

面向“双碳”目标的脱氯吸附剂开发研究型综合实验设计

张佳男, 许梦真, 刘嘉敏, 贺宇飞*

北京化工大学化学学院, 北京 100029

摘要: 在“双碳”目标的引领下, 针对废塑料循环经济中存在的脱氯问题, 设计了具有“记忆效应”的层状脱氯吸附剂制备与性能测试研究型综合实验。具体实验过程包括: 通过共沉淀法制备层状复合金属氢氧化物(LDHs), 随后对LDHs进行焙烧得到复合金属氧化物(LDO), 以其作为脱氯剂加入到正十二烷、NaCl、去离子水模拟的含氯环境中, 多次取样测定其吸附性能, 同时对吸附后的脱氯剂结构进行表征; 吸附结束后, 进行焙烧处理, 再次测定其脱氯能力, 多次重复该过程探究其稳定性。本实验是将科研成果引入教学实验的典型示例, 不仅为新型可重复使用脱氯剂的研究提供新思路, 而且有利于提高学生的环保意识和科学研究素养, 激发他们进行科学研究的兴趣。

关键词: 双碳目标; 废弃塑料循环; 层状双氢氧化物; 氯脱除; 研究型综合实验

中图分类号: G64; O6

Design of a Research-based Comprehensive Experiment for the Development of Dechlorination Adsorbents Aligned with Carbon Peaking and Carbon Neutrality Goals

Jianan Zhang, Mengzhen Xu, Jiamin Liu, Yufei He *

College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

Abstract: Under the guidance of the goal of “carbon peaking and carbon neutrality”, aiming at the important problem of waste plastic recycling economy, using the characteristics of “memory effect” of layered double hydroxide (LDHs), we design a research-based comprehensive experiment on the preparation and performance test of dechlorinated adsorbents. The experimental process involves: firstly, synthesizing LDHs through a co-precipitation method and then roasting the LDHs to obtain composite metal oxides (LDO), finally introducing LDO as a dechlorination agent into a chlorinated environment simulated by *n*-dodecane, NaCl, and deionized water. The adsorption properties are measured at multiple stages, and the structural changes of the adsorbent are characterized. After the adsorption process, the adsorbent undergoes roasting, and its dechlorination performance is evaluated again. This cycle is repeated several times to assess the stability of the adsorbent. This experiment serves as a model for integrating scientific research into educational practice, providing novel approaches for the development of reusable dechlorination agents. Moreover, it enhances students' environmental awareness, cultivates their scientific research literacy, and sparks their interest in research.

Key Words: Carbon peaking and carbon neutrality goals; Waste plastic recycling; Layered double hydroxide; Dechlorination; Research-based comprehensive experiment

收稿: 2024-08-15; 录用: 2024-11-11; 网络发表: 2025-01-24

*通讯作者, Email: yfhe@mail.buct.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22078007)

1 背景

塑料制品发明至今, 被广泛应用于军事、医疗、航空航天等领域^[1]。由于其使用量和废弃率极大, 随之而来的是由废弃塑料制品的处理造成的环境问题, 如发电等过程中常采用焚烧法处理废弃塑料, 焚烧过程中产生的二噁英和二氧化碳会造成严重的环境污染。2020年, 习近平总书记在第七十五届联合国大会上宣布, 中国力争完成“双碳”总目标, 即在2030年前达到碳达峰、2060年前实现碳中和。在“双碳”目标的引领下, 基于改善废塑料污染问题的迫切性, 发展废塑料循环经济具有重要意义。高校作为新时代社会主义建设者的培养地, 在实现“双碳”目标中发挥重要作用。2021年7月, 教育部印发《高等学校碳中和科技创新行动计划》, 要求各高校发挥基础研究主力军和重大科技创新策源地作用, 鼓励各高校开设双碳目标相关课程。化学是以实验为基础的学科, 实验教学在本科生创新与探索能力培养的过程中发挥至关重要的作用。其中, 研究型综合实验由于其科学前沿性、创新性、研究性等特点而受到广泛关注。其将实验方案设计的主体由教师变为学生, 在实验过程中培养学生的科研思维、环保意识及安全意识, 提高学生的实验技能及团队合作能力, 最终实现人才的全面培养。王晓岗等人设计多学科融合的高分子化学综合实验, 涵盖高分子材料制备、结构表征与分子模拟等内容, 旨在通过实践及探索, 激发学生的科研兴趣及创新能力^[2]; 尹军等人设计“甲醛荧光试纸的制备及其传感检测”这一研究型综合实验项目, 旨在激发学习者的创新意识和专业认同感, 通过与前沿科学深度融合, 推动学生转化为探索创新型人才^[3]。结合废塑料循环经济的重要意义及研究型综合实验在本科生各方面能力培养中发挥的重要作用, 我们主动将“双碳”相关内容引入实验教学中, 开展“双碳”相关研究型综合实验。

