

含磷废水的处理及排放评价

王静¹, 李平平¹, 王玥辉¹, 修一凡¹, 张秉乾², 王书文^{1,*}, 高洪涛^{1,*}

¹ 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042

² 青岛科技大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042

摘要: 对分析化学实验“分光光度法测定水和废水中总磷”进行改进: 以绿色无毒的麦饭石为载体, 制备ZnFe-LDHs(层状双金属氢氧化物)改性麦饭石吸附材料, 运用FTIR、XRD、SEM、EDS-mapping等手段进行表征, 探索出ZnFe-LDHs改性麦饭石对磷的最优吸附处理条件, 去除率大于98.4%。含磷废水经改性麦饭石吸附处理后, 磷的浓度小于0.08 mg·L⁻¹, 符合磷一级排放标准。该改进实验内容丰富, 综合性强, 学生在践行“绿色化学”理念中, 综合研究能力和团队协作能力得到培养提升, 适合推广至本科生高年级教学。

关键词: 改性麦饭石; 吸附; 磷含量测定; 环境友好; 创新设计与改进

中图分类号: G64; O6

Treatment and Discharge Evaluation of Phosphorus-Containing Wastewater

Jing Wang¹, Pingping Li¹, Yuehui Wang¹, Yifan Xiu¹, Bingqian Zhang², Shuwen Wang^{1,*}, Hongtao Gao^{1,*}

¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong Province, China.

² College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong Province, China.

Abstract: This study presents an improvement to the analytical chemistry experiment “Determination of total phosphorus in water and wastewater by spectrophotometry”. Maifannite, a green and non-toxic material, was modified with ZnFe-LDHs (layered double hydroxides) to create an adsorption material. The modified Maifannite was characterized using FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD (X-ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope), and EDS-mapping (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy Mapping). Optimal adsorption conditions for total phosphorus by ZnFe-LDHs modified Maifannite were explored, achieving a removal rate of over 98.4%. After treatment with modified Maifannite, the concentration of phosphorus in wastewater was reduced to less than 0.08 mg·L⁻¹, meeting the first-level discharge standard for phosphorus. This enhanced experiment is rich in content, comprehensive, and cultivates students’ research and teamwork abilities while practicing the concept of “green chemistry”. It is suitable for extension to higher-grade undergraduate teaching.

Key Words: Modified maifannite; Adsorption; Phosphorus content determination; Environment-friendly; Innovative design and improvement

收稿: 2023-09-28; 录用: 2024-01-17; 网络发表: 2024-02-26

*通讯作者, Emails: mosquito_001@163.com (王书文); gaoh tao@qust.edu.cn (高洪涛)

基金资助: 2021年第二批山东省一流本科课程(鲁教高函[2021]24号); 山东省本科教学改革研究项目重点项目(Z2021020); 山东省智慧教育研究重点项目(鲁教馆函[2023]15号); 青岛科技大学第三批“课程思政”教育教学改革试点课程(2021szjglx06); 青岛科技大学2022年教学改革研究项目重点项目(2022ZD004, 2022ZD047)

2020年第二次全国污染源普查公报中指出, 全国水污染物磷的排放量为31.54万吨, 其中七大流域的总磷排放量达28.49万吨。由于人为排入湖库及海洋中的氮、磷等营养物质的不断增加, 致使水体富营养化不断加剧, 出现“水华”“赤潮”等破坏水体生态平衡的现象, 造成水质恶化、鱼类及其他水生物大量死亡、影响饮用水源等严重后果^[1]。水污染中水体富营养化成为我国面临的水环境保护中亟待解决的首要问题^[2]。磷作为导致水体富营养化的主要原因, 如何治理减少水体磷污染引起广泛关注。

去除水体中磷的方法主要有: 化学沉淀法、生物法、吸附法、离子交换法和膜分离方法。其中, 吸附法具有工艺简单、操作简便、高效低耗、吸附容量大、污染少、吸附剂性能稳定易再生等特点, 可用于回收磷酸盐^[3]。麦饭石主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 是一种天然的硅酸盐矿产, 具有资源丰富、无毒无害、良好的离子交换性能、吸附能力强、可溶出有益矿物质等特点, 被作为水处理的常用吸附材料^[4,5]。但与沸石、陶粒、河砂、生物炭、石英砂等吸附材料相比, 麦饭石对磷的吸附效果并不理想。目前仅有少量文献报道了改性麦饭石吸附磷, 但改性方法单一, 效果不显著^[6,7]。

水滑石及类水滑石化合物, 又称为层状双金属氢氧化物(LDHs), 其层状结构由带正电荷的金属层板和层间阴离子组成(图1), 具有比表面积大、阴离子吸附性强、再生性好等特点, 且制备方法简单、成本低、无二次污染, 作为有效去除磷的吸附材料备受关注^[8,9]。例如, Wu等用 $4.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ MgAl-LDHs对磷的去除率为88.3%^[10]; ZnCo-LDHs纳米材料具有典型的类水滑石结构和较大的比表面积, 投加量 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 30 min对磷酸根离子的去除率达到93.01%^[11]。同时, 为克服LDHs由于致密堆集结构对吸附性能的局限性, LDHs被用于改性合适的载体材料以解决这一问题^[12,13]。水热-共沉淀法合成ZnFe-LDHs覆膜改性沸石基质对磷净化效果具有明显的提升功能^[14]; 恒定pH共沉淀法制备ZnAlLa-LDHs改性膨润土, 吸附容量大大增加^[15]; 均匀共沉淀法加入葡萄糖合成镁铝层状双氢氧化物, 制得改性材料MgAl-C-LDHs, 比表面积提高16%, 对磷的吸附容量提高19%^[16]。可见, 载体材料经LDHs改性后, 磷的去除率均有不同程度的增大。

