

膨润土基类芬顿复合材料的制备及其吸附去除废水中污染物的性能

郑宇 于洁 李平 王趁义 徐园园 田啸 汤唯唯

Preparation of bentonite-based Fenton composite material and its adsorption and removal of pollutants in wastewater

ZHENG Yu, YU Jie, LI Ping, WANG Chenyi, XU Yuanyuan, TIAN Xiao, TANG Weiwei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210922.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化石墨烯/有机改性膨润土复合材料的制备及其对Cd(II)的吸附

Preparation of graphene oxide/organo-modified bentonite composites and their adsorption on Cd(II)

复合材料学报. 2018, 35(11): 3196–3204 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180310.002>

聚乙烯亚胺改性磁性酵母复合材料去除铀(VI)的性能

Adsorption properties of polyethyleneimine modified magnetic yeast composites for uranium (VI)

复合材料学报. 2021, 38(9): 3073–3083 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201112.002>

壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的制备与性能

Preparation and performances of chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles

复合材料学报. 2019, 36(3): 701–707 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180529.003>

埃洛石纳米管/聚间苯二胺复合材料去除Cr(VI)的性能

Adsorption properties of halloysite nanotubes/poly(*m*-phenylenediamine) composites for Cr(VI)

复合材料学报. 2020, 37(3): 493–503 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190911.003>

Ag@AgCl-Fe₃O₄/rGO复合材料对印染废水中染料和重金属离子的吸附和光催化降解性能

Adsorption and photocatalytic degradation of dyes and heavy metals in printing and dyeing wastewater by Ag@AgCl-Fe₃O₄/rGO composites

复合材料学报. 2021, 38(7): 2295–2304 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200928.004>

氨基功能化纳米Fe₃O₄复合材料的一步法合成及其对五氯酚的吸附与降解性能

One-pot preparation of amino-functionalized nano-Fe₃O₄ magnetic composite and its adsorption-degradation of pentachlorophenol

复合材料学报. 2017, 34(7): 1603–1609 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160920.003>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210922.002

膨润土基类芬顿复合材料的制备及其
吸附去除废水中污染物的性能



分享本文

郑宇¹, 于洁², 李平¹, 王赓义^{*1}, 徐园园¹, 田啸¹, 汤唯唯¹

(1. 浙江万里学院 生物与环境学院, 宁波 315100; 2. 宁波晟乾环境技术开发有限公司, 宁波 315100)

摘要: 为实现废弃物资源化及去除废水中污染物, 将粉煤灰、干化污泥、牡蛎壳等 3 种原料按照一定比例混合为基础原料 (FDO), 掺入 2 种膨润土基无机矿物材料, 制得具有去除氨氮 (NH₄⁺-N) 和高锰酸盐指数 (I_{Mn}) 双重功能的 2 种新型类芬顿复合材料 (SFM), 分别记作活性白土型 (ATC/FDO)、膨润土型 (BT/FDO)。使用 SEM 和 BET 对 SFM 的表面形貌、孔径结构进行了表征, 对比研究了 2 种 SFM 在类芬顿体系下对废水中的 I_{Mn} 和 NH₄⁺-N 的吸附去除效果, 并采用动力学和吸附等温模型分析其吸附特性。结果表明, ATC/FDO 对 I_{Mn} 和 NH₄⁺-N 的去除效果优于 BT/FDO, 处理 5 天后, 相应的去除率分别高达 95.76% 和 99.65%; ATC/FDO 最优制备条件是: FDO : ATC 的质量比为 5 : 5, 煅烧温度 400℃, 煅烧时间 120 min; 最佳使用条件是: 20℃、pH=6.5, ATC/FDO : H₂O₂ 用量比为 5 g/L : 1 mL/L。2 种 SFM 对 NH₄⁺-N 的吸附过程均符合准二级动力学, 且符合 Freundlich 吸附等温方程。研究结果能为废弃物的资源化利用和水处理领域提供新技术和新材料。

关键词: 类芬顿复合材料; 最优制备条件; 处理条件优化; NH₄⁺-N 去除率; I_{Mn} 去除率

中图分类号: X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)06-2774-09

Preparation of bentonite-based Fenton composite material and its adsorption and
removal of pollutants in wastewater

ZHENG Yu¹, YU Jie², LI Ping¹, WANG Chenyi^{*1}, XU Yuanyuan¹, TIAN Xiao¹, TANG Weiwei¹

(1. College of Biology and Environment, University of Zhejiang Wanli, Ningbo 315100, China; 2. Ningbo Shengqian Environmental Technology Development CO. LTD., Ningbo 315100, China)

Abstract: In order to realize waste recycling and remove pollutants from wastewater, two new Fenton-like composites (SFM) with dual functions of removing ammonia nitrogen (NH₄⁺-N) and permanganate index (I_{Mn}) were prepared. The two SFMs are made by mixing fly ash, dried sludge and oyster shell as basic raw materials (FDO) in a certain proportion and adding two bentonite based inorganic mineral materials, which are respectively recorded as activated clay type (ATC/FDO) and bentonite type (BT/FDO). The surface morphology and pore structure of SFM were characterized by SEM and BET. The adsorption and removal effects of I_{Mn} and NH₄⁺-N in wastewater under the Fenton-like system of two kinds of SFM were comparatively studied, and the adsorption characteristics were analyzed by kinetics and adsorption isotherm models. The results show that the removal effect of ATC/FDO on I_{Mn} and NH₄⁺-N is better than that of BT/FDO. After 5 days of treatment, the corresponding removal rate of ATC/FDO on I_{Mn} and NH₄⁺-N is as high as 95.76% and 99.65% respectively. The optimum preparation conditions of ATC/FDO are as follows: the mass ratio of activated clay as basic raw material is 5 : 5, calcination temperature is 400℃, calcination time is 120 min. The optimum conditions are 20℃, pH=6.5, and the dosage ratio of ATC/FDO to H₂O₂ is 5 g/L :

收稿日期: 2021-06-04; 修回日期: 2021-09-13; 录用日期: 2021-09-13; 网络首发时间: 2021-09-23 12:23:25

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210922.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (21207036); 浙江省基础公益研究计划 (LGF21E080014); 浙江省一流学科“生物工程”开放基金 (KF2021008); 浙江省有机废弃物转化及过程强化技术重点实验室项目 (2020E10018); 浙江万里学院乡村环保产业技术推广科技特派团项目

通信作者: 王赓义, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为污染环境的生态修复与治理 E-mail: wcyxz@163.com

引用格式: 郑宇, 于洁, 李平, 等. 膨润土基类芬顿复合材料的制备及其吸附去除废水中污染物的性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2774-2782.