常见的废塑料的处理方法包括焚烧法、填埋法以及油化法等, 其中油化法由于其碳排放少、不会对环境造成二次污染等优势^[4]而被广泛应用。尽管塑料中氯含量较低, 但在废塑料油加氢提质过程中产生的无机氯对化工过程的安全及经济运行均会产生严重不利影响。目前在工业上常采用化学吸附法进行脱氯, 所使用脱氯剂的主要成分为碱金属和碱土金属化合物, 通过与HCl发生化学反应转化为氯化物, 该方法可以在短时间内实现较好的HCl脱除^[5]。然而废塑料油加氢提质过程会同时生成水, 产生的氯化物极易溶解于体系中携带的少量水分, 造成脱氯剂组分流失。此外, 氯化物渗滤液还会进一步造成设备的严重盐腐蚀与周围水环境的盐损害^[6]。因此, 开展含水体系中的高容量脱氯材料开发工作对实现废塑料循环经济的目标至关重要。鉴于此, 我们开发了LDHs脱氯吸附材料制备、表征及其吸附性能测试、稳定性测试的研究型综合实验。通过引导学生实现废塑料循环经济这一目标, 帮助学生体会基础研究对于社会生产发展的重要意义, 激发学生对科学研究的兴趣与热情, 提高学生的创新能力及科学研究素养。

2 教学安排及要求

2.1 时间安排

本课堂实验学时设置为16课时, 具体学时分配如图1所示。实验中由学生自由分组, 4人为一组, 参加实验总组数不超过8组。(注1: 由于制备及稳定性测试过程中涉及的焙烧步骤时间较长, 该过程由实验员代为进行, 其他实验时间满足课时安排。注2: 氮气吸附-脱附测试过程中, 脱气及测试过程样品管的安装与拆卸由学生操作, 其他电脑分析测试过程实验员代为看管, 分析测试过程不计入学时内; 一组样品测试过程的同时进行另外一组样品的脱气过程, 充分利用时间。)

2.2 开设年级

本实验内容丰富, 涉及材料合成、吸附性能及稳定性测定、材料结构表征等, 适合向化学、化工、材料专业高年级本科生开设。

2.3 实验要求

2.3.1 实验前

指导教师预先指明实验背景知识及实验要求, 包括:

- (1) 塑料制品废弃率极高这一现状造成的严重环境污染问题；
- (2) 各种废弃塑料处理方法及各方法的优劣之处；
- (3) 常用脱氯剂的局限性；
- (4) LDHs材料是如何与脱氯相关联的；
- (5) LDHs材料的特点及其常用制备方法，并选定本组实验方案；
- (6) 总结实验过程所用药品的化学品安全信息、实验过程中涉及到的设备的危险性信息及应急措施。