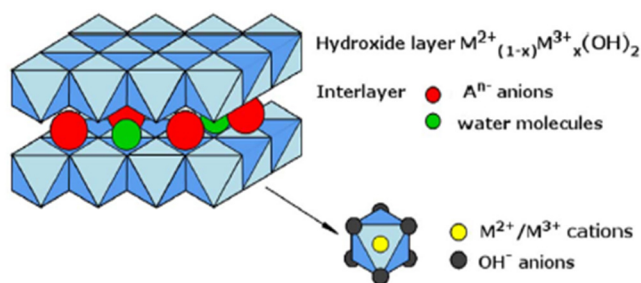


图1 LDHs结构图^[17]

Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 离子半径相近, 离子极化能力强, 易形成类水滑石结构, 具有良好的吸附性能和较强的选择性^[18]。但用锌铁水滑石改性麦饭石去除磷的吸附研究鲜有报道。本实验采用均匀共沉淀法, 用ZnFe-LDHs改性天然麦饭石制备吸附材料, 进行结构和形貌表征。以“分光光度法测定水和废水中总磷”传统实验为载体, 探讨吸附剂投加量、磷溶液pH、吸附时间和温度等因素对磷吸附效果的影响, 筛选出最优吸附实验条件, 考察废水中磷的去除效果, 并根据废水排放标准《GB89781996》评价处理后的可排放性。

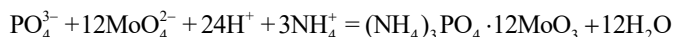
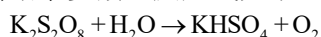
1 实验部分

1.1 实验原理

1.1.1 分光光度法测磷

本实验采用过硫酸钾氧化钼锑抗钼蓝光度法测定总磷。在微沸条件下, 过硫酸钾将试样中不同形态的磷氧化为磷酸根(有机磷难与钼酸铵反应, 必须进行消解氧化)。磷酸根在硫酸介质中同钼酸

铵生成磷钼杂多酸。反应式如下:



生成的磷钼杂多酸用抗坏血酸还原,生成蓝色的低价钼的氧化物即钼蓝,生成钼蓝量与磷含量呈正相关,以此测定水样中总磷。

钼锑抗钼蓝光度法采用中等强度还原剂抗坏血酸,可避免还原游离的钼酸铵,因而显色稳定,重现性好,灵敏度高。酒石酸锑钾可催化钼蓝反应,在室温下显色可较快完成,并在较长时间内保持稳定。该方法简易、准确、分析效率高、实用价值强。

1.1.2 LDHs的吸附机理

LDHs通式为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \dots, \text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \dots$)。其结构是由 $\text{M}^{2+}\text{-OH}$ 、 $\text{M}^{3+}\text{-OH}$ 八面体结构形成正电荷层板,阴离子和水分子位于层板间组成层状结构。通过改变层板上阳离子、层板间阴离子类型,以及化学计量关系,可以得到种类繁多、组成丰富的LDHs,具有较大比表面积和阴离子交换容量,其对不同吸附物的吸附能力也不同。

LDHs吸附磷的过程涉及路易斯酸-碱相互作用、静电作用、配位交换的相互作用,同时还包含离子交换与层间阴离子进行交换。以 MgAlFe-LDHs 吸附磷为例,层板由 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 正电荷组成,且带永久正电荷。在静电作用下, PO_4^{3-} 插进水滑石层间被吸附。同时,部分 PO_4^{3-} 通过离子交换作用与层间的 OH^- 、结合水进行离子交换。由于高价阴离子自身具有较大电荷密度,其与层板间有更大的相互亲和力^[19,20]。经LDHs改性载体后,吸附材料的表面粗糙度增大、比表面积、孔隙率均较载体增多,这使得载体的有效吸附位点显著增多,有利于 PO_4^{3-} 附着在吸附剂表面并进入内部,提高对磷的去除率。

1.2 试剂和材料

本实验所用主要实验试剂见表1。

表1 主要实验试剂

药品名称	药品纯度	生产厂家	药品名称	药品纯度	生产厂家
磷酸二氢钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)	硝酸锌	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)
麦饭石		山东蒙阴	硫酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)
氢氧化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)	酒石酸锑钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)
抗坏血酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)	过硫酸钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)
钼酸铵	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)	酚酞	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)
硝酸铁	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)	硝酸铁	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)

1.3 仪器和表征方法

1.3.1 实验所用仪器

本实验所用主要实验仪器见表2。

表2 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家	仪器名称	型号	生产厂家
水浴锅	LAB-500	西安华太科思有限公司	X-射线衍射仪	SmartLab9kW	日本理学株式会社
电子天平	EL 104	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司	场发射扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
压片机	HY-12	天津光学仪器厂	可见分光光度计	T6新锐	北京普析通用公司
傅立叶变换红外光谱仪	Nicolet iS10	赛默飞世尔科技(中国)有限公司	恒温振荡器	THZ-82	常州国华电器有限公司

