水铁矿负载甘蔗渣吸附磷酸根开放性综合化学实验

余军霞^{1,*}, 周如意^{1,2}, 池汝安¹

¹ 武汉工程大学化学与环境工程学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 武汉 430073

² 武汉职业技术学院生物工程学院, 武汉 430074

摘要: 采用原位沉淀法制备了对磷酸根有较好吸附性能的水铁矿负载甘蔗渣复合吸附剂。通过扫描电镜-X射线能谱仪(SEM-EDS)、X射线衍射光谱(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、Zeta电位等手段对负载甘蔗渣吸附剂进行了表征, 同时考查了水铁矿负载甘蔗渣吸附剂对磷酸根吸附的行为和机理。结果表明负载后的甘蔗渣对磷酸根的吸附量提高显著, 吸附可在30 min内达到平衡, 等温吸附线符合Langmuir模型, 动力学曲线符合准二级模型, 负载吸附剂对废水中磷的去除率高达99.8%。该研究可作为工业分析、应用化学、环境工程等专业高年级的综合化学实验, 有利于提升学生的研究兴趣, 培养学生将理论知识运用于实际的能力, 激发学生的创新能力。

关键词: 综合化学实验; 甘蔗渣; 负载; 水铁矿; 吸附; 磷酸根

中图分类号: G642.423; O6; X71

A Comprehensive Chemistry Experiment on the Adsorption of Phosphate by Ferrihydrite Loaded Sugarcane Bagasse

Junxia Yu^{1,*}, Ruyi Zhou^{1,2}, Ruan Chi¹

¹ Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China.

² School of Biological Engineering, Wuhan Polytechnic, Wuhan 430074, China.

Abstract: Ferrihydrite loaded sugarcane bagasse composite adsorbent with good adsorption performances for phosphate was prepared by *in situ* precipitation. The adsorbent was characterized by field emission scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction spectroscopy (XRD) and Zeta potential. Adsorption behavior and mechanism of phosphate on the composite adsorbent were investigated. Results showed that the adsorption capacity of bagasse increased significantly after loaded with ferrihydrite, and equilibrium reached within 30 min. Adsorption isotherm and kinetics of phosphate on the composite adsorbents could be predicted well by the Langmuir and pseudo-second-order model, respectively. Practical waste water treatment showed that 99.8% of phosphate could be removed from aqueous solution. This research content could be used as a comprehensive experiment for industrial analysis, applied chemistry and environmental engineering majors. It could improve students' study interesting, develop their capability to apply knowledge, and stimulate their innovation ability.

Key Words: Comprehensive chemistry experiment; Sugarcane bagasse; Loaded; Ferrihydrite; Adsorption; Phosphate

收稿: 2020-06-11; 录用: 2020-06-29; 网络发表: 2020-07-22

*通讯作者, Email: yujunxia_1979@163.com

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21978226); 湖北省教育厅创新团队项目(T201506)

磷是重要的生命元素，也是重要的战略资源，但含磷废水特别是含磷酸盐的废水极易引起水体富营养化，导致严重的环境污染^[1,2]。甘蔗渣(sugarcane bagasse, SCB)是制糖行业的主要副产物，富含纤维素、半纤维素、木质素等物质，是良好的生物质材料。中国、巴西、印度是三大甘蔗渣产出国，年产约 5 亿吨，而仅在中国就高达 2.62 亿吨^[3,4]。由于甘蔗渣对磷酸盐的吸附能力差，为了提高甘蔗渣的吸附能力，需要对其进行适当的改性。据报道，金属氢氧化物，特别是氢氧化铁对不同吸附剂的改性，可提高其对污染物的吸附性能^[5]。氢氧化铁是一种制备简单、无毒的吸附剂，常以水合氧化铁^[6]、氢氧化铁^[7]和水铁矿^[2]等形式存在。此外，水铁矿是铁离子水解首先形成的产物，具有粒径小、比表面积大等特点而备受关注^[2,8]。