学生根据以上问题进行文献调研与总结，以PPT形式进行汇报，明确实验背景、实验目的、实验原理、实验过程及实验过程中需要注意的安全问题。

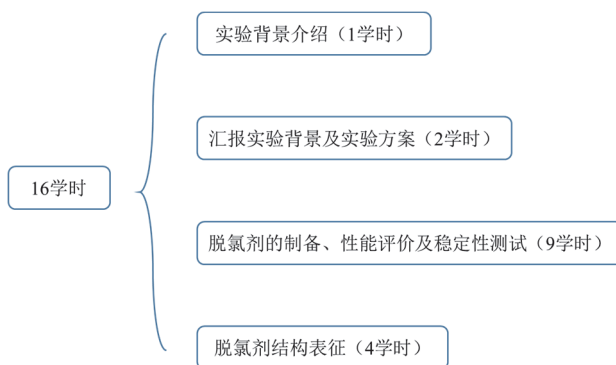


图1 实验具体安排

2.3.2 实验中

教师需及时关注学生实验进度，引导学生主动思考并解决问题：

- (1) 焙烧过程在本实验中起到的作用；
- (2) 吸附剂吸附性能如何测定；
- (3) 和LDHs相比，LDO材料的结构特点；
- (4) 实验过程中有哪些部分有待改进。

2.3.3 实验后

要求学生根据实验数据撰写实验论文并及时提交，内容包括研究背景、实验原理、实验过程、讨论与分析、结论、参考文献，格式严格按照标准论文格式。

3 实验目的

为积极响应国家“双碳”目标，围绕“层状脱氯吸附剂制备、结构表征及吸附性能测试”，开展研究型实验课程，主要实验目的包括：

- (1) 掌握制备层状脱氯吸附剂的原理及方法；
- (2) 掌握脱氯剂氯离子吸附性能、稳定性测试的原理及计算方法；
- (3) 了解X射线粉末衍射仪、比表面及孔隙度分析仪及离子色谱等仪器的基本原理及简单操作，学会分析相关实验数据；
- (4) 学会利用Origin等软件进行实验数据作图的方法。

4 实验部分

4.1 实验原理

层状复合金属氢氧化物(LDHs)是一类重要的二维无机功能材料，其层板由二价和三价金属阳离

子通过共用棱形成含氧八面体,且层板带有正电荷,其层间为可交换的阴离子,在静电作用下,层板与层间形成稳定的二维结构^[7-9]。LDHs在高温条件下结构发生坍塌,可获得复合金属氧化物(LDO)^[10],该材料在一定温度下可在有水条件下与阴离子结合,复原成原本的层状结构,这一现象即为LDHs的“记忆效应”^[11,12]。有研究表明,将LDO用于吸附溶液中的Cl⁻后,LDO可复原为LDHs结构,且可进一步通过500 °C以上的焙烧使得吸附的Cl⁻溢出,重新恢复为LDO^[13]。因此,LDHs层板可作为无机氯的吸附位点,为无机氯提供稳定的限域储存空间,且可实现其作为脱氯剂的重复使用。

4.2 实验试剂与仪器

氢氧化钠、氯化钠、无水碳酸钠、硫酸镁、硫酸铝、正十二烷均为分析纯,购自上海麦克林生化科技股份有限公司;商用氧化镁购自河北镁熙有限公司;去离子水为实验室自制。

注意事项:氢氧化钠具有强腐蚀性,极易灼伤皮肤、损伤眼睛,使用时注意佩戴手套、护目镜操作。

使用的实验仪器主要有电热恒温烘箱、马弗炉、离子色谱(RHIC-900,山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司)、X射线粉末衍射仪(Smartlab,理学,日本)、比表面及孔隙度分析仪(ASAP2460,麦克默瑞提克,日本)。

