

朱灵峰,耿悦,何怡雪,等. 硅藻土基多孔陶粒与 Fenton 法联用吸附降解对苯醌研究[J]. 江苏农业科学,2017,45(11):211-214.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.11.056

硅藻土基多孔陶粒与 Fenton 法联用 吸附降解对苯醌研究

朱灵峰,耿悦,何怡雪,谷一鸣,孙倩,陈洁,高如琴

(华北水利水电大学环境与市政工程学院,河南郑州 450045)

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、滚球成型和高温煅烧工艺,制备硅藻土基多孔陶粒。硅藻土基多孔陶粒单独吸附 1 L 10 mg/L 对苯醌时的最佳用量为 10 g,其去除率为 9.55%。单独采用 Fenton 法降解对苯醌时,FeSO₄ (50 mmol/L) 的最佳投加量为 8 mL, H₂O₂ (100 mmol/L) 为 40 mL,最佳 pH 值为 5,此时去除率为 59.89%。将硅藻土基多孔陶粒与 Fenton 法联用,结果表明,二者有明显的协同作用,去除率增至 70.29%,较单独采用硅藻土基多孔陶粒增加了 6.36 倍,较单独采用 Fenton 法增加了 17.4%。同时研究了对苯醌在硅藻土基多孔陶粒与 Fenton 法联用条件下的吸附动力学行为。对苯醌在硅藻土基多孔陶粒与 Fenton 法联用条件下吸附速率加快,且吸附去除大部分发生在反应初始阶段 60 min 内, Elovich 和双常数动力学模型能较好地试验数据进行非线性拟合。

关键词:硅藻土基多孔陶粒;Fenton 法;协同效应;对苯醌;吸附动力学

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)11-0211-04

目前,农业生产上污水灌溉对土壤质量和粮食安全的影响日益严重,就污染水质灌溉对农田土壤质量的影响而言,大量的水处理研究工作集中在水质的无机污染物方面,而对灌溉水质中有机污染物的关注和研究还远远不够。近年来,我国农业用水的水资源严重不足,且各地区的河流都受到不同

程度的污染,这是现存的客观事实,在现在甚至以后较长时期内,农业生产还不得不依靠这些被污染的水源进行农田灌溉。在实现农业现代化、工业化以及城市化进程中,污染治理相对滞后,污水的排放根治较难,同时全国灌溉水资源日趋紧张,灌溉水体中各种污染物超标问题很难得到有效解决。针对此问题,本试验以农药主要成分对苯醌为研究对象,采用硅藻土基多孔陶粒与 Fenton 法联用对其吸附降解,对对苯醌的吸附进行动力学研究。

硅藻土基多孔陶粒的主要原料为天然矿物硅藻土,它具有较大的比表面积和多孔性,有良好的吸附效果,被广泛用于

收稿日期:2016-10-12

基金项目: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。

land classification increase the utility of vegetation monitoring data? [J]. Ecological Indicators,2016(69):657-666.

[6] Chen L, Tang L, Ren Y, et al. Ecological land classification: a quantitative classification and ordination of forest communities adjacent to a rapidly expanding urban area in southeast coastal China [J]. Acta Ecologica Sinica, 2015, 35(2): 46-51.

[7] 谢花林,李秀彬. 基于 GIS 的区域关键性生态用地空间结构识别方法探讨[J]. 资源科学,2011,33(1):112-119.

[8] 周锐,王新军,苏海龙,等. 平顶山新区生态用地的识别与安全格局构建[J]. 生态学报,2015,35(6):2003-2012.

[9] 许伟,施玉麒,鲁凤,等. 上海市土地生态环境敏感性评价[J]. 环境科学与技术,2011,34(9):178-182.

[10] 刘焱序,王仰麟,彭建,等. 耦合恢复力的林区土地生态适宜性评价——以吉林省汪清县为例[J]. 地理学报,2015,70(3):476-487.

[11] 李悦,张合兵,张小虎,等. 基于熵值法和灰色预测模型的城市土地生态安全评价[J]. 环境科学与技术,2014,38(12):242-247.

[12] 关小克,张凤荣,王秀丽,等. 北京市生态用地空间演变与布局优化研究[J]. 地域研究与开发,2013,32(3):119-124.