1.3.2 表征方法

(1) 红外光谱(FTIR): 将1 mg左右改性麦饭石固体粉末与100 mg左右干燥的光谱纯溴化钾粉末一起研磨至粒度约2.0 μm 后, 装入模具, 用压片机压成约1 mm厚的透明薄片测定FTIR。

(2) X-射线衍射(XRD): 在Rigaku SmartLab上, 使用Cu- K_{α} 辐射源($\lambda_1 = 1.54060 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$)对粉末样品进行X-射线衍射, 以 $20 (\text{^\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$ 的扫速(10° – 80°)记录 2θ 值的扫描结果。

(3) 扫描电子显微镜(SEM): 在日立S-4800 SEM上使用5 kV电压对不同样品的形貌进行观察, 并选取特定区域进行能谱面扫描(EDS mapping)的微区元素含量分析。

1.4 实验步骤

1.4.1 改性麦饭石的制备和表征

采用均匀沉淀法制备吸附材料。称取10.0 g麦饭石于500 mL烧杯中, 加入300 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液, 置于水浴锅中。如图2所示搭建实验装置, 搅拌, 加热至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 两支滴定管以2:1的体积比分别缓慢滴加 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 维持 $\text{pH} > 10$, 搅拌40 min, 保温30 min。多次静置、洗涤后减压过滤, 去离子水洗涤至滤液呈中性。 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, 研磨。分别制得质量比为0.1:10, 0.2:10, 0.4:10的ZnFe-LDHs改性麦饭石吸附材料, 并用FTIR、XRD、SEM、EDS-mapping等手段进行表征。

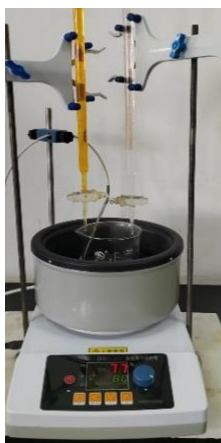


图2 反应装置图

1.4.2 磷溶液标准曲线的绘制

准确称量0.2197 g分析纯 KH_2PO_4 , 加入5.0 mL 1:1 H_2SO_4 ($V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$)及适量去离子水溶解, 然后定容至1000 mL容量瓶得到 $50.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷标准溶液。准确移取100.00 mL $50.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷标准溶液, 稀释定容至1000 mL容量瓶得到 $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷标准溶液。分别移取2.00和4.00 mL $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷标准溶液至250 mL容量瓶。再分别移取1.00、1.60、2.00、2.40、3.00、4.00、5.00、6.00 mL $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷标准溶液至50 mL容量瓶。然后加入1.00 mL 10%抗坏血酸溶液, 摇匀, 30 s后再加2.00 mL抗坏血酸溶液, 摇匀。加入2.00 mL钼酸盐溶液, 立即摇匀。稀释, 定容, 摇匀后静置显色15 min, 得到浓度分别为0.04、0.08、0.10、0.16、0.20、0.24、0.30、0.40、0.50、0.60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷标准溶液。在紫外-可见分光光度计上, 用 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷标准溶液测其吸收曲线, 得到最大吸收波长 λ_{max} 。以 λ_{max} 测得0.04–0.60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷标准溶液的吸光度, 绘制磷溶液的标准曲线。

1.4.3 吸附实验

以 $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 标准溶液作为模拟废水, 采用控制变量法, 研究吸附剂投加量、磷溶液pH、时间、温度对吸附实验的影响。在锥形瓶中加入100.00 mL $5.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 溶液, 再加入一定质量的ZnFe-LDHs改性麦饭石吸附剂, 置于恒温振荡器, 设置温度、时间, $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡。干过

滤后，取一定体积滤液，稀释，定容后，测得吸附后溶液的吸光度，得出吸附后溶液磷的浓度，计算磷的去除率。

1.4.4 废水中磷的吸附实验

将废水水样过滤，取50.00 mL滤液，加入5.0 mL 5% $K_2S_2O_8$ 溶液，1.0 mL 3 : 7 H_2SO_4 ($V(H_2SO_4) : V(H_2O) = 1 : 1$)溶液，加热沸腾，至溶液体积为10 mL左右。冷却后，加1–2滴酚酞指示剂，边摇边滴加NaOH溶液至刚好变淡红色。再滴加1 mol·L⁻¹ H_2SO_4 溶液，使红色刚好褪去。转入500 mL容量瓶中，定容，摇匀。取100.00 mL此溶液用ZnFe-LDHs改性麦饭石吸附。测定吸附前后溶液的吸光度并计算磷的浓度。

1.4.5 计算公式

根据公式 $\eta = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\%$ 计算去除率 η ，其中， c_0 和 c_e 分别为吸附前后溶液中磷的浓度(mg·L⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 XRD分析

