、直接桃红 12B 几乎没有吸附。陶粒表面及孔内表面分布有硅羟化功能基等活性基团,硅羟基在水溶液中离解出  $\text{H}^+$ ,使其表现出一定表面负电性<sup>[12]</sup>。孔雀石绿是一种阳离子染料,在水溶液中表面带正电荷,且陶粒表面较大的比表面积使其表面自由能较大,故被陶粒吸附,使其电性中和以达到稳定状态;而甲基橙与直接桃红 12B 属于阴离子染料,所带负电与陶粒产生静电排斥作用,陶粒只能通过分子间力与硅藻土的羟基化功能基、染料分子上的活性官能团发生配合反应,吸附少量的染料分子。静电引力与斥力是 3 种染料吸附效果不同的主要原因。

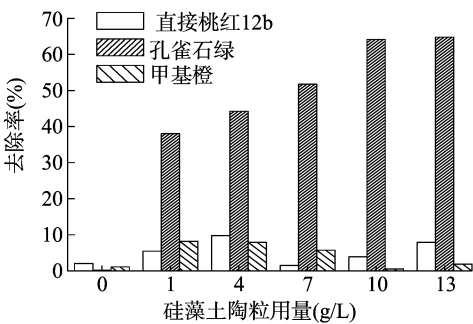


图3 硅藻土基多孔陶粒对不同染料废水的去除率

2.5 硅藻土基多孔陶粒对孔雀石绿的吸附降解

由不同硅藻土陶粒量对孔雀石绿的去除率(图 4)可知,对一定质量的陶粒,孔雀石绿的去除率随时间的增加而增大,陶粒结构中存在的大量三维孔洞结构使其对孔雀石绿的吸附得以实现。去除率随硅藻土陶粒用量的增加逐渐提高,当陶粒量为 20 g/L 时,3 h 的去除率可达 65.92%;当陶粒量超过 20 g/L,去除率增长不大。

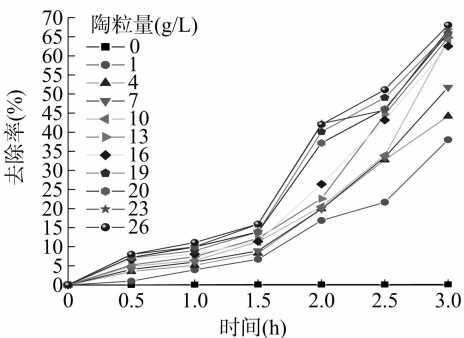


图4 不同硅藻土陶粒量对孔雀石绿的去除率

2.6 硅藻土基多孔陶粒与超声催化、芬顿法联用降解孔雀石绿

超声催化降解、芬顿法降解、硅藻土陶粒吸附、陶粒芬顿

联用、陶粒超声联用 30 min 对孔雀石绿的去情况见图 5。超声催化降解、芬顿法降解、硅藻土陶粒吸附、陶粒芬顿联用、陶粒超声联用 60 min 对孔雀石绿的去情况见图 6。在芬顿法降解、硅藻土陶粒吸附、陶粒芬顿联用 3 种过程中,当陶粒用量为 1 g/L 时,硅藻土陶粒芬顿法联用的降解效率最高,是硅藻土陶粒与芬顿法单独降解之和的 1.91 倍,表明硅藻土陶粒与芬顿法联用产生了明显的协同作用。陶粒表面的硅羟基能很好地捕获光生空穴,抑制光催化作用的电子-空穴对的有效复合<sup>[13-15]</sup>。陶粒芬顿联用反应过程中,当陶粒量超过 1 g/L 时,孔雀石绿的去率随陶粒量的增加而减小,可能的原因是芬顿试剂与陶粒表面发生了化学反应,抑制了其染料吸附降解。

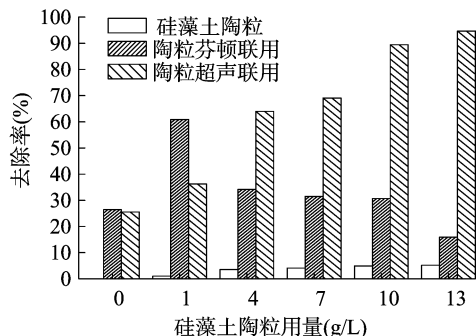


图5 反应 30 min 孔雀石绿的去除率

在超声催化降解、硅藻土陶粒吸附、陶粒超声联用 3 种过程中,当陶粒用量为 13 g/L 时,硅藻土陶粒超声联用的去除率最高,是硅藻土陶粒与超声单独降解之和的 1.79 倍,表明硅藻土陶粒和超声联用产生了明显的协同作用。羟基自由基可快速降解染料分子,这些羟基自由基主要产生于硅藻土催化和超声声解过程中空化泡的气-液界面,硅藻土陶粒表面的颗粒作为反应核催化产生更多空化泡,故二者产生了明显的协同作用。陶粒超声联用反应过程中,孔雀石绿的去率随陶粒量的增加而增大。