[13] 蒯雪芹,王岱,刘旭. 北京城市空间扩展的生态环境响应及

驱动力[J]. 生态环境学报,2015,24(7):1159-1165.

[14] 彭建,汪安,刘焱序,等. 城市生态用地需求测算研究进展与展望[J]. 地理学报,2015,70(2):333-346.

[15] 周朕,蒙古军. 基于改进生态足迹模型与生态重要性识别的最小生态用地优化——黑河中游案例研究[J]. 干旱区地理,2016,39(3):513-520.

[16] 宗毅,汪波. 城市生态用地的“协调-集约”度创新研究[J]. 科学管理研究,2005,23(6):32-35.

[17] 喻锋,李晓波,张丽君,等. 中国生态用地研究:内涵、分类与时空格局[J]. 生态学报,2015,35(14):4931-4943.

[18] 荣冰凌,李栋,谢映霞. 中小尺度生态用地规划方法[J]. 生态学报,2011,31(18):5351-5357.

[19] 俞孔坚,乔青,李迪华,等. 基于景观安全格局分析的生态用地研究——以北京市东三乡为例[J]. 应用生态学报,2009,20(8):1932-1939.

[20] 刘巧芹,吴克宁,潘瑜春,等. 大城市边缘区土地利用空间格局特征分析——以北京大兴区为例[J]. 生态与农村环境学报,2014,30(2):174-181.

[21] 吴永波. 河岸植被缓冲带减缓农业面源污染研究进展[J]. 北京林业大学学报,2015,39(3):143-148.

吸附剂、助滤剂和载体等方面而用于去除污水及染料废水中的污染物。它主要是由无定形的二氧化硅($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和氧化物杂质(如氧化铝、氧化铁等)构成,其表面带有大量的羟基活性位点。硅藻土中微孔结构的直径主要分布在 100 ~ 300 nm,边缘孔径为 30 ~ 80 nm^[1],孔隙率达 80% ~ 90%,能吸收其本身质量 1.5 ~ 4 倍的水^[2]。Fenton 氧化工艺属于高级氧化技术的一种,Fenton 试剂是由 H_2O_2 和 Fe^{2+} 混合得到的一种强氧化剂。由于它能产生很强的 $\text{OH} \cdot$ 自由基,因此 Fenton 试剂与难降解有机物的反应受到国际上的广泛重视^[3-6]。

对苯醌又称 1,4-苯醌,是一种有刺激性气味的黄色晶体物质,为有机合成工业的重要原料,广泛应用于医药、农药、化工和染料等工业,在印染废水的处理中作为中间产物出现,是苯在人体内毒性最强的一种代谢产物,可引起遗传损伤,易使人罹患白血病^[7]。由于芳香环的稳定性,常规的水处理方法很难将芳香类有机污染物开环脱除毒性。单独采用高级氧化技术降解对苯醌成本较高,而我国硅藻土资源量丰富且低品位硅藻土成本较低,可与芬顿法联用对其进行吸附降解。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

硅藻土原料来自吉林省临江北峰硅藻土有限公司,烧结助剂为高岭土、长石、铝矾土。30% H_2O_2 、 FeSO_4 固体(分析纯)、对苯醌固体均由北京化学试剂研究所生产。

1.2 样品制备

将硅藻土和烧结助剂以一定比例混合^[8],利用装有研磨介质(直径 5 ~ 8 mm 的 ZrO_2 瓷球)的 KM-1 型高效快速研磨机研磨 30 min,在 BY-400 滚球成型机内加料喷水 20 min 滚球成型,干燥一定时间后置于 SX2-10-17 型箱式电阻炉内煅烧 15 min(煅烧温度 1 050 $^{\circ}\text{C}$ ^[8]),制得粒径为 3 ~ 4 mm 的硅藻土基多孔陶粒。