采用XRD对改性前后麦饭石进行晶体结构表征。图3为麦饭石、ZnFe-LDHs、ZnFe-LDHs改性麦饭石的XRD图谱，基线平稳，峰形尖锐，结晶度较好。根据无机晶体结构数据库(ICSD)，ZnFe-LDHs与0.2 : 10改性麦饭石与LDHs标准衍射图(PDF#89-0460)高度符合，在 2θ 为31°、34°、37°、47°、58°和62°出现LDHs典型水滑石特征衍射峰。说明ZnFe-LDHs材料具有良好的结晶度和层状堆积顺序。ZnFe-LDHs改性麦饭石的图谱具有ZnFe-LDHs和麦饭石强度减弱的特征峰，改性后麦饭石保持ZnFe-LDHs材料结构特征不变，这表明ZnFe-LDHs成功负载于麦饭石表面。

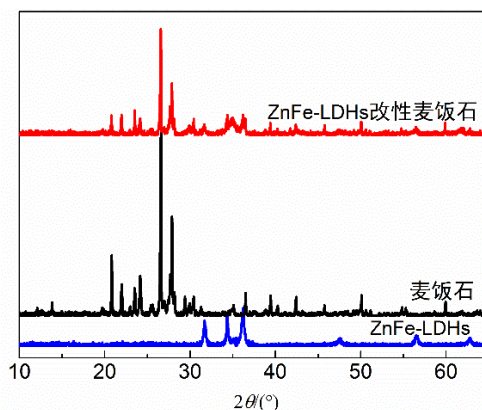


图3 麦饭石、ZnFe-LDHs和改性麦饭石的XRD图谱

2.1.2 FTIR分析

在麦饭石及改性后麦饭石的FTIR图谱(图4)中，ZnFe-LDHs及改性麦饭石在3500和1600 cm⁻¹处的吸收峰表明材料中存在O–H的伸缩振动和弯曲振动吸收峰，说明存在OH⁻和层间水分子。490 cm⁻¹处的吸收峰表明存在金属与氧的伸缩振动吸收峰。

2.1.3 SEM分析

麦饭石及改性后麦饭石SEM如图5所示，可以看出，麦饭石表面较为平整，而改性后麦饭石表面附着多层絮状结晶体，形貌明显疏松呈海绵状，粗糙度较麦饭石明显增加，且孔道显著增多。并且随着金属氢氧化物比例的增大，絮状结晶体增多，粗糙程度在逐渐增加，孔隙也越来越多，有利于对磷的吸附。

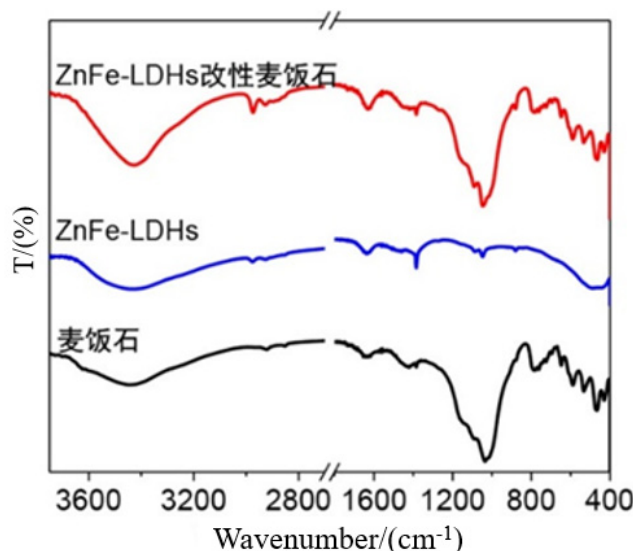


图4 麦饭石、ZnFe-LDHs和改性麦饭石的FTIR图谱

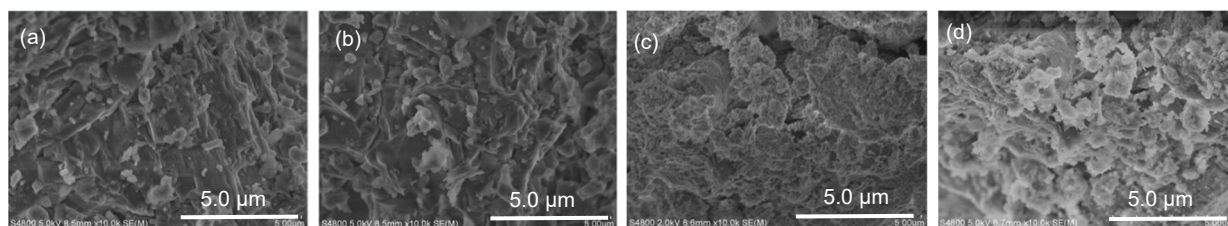


图5 SEM图像

(a) 麦饭石; (b) 0.1 : 10改性麦饭石; (c) 0.2 : 10改性麦饭石; (d) 0.4 : 10改性麦饭石

2.1.4 EDS分析

表3为麦饭石和ZnFe-LDHs改性麦饭石的能谱分析仪(EDS)检测结果。分析数据可见,改性麦饭石较麦饭石的元素种类增多,Zn和Fe元素的质量分数均明显增加。随着制备过程中两种金属盐投加量的增加,Zn元素的质量分数由0增加至11.66%,Fe元素的质量分数由0.13%增加至8.07%。