ZHENG Yu, YU Jie, LI Ping, et al. Preparation of bentonite-based Fenton composite material and its adsorption and removal of pollutants in wastewater[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2774-2782(in Chinese).

1 ml/L. The adsorption process of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on the two SFMs conforms to the quasi-second-order kinetics and the Freundlich adsorption isotherm equation. The research results can provide new technologies and new materials for waste resource utilization and water treatment.

Keywords: Fenton-like composites; optimal preparation conditions; optimized processing conditions; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate; I_{Mn} removal rate

传统芬顿技术存在诸多缺点^[1]，如：需在强酸性范围内使用，pH 范围窄，后续还需中和处理，有时需要加热，处理成本高，功能单一，处理后的污(废)水返色，限制了其使用场所和处理效果^[2]。而 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和高锰酸盐指数 (I_{Mn}) 是评价地表水水质污染的代表性指标，其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 过高会导致水生生物中毒，破坏生态平衡^[3]；而 I_{Mn} 过高则会引起水中溶解氧降低，引发河道黑臭。因此研究出一种以废治废，成本较低，处理条件温和，无需调为酸性 pH，无需加热等预处理，既能同时去除 I_{Mn} 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ，又易于固液分离、方便回收再利用的类芬顿复合催化材料具有现实意义。

膨润土 (BT) 的主要矿物成分为蒙脱石，化学成分为 $(\text{Na,Ca})0.33(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，是双层硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的 2 : 1 型三层晶体结构^[4]，其层间域内空隙大，常存在 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等阳离子用于补充电荷不足，表现出良好的离子吸附性能^[5]。活性白土 (ATC) 是 BT 经无机酸处理，再经清水漂洗、干燥制得的高活性的吸附剂，亦称氢基 BT 或酸性白土，其吸附性能较强，能吸附有色物质、有机物质^[6]。

我国每年有大量的粉煤灰 (FA) 废渣被排放并长期堆积^[7]。每年从污水处理厂和河道清淤中废弃的污泥 (SS) 也找不到利用的途径。巨大的牡蛎市场背后隐藏着牡蛎壳废弃物带来的各种环境污染和安全隐患。这些废弃物因缺少处理技术，每年都有大量废弃，既占用土地资源，又会导致生态环境污染^[8]。由于粉煤灰孔隙率高、吸附性强，能过滤截留或吸附去除废水中的污染物^[9]；污泥富含有机质，生物亲和性好，可作为微生物群体的载体^[10]；牡蛎壳富含大量的 2~10 μm 微孔，吸

附能力强，水处理性能好^[11]。以上材料价格低廉，若能加以改性利用可实现变废为宝。

以粉煤灰、污泥、牡蛎壳为基础原料 (FDO)，分别掺入 ATC、BT 等 2 种 BT 基无机矿物材料，并以 Fe^{2+} 溶液拌匀，低温煅烧后制得 2 种结构稳定且兼具去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 I_{Mn} 双重功能的新型类芬顿复合材料 (SFM)，探讨其吸附去污能力和吸附特性，以期为废弃物的资源化利用和水处理领域提供新技术和新材料。

1 材料与方法

1.1 原材料

废水是由本地黑臭河道水中添加 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 后制得模拟废水，其水质如下： I_{Mn} 为 80mg/L， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 20mg/L，总磷 (TP) 为 7.0mg/L、pH 为 6.73；用 FeSO_4 配制 20wt% 的 Fe^{2+} 溶液；粉煤灰取自本地燃煤发电厂，活性污泥取自本地某污水处理厂的压滤污泥；牡蛎壳购于河北某生物科技有限公司；ATC、BT 均购于明光市某粘土矿物有限公司。以上材料均使用 WMK-02 型电热鼓风干燥箱 (上海一恒) 烘干后再使用 DJ-04 型粉碎机 (上海隆拓) 破碎，过 0.25 mm 标准筛后备用。化学分析测得上述材料的主要矿物成分见表 1。

1.2 试验方法

类芬顿复合材料 (SFM) 的最优制备条件的探索与表征：将粉煤灰、干化污泥、牡蛎壳等 3 种原料按 5 : 4 : 2 的比例混合为基础原料 (命名为 FDO)，再分别与活性白土 (ATC)、膨润土 (BT) 按照一定比例混合均匀，然后置于 ZL10 型圆盘造粒机 (郑州尚辉) 中，滴加一定量的 Fe^{2+} 溶液造粒成型，经 HDX 型箱式马弗炉 (洛阳宏达) 煅烧后制

表 1 试验材料及主要成分

Table 1 Main components of test materials

Material/wt%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ignition loss
Dried sludge	47.65	13.84	14.14	4.22	3.12	1.92	0.94	3.44
Fly ash	45.32	24.29	7.39	2.46	2.69	1.38	0.75	2.42
Bentonite	69.80	14.26	1.86	2.78	1.78	1.48	1.61	3.16
Activated clay	63.44	15.69	2.37	1.36	0.58	0.69	0.84	3.94
Oyster shell	7.89	0.68	0.45	1.98	86.34	0.64	0.86	4.89

得 2 种 SFM，分别记作活性白土型 (ATC/FDO) 和膨润土型 (BT/FDO)，探究物料配比、煅烧时间、煅烧温度对 I_{Mn} 和 NH_4^+-N 去除效果的影响，找出最优制备条件，使用 S-3400N II/EX-250 型扫描电镜 (日本日立) 表征最优条件下的 SFM 结构和孔径特征。

最优水处理条件的探索：在一定温度下，取 200 mL 废水，分别与一定量的上述 2 种 SFM 在 SHA-B 型恒温震荡器 (常州国华) 中混合振荡反应一定时间后，使用 DT5-6 型低速离心机 (北京医用) 离心取上清液，然后用 i3 型分光光度计 (济南海能) 测定其吸光度值，平行测定 3 次取平均值。再进行静态吸附试验，考察废水 pH (用 H_2SO_4 稀溶液调节)、投加浓度、处理温度等因素对 SFM 处理效果的影响，选择最优水处理条件。