1.3 试验方法

1.3.1 硅藻土基多孔陶粒吸附试验 将一定量烧制成型后的硅藻土基多孔陶粒分别加入 1 L 10 mg/L 对苯醌溶液内,在避光条件下磁力搅拌,60 min 后取样过 0.45 μm 滤膜,在 245 nm 下用 UV8100 B 紫外可见分光光度计(LabTech)测定对苯醌吸光度。根据郎伯-比尔定律,最大波长处的吸光度与浓度有很好的线性关系,即可用吸光度计算去除率^[9],同时用标准曲线法计算对苯醌浓度以及吸附量 q_e ,公式如下:

$$\eta = [(D_0 - D_1)/D_0]; \quad (1)$$

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

式中: η 为对苯醌去除率,%; D_0 为溶液的初始吸光度; D_1 为吸附和降解后溶液的吸光度; C_0 为吸附前对苯醌的质量浓度,mg/L; C 为吸附后对苯醌的质量浓度,mg/L; m 为吸附剂硅藻土基多孔陶粒的质量,g; V 为溶液体积,L。

1.3.2 Fenton 法降解对苯醌试验 向 1 L 10 mg/L 的对苯醌溶液内分别加入一定量浓度 50 mmol/L 的 FeSO_4 溶液和浓度 100 mmol/L 的 H_2O_2 溶液^[10],混合后在室温下(25 $^{\circ}\text{C}$)磁力搅拌 60 min,然后按式(1)计算对苯醌的去除率,进而得出 FeSO_4 溶液和 H_2O_2 溶液的最佳投加量。

1.3.3 硅藻土基多孔陶粒与 Fenton 法联用吸附对苯醌的动力学试验 首先根据“1.3.1”节和“1.3.2”节优选出硅藻土基多孔陶粒和 Fenton 试剂的最佳用量,然后分别加入 1 L 10 mg/L 对苯醌溶液内,避光条件下磁力搅拌,在特定时间间隔取样分析,得出相应的去除率和吸附量。

2 结果与分析

2.1 硅藻土基多孔陶粒用量的优选

在实际吸附过程中,吸附剂的投加量不是越多越好,而是有一个最佳值。为探究硅藻土基多孔陶粒吸附去除对苯醌的最佳用量,将质量 2、4、6、8、10、12、14、16 g 烧制成型的硅藻土基多孔陶粒分别加入 1 L 10 mg/L 对苯醌溶液中进行吸附试验并进行检测,计算去除率和吸附量。由图 1 可知,随着陶粒量的增加,对苯醌的去除率逐渐增高,当陶粒量增至 10 g 时,对苯醌去除率达到 9.55%,此时吸附量为 2.07 mg/g,继续增加硅藻土基多孔陶粒用量至 16 g,对苯醌的去除率增高至 9.96%,相对于 10 g 的去除率差别不大。分析原因可能是吸附剂量的增加提供了更多的吸附位,去除率逐渐升高,在陶粒用量为 10 g 时基本上达到了最大的吸附量,进一步增加吸附剂对对苯醌的去除率影响幅度不大。故综合考虑,硅藻土基多孔陶粒最佳用量为 10 g。

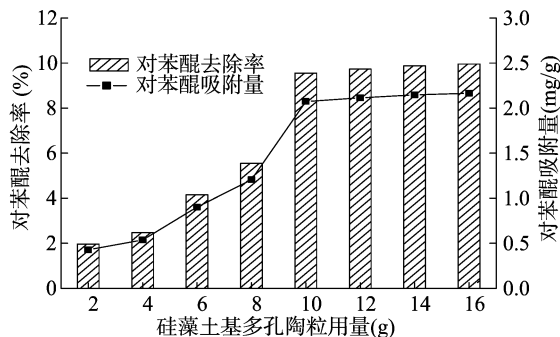
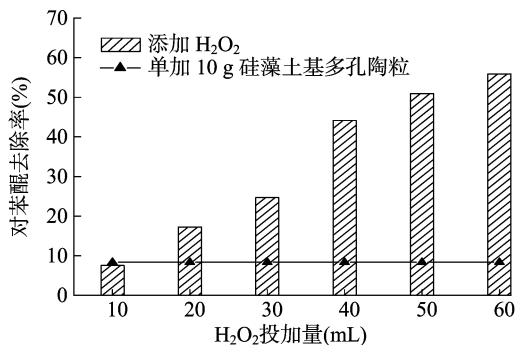
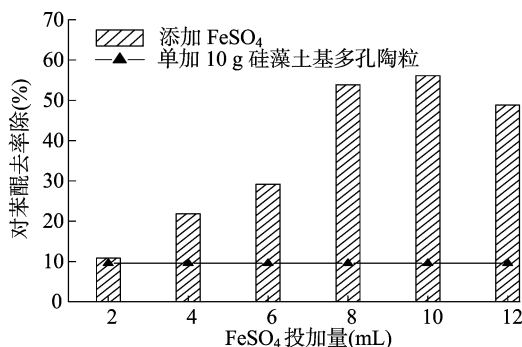