以废弃甘蔗渣为原材料，FeCl₃ 为铁源，采用原位沉淀法制备了水铁矿负载甘蔗渣吸附剂。通过扫描电镜-X 射线能谱仪(SEM-EDS)、X 射线衍射光谱(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 Zeta 电位等对负载甘蔗渣进行表征。在静态条件下，研究了水铁矿负载甘蔗渣吸附剂对磷酸根吸附的等温和动力学吸附行为和机理，同时也考查了复合吸附剂对模拟废水的处理能力。本综合实验包括：查阅生物吸附剂及水铁矿特性等相关资料；掌握吸附剂的改性方法特别是原位沉淀法制备吸附剂的方法和原理；了解常见吸附剂的表征手段，熟悉其操作方法和工作原理，并能根据表征结果分析吸附剂表面性质的变化；了解常见吸附模型并能采用 Origin 软件拟合等温吸附曲线和吸附动力学曲线，计算相关吸附参数。以上内容可作为工业分析、应用化学、环境化学等专业本科生综合开放性实验。

1 实验

1.1 实验材料、药品与仪器

材料：取废弃物甘蔗渣，水洗数遍去掉沙尘，在去离子水中煮沸 30 min，弃掉滤液，如此反复蒸煮数次去掉可溶性糖，在烘箱中烘干至恒重，粉碎，过筛，收集 150–200 目甘蔗渣备用。

药品：三氯化铁(六水)、氢氧化钠、磷酸二氢钾、钼酸铵、抗坏血酸等试剂均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。

仪器：Hitachi S4800 扫描电子显微镜，日本日立公司；QUANTAX400 EDX 能谱仪，德国布鲁克公司；IS-50 傅里叶红外光谱仪，美国赛默飞公司；Nano-ZS Zeta 电位仪，英国马尔文公司；A390 紫外可见分光光度计，翱艺仪器(上海)有限公司。

1.2 水铁矿负载甘蔗渣的制备

将 0.50 g 处理好的甘蔗渣加到 250 mL 浓度为 50 mmol·L⁻¹ 的 Fe³⁺溶液中，在磁力搅拌器上搅拌 30 min，逐滴加入合适浓度(0.1–1.0 mol·L⁻¹)的 NaOH 溶液将混合液的 pH 调至 4.0–5.0，继续搅拌 30 min，静置 30 min，过滤，滤渣用去离子水和无水乙醇清各洗三次，在 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h 后备用。

1.3 水铁矿负载甘蔗渣的表征

采用 Hitachi S4800 扫描电子显微镜和 QUANTAX400 EDX 能谱仪观察甘蔗渣负载前后的形貌和主要组成元素变化；采用 IS-50 傅里叶红外光谱仪表征甘蔗渣负载前后的主要官能团变化；采用 Nano-ZS Zeta 电位仪分析甘蔗渣负载前后的 Zeta 电势的变化。

1.4 分光光度法测定 PO₄³⁻ 的浓度

分别取 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 mL 浓度为 20.00 mg·L⁻¹ 标准磷酸根溶液于 50.00 mL 比色管中，加适量去离子水，混匀，加入 2.0 mL 钼酸铵溶液(26 g·L⁻¹)，混匀，接着加入 1.0 mL 抗坏血酸溶液(10 g·L⁻¹)，用去离子水定容，摇匀，反应 15 min 后测定吸光度。

1.5 水铁矿负载甘蔗渣对 PO₄³⁻ 的等温吸附和动力学实验

等温吸附实验：取 0.0200 g 负载和不负载的甘蔗渣于 50 mL 不同浓度的磷酸根溶液中(由 1000 mg·L⁻¹ 的 KH₂PO₄ 稀释)，在 25 °C，转速 250 r·min⁻¹ 震荡 2 h，采用上述分光光度法测定吸附前后溶

液中磷酸根浓度的变化, 吸附剂对磷酸根的吸附量采用下式计算:

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

其中, q_e 为吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), V 为吸附液体积(mL), C_0 和 C_e 分别为吸附前和吸附平衡后磷酸根离子的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), m 为吸附剂质量(g)。

动力学实验: 取 0.1000 g 负载和不负载的甘蔗渣加入 250 mL 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸根溶液中, 在 25°C , 转速 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下边震荡边取样, 测定不同吸附时间下溶液中磷酸根离子的浓度, 不同时间下吸附剂对磷酸根离子的吸附量通过下式计算:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

其中, q_t 为 t 时刻的吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 和 C_t 分别为吸附前和 t 时刻磷酸根离子的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