表3 麦饭石与ZnFe-LDHs改性麦饭石EDS分析结果

元素	质量分数/%			
	麦饭石	0.1 : 10改性麦饭石	0.2 : 10改性麦饭石	0.4 : 10改性麦饭石
O	59.24	59.37	56.70	51.84
Mg	0.91	0.37	0.71	0.54
Al	11.15	5.88	6.31	5.25
Si	28.57	29.08	26.08	22.64
Fe	0.13	1.60	4.82	8.07
Zn	0	3.70	5.38	11.66

通过以上多种表征手段,分析ZnFe-LDHs改性麦饭石结构如图6所示:以八面体结构 $[\text{Zn}_{2/3}\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_2]^{(1/3)+}$ 作为层板, NO_3^- 和水分子位于层板间,形成ZnFe-LDHs层状双金属氢氧化物,覆载于麦饭石表面。说明成功制得绿色、无毒无害的改性麦饭石吸附材料。

2.2 磷溶液标准曲线的绘制

采用钼锑抗钼蓝光度法绘制磷溶液标准曲线。实验测得 $0.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 溶液的吸收曲线 $\lambda_{\text{max}} = 730 \text{ nm}$ 。以 730 nm 为测定波长分别测得浓度为 0.04 、 0.08 、 0.10 、 0.16 、 0.20 、 0.24 、 0.30 、 0.40 、 0.50 、 $0.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 标准溶液的吸光度。绘制 0.04 – $0.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围标准曲线(如图7)。标准曲线方程为 $y = 0.36149x - 0.00247$, $R^2 = 0.9911$, 说明在此检测范围内线性较好。根据 $A = \epsilon bc$ 可知, 分光光度法测磷含量的 $\epsilon = 4.92 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

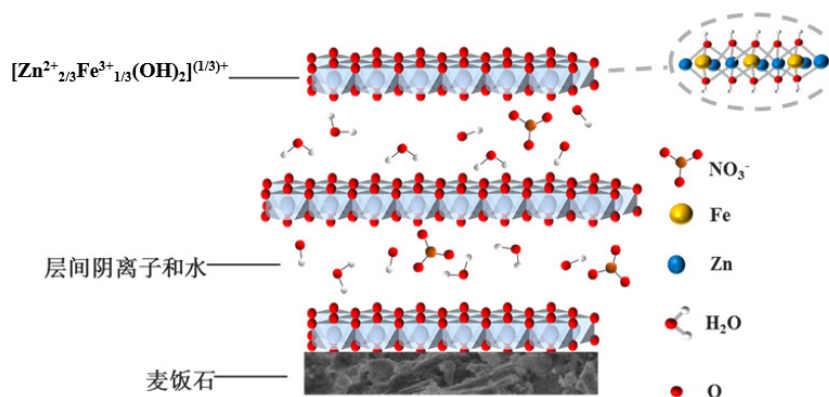


图6 ZnFe-LDHs改性麦饭石结构图

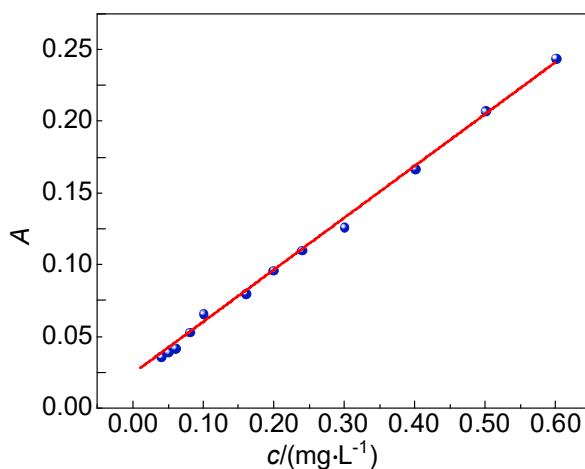


图7 磷溶液标准曲线

2.3 磷吸附处理实验

2.3.1 吸附剂投加量的影响

以 $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 溶液模拟磷废水溶液, 在温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、吸附时间 60 min 和 $140 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡条件下, 考察ZnFe-LDHs改性麦饭石吸附剂不同投加量对磷去除效果的影响。结果如图8所示, 随着投加量的增加, 天然麦饭石、 $0.1:10$ 、 $0.2:10$ 、 $0.4:10$ 改性麦饭石对磷的去除率不断增大, 天然麦饭石投加量为 1.4 g 时, 磷去除率仅为 21.1% 。投加量相同时ZnFe-LDHs改性麦饭石的去除率均大于天然麦饭石。说明麦饭石经ZnFe-LDHs改性后, 大幅度提高了磷的去除效果。投加量不断增加时, 吸附剂对磷的去除率出现不同程度的增大。 $0.1:10$ 改性麦饭石去除率增加速率较为缓慢, 当投加量为 1.4 g 时, 去除率达到最高值 43.1% 。而 $0.2:10$ 和 $0.4:10$ 改性麦饭石的去除率较 $0.1:10$ 改性麦饭石去除率增加明显。 $0.2:10$ 改性麦饭石投加量 0.4 g 时为 15.1% , 并随着投加量增大, 去除率迅速增大; 投加量 1.0 g , 去除率为 66.5% ; 1.2 和 1.4 g 投加量时去除率分别为 70.9% 和 76.5% , 此时磷浓度分别降至 2.49 、

