

朱灵峰, 孙 倩, 高如琴, 等. 硅藻土改性木质陶瓷的制备及其对酸性橙 II 的超声吸附行为[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(5): 261–264.
doi:10.15889/j.issn.1002–1302.2018.05.068

硅藻土改性木质陶瓷的制备及其对酸性橙 II 的超声吸附行为

朱灵峰, 孙 倩, 高如琴, 谷一鸣, 陈 洁, 王 珍, 朱德保, 宋宗泽, 张泽华, 张琪琪, 李 迪

(华北水利水电大学环境与市政工程学院, 河南郑州 450045)

摘要:以玉米秸秆和硅藻土为原料, 以酚醛树脂为黏结剂, 经过融合、混合物干燥、热压成型, 在氮气保护下进行烧制制备硅藻土改性玉米秸秆木质陶瓷。以酸性橙 II 为目标降解物, 研究木质陶瓷投加量、pH 值及超声波功率对酸性橙 II 去除效果的影响。结果表明, 当 5 mg/L (200 mL) 酸性橙 II 溶液中木质陶瓷的投加量为 0.5 g 时, 同时超声时间为 60 min, pH 值为 9, 超声功率为 50 W 时, 该木质陶瓷对酸性橙 II 的去除效果最佳, 去除率为 98.43%。硅藻土改性木质陶瓷对酸性橙 II 的去除速率很高, 伪二级动力学模型、Elovich 和双常数动力学模型较好地拟合了试验数据, 相关系数均在 0.995 及以上。伪二级动力学模型是基于假定吸附速率受化学吸附机制控制, 说明吸附可能为化学吸附, 并伴随显著的扩散速率机制。

关键词:玉米秸秆; 硅藻土; 木质陶瓷; 制备; 酸性橙 II; 超声吸附行为; 印染业染料废水治理

中图分类号: X131; X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002–1302(2018)05–0261–03

在自然界中, 水是十分珍贵的资源, 对于人和其他动植物而言, 洁净的水资源更是一切生物赖以生存的物质基础。进入 21 世纪以来, 随着我国染料和印染工业的迅速发展, 染料废水排放量也迅速增加。染料废水中大量难以降解的污染物被排放入江、河、湖、海, 造成了严重的水体污染, 而其中难降解的污染物又以酸性橙 II 为典型。对于含酸性橙 II 的染料废水, 现阶段国内外还是主要采用物理吸附法处理。活性炭作为市面上一种常见的具有大吸附量的吸附剂, 在工业应用方面具有明显优势。但因其售价较高, 且只能使用一次, 所以成本较高^[1]。而现阶段市面上出售的大孔树脂也因价格昂贵、可吸附的容量低等原因而不能得到广泛使用。

玉米秸秆作为一种北方常见的农作物废弃物, 如何对其进行大量的环保处理, 成为一直困扰人们的难题。木质陶瓷作为一种新兴材料, 具有吸附量大的优点, 是一种性能优良的环保材料。木质陶瓷是利用废弃木质材料浸渍热固性树脂后真空 (或氮气保护) 炭化而成的一种新型多孔质碳素材料^[2–5], 是一种典型的环境材料^[6–9]。玉米秸秆主要由纤维素构成, 而用玉米秸秆作为原材料制成的木质陶瓷, 具有致密性高且价格低廉等优点, 适合广泛应用于生产生活。我国拥有储量巨大的硅藻土资源, 远景储量达 20 多亿吨, 主要集中在华东、东北地区, 其中吉林的硅藻土储量为亚洲第一。天然硅藻土因其特有的多孔性构造而广泛被应用于工业, 常作为

保温材料、过滤材料、填料、研磨材料、水玻璃原料、脱色剂及硅藻土助滤剂、催化剂载体等^[10–12]。因此, 利用废弃的玉米秸秆混合硅藻土所制备的木质陶瓷不仅可以吸附水中污染物以净化水体, 还能达到回收利用的目的, 同时降低经济成本。