图1 不同硅藻土基多孔陶粒用量吸附下对苯醌的去除率

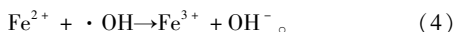
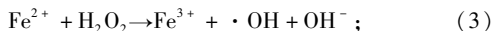
2.2 Fenton 法降解对苯醌

2.2.1 H_2O_2 对 Fenton 法降解对苯醌的影响 H_2O_2 投加量是影响 Fenton 试剂降解有机物的重要因素,本试验通过 H_2O_2 投加量的单因素试验进行 Fenton 法降解对苯醌的研究。向每份对苯醌溶液中加入 8 mL 50 mmol/L 的 FeSO_4 溶液,然后依次加入 10、20、30、40、50、60 mL 100 mmol/L H_2O_2 溶液,充分反应后取样分析。由图 2 可知,随着 H_2O_2 投加量的增加,对苯醌的去除率逐渐升高,当投加量为 40 mL 时,对苯醌去除率为 44.13%,高于单独投加 10 g 硅藻土基多孔陶粒时的去除率。当投加量超过 40 mL 时,对苯醌去除率增加缓慢,此现象可能是过量的 H_2O_2 会捕获反应体系中生成的活性物质羟基自由基,生成 H_2O 和其他产物^[11]。故后续试验 H_2O_2 按 40 mL 投加。

2.2.2 FeSO_4 对 Fenton 法降解对苯醌的影响 FeSO_4 投加量也是影响 Fenton 试剂降解有机物的重要因素,本试验通过 FeSO_4 投加量的单因素试验进行 Fenton 法降解对苯醌的影响研究。向每份对苯醌溶液中加入 40 mL 100 mmol/L 的 H_2O_2 溶液,然后依次加入 2、4、6、8、10、12 mL 50 mmol/L 的 FeSO_4 溶液,反应后取样分析。由图 3 可知,对苯醌的去除率随

图2 不同H₂O₂投加量下对苯醌的去除率图3 不同FeSO₄投加量下对苯醌的去除率

Fe²⁺浓度的增大先增大后减小,这是因为发生如下反应:



由于Fe²⁺与·OH作用而使·OH浓度降低,从而使对苯醌去除率降低,所以综合考虑,FeSO₄的最佳投加量为8 mL,此时对苯醌去除率为53.85%,也高于单独投加10 g硅藻土基多孔陶粒时的去除率。

2.2.3 pH值对Fenton法降解对苯醌的影响 试验中对苯醌溶液的pH值为4~5, Fenton法的最佳pH值一般为3~5,为确定Fenton法降解对苯醌的最佳pH值,本试验考察了pH值从1~7变化时对Fenton法降解对苯醌的影响。Fenton试剂投加量为8 mL 50 mmol/L的FeSO₄溶液和40 mL 100 mmol/L的H₂O₂溶液,反应后取样分析。由图4可知,当pH值为5时,对苯醌降解效果较好,去除率为59.89%, pH值大于5后,去除率有所下降,因为溶液pH值偏高,Fe²⁺容易被氧化为Fe(OH)₃沉淀,从而阻断芬顿反应的进行,使降解效果迅速下降。故Fenton法降解对苯醌的最佳pH值为5左右,原溶液pH值正好包含该范围,不需要额外调节其pH值。

