

朱灵峰,谷一鸣,高如琴,等. 硅藻土改性木质陶瓷的制备及对四环素的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2018,46(5):232-235.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.05.061

硅藻土改性木质陶瓷的制备及对四环素的吸附性能

朱灵峰,谷一鸣,高如琴,孙倩,陈洁

(华北水利水电大学环境与市政工程学院,河南郑州 450045)

摘要:以玉米秸秆、硅藻土、酚醛树脂为主要原料,经研磨、热压成型、真空煅烧,制备硅藻土改性木质陶瓷。借助扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)和X射线衍射(X-ray diffraction,XRD),对材料的结构和性能进行了表征。研究了吸附剂投加量、污染物溶液的初始浓度和pH值对木质陶瓷吸附四环素的影响,并进行了热力学分析研究。研究表明:经硅藻土改性的木质陶瓷内部有大量孔洞,以石英晶像为主。当反应溶液pH=3、吸附剂的投加量为500 mg时,硅藻土改性木质陶瓷对四环素的吸附效果最佳,去除率达到84%。Freundlich、Redlich-peterson和Koble-Corrigan等温吸附方程都能较好地描述样品对四环素的吸附特征。

关键词:木质陶瓷;硅藻土;四环素;等温吸附方程

中图分类号: X131;X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)05-0232-03

近年来,木质陶瓷因其成本低廉、用途广泛而吸引了越来越多的关注^[1]。木质陶瓷是一种碳-碳复合材料,由树脂在真空气氛下烧结形成的玻璃碳增强天然存在的生物来源的无定形碳组成的新型复合材料^[2]。Xie等通过真空渗透技术制备出了高阻尼的木质陶瓷材料^[3];Qian等制备出的木质陶瓷材料可作为葡萄糖生物传感器上的电极材料^[4];吴文涛等制备出了凹凸棒石改性麦秸木质陶瓷和凹凸棒石-针铁矿改性麦秸木质陶瓷,并对水中的苯酚和氮磷进行了吸附试验研究^[5-6]。硅藻土是一种具有孔隙度大、吸附性能高、比表面积大、化学性质稳定的非金属矿产^[7-8]。

目前,世界上生产的抗生素已达230多种,用于畜牧养殖业和水产养殖业的抗生素用量已达到总用量的50%以上^[9]。我国是抗生素生产和使用大国,并且在医疗、农业等领域存在大量、超量使用抗生素的情况^[10]。这种情况导致水体中出现大量抗生素并污染水体,但现有的污水处理工艺并不能将抗生素完全去除^[11]。四环素类抗生素是由放线菌产生以氢化并四苯为基本骨架的一类广谱抗生素,其造价低廉,作为疾病治疗药物和生长促进剂而被大量使用。四环素类抗生素很难在动物体内被完全吸收,约69%~86%以原药形式从体内排出体外^[12],且四环素类抗生素水溶性较好,易进入水体和土壤中并在土壤中富集。在养殖废水中四环素类抗生素的残留量最高,浓度可达1 mg/L^[13],对水体的环境安全造成巨大的危害。本研究利用硅藻土的环境功能属性和玉米秸秆这一可再生生物质材料制备出硅藻土改性木质陶瓷,并将其用于水中四环素的吸附降解。

1 材料与方法

1.1 试验材料

热固性酚醛树脂2127,购自济宁铭达新材料有限公司;盐酸四环素,购自美国Amresco公司;盐酸、氢氧化钠、无水乙醇,购自郑州派尼化学试剂厂。原料为吉林省临江北峰硅藻土有限公司生产的硅藻精土,孔径为50~800 nm,比表面积为19.88 m²/g;玉米秸秆采自郑州周边。

1.2 仪器、设备与样品表征

UV mini1240紫外分光光度计、日本岛津公司JY-pH2.0型pH剂,购自广州佳仪精密仪器有限公司;XD-1600A真空气氛炉,购自郑州兄弟窑炉有限公司;ZH-D全温振荡摇床,购自江苏精达仪器制造有限公司;DY-10T电动液压压机,购自湘潭华丰仪器制造有限公司;DHG-9030A电热恒温鼓风干燥箱,购自上海一恒科学仪器有限公司;FZ102微型植物粉碎机,购自上海书培实验设备有限公司。