本研究利用天然硅藻土多孔材料的特性, 将硅藻土与玉米秸秆复合, 通过热压、烧结等工艺过程制备硅藻土改性玉米秸秆木质陶瓷。通过改变试验条件, 研究其对含酸性橙 II 染料废水的吸附性能, 以期对印染业含酸性橙 II 的染料废水的治理提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

硅藻精土, 购自吉林省临江北峰硅藻土有限公司, 孔径为 50~800 nm, 比表面积为 19.88 m²/g; 玉米秸秆, 采于河南省郑州市周边。盐酸、氢氧化钠、无水乙醇, 购自郑州派尼化学试剂厂; 热固性酚醛树脂 2127, 购自济宁华凯树脂有限公司; 酸性橙 II, 购自青岛优索化学科技有限公司。

1.2 仪器与设备

PHS-2F 型数字 pH 计, 上海雷磁仪器厂; UV mini-1240 紫外分光光度计, 日本岛津公司; XD-1600A 真空气氛炉, 郑州兄弟窑炉有限公司; KQ3200DA 型数控超声波清洗机, 昆山市超声仪器有限公司; DY-10T 电动液压压样机, 湘潭华丰仪器制造有限公司; FN101-0A 电热鼓风恒温干燥箱, 湘潭华丰仪器制造有限公司; FZ102 微型植物粉碎机, 上海书培实验设备有限公司; TG 209 F3 型热重分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司; S-9220 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, 简称 SEM), 日本 HITACHI 公司。

1.3 样品制备

在已打散的玉米秸秆粉末和硅藻土 (质量比 1:0.8) 中加入无水乙醇与酚醛树脂混合液, 经过充分搅拌, 将混合后制

收稿日期: 2017–08–13

基金项目: 国家科技支撑计划 (编号: 2011BAB03B07); 华北水利水电大学大学生科技创新项目 (编号: 2016XB044); 硅藻土/木质陶瓷的制备及性能研究 (编号: 2017XB099)。

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。

成的糊料在温度设定为 50 ℃ 的烘箱内烘干 4 h。然后,将烘干的糊料充分粉碎,称取 50 g 均匀放置于模具内压平,同时将模具加热至 150 ℃,并在 12 MPa 压力下热压成型并保压 30 min,取出木质陶瓷坯体。最后,将坯体放入真空气氛炉中,在氮气保护下经过 2 h 烧结成型,烧结温度为 1 000 ℃,制成硅藻土改性玉米秸秆木质陶瓷样品。

1.4 试验方法

将一定量的木质陶瓷置于 250 mL 烧杯中,加入 200 mL 浓度为 5 mg/L 的酸性橙 II 染料水溶液,在室温下于超声波清洗器上以一定的功率振荡,在吸附达到平衡后,吸取溶液用 0.45 μm 膜过滤,在 484 nm 处用紫外-可见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,即可用吸光度计算酸性橙 II 的去除率 η 和吸附量 q_e [13]。吸附量、吸附效率的计算公式分别见式(1)、式(2):

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

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

式中: C_0 为吸附前酸性橙 II 的浓度, mg/L; C_e 为吸附平衡时酸性橙 II 的浓度, mg/L; W 为吸附剂的质量, g; V 为溶液体积, L。

用 NaOH 或 HCl 的稀溶液调节溶液的 pH 值至 3~9。按照上述试验方法分别测定不同木质陶瓷添加量、超声功率、pH 值条件下吸附剂的平衡吸附量、吸附率。

2 结果与分析

2.1 样品的热重分析-差热分析

由图 1 样品的热重分析-差热分析(thermogravimetric analysis-differential thermal analysis, 简称 TG-DTA) 结果可以看出,硅藻土改性木质陶瓷材料受热从初始温度到 900 ℃ 的过程中,其物理变化大致为 2 个阶段:第 1 阶段从初始到 500 ℃ 为预热脱水阶段,在此阶段除了脱除外在的水分、毛细管的水分外,还脱除化学结合水、部分有机物,失质量率比较明显(5%左右);第 2 阶段是在 500~900 ℃,在 570 ℃ 左右有 1 个明显的吸热峰,570 ℃ 时样品分解的特征温度表明,样品在 570 ℃ 附近的反应速率最快,为材料中玉米秸秆粉末与其他原料反应所致。在第 2 阶段中,样品的有机物被氧化成 CO_2 、 H_2O 而排除,使部分物质的结晶水脱除,因此样品质量又有一部分减少。