I_{Mn} 和 NH_4^+-N 的分析：分别采用 GB/T 11892—1989^[12]、GB/T7481—1987^[13] 方法。

2 结果与讨论

2.1 SFM 的制备条件与微观形貌

2.1.1 SFM 的最优制备条件探索

质量比对 I_{Mn} 和 NH_4^+-N 去除效果的影响如图 1(a) 所示，可知，随着物料中 FDO 用量的增大、矿物材料用量的减少， I_{Mn} 和 NH_4^+-N 的去除效果先上升后下降。其中，在质量比 FDO : ATC=5 : 5 时，ATC/FDO 对 I_{Mn} 和 NH_4^+-N 去除率达到最高，分别为 47.95% 和 18.35%；BT/FDO 的最佳制备条件为质量比 6 : 4 时效果最好；ATC/FDO 对 I_{Mn} 的去除率在所有比例下均高于 BT/FDO，这是由于 ATC 是 BT 经过酸洗和水洗后的产物，其孔隙内的杂质少，与 BT 相比拥有更多的吸附点位，吸附性更强。

煅烧时间和煅烧温度对 I_{Mn} 和 NH_4^+-N 去除效果的影响分别见图 1(b) 和图 1(c)。由图 1(b) 可看出，2 种 SFM 对污染物的去除率呈现出先升后降的趋势，这是由于适当的延长煅烧时间可以提高孔隙率，但煅烧时间过长会使矿物结构坍塌，破坏吸附点位，造成吸附性能的下降。另外，SFM 煅烧时间过长， Fe^{2+} 会较多地转化为 Fe^{3+} ，导致芬顿反应受挫。其中 ATC/FDO 在煅烧时间为 120 min 时对 I_{Mn} 和 NH_4^+-N 的去除率最佳，分别为 55.76% 和 24.75%；BT/FDO 在煅烧 80 min 时对 I_{Mn} 和 NH_4^+-N 去除率达到最佳，分别为 39.82% 和 19.15%；且相同条件下 ATC/FDO 的去除率超过 BT/FDO，说明 ATC/FDO 的吸附点位更多。

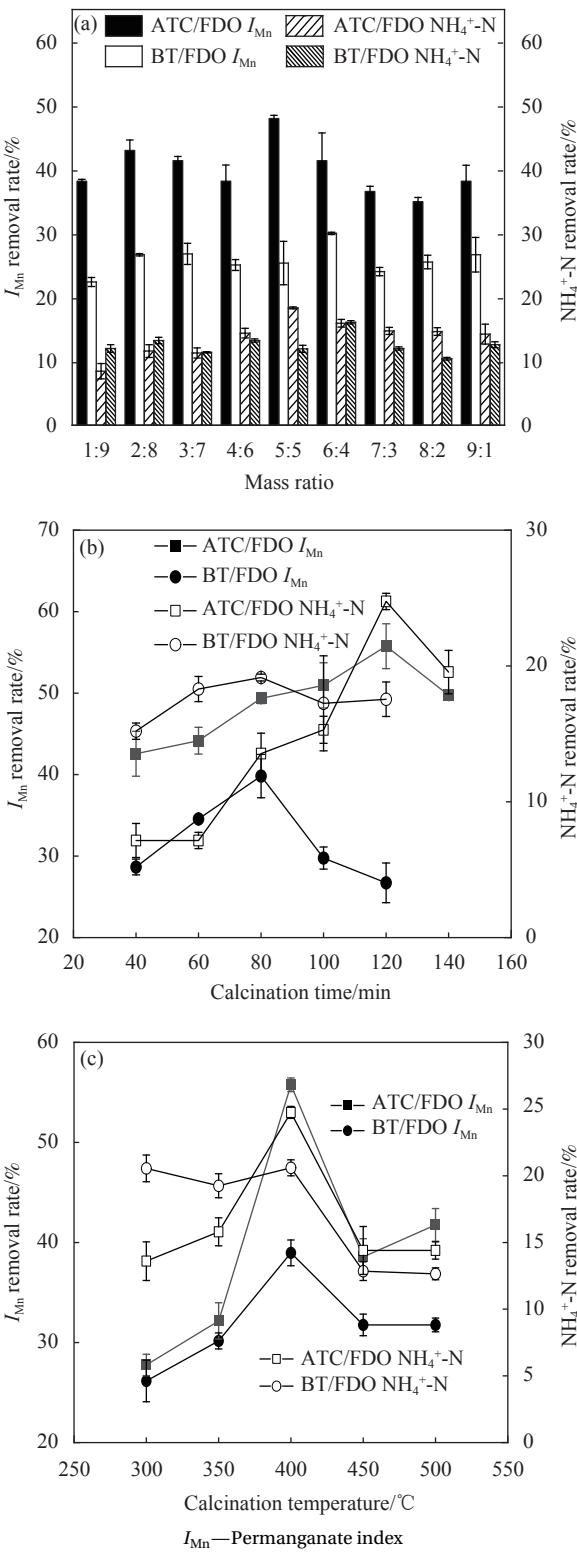


图 1 基础原料 (FDO) 与活性白土 (ATC) 膨润土 (BT) 的质量比 (a)、新型类芬顿复合材料 (SFM) 的煅烧时间 (b) 和煅烧温度 (c) 对污染物去除率的影响

Fig. 1 Influences of mass ratio of basic raw material (FDO) to activated clay (ATC) bentonite (BT) (a), calcination time (b) and calcination temperature (c) of new Fenton like composite (SFM) on pollutant removal rate

由图 1(c) 看出，随着煅烧温度的升高，去除污染物的效果增强，2 种 SFM 材料的最佳煅烧温度均为 400℃，这是由于二者成分均为 BT，使煅烧温度引起的结构变化相似。相应的 ATC/FDO 对 I_{Mn} 和 NH_4^+-N 的去除率分别为 55.76% 和 24.75%，BT/FDO 对 I_{Mn} 和 NH_4^+-N 的去除率分别为 38.96% 和 20.6%。试验时发现，低温时未能烧胀，机械强度较低^[14]，如果煅烧时间过长、或者煅烧温度过高，均会使矿物结构坍塌，内部气孔增大并连通，吸附点位被破坏并减少，且 Fe^{2+} 会较多地转化为 Fe^{3+} 导致催化效率降低，吸附性能下降。

2.1.2 SFM 的微观形貌

使用放大 50.0 K 的 SEM 对 2 种 SFM 材料的样貌进行扫描(图 2)。可见，ATC/FDO 结构紧凑，表面粗糙，有大量微孔；BT/FDO 的微孔闭合，孔隙大且结构松散。BET 分析表明，ATC/FDO、BT/FDO 的比表面积分别为 10.13、7.15 m²/g；ATC/FDO、BT/FDO 的孔体积分别为 0.0569、0.0743 m³/g；ATC/FDO、BT/FDO 的孔径分别为 3.66、3.73 nm。