4.3 MgAl-LDHs及MgAl-LDO的制备

称取4.8 g NaOH, 5.3 g无水Na₂CO₃并加入120 mL去离子水得到溶液A,另取12.3 g MgSO₄和8.3 g Al₂(SO₄)₃并加入50 mL去离子水得到溶液B,然后将溶液A、B同时滴入含有100 mL去离子水的烧瓶中,滴完后在80 °C继续搅拌1 h后离心洗涤,将固体转移至80 °C烘箱烘干,得到镁铝层状复合金属氢氧化物MgAl-LDHs产品;以10 °C·min⁻¹的升温速率在马弗炉中于450 °C下焙烧2 h得到镁铝复合金属氧化物MgAl-LDO产品。

4.4 表征

使用Smartlab型X射线粉末衍射仪对吸附剂的晶体结构进行表征分析。特征射线为Cu K_α射线,电流40 mA,工作电压40 kV,测量速度10 (°)·min⁻¹,扫描范围5°-90°。

采用比表面及孔隙度分析仪进行氮气吸附-脱附测试,对样品比表面积及孔结构进行分析。先称取400 mg样品,100 °C真空条件干燥3 h,在装置中使用氮气吹扫,在-195.8 °C下进行低温吸附测试,设置压力点吸附时间为5 s。

4.5 吸附性能测试

称取1.00 g吸附剂, 10.00 g正十二烷, 4 mg NaCl, 5 mL去离子水。混合后,放入转子并在40 °C水浴中开始吸附,每隔1 h取一个样品点,取样完成后,取上层清液,使用去离子水对溶液进行萃取,萃取分三次进行,每次使用10 mL去离子水。最后,将萃取好的水样通过离子色谱测定其中氯离子浓度,再根据公式计算氯离子吸附量:

$$q_e = (C_{\text{初始氯离子浓度}} - C_{\text{测得氯离子浓度}}) \cdot V_{\text{萃取体积}} / m_{\text{吸附剂质量}}$$

4.6 稳定性测试

称取1.00 g吸附剂, 10.00 g正十二烷, 4 mg NaCl, 5 mL去离子水。在40 °C的环境下吸附2 h。吸附完成后,将吸附剂回收,取出烘干后,在氮气气氛下于管式炉中500 °C下焙烧2 h(在管式炉尾端配置尾气吸收装置),并重复之前的吸附操作。

5 结果与讨论

5.1 吸附材料的制备

首先利用共沉淀法制备MgAl-LDHs(实验装置如图2A所示),将盐溶液及碱溶液同时滴加至烧瓶中,迅速搅拌,可以观察到烧瓶中迅速出现白色沉淀;沉淀经晶化、离心、干燥后,得到MgAl-LDHs样品,状态为白色粉末状,如图3A所示;将样品置于马弗炉焙烧后得到MgAl-LDO样品(如图2B所示),也呈现白色粉末状,如图3B所示。