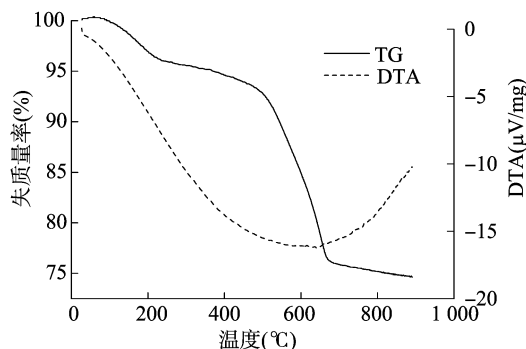


图1 样品的热重-差热分析结果

2.2 样品的 SEM 分析

由图 2 可以看出:1 000 ℃ 处理下玉米秸秆粉末和硅藻土(质量比 1:0.8)的复合材料经过烧结后,有机质挥发留下了许多清晰的孔洞,这些孔的孔径从最小的几纳米到最大的 10 μm,级别不等。这是由玉米秸秆所具有的特性决定的,玉米秸秆中含有大量的纤维结构,经高温烧结就形成了这种管状的孔洞,因此这些管状孔洞是由玉米秸秆高温热解后遗留的。同时,复合材料中的酚醛树脂经高温煅烧后会形成玻璃炭,使材料经煅烧后留下的孔洞相互贯通,并对这些孔洞进行支撑。由于这些孔洞的形成使复合材料的比表面积进一步增大,使孔隙率提高,进而极大地提高了材料的吸附效率。

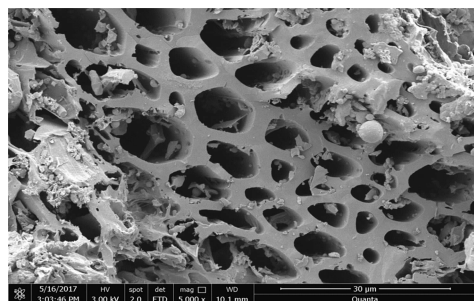


图2 样品的 SEM 照片

2.3 不同投加量的木质陶瓷对超声去除率的影响

为了研究硅藻土改性木质陶瓷吸附酸性橙 II 的最佳投加量,分别取 300、400、500、600 mg 木质陶瓷对酸性橙 II 进行去除分析。如图 3 所示,随着吸附剂投加量的增加,酸性橙 II 的去除率呈上升趋势;当木质陶瓷的投加量达到 500 mg 时,对酸性橙 II 的去除率达到最高值;如果继续投加木质陶瓷,酸性橙 II 的去除率提高减缓,最终的去除率与投加量为 500 mg 时的相差不多。考虑各方面因素,投加量选用 500 mg。