不同组别的 SFM 孔隙率和孔径大小差异明显，主要原因在于 SFM 中的单质 C 在 400℃ 以上可与 O₂ 反应生成 CO₂，活性污泥中的有机质被高温分解成 CO₂，各材料中 CO₂ 产生量不同，CO₂ 溢出后产生的孔隙率也不同。表面越粗糙，孔隙越大，对污染物的吸附性越好，同时孔隙较大也适合微生物的负载和繁殖，协同去除水中的污染物。由于 ATC/FDO 的比表面积大于 BT/FDO，而孔径小于 BT/FDO，因此对于 I_{Mn} 和 NH_4^+-N 的去除率 ATC/FDO 优于 BT/FDO。

2.2 SFM 的水处理条件优化

pH 的影响见图 3(a)，可知，针对 I_{Mn} 的去除，ATC/FDO 在近中性 pH 为 6.5 时处理效果最佳，这与魏光涛等^[15]用 ATC 催化降解甲基橙废水，在 pH=5~8 时的效果最好的结论基本一致，因此

ATC/FDO 在使用时无需调节 pH 至酸性范围，这一发现克服了传统类芬顿材料只在酸性和加热条件下才有效果的不足。而 BT/FDO 的最佳处理 pH 为 3.5，且随着 pH 的升高，对污染物的去除率逐步降低。这与传统的类芬顿试剂一样，实际应用时仍然需要调节 pH 至强酸性。

这是由于 ATC/FDO 与 BT/FDO 的主要成分均为 BT，但 ATC/FDO 是 BT 经过酸洗后得到的 ATC，其层间域中的杂质较少，孔隙率较高，如果置于酸性条件下反而易使孔隙结构被腐蚀^[16]。因此，ATC/FDO 更适合在中性条件下使用。而 BT/FDO 的主要成分是未经酸洗的 BT，孔隙中杂质较多，在酸性条件下使用能清除孔隙中的杂质，增强去除效果。因此 BT/FDO 适合在酸性条件下使用，随着 pH 上升，效果呈现出缓慢下降的态势。2 种材料在超出各自的最佳 pH 范围时，都会使废水中目标污染物的去除率降低。

SFM 投加浓度的影响见图 3(b) 所示，可知， I_{Mn} 和 NH_4^+-N 的去除率走势相似，这是由于 I_{Mn} 去除率最佳的条件下，·OH 的氧化能力也是最强。随着 SFM 投加量的增大，总吸附量呈增加趋势，但投加过量过大时，会使单位比表面积的吸附驱动力减弱^[17]，同时因为 Fe^{2+} 是催化产生·OH 的必要条件，SFM 中过量的 Fe^{2+} 又会以 $3.2\times10^8 L/(mol\cdot s)$ 的速率被·OH 氧化为 Fe^{3+} ^[18]，导致·OH 不仅数量小，而且产生速度也变慢，使 I_{Mn} 降解过程受到抑制^[19]；当 SFM 投加浓度值过小时，产生的·OH 也少，导致 I_{Mn} 去除率下降。在试验条件下，SFM 投加浓度值为 5 g/L 时污染物的去除率达到最高，这说明此时 Fe^{2+} 催化产出的·OH 自由基与污染物反应比较彻底。

H₂O₂ 投加浓度主要影响·OH 自由基的浓度^[20]，其对 I_{Mn} 和 NH_4^+-N 去除率的影响见图 3(c)。当 H₂O₂ 投加不足时，无法产生足够的·OH 去降解有机污染物，使 Fe^{2+} 消耗氧化剂·OH 生成 Fe^{3+} 的量减少，直接影响催化剂 Fe^{2+} 的催化过程和催化效率，也会使水样色度提高，在表观上引起 I_{Mn} 上升， I_{Mn} 去除率变差^[21]。当 H₂O₂ 投加过量时，有足够量的·OH 将 Fe^{2+} 完全转化为 Fe^{3+} ，产生较多的铁泥不利于反应的进行，同样会使芬顿催化效率降低，表现为在投加 H₂O₂ 浓度值高于 2.5 mL/L 时 I_{Mn} 的去除率变化不大。至于 NH_4^+-N 的去除，当·OH 产生不足时 NH_4^+-N 去除率略有下降，其原因可能

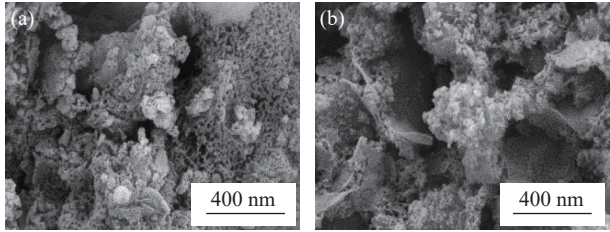


图 2 活性白土型 (ATC/FDO) (a) 和膨润土型 (BT/FDO) (b) 新型类芬顿复合材料放大倍数为 50.0 K 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of activated clay type (ATC/FDO) (a) and bentonite type (BT/FDO) (b) new Fenton like composites at 50.0 K magnification