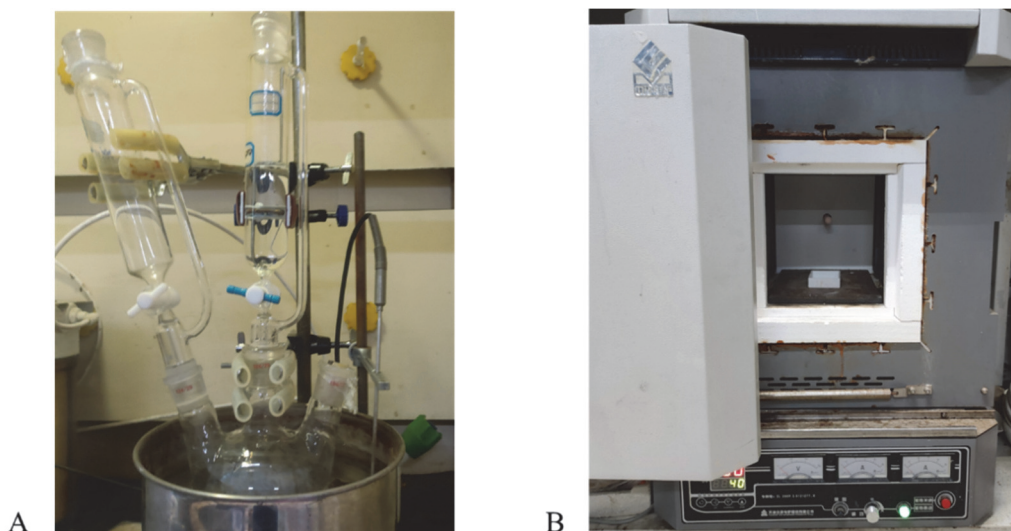


图2 (A) 实验装置示意图; (B) 马弗炉焙烧示意图

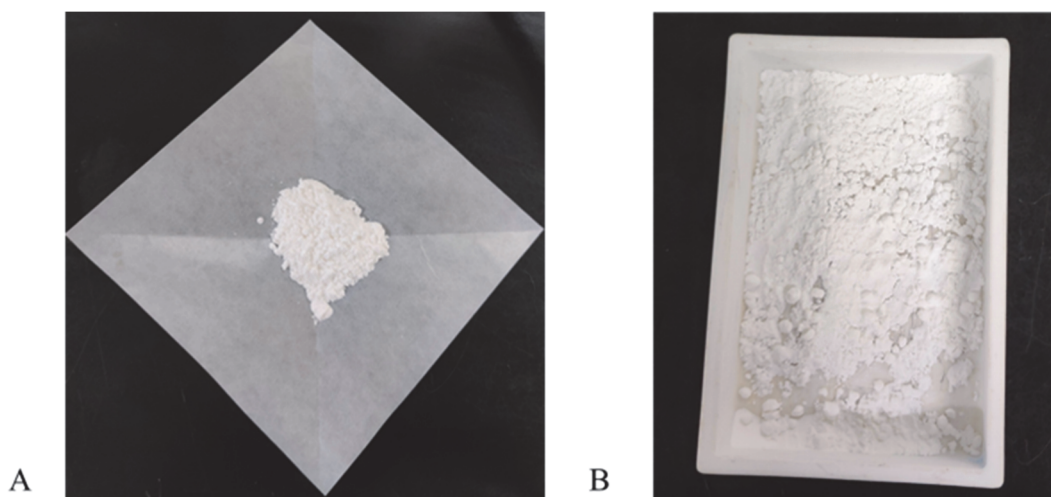


图3 (A) MgAl-LDHs样品; (B) MgAl-LDO样品

5.2 X射线粉末衍射(XRD)

使用X射线粉末衍射仪(XRD)对MgAl-LDHs及MgAl-LDO晶体结构进行分析, 结果如图4所示, 共沉淀法制备得到的MgAl-LDHs显示LDHs结构的特征衍射峰(JCPDS 89-0460), 在 2θ 为 11° 、 23° 、 35° 、 39° 、 61° 、 62° 附近表现出典型的(003)、(006)、(012)、(015)、(110)、(113)结构特征峰, 这表明LDHs材料的成功制备; MgAl-LDO XRD测试结果则表明, LDHs特征衍射峰消失, 在 43° (200)和 62° (220)附近出现新的衍射峰。这一结果表明焙烧过程中, MgAl-LDHs层间结构发生坍塌, 出现金属氧化物Mg-O及Al-O^[14]。进一步对吸附后的MgAl-LDO样品进行结构分析, 发现MgAl-LDO吸附后重新出现(003)、(006)、(012)、(015)、(110)、(113)结构特征峰, 表明LDHs结构的成功复原, 实现了MgAl-LDO作为脱氯剂的重复使用。

5.3 氮气吸附-脱附测试

使用比表面及孔隙度分析仪对MgAl-LDHs及MgAl-LDO比表面积及孔结构进行分析, 测试结果如表1所示, 氮气吸脱附曲线图及孔径分布图如图5所示。图5表明, 两样品吸附曲线均为IV型, 并出