$1.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，可见投加量大于 1.0 g 后去除率增加缓慢。而 $0.4 : 10$ 改性麦饭石相较于 $0.2 : 10$ 改性麦饭石在相同投加量时，磷去除率增大不明显。结合形貌表征说明，麦饭石经 ZnFe-LDHs 改性后，吸附剂表面更加粗糙，随着金属氢氧化物的增加提供了更多的吸附位点，更有助于磷的吸附。结合经济成本和去除率，实验选取 $0.2 : 10 \text{ ZnFe-LDHs}$ 改性麦饭石吸附剂进一步考察其他因素对去除效果的影响。

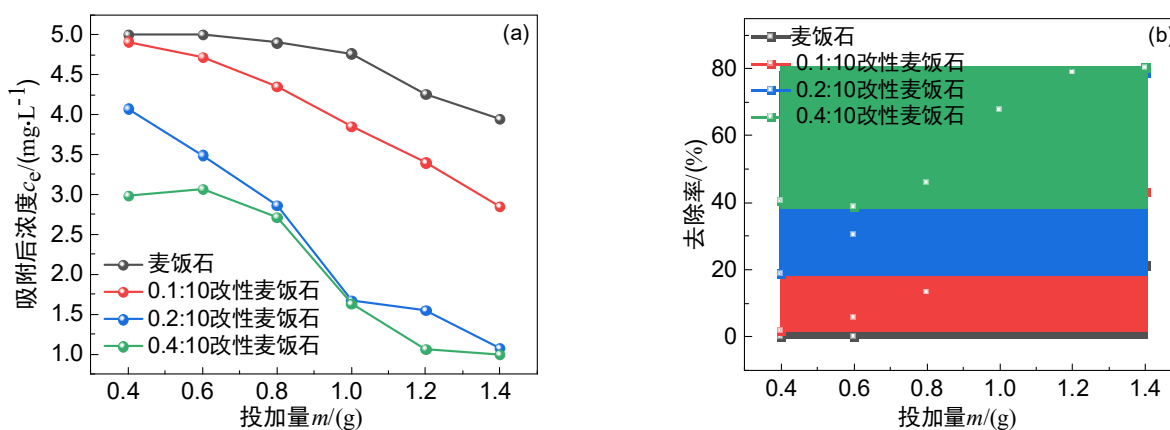


图8 吸附剂投加量对磷吸附实验的影响

(a) 投加量对吸附后磷浓度的影响；(b) 投加量对去除率的影响。电子版为彩图，下同

2.3.2 磷溶液pH的影响

通过 NaOH 固体调节溶液的 pH ，分别配制 pH 为5、6、7、8、9、10的 $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ 溶液。选取 $0.2 : 10 \text{ ZnFe-LDHs}$ 改性麦饭石作为吸附剂，投加量 1.0 g ，温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ，吸附时间 60 min ，振荡速率 $140 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下，考察不同 pH 对去除率的影响。如图9所示， pH 为5、6、7时，磷的去除率变化不大。 pH 增大至8、9、10后，去除率分别为 63.6% 、 59.4% 、 57.5% ，呈现逐渐下降趋势。说明，随着 pH 增大，磷的去除率逐渐降低。分析原因，酸性较强时，破坏改性麦饭石的结构。随着 pH 逐渐增大，出现 HPO_4^{2-} ，其负电荷强于 H_2PO_4^- ，吸附自由能降低。同时 OH^- 浓度增大，与 H_2PO_4^- 形成竞争活性位点，降低了吸附剂对 H_2PO_4^- 的吸附作用。通过计算得出 $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ 溶液的 $\text{pH} = 5$ ，这与实际测得 pH 相符，考虑到初始 pH 环境中去除率已达到 66% ，且 pH 在5-7之间的去除率变化不大，因此在后续实验中，不需调节 pH ，固定 $\text{pH} = 5$ 考察后续条件的影响。

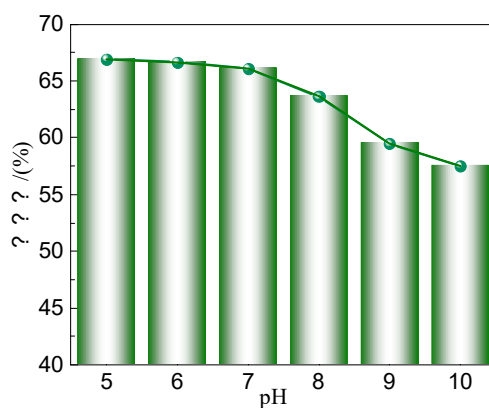


图9 磷溶液pH对去除效果的影响

2.3.3 时间的影响

以0.2 : 10 ZnFe-LDHs改性麦饭石作为吸附剂, 投加量为1.0 g, 模拟磷废水初始浓度 $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5$, 温度 25°C , 吸附时间分别为30、60、90、120、150 min, 振荡速率140 rpm条件下, 考察吸附时间的影响。由图10的吸附实验数据可知, 随着时间的延长, 去除率不断增大。在90 min时间以内, 去除率由60.2%增加至68.9%, 增速缓慢。此时磷在吸附剂表面的吸附主要是静电作用。时间120 min去除率82.1%, 磷溶液浓度为 $0.895 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。150 min时去除率为90.5%, 此时磷溶液浓度为 $0.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 小于 $0.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。分析时间对吸附实验的影响原因, 随着时间延长, 吸附剂对磷的吸附由表面吸附作用, 逐渐变为颗粒内扩散作用, 从而提升吸附速率。考虑到实验的时间成本, 固定60 min为吸附处理实验的时间, 进一步考察其他因素对去除率的影响。