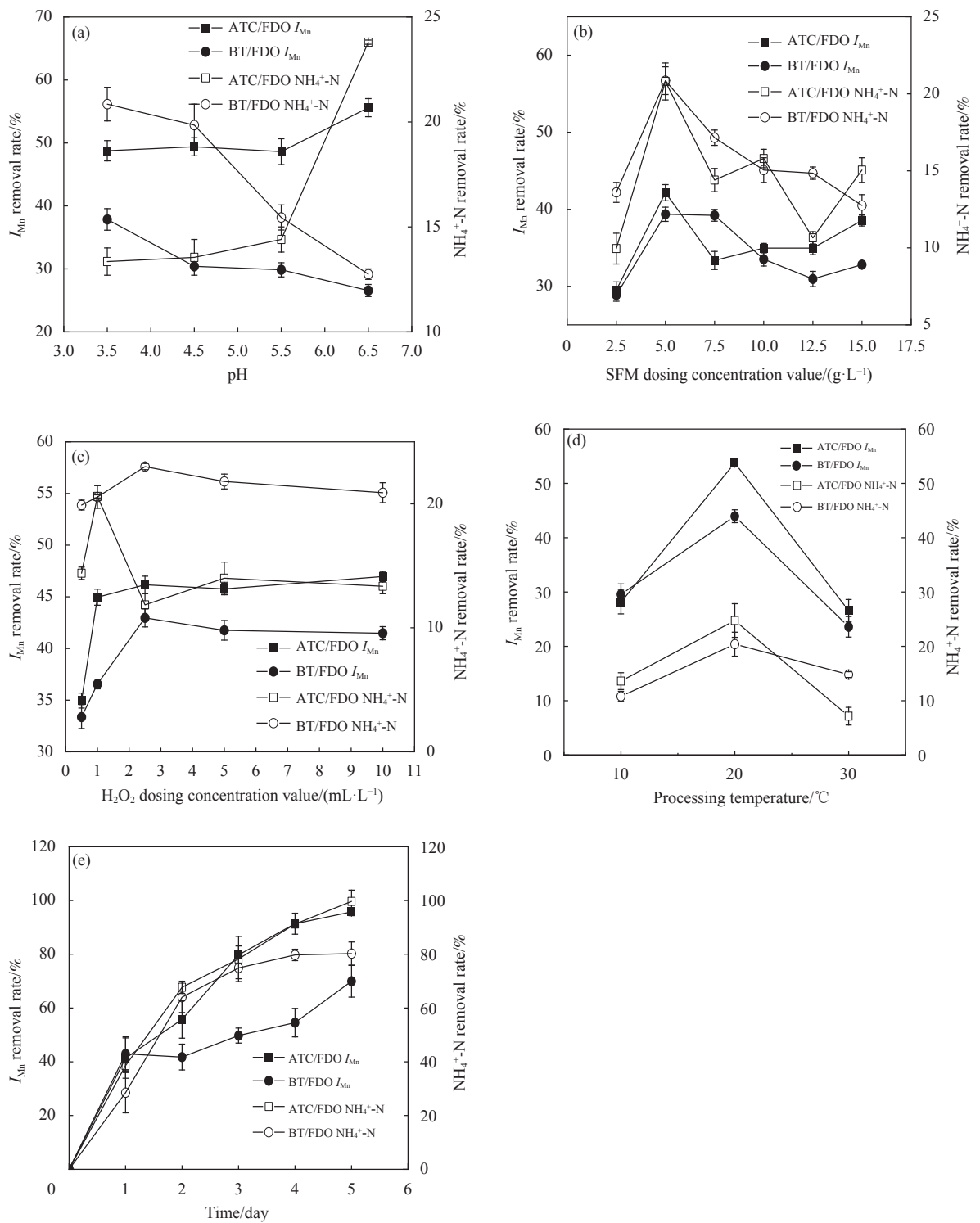


图3 SFM的初始pH(a)、投加浓度值(b)、 H_2O_2 投加浓度值(c)、处理温度(d)和处理时间(e)对污染物去除率的影响

Fig. 3 Influence of SFM's initial pH (a), dosing concentration value (b), H_2O_2 dosing concentration value (c), treatment temperature (d) and treatment time (e) on the removal rate of pollutants

是部分 NH_4^+ 被氧化为 NO_2-N 或 NO_3-N 。ATC/FDO 和 BT/FDO 对于 I_{Mn} 和 NH_4^+-N 的去除率分别在 H_2O_2 投加浓度值为 1 mL/L 和 2.5 mL/L 时，此时 Fe^{2+} 的浓度比较适中，处理效率最高，之后去除

率趋于平稳。

由图 3(d) 可知，随着反应体系温度的升高，分子的布朗运动速度加快，芬顿反应速度也会加快，在 20 °C 时，ATC/FDO 与 BT/FDO 对 I_{Mn} 和

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率要高出其它温度下去除率的 20% 左右, 因为该温度下离子较活跃, 有利于氧化反应的进行和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附。随着反应体系温度的继续升高, 会促使 H_2O_2 分解为 O_2 和 H_2O ^[22], 减少 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成, 从而降低 H_2O_2 的利用率, 导致处理效果变差。

反应时间对污染物去除率的影响如图 3(e) 所示, SFM 对 I_{Mn} 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率随着反应时间的延长而不断增大, 其中自第 2 天开始 ATC/FDO 的去除率均高于 BT/FDO。这是由于 ATC/FDO 相比 BT/FDO 经过水洗, 层间域中的杂质少, 拥有的吸附点位更多, 能够负载更多的 Fe^{2+} 构成芬顿反应体系。处理 5 天后, 对 I_{Mn} 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别高达 95.76% 和 99.65%。

2.3 SFM 吸附动力学

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除主要依靠材料本身的吸附和 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用, 其中吸附是主要作用。陈仕稳等^[23] 利用改性 BT 颗粒去除有机污染物和吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 结果表明在投加浓度值为 3 g/L、反应时间 20 min、pH=7 的条件下, 材料对污染水体中腐殖酸 (HA, 20 mg/L) 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (HA, 5 mg/L) 的去除率分别可达 98% 和 20% 以上。

图 4(a) 和图 4(b) 分别是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附曲线和准一级动力学拟合曲线, 其中, q_e 为平衡吸附量; q_t 为 t 时刻的吸附量。可知, ATC/FDO 的 R^2 为 0.9203, 而 BT/FDO 的 R^2 小于 0.9, 相关性较差。在准二级动力学拟合曲线中的 R^2 均大于 0.98, 相关性较好。且试验测得的最大吸附量 q_{max} 值与准二级动力学拟合出的平衡吸附量 q_e 值相差较小, 因此 SFM 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附更加符合准二级动力学。具体动力学参数见表 2。

2.4 SFM 吸附等温线

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量曲线如图 5(a) 所示, 在 25℃ 时, ATC/FDO、BT/FDO 的最大 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附量 q_{max} 分别为 4.852、2.391 mg/g。图 5(b)、图 5(c) 分别为 Langmuir 和 Freundlich 的等温线拟合结果, 图中 C_e 为平衡浓度; C_0 为初始浓度。在 Langmuir 模型中 SFM 的相关系数均小于 0.9。假设 Langmuir 吸附为单层吸附且单位位点能量均一, 根据 $R_L=1/(1+K_L C_0)$ ^[24], 式中, R_L 为分离常量; K_L 为 Langmuir 的参数。当 $0<R_L<1$ 时, 对吸附有利, 而 $R_L=0$ 时吸附不可逆, $R_L=1$ 时为线性吸附, $R_L>1$ 时不利于吸附, 因为方程中的 Langmuir 的参数 K_L 大于 0, 所以 $0<R_L<1$, 说明吸附过程是单