现H3型滞后环,说明样品具有介孔结构。表1表明,与MgAl-LDHs相比,焙烧后的MgAl-LDO比表面出现明显变化,由 $72\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增大至 $140\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (但仍远小于商用氧化镁的比表面积 $181\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),这可能是由于焙烧过程中LDHs结构发生坍塌,与XRD分析结果相一致。

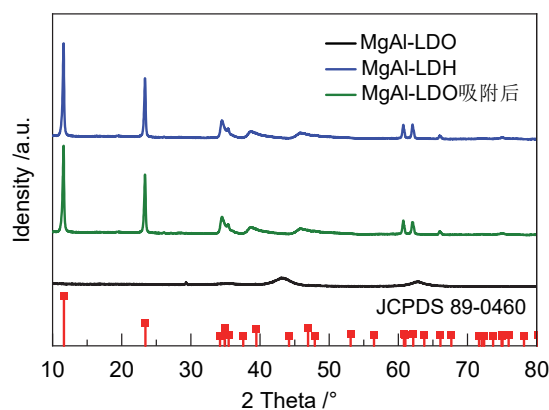


图4 MgAl-LDO、MgAl-LDHs及MgAl-LDO吸附后的XRD图

表1 各吸附剂比表面积及孔结构

样品	比表面积($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔容($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径(nm)
MgAl-LDHs	72	0.10	9.39
MgAl-LDO	140	0.11	9.51
MgO	181	0.18	12.3

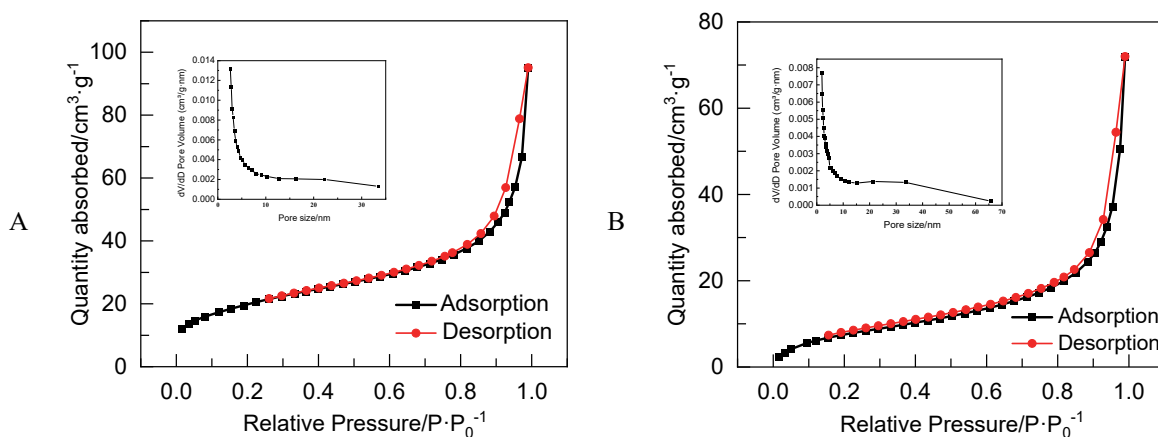


图5 吸附剂 N_2 吸脱附曲线及孔径分布图

(A) MgAl-LDO; (B) MgAl-LDHs

5.4 吸附性能测试

使用离子色谱对MgO、MgAl-LDHs与MgAl-LDO吸附后样品中氯离子含量进行测试,再通过计算得到各样品的氯离子吸附量,结果如图6所示。由图可知,三者吸附性能存在较大差异。吸附4 h以后,三者氯离子吸附量在实验条件下逐渐达到饱和。吸附饱和后, MgAl-LDHs对氯离子的吸附量为 $30.71\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, MgO对氯离子的吸附量为 $79.97\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, MgAl-LDO对氯离子的吸附量则高达 $109.03\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,为MgO氯离子吸附量的1.4倍, MgAl-LDHs氯离子吸附量的3.6倍,这表明焙烧后得到的MgAl-