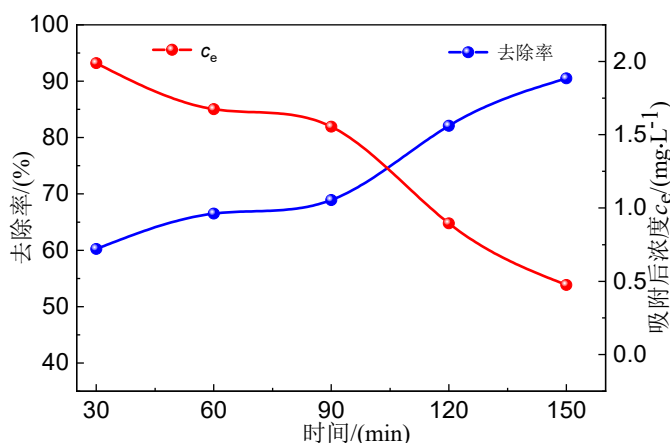


图10 时间对去除效果的影响

2.3.4 温度的影响

以0.2 : 10 ZnFe-LDHs改性麦饭石作为吸附剂, 投加量为1.0 g, $\text{pH} = 5$, 吸附时间60 min, 振荡速率140 rpm条件下, 考察吸附温度分别为25、35、 45°C 时的影响。从图11可以看出, 吸附后磷溶液浓度分别为 1.68 、 0.133 、小于 $0.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。随着温度升高, 去除率分别为66.5%、97.4%、大于98.4%。可见温度的升高对去除率有明显提高, 45°C 时磷的去除效果最优。这是由于温度升高后, 溶液的混乱度增加, 使得磷与吸附活性位点接触概率增加, 从而大大提高去除率。

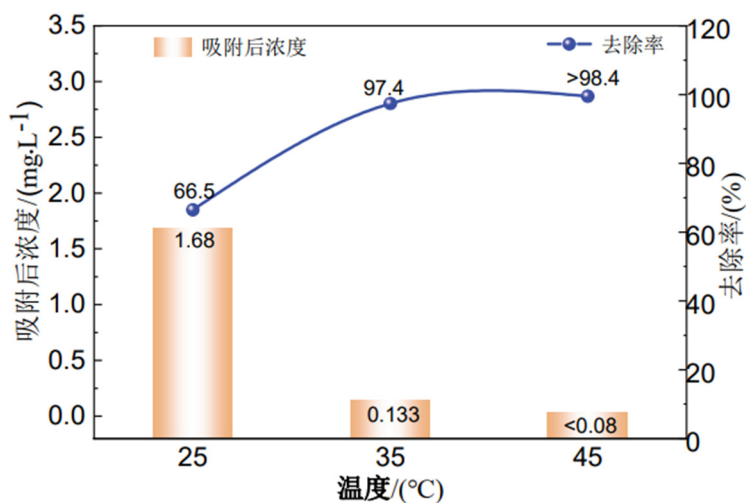


图11 温度对吸附效果影响

2.3.5 最优吸附处理实验条件

经过考察吸附剂投加量、磷溶液pH、时间和温度对吸附处理实验的影响，综合吸附处理实验数据，得出最优吸附条件：0.2 : 10 ZnFe-LDHs改性麦饭石作为吸附剂，投加量1.0 g，pH = 5，时间60 min，温度45 °C，磷的去除率大于98.4%。

同时测定吸附后的改性麦饭石SEM谱和能谱图(图12)，发现吸附后的改性麦饭石表面孔道堵塞，能谱图中检测到磷元素的存在，说明磷吸附在改性麦饭石上，证明改性麦饭石对磷具有较好的吸附作用，适用于废水的吸附处理。

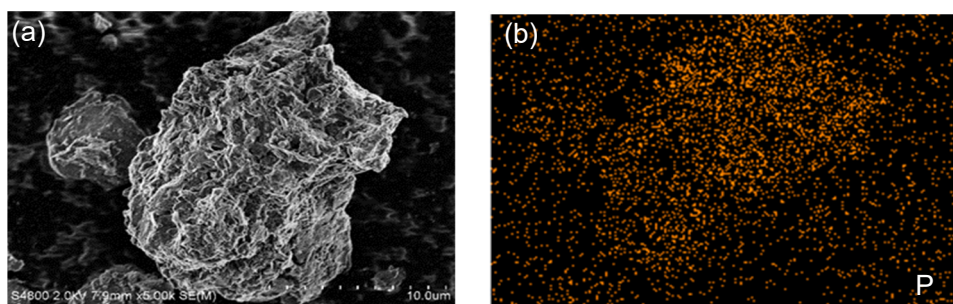


图12 吸附后改性麦饭石的SEM形貌图(a)和能谱图(b)

2.4 含磷废水的处理及排放评价

取来源不同的两种废水水样，经消解预处理后，测得废水水样中磷浓度分别为2.96、4.18 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以最优条件吸附磷：0.2 : 10 ZnFe-LDHs改性麦饭石作为吸附剂，投加量1.0 g，pH为5，时间60 min，温度45 °C，振荡速率为140 rpm。吸附后磷浓度分别为小于0.080、0.097 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。说明，经过ZnFe-LDHs改性麦饭石吸附废水水样后，磷浓度均小于0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，符合一级磷排放标准，大大降低了水体的富营养化。