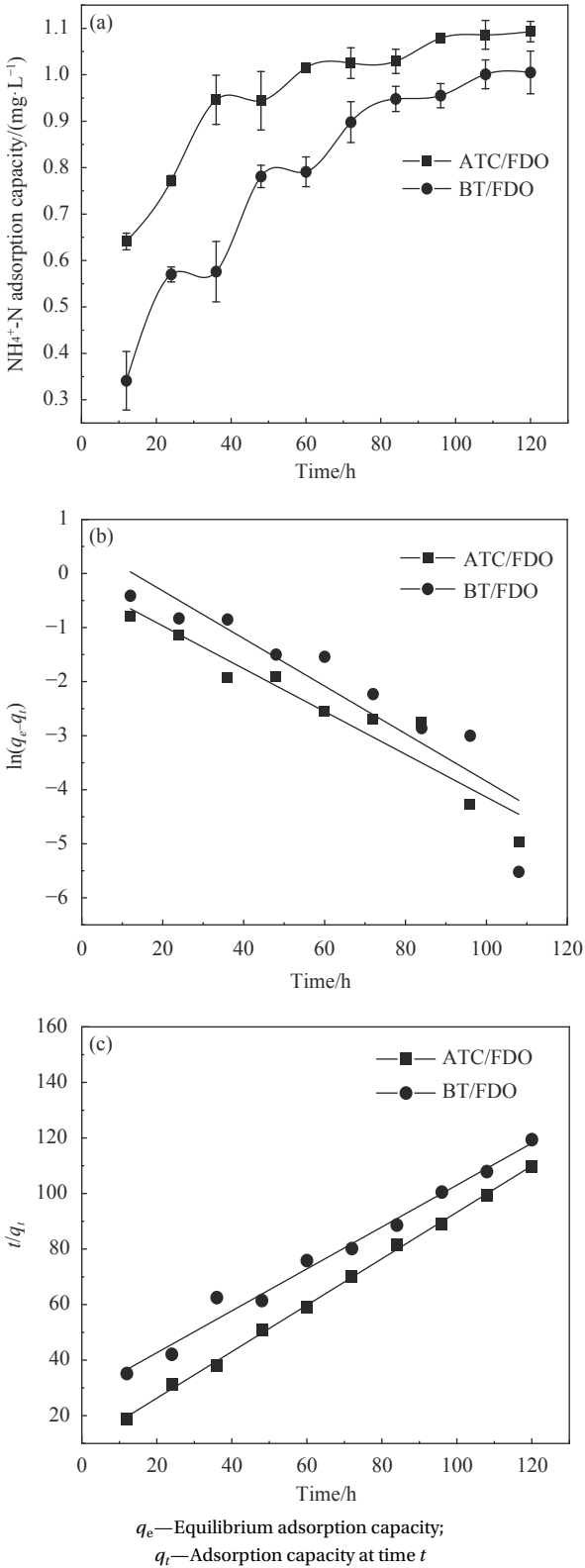


图 4 SFM 的准一级 (a)、准二级 (b) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附曲线及反应动力学线性拟合曲线 (c)

Fig. 4 Quasi first order (a), quasi second order (b) adsorption curves of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and reaction kinetics linear fitting curves (c) of SFM

表 2 SFM 的 NH₄⁺-N 吸附动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of NH₄⁺-N adsorption of SFM

Model	Parameters and equations	ATC/FDO	BT/FDO
First order kinetics	Equation	$y=-0.0396x-0.1756$	$y=-0.0440x+0.5594$
	R^2	0.9203	0.8457
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1.1	1.014
	$q_{\text{max}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1.093	1.005
Second order kinetics	Equation	$y=0.8365x+9.5827$	$y=0.7547x+27.5633$
	R^2	0.9986	0.9853
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1.091	1.016

Notes: R^2 —Correlation coefficient; q_{max} —Maximum adsorption capacity.