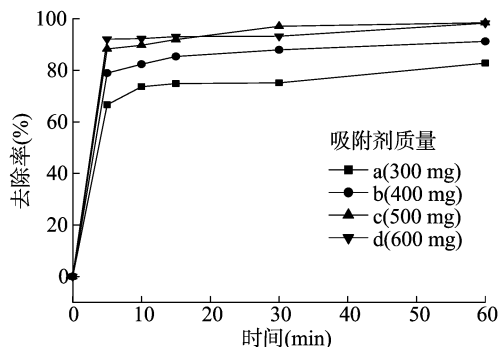


图3 吸附剂质量对酸性橙 II 去除率的影响

2.4 不同 pH 值的酸性橙 II 对吸附效果的影响

在对染料废水的吸附过程中,溶液的 pH 值是不可忽略的因素。因此,为了确定不同 pH 值的酸性橙 II 对吸附效果的影响,调节溶液 pH 值为 3~9 进行试验。如图 4 所示:随着溶液 pH 值增大,酸性橙 II 的去除率也随之提高;当 pH 值为 9 时,木质陶瓷对酸性橙 II 的去除率达到最高值,为 98.43%。硅藻土中 SiO_2 固体表面带有负电荷,在吸附过程中会与污染物产生共吸附效应[14],当溶液 pH 值增加、 OH^- 浓度增大时,去除率也随之提高。因为木质陶瓷对酸性橙 II 的吸附效果受 pH 值的影响较大,所以在随后的试验中将 pH 值控制为 9。

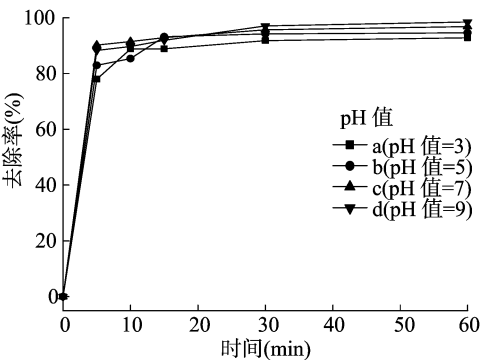


图4 pH 值对酸性橙 II 去除率的影响

2.5 不同超声功率对吸附效果的影响

为了研究不同超声功率对吸附效果的影响,分别设置超声波清洗机的功率为 40、50、80、100 W 对酸性橙 II 进行去除率分析。如图 5 所示:随着超声波清洗机功率增大,溶液的吸附平衡速率随之加快,这是由于在超声条件下不仅可以加快木质陶瓷吸附污染的速率,而且当吸附达到饱和时,超声波还有对吸附剂进行脱附重生的功能。当功率为 50 W 时,污染物去除率达到最高值,为 99.12%。

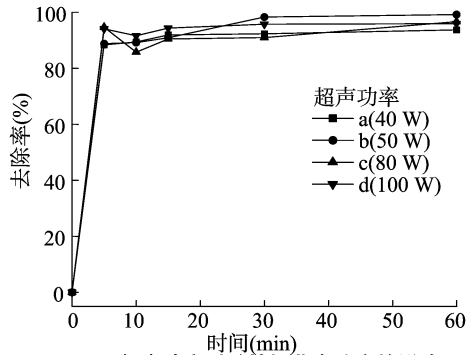


图5 超声功率对酸性橙 II 去除率的影响

2.6 吸附动力学分析

了解硅藻土改性玉米秸秆木质陶瓷对酸性橙 II 的吸附机制,采用伪一级动力学模型、伪二级动力学模型、Elovich 模型和双常数动力学模型的曲线进行分析,具体公式如下:

表 1 动力学非线性拟合数据

伪一级动力学模型			伪二级动力学模型			Elovich 模型			双常数模型		
k_1 (min)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 [mg/(g · min)]	q_e (mg/g)	R^2	a	k	R^2	a	k	R^2
1.808	4.547	0.967	1.967	0.456	0.995	1.416	0.138	0.999	0.373	0.077	0.999

3 结论

硅藻土改性玉米秸秆木质陶瓷的主要晶像为石英结构,且材料本身具有丰富且清晰的管状孔洞,能够极大程度地去除水中的酸性橙 II 染料,去除率最高能达到 99.12%。

硅藻土改性木质陶瓷对酸性橙 II 的吸附速率很快,在开始后的 30 min 内,大部分酸性橙 II 都被吸附,在伪一级动力学模型、伪二级动力学模型、Elovich 模型和双常数动力学模型中,伪二级动力学模型、Elovich 模型和双常数动力学模型都较好地拟合了试验数据, R^2 均在 0.995 及以上。

在 pH 值为 3~9 的范围内,随着溶液 pH 值提高,硅藻土改性玉米秸秆木质陶瓷对酸性橙 II 的去除率也随之提高。在 pH 值为 9 时,去除率达到最高值,为 98.43%。