使用日本XRD-6100型X射线衍射仪(X-ray diffraction,XRD)对材料的物相进行分析。使用日本HITACHI S-9220扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)对材料的微观形貌进行观察。

1.3 样品制备

将无水乙醇作为树脂溶剂与酚醛树脂混合后,加入已打散的玉米秸秆粉末和硅藻土(质量比1:1.5:1.2),充分混合后制成糊料并在温度设定为50℃的烘箱内烘干4 h。将干燥的糊料粉碎后,称取50 g糊料均匀放入模具内压平,同时将模具加热至150℃,在12 MPa压力下热压成型,保压30 min后取出木质陶瓷坯体。将坯体放入真空气氛炉中,在氮气保护下烧结成型,烧结温度为1 000℃(2 h),制成硅藻土改性木质陶瓷样品。

1.4 吸附试验

取不同质量(100、200、300、400、500、600、700、800、900、

收稿日期:2017-07-19

基金项目:河南省科技攻关项目(编号:152102140012)。

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。

1 000 mg) 的木质陶瓷于 150 mL 锥形瓶中, 分别加入 50 mL 浓度为 200 mg/L 的四环素溶液后, 密封锥形瓶并放入恒温振荡摇床中振荡 24 h, 温度和振荡频率分别设定为 25 ℃ 和 120 r/min。吸附平衡后, 吸取溶液用 0.45 μm 膜过滤, 在 360 nm 处用紫外分光光度计测得吸光度。根据 Lambert-Beer 定律, 最大波长处的吸光度与浓度有很好的线性关系, 即可用吸光度计算四环素的去除率 r 和吸附量 q_e [14]。

$$r = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

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

式中: C_0 为吸附前四环素的浓度 (mg/L); C_e 为吸附平衡时四环素的浓度 (mg/L); m 为吸附剂的质量 (g); V 为溶液体积 (L)。

用 NaOH 或 HCl 的稀溶液调节溶液 pH 值至 2~9。

2 结果与分析

2.1 样品的微观形貌

图 1 为样品的 SEM 照片, 从中可以看出, 木质陶瓷坯体在经过 1 000 ℃ 的高温煅烧后, 样品的明显特征是形成了大量的生物管状孔洞。玉米秸秆含有大量的维管束和纤维等结构, 这些管状孔洞是由于玉米秸秆高温热解后遗留下的。硅藻土颗粒的边缘稍有变形, 使其原始的孔结构发生变化。样品中有机质挥发后形成的孔洞结构由于被酚醛树脂烧结后形成的玻璃碳包裹、桥接, 从而使材料中形成了相互贯通的孔洞结构, 由于树脂和材料的充分混合, 在煅烧后玻璃碳对于这种结构起到支撑作用, 从而形成大量不规则的孔洞结构, 孔洞大小从纳米级别到 10 μm 级别不等。这都极大地增加了材料的比表面积及孔隙率, 从而具有良好的吸附性能。

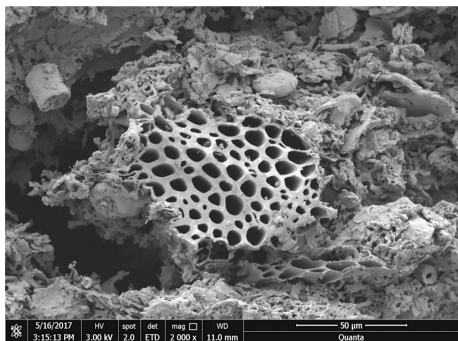


图1 样品的 SEM 照片

2.2 样品的 XRD 分析

图 2 为样品的 XRD 图谱分析, 从中可以看到, 峰形尖锐、强度大, 根据石英标准图谱分析, 图上对应 $2\theta = 22.8^\circ$ 、 26.6° 等处的衍射峰为石英的特征峰, 样品主要晶型为 SiO_2 , 说明硅藻土改性的木质陶瓷以石英为主晶相, 与硅藻土的主要成分 SiO_2 相同。在图谱 $2\theta = 23.2^\circ$ 处出现一个特征峰, 对应石墨结构的 (002) 晶面, 说明样品在烧结过程中, 反应原料中的秸秆粉末在烧结后, 先发生炭化, 生成软质无定形碳, 随着煅烧温度的升高导致材料部分石墨化。而酚醛树脂则于 500 ℃ 以上缓慢形成硬质玻璃碳, 且随着温度的升高, 转变为玻璃态碳的数量增多。样品在煅烧温度逐渐升高的过程中, 石墨微