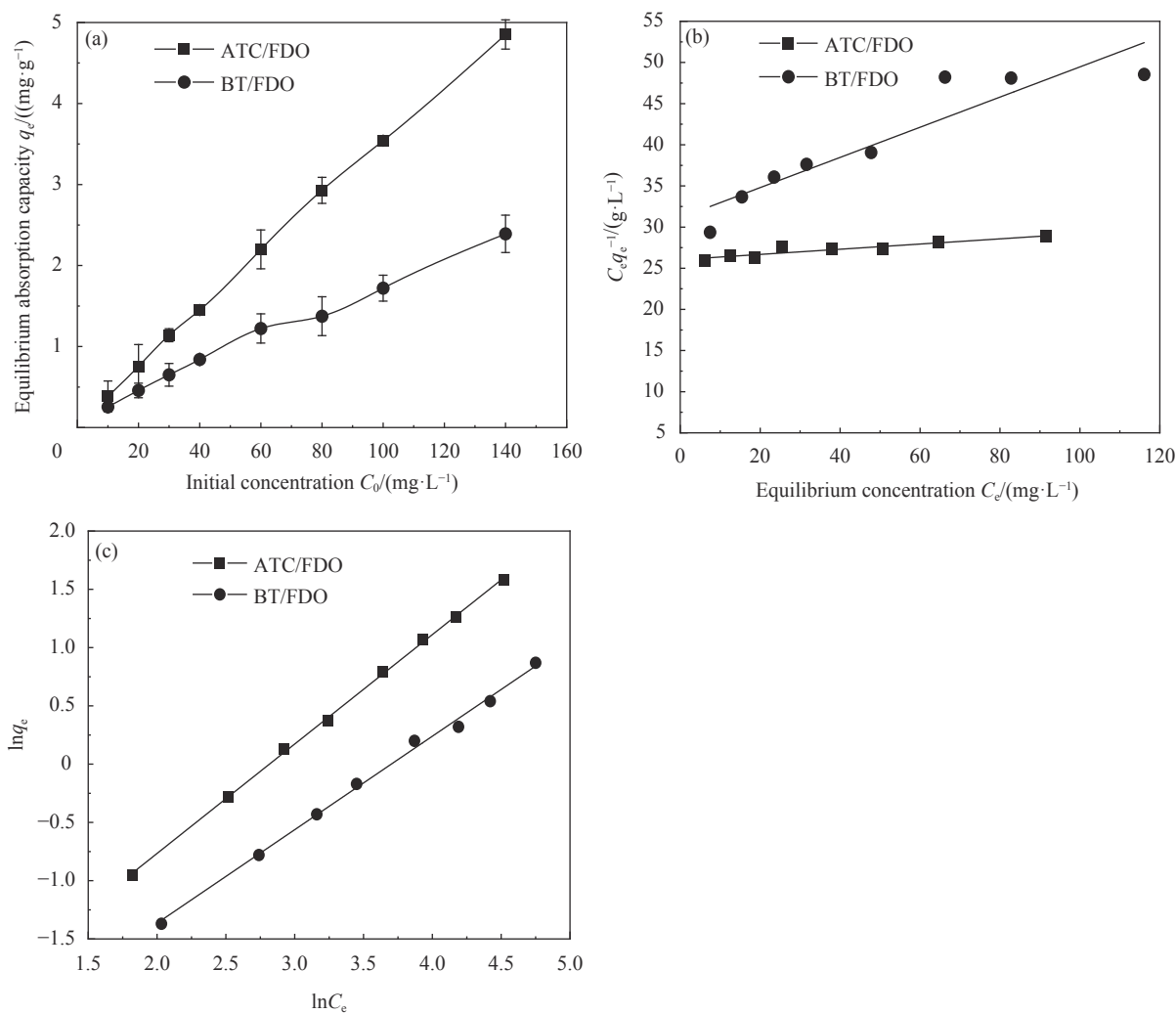


图 5 SFM 的 NH₄⁺-N 吸附量曲线 (a)、Langmuir (b) 及 Freundlich (c) 吸附等温方程拟合曲线

Fig. 5 NH₄⁺-N adsorption curves (a), Langmuir (b) and Freundlich (c) adsorption isotherm equation fitting curves of SFM

层吸附且比较容易完成，属于良性吸附。SFM 的相关系数均大于 0.95，方程中的参数 $1/n$ 小于 1，也证明了吸附过程中存在少量单层吸附^[25]，与动

力学模型中的准二级动力学相互验证。综上，SFM 对 NH₄⁺-N 的吸附更贴近于化学吸附。具体等温线参数见表 3。

表 3 SFM 的 NH₄⁺-N 等温线参数

Table 3 Isotherm parameters NH₄⁺-N adsorption of SFM

Model	Parameters and equations	ATC/FDO	BT/FDO
Langmuir	Equation	y=0.0316x+26.0459	y=0.1833x+31.1318
	R ²	0.8738	0.8583
	q _e /(mg·g ⁻¹)	3.1614	2.215
	K _L	0.0012	0.0059
Freundlich	Equation	y=0.9389x-2.6443	y=0.8022x-2.9694
	R ²	0.9993	0.9966
	K _f	0.0711	0.0513
	1/n	0.9389	0.8022

Notes: K_L—Parameters of Langmuir; K_f—Parameters of Freundlich; 1/n—Parameters of Freundlich.

3 结论

(1) 新型类芬顿复合材料 (SFM) 的最佳制备条件是: 将粉煤灰、污泥、牡蛎壳等 3 种初始原料按照 5 : 4 : 2 的固定质量比混合后作为基础原料 (FDO), 活性白土型复合材料 (ATC/FDO) 的最佳质量配比是 FDO : ATC=5 : 5; 膨润土型复合材料 (BT/FDO) 的最佳质量配比是 FDO : BT=6 : 4。ATC/FDO、BT/FDO 分别在 400℃ 下煅烧 120 min 和 80 min 达到各自最佳制备条件。SFM 中的类芬顿体系的催化氧化体系和较大孔隙率有利于高锰酸盐指数 (I_{Mn}) 的去除, 而氨氮 (NH₄⁺-N) 的去除主要依靠其吸附作用。

(2) SFM 的最佳水处理条件是: 在 200 mL 废水中, ATC/FDO 投加浓度值为 5 g/L, H₂O₂ 投加浓度值为 1 mL/L, pH 为 6.5, 20℃ 下 ATC/FDO 达到最佳水处理效果; BT/FDO 投加浓度值为 5 g/L, H₂O₂ 投加浓度值为 2.5 mL/L, pH 为 3.5, 20℃ 下 BT/FDO 达到其最佳水处理效果。2 种 SFM 相比, ATC/FDO 对 I_{Mn} 和 NH₄⁺-N 的去除率均高于 BT/FDO, 且无需将废水调为强酸性, pH 使用范围宽, 其中废水经处理 5 天后, ATC/FDO 对 I_{Mn} 和 NH₄⁺-N 的去除率分别高达 95.76% 和 99.65%。

(3) 2 种 SFM 对 NH₄⁺-N 的吸附过程均符合准二级动力学, 也符合 Freundlich 吸附等温方程。在二者的互相验证下, SFM 对 NH₄⁺-N 的吸附以化学吸附为主, 且易于完成。

参考文献:

[1] ZHOU W, ZHAO H, GAO J, et al. Influence of a reagents addition strategy on the Fenton oxidation of rhodamine B: Control of the competitive reaction of OH[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(110): 108791-108800.

[2] 闫云涛, 张柯, 毛岩鹏, 等. Fe₂O₃@SCe 多相芬顿催化剂的制备

及其降解放热性能[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(8): 3375-3384.

YAN Y T, ZHANG K, MAO Y P, et al. Fe₂O₃@SCe Preparation of heterogeneous Fenton catalyst and its degradation exothermic performance[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(8): 3375-3384(in Chinese).

[3] SHU J, CHEN M, WU H, et al. An innovative method for synergistic stabilization/solidification of Mn²⁺, NH₄⁺-N, PO₄³⁻ and F⁻ in electrolytic manganese residue and phosphogypsum[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 376: 212-222.

[4] 杨昕达, 郝林林, 常达, 等. 膨润土对垃圾渗滤液絮凝预处理的强化效果[J]. *环境工程学报*, 2021(5): 1549-1557.

YANG X D, HAO L L, CHANG D, et al. Strengthening effect of bentonite on flocculation pretreatment of landfill leachate[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2021(5): 1549-1557(in Chinese).

[5] LIU T, TIAN X F, ZHAO Y, et al. Swelling of K⁺, Na⁺ and Ca²⁺-montmorillonites and hydration of interlayer cations: A molecular dynamics simulation[J]. *Chinese Physics B*, 2010, 19(10): 656-662.

[6] YIP C K, LAM L Y, HU X. A novel heterogeneous acid-activated clay supported copper catalyst for the photobleaching and degradation of textile organic pollutant using photo-Fenton-like reaction[J]. *Chemical Communications*, 2005, 41(25): 3218-3220.