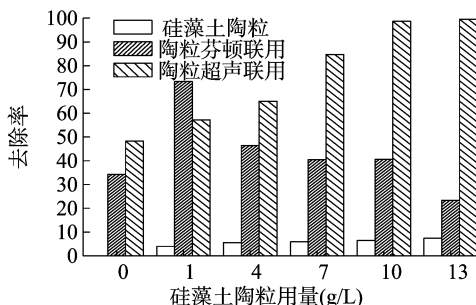


图6 反应 60 min 孔雀石绿的去除率

### 3 结论与讨论

本试验以硅藻土为主要原料,以高岭土、长石、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  为烧结助剂,采用干式研磨、滚球成型、高温煅烧工艺制备出硅藻土基多孔陶粒。该陶粒孔径分布 (100 ~ 5 000 nm) 较宽,比表面积 ( $6.28 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 较大,孔隙率 (56.96%) 大,可用于吸附水中污染物;质轻 (体密度为  $496.02 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、视密度为  $1 066.86 \text{ kg}/\text{m}^3$ ),可悬浮于水体中,可作滤料;白度 (84) 较高,观感效果好,易于被人们接受。

陶粒对孔雀石绿吸附效果较好,陶粒量为 20 g/L、孔雀石绿的初始体积分数为 10 mg/L 时,3 h 的去除率可达 65.92%。陶粒的表面及孔内表面分布有硅烷化功能基等活性基团,使其表现出一定表面负电性,且陶粒表面自由能较大,易吸附在水溶液中表面带正电荷的孔雀石绿,使其电性中和以达到稳定状态。硅藻土陶粒芬顿法联用降解孔雀石绿 1 h,去除率可达 73.30%,是硅藻土陶粒与芬顿法单独降解之和的 1.91 倍,硅藻土陶粒与芬顿法联用产生了明显的协同作用。硅藻土陶粒超声催化降解孔雀石绿 1 h,去除率可达 99.57%,是硅藻土陶粒与超声单独降解之和的 1.79 倍,硅藻土陶粒表面的颗粒作为反应核催化产生更多空化泡,从而产生更多羟基自由基,二者产生了明显的协同作用。

### 参考文献:

- [1] Hu R, Wang X K, Dai S Y, et al. Application of graphitic carbon nitride for the removal of Pb(II) and aniline from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260(1): 469-477.
- [2] Yuan P, Liu D, Fan M D, et al. Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/un-supported magnetite nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010(8): 614-621.
- [3] 朱灵峰, 黄豆豆, 高如琴, 等. 硅藻土基多孔陶粒的制备及其对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附性能研究 [J]. 河南农业大学学报, 2014, 42(3): 303-305.
- [4] Gao R Q, Zhu L F. Preparation and photo-catalytic activity of supported  $\text{TiO}_2$  composites [C]. Chengdu, China: iCBBE, 2010.
- [5] 赵洪石, 何文, 罗守全, 等. 硅藻土应用及研究进展 [J]. 山东轻工业学院学报, 2007, 21(1): 80-82, 100.
- [6] 郑水林. 非金属矿物加工与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 141-142.
- [7] 姜玉芝, 贾嵩阳. 硅藻土的国内外开发应用现状及进展 [J]. 有色矿冶, 2011, 27(5): 31-36.
- [8] 江传春, 肖蓉蓉, 杨平. 高级氧化技术在水处理中的研究进展 [J]. 水处理技术, 2011, 37(7): 12-16.
- [9] Malik P K, Saha S K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst [J]. Separation and Purification Technology, 2003, 31(6): 241-250.
- [10] Lesko T, Colussi A J, Hoffmann M R. Sonochemical decomposition of phenol: evidence for a synergistic effect of ozone and ultrasound for the elimination of total organic carbon from water [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(21): 6818-6823.
- [11] 朱灵峰, 王阳阳, 高如琴, 等. 粉煤灰基多孔陶瓷的制备及其对孔雀石绿的吸附降解 [J]. 河南农业大学学报, 2011, 45(4): 452-454.
- [12] 宋兵, 郑水林, 杨涛, 等. 硅藻土基复合材料的研究现状和发展前景 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2012(3): 1-3.
- [13] Hwang K T, Auh K H, Kim C S, et al. Influence of SiC particle size and drying method on mechanical properties and microstructure of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  nanocomposite [J]. Mater Lett, 1997, 32(4): 251-257.
- [14] Hu Z S, Dong J X, Chen G X. Replacing solvent drying technique for nanometer particle preparation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 208(2): 367-372.
- [15] Frazee J W, Harris T M. Processing of alumina low-density xerogels by ambient pressure drying [J]. Non-Cry Sol, 2001, 285(1/2/3): 84-89.