晶逐渐增多, 并由石墨微晶组成的乱层炭材料逐渐向规整的石墨晶体转变。这也表明硅藻土改性木质陶瓷是一种由秸秆、酚醛树脂和硅藻土在气氛条件下经高温烧结形成的一种硅藻土、无定形碳和玻璃碳组成的多孔复合碳材料。

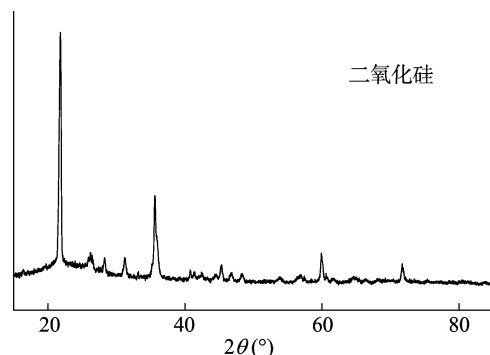


图2 样品的 XRD 图谱

2.3 吸附剂投加量对吸附效果的影响

为了探究硅藻土改性木质陶瓷吸附四环素的最佳投加量, 对不同吸附剂投加量下的去除率和吸附量进行分析, 试验结果如图 3 所示。随着增大吸附剂的投加量, 四环素的去除率呈上升趋势, 但吸附量呈下降趋势。吸附剂的投加量达到 600 mg 之前, 去除率的增长趋势较快, 继续增加吸附剂的投加量, 四环素去除率的增长缓慢, 逐渐趋于稳定, 最终投加量为 1 000 mg 时, 去除率为 99.1%。由于试验中四环素的去除率和吸附量呈相反的变化趋势, 吸附剂的投加量选用曲线的交点, 即取 500 mg。

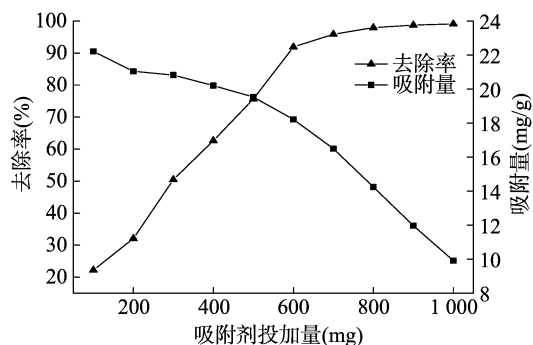


图3 吸附剂质量对四环素的去除率和吸附量的影响

2.4 四环素溶液 pH 对吸附效果的影响

溶液的 pH 是影响吸附效果的重要因素。为了确定硅藻土改性木质陶瓷吸附四环素的最佳 pH, 在污染物溶液初始 pH 值为 2~9 的条件下, 研究了 pH 的变化对吸附效果的影响 (图 4)。从图 4 可以看出, pH 值为 2 时, 木质陶瓷对四环素的去除率为 77%。在 pH 值为 3~4 的条件下, 溶液的吸附效果最强, 去除率最高达到 84%。这是由于在强酸的条件下, TCH_3^+ 是四环素的主要存在形式。且在 pH 值 > 2 时, 硅藻土中 SiO_2 固体表面带有负电荷, 与污染物产生静电吸附效应, 使去除率提高。随着溶液 pH 值继续升高, 四环素中的形态由 TCH_2^0 逐渐转变为 TCH^- , 而当 pH 值大于硅藻土的零电荷点 (pH=2) 后 [15], 随着 pH 值增高, 硅藻土表面的负电荷比例越高越不利于对四环素的吸附, 去除率呈下降趋势。在 pH 值达到 9 时, 去除率仅为 68%。木质陶瓷对四环素的吸附效果受 pH 的影响较大, 在随后试验中将 pH 值控制为 3。