LDO具有良好的氯离子吸附性能。

5.5 初始氯离子浓度对脱氯剂氯离子吸附量的影响

改变初始氯离子浓度，探究氯离子浓度对MgAl-LDO吸附行为的影响，结果如图7所示。实验过程中，初始氯离子浓度从 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提升至 $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，MgAl-LDO氯离子吸附量的变化如图7：当浓度由 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 提升至 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，氯离子吸附量大幅增大；但当浓度达到 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后，氯离子吸附量不再随初始浓度的增大而增大，而是稳定在 $100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 附近，这表明MgAl-LDO对于氯离子的吸附不是简单的物理吸附。

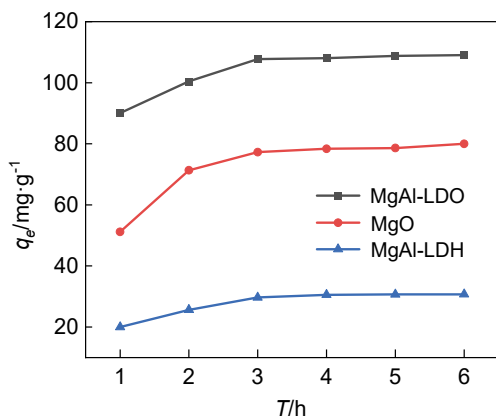


图6 MgO、MgAl-LDHs与MgAl-LDO吸附性能

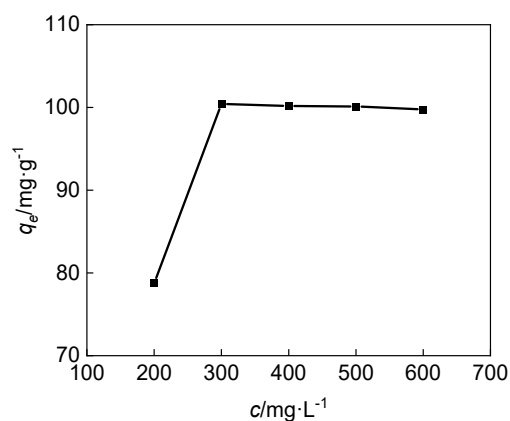


图7 MgAl-LDO吸附动力学

5.6 稳定性测试

每次吸附结束后，回收吸附剂进行焙烧处理，后再次测定其氯吸附性能，4次重复吸附-回收-焙烧过程，研究MgO与MgAl-LDO的稳定性，结果如图8所示。由图可知，重复使用4次后，MgAl-LDO吸附效果高达重复使用一次效果的86.7%，而MgO吸附效果仅为重复使用一次效果的17.5%。结果表明，多次重复使用后，MgAl-LDO材料的吸附性能有一定的下降，但仍远远优于MgO材料的吸附性能。该实验结果表明可以利用LDHs的“记忆效应”这一特点实现MgAl-LDO作为脱氯剂的重复使用，且脱氯剂具有较好的稳定性。