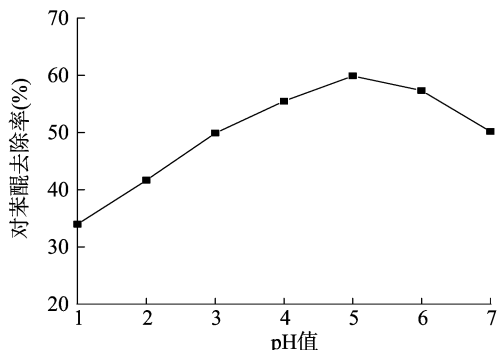


图4 初始pH值对去除对苯醌效果的影响

2.3 硅藻土基多孔陶粒量与Fenton法联用降解对苯醌

图5为不同硅藻土基多孔陶粒量与Fenton法联用去除对苯醌的效果, Fenton试剂投加量为8 mL 50 mmol/L的FeSO₄溶液和40 mL 100 mmol/L的H₂O₂溶液。与图1对比可以看出,硅藻土基多孔陶粒单独吸附对苯醌的效果不太理想,去除率仅为9.55%,但在对苯醌溶液内加入Fenton试剂后,对苯醌的去除率明显提高。当硅藻土基多孔陶粒量为10 g时,反应60 min后去除率已达到70.29%,较单独采用硅藻土基多孔陶粒增加了6.36倍,较单独采用Fenton法增加了17.4%,且反应前60 min,不同硅藻土基多孔陶粒量与Fenton法联用对对苯醌的吸附效果较好,去除率均增长较快。由此可说明硅藻土基多孔陶粒和Fenton法联用产生了明显的协同作用。原因是加入Fenton试剂后使陶粒表面的硅醇基团(Si—OH)增加,同时使具有催化作用的电子-空穴对的有效复合得到抑制^[12-14],使氧化反应更充分。

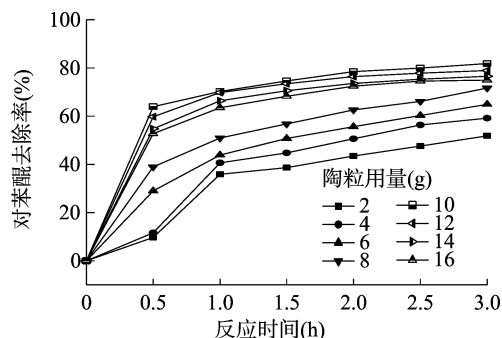


图5 加入Fenton试剂对硅藻土基多孔陶粒吸附对苯醌的影响

2.4 吸附动力学

为了解对苯醌在硅藻土基多孔陶粒和Fenton法联用条件下的变化规律、吸附机制和吸附特点,拟采用准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich和双常数动力学模型进行非线性拟合^[15]。

准一级动力学模型:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}); \quad (5)$$

准二级动力学模型:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)}; \quad (6)$$

Elovich动力学模型:

$$q_t = a + k \ln t; \quad (7)$$

双常数动力学模型:

$$q_t = e^{(a + k \ln t)}。 \quad (8)$$

式中: q_e 为对苯醌在硅藻土基多孔陶粒和Fenton法联用条件下的平衡吸附容量,mg/g; q_t 为不同吸附时间对苯醌的吸附容量,mg/g; k_1 、 k_2 分别为准一级、准二级动力学模型的速率常数,单位分别为 min^{-1} 、 $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为吸附时间,min。Elovich和双常数动力学模型中 k 为吸附速率常数, a 为常数。

本试验考察了在硅藻土基多孔陶粒和Fenton法联用情况下对苯醌吸附量随时间的变化规律。由图6对苯醌在硅藻土基多孔陶粒与Fenton法联用条件下的动力学可知,大部分对苯醌的吸附发生在初始60 min内,以一级反应动力学数据为例,在反应60 min时对苯醌的吸附量为8.429 mg/g。接下

来的慢速吸附阶段要经历较长的时间,这可能是由于前期快速吸附阶段受静电引力控制,在慢速吸附阶段对苯醌向硅藻土基多孔陶粒表面和空隙扩散,受范德华力控制。同时对各不同初始浓度下的动力学数据进行了非线性模拟。由表 1 可知,在准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型中,Elovich 和双常数动力学模型较好地拟合了试验数据, R^2 均在 0.997 以上,说明这 2 个模型能很好地描述吸附动力学过程。其中 Elovich 方程是用来描述固相表面的化学吸附,说明硅藻土基多孔陶粒与 Fenton 联用主要是化学吸附作用。