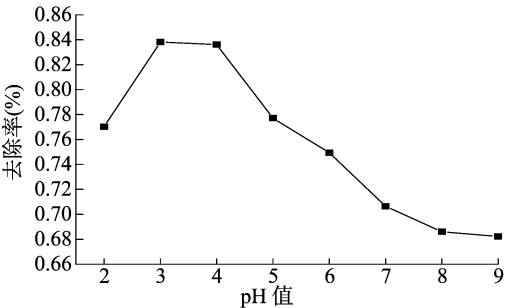


图4 pH 值对四环素去除效果的影响

2.5 吸附等温线的拟合分析

利用 Freundlich、Redlich - peterson 和 Koble - Corrigan 吸附等温方程将硅藻土改性木质陶瓷对四环素的试验结果进行拟合,拟合结果见图 5 和表 1。其中,Freundlich 方程:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}; \tag{3}$$

Redlich - peterson 方程:

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}; \tag{4}$$

Koble - Corrigan 方程:

$$q_e = \frac{AC_e^n}{1 + BC_e^n} \tag{5}$$

上述公式中, q_e 为平衡吸附容量 (mg/g); K_F 为与吸附剂的吸附容量和强度的常数; n 的数值表示吸附剂吸附的难易; g 用于表示吸附剂的表面特性和吸附行为的可行性; A 、 B 为等温常数^[16]。

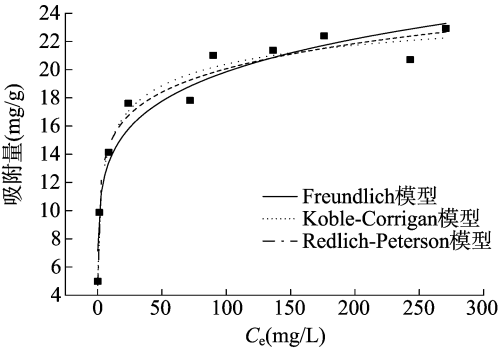


图5 Freundlich、Redlich-peterson和Koble-Corrigan方程对硅藻土改性木质陶瓷吸附四环素吸附等温线数据的拟合

表 1 硅藻土改性木质陶瓷吸附四环素的吸附等温线方程的拟合参数

Freundlich 模型			Koble - Corrigan 模型				Redlich - peterson 模型			
K_F	n	r^2	A	B	n	r^2	A	B	g	r^2
9.49	6.24	0.938	12.94	0.47	0.39	0.967	55.7	4.821	0.879	0.964

从图 5 和表 1 可以看出,Freundlich 方程、Redlich - peterson 方程和 Koble - Corrigan 方程对吸附等温线的数据拟合度都较好,其相关系数都大于 0.93,说明该吸附过程较为复杂。Redlich - peterson 方程和 Koble - Corrigan 方程相似且相关系数均大于 0.96,两种方程均可用于描述均匀与不均匀吸附的复合吸附体系。Freundlich 方程适用于描述多分子层吸附的复杂吸附过程。方程的参数 $1/n$ 数值在 0~1 之间,表明吸附过程较容易进行且硅藻土改性木质陶瓷对四环素的吸附过程属于优惠吸附^[17]。这也表明木质陶瓷对四环素的吸附过程与材料本身的复合特性相关。

3 结论

试验以玉米秸秆、硅藻土、酚醛树脂为主要原料,经研磨、热压成型、真空煅烧,制备出硅藻土改性木质陶瓷,并探究其对四环素的吸附性能,研究得到以下结论:

(1)经硅藻土改性的木质陶瓷是一种以石英为主晶像的复合材料,材料具有丰富的孔洞。利用玉米秸秆这一农业废弃物作为原料之一,其制备过程不产生污染,同时生产成本低廉,且对四环素具备良好的吸附能力,对初始浓度为 200 mg/L 的四环素溶液的去除率达到 84%。

(2)由于四环素在不同 pH 值下以不同的形态(TCH_3^+ 、 TCH_2^0 、 TCH^-)存在,硅藻土中的 SiO_2 成分在 pH 变化时表面所带电荷也发生变化,这导致硅藻土改性木质陶瓷对四环素的吸附效果受 pH 影响较大,在 pH 值介于 3~4 之间时吸附效果最好。

(3)硅藻土改性木质陶瓷对四环素的吸附等温线能够与 Freundlich、Redlich - peterson 和 Koble - Corrigan 方程较好地拟合,说明吸附过程属于复合吸附机制,是依靠多孔结构和表

面电性结合的吸附过程。

参考文献:

[1] 吴文涛,谭方良,聂志芳,等. 麦秸基木质陶瓷/凹凸棒石复合材料制备与性能表征[J]. 再生资源与循环经济,2012,5(2):35 - 38.