伪一级动力学模型^[15]:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

伪二级动力学模型^[16]:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (4)$$

Elovich 动力学模型^[17]:

$$q_t = a + k \ln t \quad (5)$$

双常数动力学模型:

$$q_t = e^{(1 + k \ln t)} \quad (6)$$

式中: q_e 为平衡吸附容量,mg/g; q_t 为时间 t 时的吸附容量,mg/g; k_1 为伪一级动力学模型的吸附速率,min; k_2 为伪二级动力学模型的速率常数,mg/(g · 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。

图 6 为硅藻土改性玉米秸秆木质陶瓷吸附剂对酸性橙 II 的吸附量随时间的变化,可以看出,在开始的 30 min 内,大部分酸性橙 II 被吸附,以 Elovich 动力学的数据为例,当反应进行到 30 min 时,酸性橙 II 的吸附率达到 97.06%,吸附量为 1.86 mg/g。接下来的慢速吸附阶段要经历较长时间,这可能是由木质陶瓷表面的活性位点随时间而饱和造成的。对各不同初始浓度下的动力学数据进行非线性模拟可知,在 4 个动力学模型中,Elovich 和双常数动力学模型较好地拟合了试验数据, R^2 均为 0.999 (表 1)。

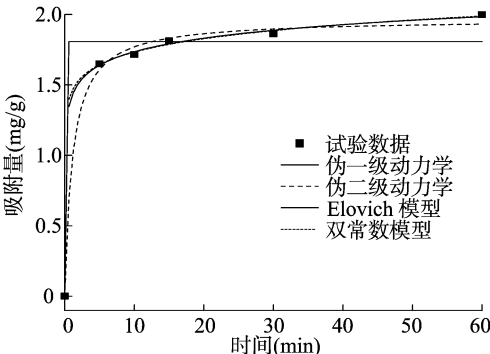


图6 动力学方程对硅藻土改性木质陶瓷吸附酸性橙 II 的动力学拟合曲线

参考文献:

[1] 林冠烽,牟大庆,程捷,等. 活性炭再生技术研究进展[J]. 林业科学,2008,44(2):150-154.
[2] 吴文涛,谭方良,聂志芳,等. 麦秸木质陶瓷/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.
[3] 陶毓博,刘一星,李淑君,等. 生物形态新材料——木陶瓷的研究现状[J]. 材料科学与工艺,2007,15(1):83-86.
[4] 钱军民,金志浩,乔冠军. 木材陶瓷研究进展[J]. 无机材料学报,2003,18(4):716-724.
[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.

马文娟,蒲春玲,陈前利,等. 低碳视角下土地利用系统健康评价——以新疆乌鲁木齐市为例[J]. 江苏农业科学,2018,46(5):264-267.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.05.069

低碳视角下土地利用系统健康评价 ——以新疆乌鲁木齐市为例

马文娟,蒲春玲,陈前利,刘志有,蒋玲,苏丽丽

(新疆农业大学管理学院,新疆乌鲁木齐 830052)

摘要:土地利用系统健康评价是优化土地利用系统结构,促进城市土地利用可持续发展的基础。以新疆乌鲁木齐市为例,基于低碳视角构建城市土地利用系统健康的评价指标体系,采用变异系数法确定指标权重,通过综合指数模型对 2005—2014 年新疆乌鲁木齐市土地利用系统健康状况进行评价。结果表明,(1)2005—2014 年乌鲁木齐市土地利用系统健康水平总体呈上升趋势,经历了“不健康→临界状态→亚健康”的发展历程。(2)从准则层来看,系统结构经历了“病态”到“临界状态”过程;系统功能经历了“不健康”到“亚健康”过程;系统效益呈稳步上升趋势,经历了“病态”到初步“健康”的过程。(3)影响乌鲁木齐市土地利用系统健康的主要因素有土地多样性指数、建设用地比重、农业产值占 GDP 比重、土地利用率、人均耕地面积、地均碳排放量、能源消费弹性系数以及人均绿地面积。有针对性地提出相应的建议,以促进乌鲁木齐市土地利用系统健康发展。