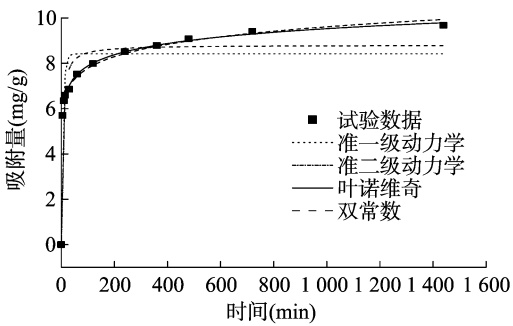


图6 对苯醌在硅藻土基多孔陶粒与芬顿联用条件下的动力学

表 1 动力学非线性拟合数据(对苯醌浓度 10 mg/L)

Pseudo – first – order (准一级动力学模型) 方程			Pseudo – second – order (准二级动力学模型) 方程			Elovich 方程			双常数方程		
k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$]	q_e (mg/g)	R^2	a	k	R^2	a	k	R^2
0.157 1	8.420 3	0.871 7	0.028 4	8.807 7	0.944 2	4.59 6	0.714 5	0.998 8	1.629 4	0.091 7	0.997 4

3 结论

本试验以硅藻土为主要原料,添加适量的烧结助剂,采用干式研磨、滚球成型和高温煅烧工艺,制备硅藻土基多孔陶粒。并将其与 Fenton 法联用吸附降解对苯醌,得出如下结论:

(1)硅藻土基多孔陶粒单独吸附 1 L 10 mg/L 对苯醌溶液的最佳用量为 10 g,单独采用 Fenton 法降解对苯醌时,FeSO₄ (50 mmol/L)的最佳用量为 8 mL,H₂O₂ (100 mmol/L) 为 40 mL,最佳 pH 值为 5。

(2)对苯醌在硅藻土基多孔陶粒和 Fenton 法联用的情况下吸附速率加快,并产生了明显的协同作用,此时去除率为 70.29%,较单独采用硅藻土基多孔陶粒时增加了 6.36 倍,较单独采用 Fenton 法增加了 17.4%。对苯醌的吸附去除大部分发生在反应初始 60 min 内。在准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型中,Elovich 和双常数动力学模型较好地拟合了试验数据。

参考文献:

[1] Gao R Q, Zhu L F. Preparation and photo – catalytic activity of supported TiO₂ composites[J]. IEEE,2010(10):1 – 2.
[2] 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(自然科学版),2007,21(1):80 – 82,100.
[3] Pignatello J J. Complete oxidation of 2,4 – D by Fenton’s reagent [J]. Environ Sci Technol,1990,24:378 – 388.
[4] Zepp R G, Faust B C, Hoigne J. Hydroxyl radical formation in aqueous reaction (pH 3 ~ 8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo – Fenton reaction [J]. Environ Sci Technol, 1992, 26 (2): 313 – 314.

[5] Shen Y S, Ku Y, Lee K C. The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide[J]. Wat Res,1995,29(3):907 – 909.
[6] Kuo W G. Decolorizing dye wastewater with Fenton reagent[J]. Wat Res,1992,26(7):881 – 882.
[7] Yang F, Zhou J H. Cytotoxicity and DNA damage induced by 1,4 – benzoquinone in v79 Chinese hamster lung cells[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health(Part A),2010,73(7):483 – 489.
[8] 朱灵峰,黄豆豆,高如琴,等. 硅藻土基多孔陶粒的制备及其对 Cu²⁺ 吸附性能研究[J]. 河南农业大学学报,2014,42(3):303 – 305.
[9] 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.
[10] 徐向荣,王文华,李华斌. Fenton 试剂与染料溶液的反应[J]. 环境科学,1999(3):72 – 74.
[11] Miller C M, Valentine R L. Hydrogen peroxide decomposition and quinolone degradation in the presence of aquifer material[J]. Water Research,1995,29(10):2353 – 2359.
[12] Hwang K T, Auk K H, Kim C S, et al. Influence of SiC particle size and drying method on mechanical properties and microstructure of Si₃N₄/SiC nanocomposite [J]. Materials Letters, 1997, 32 (4): 251 – 257.
[13] 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.
[14] Frazee J W, Harris T M. Processing of alumina low – density xerogels by ambient pressure drying[J]. Journal of Non – Crystalline Solids,2001,285(1/2/3):84 – 89.
[15] 李国亭,冯艳敏,柴晓琪,等. 镧改性活性炭纤维高效吸附去除对苯醌[J]. 环境工程学报,2016,10(4):1638 – 1644.