[2] Ozao R, Nishimoto Y, Pan W P, et al. Thermoanalytical characterization of carbon/carbon hybrid material, Apple Woodceramics[J]. Thermochemica Acta,2006,440(1):75 - 80.

[3] Xie X Q, Fan T X, Zhang D, et al. Increasing the mechanical properties of high damping woodceramics by infiltration with a magnesium alloy[J]. Composites Science and Technology,2002,62(10/11):1341 - 1346.

[4] Qian J M, Suo A L, Yao Y, et al. Polyelectrolyte - stabilized glucose biosensor based on woodceramics as electrode [J]. Clinical Biochemistry,2004,37(2):155 - 161.

[5] 吴文涛,聂志芳,谭方良,等. 凹凸棒石改性麦秸木质陶瓷的制备及其对苯酚的吸附效果[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2012,35(9):1269 - 1274.

[6] 吴文涛,蔡传伦,冯妍玥,等. 凹凸棒石 - 针铁矿改性麦秸木质陶瓷吸附水中氮磷的实验研究[J]. 再生资源与循环经济,2015,8(5):33 - 37.

[7] 蔡耀辉,吴普特,朱德兰,等. 硅藻土微孔陶瓷灌水器制备工艺优化[J]. 农业工程学报,2015,31(22):70 - 76.

[8] 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.

[9] 俞幼萍,高品,刘保江,等. 新型光 - 类芬顿催化剂纳米 $FeVO_4$ 的制备及其对盐酸四环素的降解性能[J]. 环境工程学报,2017,11(1):401 - 407.

[10] 邹星,吴小莲,莫测辉,等. 蒙脱石对四环素类抗生素的吸附

赵欣鑫, 巨天珍, 王 爽, 等. 小陇山国家级自然保护区水楸种群结构和空间分布格局分析[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(5): 235–239.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.05.062

小陇山国家级自然保护区水楸种群结构和空间分布格局分析

赵欣鑫¹, 巨天珍, 王 爽¹, 卢秀娟¹, 王 菁¹, 谢顺涛¹, 张宋智²

(1. 西北师范大学, 甘肃兰州 730070; 2. 天水小陇山林业科学研究所, 甘肃天水 741022)

摘要: 基于野外采样调查, 对甘肃小陇山水楸种群结构和空间分布格局进行了研究。以林木径级结构代替年龄结构, 采用分段匀滑技术, 编制小陇山水楸种群静态生命表, 绘制径级结构图、存活曲线、死亡率曲线、消失率曲线、生存函数曲线, 分析水楸种群结构动态; 选用扩散系数、负二项分布参数、聚集度指数、Cassie 指数、聚块性指数等聚集强度指标研究水楸种群的分布格局。研究发现, 小陇山水楸种群幼苗幼树丰富, 占水楸总株数的 33.78%, 大树相对稀少, 径级结构总体分布趋于倒“J”形, 群落处于稳定发展中; 水楸种群死亡率和消失率曲线变化趋势基本一致, 存活曲线接近于 Deevey-Ⅱ型。4 个生存函数曲线表明, 水楸种群具有前期增长、中期稳定、后期衰退的特点; 水楸种群空间分布格局总体上呈聚集分布, 为小陇山水楸群落处于稳定增长长期特有的种群分布形式。