关键词:低碳经济;土地利用系统;变异系数法;极差法;乌鲁木齐市;可持续发展

中图分类号: F301.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2018)05-0264-04

土地利用系统是以土地资源利用为基础的自然、经济、社会为一体的复合性系统。土地是城市建设和发展的重要资源根基,承载着城市经济、社会、文化等各种活动。随着城市化进程的快速推进、经济社会的迅速发展,导致了土地生态环境日渐恶化、土地质量下降、土地利用率低下一系列问题,土地利用系统健康问题日益凸显^[1]。同时,以“高能耗、高污

染、高排放”为典型特征的经济发展模式也对城市土地利用系统的健康造成一定威胁。因而,有必要对土地利用系统健康进行评价研究。相关研究表明,土地利用与碳排放关系密切^[2]，“低能耗、低排放、低污染”的低碳经济也成为各地区经济发展转变的首选。因此,将低碳理念引入土地利用系统健康评价是确保土地利用系统健康,实现自然、经济、社会可持续发展的重要前提。

自然学家 Loepod 在 20 世纪 40 年代首次提出土地健康,他认为健康的土地是指被人类占领而没有使其功能受到破坏的状态^[3]。Benites 从土地条件变化方面建立了土地健康的评价体系,定性定量地对土地健康进行评价^[4]。陈美球等探讨了土地健康的概念及机制,并从环境、社会、经济等 3 个方面建立土地健康评价体系^[5]。蔡为民等在分析土地利用系统健康内涵的基础上建立了土地利用系统健康评价的框

收稿日期:2016-10-18

基金项目:国家自然科学基金(编号:71563052);新疆自然科学基金(编号:2015211B008)。

作者简介:马文娟(1991—),女,河南周口人,硕士研究生,研究方向为土地资源可持续利用。E-mail:1209607757@qq.com。

通信作者:蒲春玲,博士,教授,博士生导师,从事资源环境经济可持续发展、土地资源管理、区域经济理论等方面的研究。E-mail:puchunling@163.com。

[6]王天民,郝维昌. 生态环境材料:社会可持续发展的物质基础[J]. 航空学报,2002,23(5):459-466.

[7]Wu W R. Eco-materials research-study on preparation and properties of woodceramics[J]. Ecological Economy, 2005, 1(2): 64-67.

[8]李爱民,孙康宁,尹衍升,等. 生态环境材料的发展及其对社会的影响[J]. 硅酸盐通报,2003,22(5):78-82.

[9]吴文涛,陈天虎,徐晓春. 凹凸棒石改性甘蔗渣/麦秸木质陶瓷制备与性能[J]. 农业工程学报,2010,26(1):305-308.

[10]郭智倩,韩相奎,姜廷亮,等. 硅藻土在污水处理方面的应用现状[J]. 吉林建筑工程学院学报,2009,26(1):21-24.

[11]王利剑,郑水林,陈骏涛,等. 硅藻土提纯及其吸附性能研究[J]. 非金属矿,2006,29(2):3-5.

[12]Martinovic S, Vlahovic M, Boljanacet T, et al. Preparation of filter aids based on diatomites[J]. International Journal of

Mineral Processing, 2006, 80(2/3/4):255-260.

[13]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.

[14]汤克勇,张见立,王全杰,等. pH 值对活性炭吸附染料能力的影响[J]. 中国皮革,2007,36(1):7-10.

[15]Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5):451-465.

[16]Yeddou N, Bensmaili A. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture[J]. Desalination, 2005, 185(1/2/3):499-508.

[17]Li G T, Zhu W Y, Zhu L F, et al. Effect of pyrolytic temperature on the adsorptive removal of p-benzoquinone, tetracycline, and polyvinyl alcohol by the biochars from sugarcane bagasse[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(7):2215-2221.