2.5 教学可行性分析

本实验在传统化学实验“分光光度法测定水和废水中总磷”的基础上增加的实验内容有：(1) 采用均匀共沉淀法制备ZnFe-LDHs改性麦饭石吸附材料，并进行结构和形貌表征；(2) 以传统实验为载体，通过考察吸附剂投加量、溶液pH、时间和温度对吸附时间的影响，筛选出最优吸附条件；(3) 对含磷废水水样经吸附处理后，评价其可排放性。

吸附材料制备方法简单、可行，吸附实验操作综合基本实验操作和技能，研究性强。材料表征所用XRD、FTIR、SEM及可见分光光度计等均为实验室现有仪器，使用方便。总之，在原来单一验证实验的基础上可改进为综合、研究性实验推广至高年级本科生实验教学。

3 结语

(1) 实验以无毒无害的麦饭石为基础，用ZnFe-LDHs改性制备绿色吸附剂材料，并对废水中的总磷进行吸附。培养学生实验过程中深入理解“绿色化学”理念，增强环保意识。

(2) 以分光光度法为载体，通过测定吸附前后磷的含量，评价吸附剂的吸附性能以及废水吸附后的可排放性。在最优吸附实验条件的摸索过程和数据的比较分析中，学生体会到不断探索、坚持不懈的科研精神，精益求精、持续优化的创新思想。

(3) 拓展实验内容，丰富实验知识，学生利用理论知识分析数据，以实事求是、有理有据、科学严谨的态度虚心学习，不断提升专业技能，开阔专业视野。

参 考 文 献

- [1] 赵华, 张先智, 肖娴. 环境科学导刊, **2021**, *40* (3), 13.
- [2] 王箫璇, 曹燕芝, 丁颖, 黄青青, 张寅生, 王林, 郭匿春. 农业灾害研究, **2017**, *7* (11-12), 36.
- [3] 崔宛莹, 艾恒宇, 张世豪, 魏金枝. 化工进展, **2020**, *39* (10), 4210.
- [4] Othman, A.; Dumtrescu, E.; Andreescu, D.; Andreescu, S. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 12542.
- [5] 王诗博, 宁平, 瞿广飞, 杜彩东. 化工新型材料, **2017**, *45* (12), 137.
- [6] Ramasahayam, S.; Guzman, L.; Gunawan, G.; Viswanathan, T. *J. Macromol. Sci A* **2014**, *51* (6), 538.
- [7] 程锦, 张国珍, 武福平, 李世勇, 马凯, 王宏伟. 水处理技术, **2021**, *47* (9), 121.
- [8] 张恒, 李瑶, 赵聪, 黄涛, 彭道平, 陈星. 环境工程, **2024**, *42* (2), 57.
- [9] Hu, P.; Zhang, Y. H.; Lv, F. Z.; Tong, W. S.; Xin, H.; Meng, Z. L.; Wang, X. K.; Chu, P. K. *Water Environ. J.* **2016**, *31*, 145.
- [10] Wu, Y. Q.; Wu, Z. C.; Yang, C. F.; Yue, X. P.; Zhou, A. J.; Song, X. L.; Su, B. Q. *J. Environ. Manage.* **2014**, *326*, 116759.
- [11] 王泽华, 张珂, 孙玉, 赵晓辉, 马利鸽, 鲁铭函, 李阳, 崔节虎. 中国有色冶金, **2023**, *52* (3), 66.
- [12] 符剑刚, 贾阳, 李政, 黄叶钿, 王晓波, 赵迪. 化工环保, **2019**, *39* (5), 574.
- [13] 刘博伟, 张长平, 李秀仙, 龚焱, 王晓鸥, 王相, 孙优善. 环境工程学报, **2022**, *16* (5), 1429.
- [14] 张翔凌, 黄华玲, 郭露, 陈巧珍, 阮聪颖, 冷玉洁. 环境科学, **2016**, *37* (8), 3058.
- [15] 陈铭楷, 姜应和, 程润喜, 胡芳, 周欢, 林子阳, 张翔凌. 环境工程学报, **2022**, *16* (6), 1823.
- [16] 陈礼洪, 郭娜妹, 颜丽红, 武江南, 刘欣汝. 福建工程学院学报, **2020**, *18* (4), 393.
- [17] Bukhtiyarova, M. V. *J. Solid State Chem.* **2019**, *269*, 494.
- [18] Di, G.; Zhu, Z.; Zhang, H.; Zhu, J. Y.; Lu, H. T.; Zhang, W.; Qiu Y. L.; Zhu, L. Y.; Küppers, S. *Chem. Eng. J.* **2017**, *328*, 141.
- [19] 万京京, 郝瑞霞, 马静雨, 王丽沙, 刘思远. 中国环境科学, **2018**, *38* (4), 1295.
- [20] Sheng, T. C.; Zhang, Z.; Hu, Y. C.; Tao, Y. T.; Zhang, J. Y.; Shen, Z. J.; Feng, J. W.; Zhang, A. *Environ. Sci Pollut. R* **2019**, *26*, 7102.