关键词: 水楸; 种群结构; 空间分布格局; 甘肃小陇山; 国家级自然保护区; 林木径级结构; 聚焦强度指标

中图分类号: S181 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)05-0235-05

种群是物种存在和生物群落组成的基本单位^[1-3]。种群结构可在一定程度上反映出种群个体在空间上的组配方式和发展趋势, 是植物种群的重要属性之一^[2]; 种群空间分布格局是指种群个体在水平空间的分布状态或配置状况, 其既可对种群的水平结构进行定量描述, 也可阐明种群与环境的互动过程^[4]。研究种群结构和空间分布格局, 有助于了解种群的生物学特征, 利于预测群落的演替规律及发展方向, 对种群合理保护、恢复及利用具有重要意义^[5-7]。

水楸(*Fraxinus platypoda* Oliv.) 为木犀科白蜡属乔木, 主要分布于我国东北长白山、小兴安岭、华北阔叶林地区。其喜生于湿润肥沃的土壤, 树皮灰白色, 鳞状裂, 种子繁殖或萌芽更新繁殖, 树体高大, 材质优良, 纹理细密, 韧性大, 广泛使用于室内装修、机械制造、家具、造船等方面^[8]。该树种在甘肃

小陇山林区的绝大多数林场均有分布, 生长于海拔 1 600 m 以上的沟谷, 是林区的主要成林树种之一。目前, 国内学者对于林木种群结构与空间分布格局已有较多研究, 如李荣等研究了天山北坡天山云杉的种群结构特征和空间分布格局, 认为天山北坡云杉种群处于生命力旺盛的中龄期, 格局呈聚集分布^[5]; 潘霞等对百山祖北坡常绿阔叶林多脉青冈种群结构和分布格局进行了研究, 认为多脉青冈种群结构属于稳定型, 分布格局主要呈聚集分布^[9]; 董秋莲等研究了甘肃省张掖市龙首山红砂种群结构和分布格局, 认为红砂种群自然更新状况良好, 格局为聚集分布^[10]。但是, 我国关于水楸种群的研究目前主要集中在水楸的繁育和造林技术等方面^[11-13], 有关小陇山水楸种群结构及分布格局方面的研究还未见报道。鉴于此, 在甘肃省小陇山水楸林野外调查的基础上, 从径级结构、静态生命表、存活曲线、生存函数曲线和空间分布格局等方面探讨水楸种群结构特征和分布格局的特点, 并分析水楸种群动态和分布格局的相互关系, 旨在为小陇山林区水楸种群的稳定性维持机制及可持续经营等提供理论依据。

1 研究区概况

甘肃小陇山林区为国家级自然保护区, 位于 105°30′ ~

收稿日期: 2016-10-28

基金项目: 国家重点研发计划(编号: 2016YFC0500900); 国家自然科学基金(编号: 41161080)。

作者简介: 赵欣鑫(1992—), 男, 陕西西原人, 硕士研究生, 主要从事城市生态学研究。E-mail: mengdeguishu@163.com。

通信作者: 巨天珍, 教授, 硕士生导师, 主要从事城市生态学研究。E-mail: jujutz@163.com。

平衡及动力学[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(3): 524–528.

[11] 曾冠军, 柳 娴, 马满英. 水体中抗生素污染研究进展[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(3): 72–74.

[12] Jiang H, Zhang D, Xiao S, et al. Occurrence and sources of antibiotics and their metabolites in river water, WWTPs, and swine wastewater in Jiulongjiang River basin, south China[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2013, 20(12): 9075–9083.

[13] 张杏艳, 陈中华, 龚 胜, 等. 畜禽粪便残留四环素类抗生素的水体污染状况及生态毒理效应[J]. 畜牧与饲料科学, 2016, 37(5): 30–33.

[14] 邹艳丽, 黄 宏, 储 鸣, 等. 天然及 CaCl₂ 改性沸石对四环素的吸附[J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2612–2618.

[15] 李振炫, 黄利东, 徐 佳, 等. 开放系统中碳酸盐矿物(方解石)对四环素的吸附[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(12): 215–221.

[16] Tan I A W, Ahmad A L, Hameed B H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon[J]. J Hazard Mater, 2009, 164(2/3): 473–482.

[17] 张新颖, 吴志超, 王志伟, 等. 天然斜发沸石粉对溶液中 NH₄⁺ 的吸附机理研究[J]. 中国环境科学, 2010, 30(5): 609–614.