1.6 水铁矿负载甘蔗渣处理模拟废水实验

将 0.03 g 负载甘蔗渣加入到 50 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 PO_4^{3-} 的模拟废水(含 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 等可溶性盐)中, 吸附 2 h 后测定废水中磷酸根离子的浓度, 计算去除率。

2 结果与讨论

2.1 水铁矿负载甘蔗渣的表征

扫描电镜和 X 射线能谱仪(SEM-EDS)表征能够让学生直观观察到甘蔗渣负载前后的形貌变化和元素成分变化(图 1)。由 EDS 图谱可知, 负载后的甘蔗渣的 Fe 元素质量分数从负载前的未检出上升至 9.84% , SEM 图表明甘蔗渣具有片状结构和多孔结构, 负载后的甘蔗渣表面较均匀地出现大量颗粒物, 且孔状明显减少, 表明水铁矿有效地负载在甘蔗渣表面。

图 1 甘蔗渣负载前后的 SEM-EDS 图

由图 2a 的 XRD 图谱可知, 甘蔗渣的衍射峰主要集中在 $2\theta = 22^\circ$ 处, 主要由纤维素结晶化所致, 在负载水铁矿后, 在 $2\theta = 22^\circ$ 处的衍射峰依然可见, 另外, 负载甘蔗渣的衍射峰集中在 $2\theta = 35^\circ$ 和 61.9° 处, 与二线型水铁矿的 XRD 峰形吻合, 表明甘蔗渣表面负载物为纳米水铁矿^[9,10]。由图 2b 的红外图谱可知, 甘蔗渣在 $3383\text{--}3444\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰归属于甘蔗渣表面 —OH 的伸缩振动; 2918 cm^{-1} 处归属于饱和 C—H 的伸缩振动; 1608 、 1510 、 1322 cm^{-1} 处归属于木质素中的芳香族苯环骨架振动; 1376 cm^{-1} 处归属于 C—H 键的弯曲振动; 1247 cm^{-1} 和 1043 cm^{-1} 处对应于木质素、半纤维素和纤维素中 C—O 键或 C—O—C 键的伸缩振动^[11]。负载后的甘蔗渣, 在 3381 cm^{-1} 处的峰形集中, 主要由于负载水铁矿中的 —OH 和甘蔗渣中的 —OH 共同作用所致, 在 1384 cm^{-1} 出现尖形峰, 由 Fe—O—H 弯曲振动所致, 与 Wang 等^[2]和 Jiang 等^[12]报道的一致。在 497 cm^{-1} 对应于 Fe—O 特征峰, 同时在 497 cm^{-1} 的吸收峰, 也说明甘蔗渣上面成功负载了水铁矿^[13]。由图 2c 的 Zeta 电位图可知, 甘蔗渣的等电点由负载前的 2.3 上升至 10.7, 当 $\text{pH} < 10.7$ 时, 负载甘蔗渣表面带正电荷, 有利于对 PO_4^{3-} 的吸附。

图 2 负载甘蔗渣(loaded SCB)和未负载甘蔗渣(unloaded SCB)的 XRD (a), FRIR 图谱(b)和 Zeta 电势图(c)

2.2 水铁矿负载甘蔗渣对 PO_4^{3-} 吸附行为研究及其在废水处理中的应用

在不同浓度的磷酸根溶液中加入负载和未负载的甘蔗渣, 测定吸附前后磷酸根的浓度, 以吸附平衡后的浓度(C_e)为横坐标, 吸附量(q_e)为纵坐标, 绘制等温吸附曲线(图 3a), 由图 3a 可知, 吸附量随着吸附浓度的增加而增加, 最后达到平衡, 且负载甘蔗渣的吸附量明显高于未负载的甘蔗渣。采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型(式 3–5)对测定数据进行拟合^[14], 拟合结果见表 1。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (5)$$

图3 负载甘蔗渣和甘蔗渣对磷酸根的吸附等温线(a)和吸附动力学曲线(b)

表1 负载甘蔗渣和甘蔗渣的吸附等温曲线非线性拟合结果

模型	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Temkin 模型		
参数	$K_L/$ ($L \cdot mg^{-1}$)	$q_m/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	$K_F/$ ($mg \cdot mg^{-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$)	$1/n$	R^2	$A_T/$ ($L \cdot mg^{-1}$)	$b_T/$ ($J \cdot mol^{-1}$)	R^2
负载甘蔗渣	0.27	81.2	0.993	44.0	0.13	0.977	62.7	267	0.977
甘蔗渣	0.11	0.038	0.940	0.01	0.28	0.706	1	1	0.901