[7] 陈宁, 王海滨, 刘树信. 空心粉煤灰对铁氧体-炭黑/水泥基复合材料吸波性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(6): 1381-1387.

CHENG N, WANG H B, LIU S X. Effect of hollow fly ash on the wave absorption properties of Ferrite-carbon black/cement-based composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(6): 1381-1387(in Chinese).

[8] BOULOS R A, HAMAGEA C, DUAN X, et al. Unzipping oyster shell[J]. *Rsc Advances*, 2013, 3(10): 3284-3290.

[9] 张天永, 王智超, 姜爽, 等. 煤渣在水处理方面的应用研究进展[J]. *现代化工*, 2018, 38(3): 32-36.

- ZHANG T Y, WANG Z C, JIANG S. et. al. Research progress in the application of coal slag in water treatment[J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(3): 32-36(in Chinese).
- [10] 王晶, 高娜, 刘双元, 等. 活性污泥微生物解壳聚糖松江菌中菌胶团形成相关大型基因簇的鉴定和分析[J]. *微生物学通报*, 2019, 46(8): 1946-1953.
- WANG J, GAO N, LIU S Y, et al. Identification and analysis of large-scale gene clusters related to the formation of micelles in the activated sludge microbial chitosan solution of Songjiang bacteria[J]. *Microbiology Bulletin*, 2019, 46(8): 1946-1953(in Chinese).
- [11] 刘文, 李天华, 张滕军, 等. 牡蛎壳中钙的改性及吸附特性的研究[J]. *材料导报*, 2012, 26(18): 88-92.
- LIU W, LI T H, ZHANG T J, et al. Study on the modification of calcium in oyster shell and its adsorption characteristics[J]. *Material Guide*, 2012, 26(18): 88-92(in Chinese).
- [12] 生态环境部. 水质 高锰酸盐指数的测定: GB/T 11892—1989[S]. 北京: 北京环保监测中心, 1989.
- Ministry of Ecology and Environment. The water quality Determination of permanganate index: GB/T 11892—1989[S]. Beijing: Beijing Environmental Monitoring Center, 1989(in Chinese).
- [13] 生态环境部. 水质 铵的测定 水杨酸分光光度法: GB/T7481—1987[S]. 赣州: 赣州环境监测站, 1987.
- Ministry of Ecology and Environment. The water quality The determination of ammonium Salicylic acid spectrophotometry: GB/T7481—1987[S]. Ganzhou: Ganzhou Environmental Monitoring Station, 1987(in Chinese).
- [14] 陈凤霞, 马家海. Fe_3O_4 @PCDP纳米复合材料的制备及其在类芬顿体系中的应用(英文)[J]. *中国科学院大学学报*, 2020, 37(5): 593-598.
- CHEN F X, MA J H. Preparation of Fe_3O_4 @PCDP nanocomposite and its application in Fenton-like system (English)[J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2020, 37(5): 593-598(in Chinese).
- [15] 魏光涛, 周萍, 韦藤幼, 等. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /活性白土UV- H_2O_2 催化氧化降解甲基橙[J]. *化工环保*, 2011, 31(3): 210-213.
- WEI G T, ZHOU P, WEI T Y, et al. Catalytic oxidative degradation of methyl orange by $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /activated clay UV- H_2O_2 [J]. *Chemical Environmental Protection*, 2011, 31(3): 210-213(in Chinese).
- [16] MAHATA B K, CHUNG K L, CHANG S M. Removal of ammonium nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) by Cu-loaded amino-functionalized adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411(7): 128-139.
- [17] 郭欢. 硅藻土-钨渣基多孔陶粒的制备与性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
- GUO H. Study on the preparation and properties of diatomite-tungsten slag-based porous ceramics[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017(in Chinese).
- [18] 魏建平, 戴俊, 王政锦, 等. Fenton试剂氧化降解甲烷的动力学规律[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(9): 1597-1603.
- WEI J P, DAI J, WANG Z J, et al. Kinetic law of Fenton reagent oxidative degradation of methane[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(9): 1597-1603(in Chinese).
- [19] GERMÁN S M, GABRIEL R M, EDUARDO M D C, et al. Electro-Fenton and Electro-Fenton-like with in situ electrogeneration of H_2O_2 and catalyst applied to 4-chlorophenol mineralization[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 195: 246-256.
- [20] 赵雅娴, 武帅, 康宸, 等. H_2O_2 改性对聚丙烯原丝化学结构的影响[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(1): 85-95.
- ZHAO Y X, WU S, KANG C. et al. Effect of H_2O_2 modification on the chemical structure of polyacrylonitrile precursor[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(1): 85-95(in Chinese).
- [21] CHEN C Y, TANG C, WANG H F, et al. Oxygen reduction reaction on graphene in an Electro-Fenton system: in situ generation of H_2O_2 for the oxidation of organic compounds[J]. *Chemosuschem*, 2016, 9(10): 1194-1199.
- [22] 赵海谦, 高杏存, 王忠华, 等. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系 O_2 生成路径[J]. *化工学报*, 2016, 67(6): 237-245.
- ZHAO H Q, GAO X C, WANG Z H, et al. O_2 generation path in $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system[J]. *Journal of Chemical Industry*, 2016, 67(6): 237-245(in Chinese).
- [23] 陈仕稳, 聂锦旭, 谢伟楠, 等. 改性膨润土颗粒对微污染水中有机物和氨氮的吸附[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(6): 2739-2744.
- CHEN S W, NIE J X, XIE W N, et al. Adsorption of organic matter and ammonia nitrogen in micro-polluted water by modified bentonite particles[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(6): 2739-2744(in Chinese).
- [24] 王趁义, 黄添浩, 滕丽华, 等. 绿沸石对废水中氨氮的吸附效果研究[J]. *非金属矿*, 2019, 42(1): 21-24.
- WANG C Y, HUANG T H, TENG L H, et al. Study on the adsorption effect of Green Zeolite on ammonia nitrogen in wastewater[J]. *Non-Metallic Minerals*, 2019, 42(1): 21-24(in Chinese).
- [25] 魏世勇, 杨小洪. 针铁矿-高岭石复合体的表面性质和吸附氟的特性[J]. *环境科学*, 2010, 31(9): 2134-2142.
- WEI S Y, YANG X H. Surface properties and fluorine adsorption characteristics of goethite-kaolinite complex[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(9): 2134-2142(in Chinese).