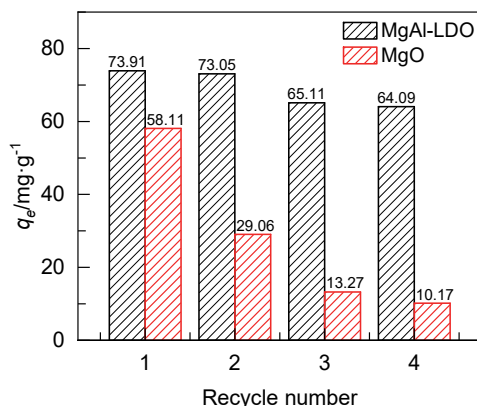


图8 MgAl-LDO与MgO稳定性测试

6 结语

本文结合化学实验教学 and “双碳”目标，紧跟前沿科学内容，设计了面向“双碳”目标的脱氯

吸附剂制备与性能测试研究型综合实验。在本实验中,我们首先使用共沉淀法制备得到LDHs,又通过焙烧得到LDO。吸附实验证明, MgAl-LDO具有良好的氯离子吸附性能; 随后对吸附后的MgAl-LDO进行表征,发现其结构复原为LDHs; 对MgAl-LDHs进行多次回收-干燥-焙烧-吸附过程实验,证明可以利用LDHs的“记忆效应”实现MgAl-LDO作为吸附剂的重复使用。

整个实验内容丰富,包括鼓风干燥箱、马弗炉、离子色谱、X射线粉末衍射仪、比表面及孔隙度分析仪等仪器的使用,同时涉及材料化学、物理化学、无机化学、仪器分析化学等方面的知识。更重要的是,该实验与社会生产中的实际问题紧密相关,依托科研成果转化而来,具有实用性、前沿性等特点,可巩固化学类本科专业学生基础实验技能,培养本科生安全意识、环保意识及科研思维,提高本科生创新能力及团队合作能力。对为国家提供应用型、基础研究型 and 复合型的专业人才支撑具有重要意义。

7 创新性/特色声明

7.1 创新性

- (1) 对吸附剂进行稳定性测试,并将稳定性这一概念及其实验方法引入本科教学中;
- (2) 以社会生产中存在的实际问题为导向,培养学生的绿色循环经济意识。

7.2 特色

- (1) 针对废塑料循环经济问题,提出LDHs作为可重复使用脱氯剂的新思路;
- (2) 将团队长期从事的LDHs功能材料前沿研究成果与实验教学结合,用科研反哺教学;

特色声明:本实验原理符合本科生的知识储备,实验过程与本科生可操作水平相适应,以拓展知识、培养社会责任感为主要目标。

参 考 文 献

- [1] Schirmeister, C. G.; Mülhaupt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, *43* (13), 2200247.
- [2] 郑凤, 原汝迅, 王晓岗. *大学化学*, **2024**, *39* (10), 210.
- [3] 业思晨, 陈琼, 吴琼友, 刘盛华, 尹军, 原弘. *大学化学*, **2022**, *37* (7), 2109111.
- [4] 郝清泉, 刘宗鹏, 武本成, 朱建华. *石油炼制与化工*, **2022**, *53* (11), 54.
- [5] 马魁堂, 冯续. *工业催化*, **2002**, No. 5, 20.
- [6] 朱晓军, 朱建华. *化工生产与技术*, **2005**, No. 1, 24.
- [7] Li, S. D.; Wang, D. D.; Wu, X. F.; Chen, Y. F. *Chinese J. Catal.* **2020**, *41*, 550.
- [8] Kong, X. G.; Ge, R. X.; Liu, T.; Xu, S. M.; Hao, P. P.; Zhao, X. J.; Li, Z. H.; Lei, X. D.; Duan, H. H. *Chem. Eng. J.* **2021**, *407*, 127178.
- [9] 邹瑜. *无机盐工业*, **2022**, *54* (6), 13.
- [10] 赵嘉敏, 马建中, 周永香. *皮革科学与工程*, **2024**, *34* (2), 37.
- [11] 任志峰, 何静, 张春起, 段雪. *精细化工*, **2002**, *19* (6), 339.
- [12] Gao, Z. S.; Sasaki, K.; Qiu, X. H. *Langmuir* **2018**, *34* (19), 5386.
- [13] 王珏, 于倩, 吕冠辰, 张晓臣, 阚侃. *化学与粘合*, **2024**, *46* (3), 283.
- [14] Huang, Y. R.; He, J. L.; Shi, W. J.; Huang, S. Y.; Pan, L.; Li, G. T.; Gao, R. Q. *Environ. Prog. Sustain.* **2022**, *41*, e13899.