式 3-5 中, q_m ($mg \cdot g^{-1}$) 为磷酸根最大理论吸附量, K_L ($L \cdot mg^{-1}$) 为 Langmuir 等温吸附常数, K_F ($mg \cdot mg^{-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$) 为 Freundlich 常数, n 为 Freundlich 常数与吸附强度有关, R 为理想气体常数, $T(K)$ 为开氏温度, b_T ($J \cdot mol^{-1}$) 为 Temkin 常数, A_T ($L \cdot mg^{-1}$) 为与平衡常数相对应的最大结合能。由表 1 中相关系数 R^2 可知, 三个模型均能较好地拟合吸附数据, 但 Langmuir 模型的拟合度更高, 表明负载甘蔗渣吸附磷酸根是以单分子层化学吸附为主, 而没有负载的甘蔗渣用这三个模型拟合, 拟合度均较低。根据 Langmuir 公式, 负载甘蔗渣的理论吸附量为 $81.2 mg \cdot g^{-1}$, 与未负载甘蔗渣的吸附量的 $0.038 mg \cdot g^{-1}$ 相比, 吸附量提高显著。

图 3b 为吸附剂对磷酸根离子吸附的动力学曲线。由图 3b 可知, 负载甘蔗渣对磷酸根的吸附量随着时间的增加而增大, 直至吸附平衡。在前 10 min, 吸附速率较快, 完成了 90% 的吸附量, 在 10-30 min 吸附速率较慢, 在 30 min 后, 吸附量达到恒定值。主要由于在吸附初期, 负载甘蔗渣活性位点多, Zeta 电势高, 磷酸根浓度高, 传质阻力小, 吸附速率快。到后期, 负载甘蔗渣活性位点逐渐减少, 磷酸根的浓度逐渐较小, 传质阻力变大, 因为出现先快后慢直至平衡的实验现象。通过准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型(式 6-8)对图 4b 中数据进行拟合, 拟合结果见表 2。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (7)$$

$$q_t = k_i \sqrt{t} + I \quad (8)$$

式 6-8 中, k_1 (min^{-1}) 为准一级模型吸附的速率常数, q_e ($mg \cdot g^{-1}$) 为平衡吸附能力, q_t ($mg \cdot g^{-1}$) 为时间为 t (min) 时的吸附量, k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) 为准二级模型吸附的速率常数, k_i ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$) 为颗粒内扩散动力学模型速率常数, I 为截距 ($mg \cdot g^{-1}$)。由表 2 可知, 负载甘蔗渣吸附磷酸根用准一级模型和准二级模型拟合的相关系数 R^2 分别为 0.992, 0.999, 明显高于用颗粒内扩散模型拟合的相关系数 R^2 (0.535), 表明负载甘蔗渣对磷酸根的吸附由吸附剂的吸附位点数量和被吸附溶液的浓度共同决定^[15]。

表 2 负载甘蔗渣和甘蔗渣的吸附动力学曲线非线性拟合结果

模型	准一级模型			准二级模型			颗粒内扩散模型		
	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model			Intra-particle-diffusion model		
参数	k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$K_p/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	$I/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
负载甘蔗渣	0.86	57.7	0.992	0.78	59.2	0.999	1.84	43.2	0.535
甘蔗渣	0.05	0.033	0.951	15.5	0.039	0.951	0.003	0.007	0.861

图 4 为水铁矿负载甘蔗渣处理模拟废水的结果, 由磷酸根扫描曲线图可知废水中磷酸根的浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 经处理后磷酸根浓度小于 $0.03\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于城镇污水处理厂污染物排放标准中总磷一级标准 $0.5\text{--}1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的排放限值^[16], 表明该吸附剂在应用于实际废水处理的巨大潜力。

图 4 磷酸盐吸附前后扫描曲线

3 教学要求

3.1 预习要求

- (1) 理解原位法制备负载甘蔗渣吸附剂的原理和方法;
- (2) 了解吸附材料的常规表征手段;
- (3) 熟悉 SEM-EDS、XRD、FTIR、Zeta 电位仪等仪器的原理, 并能分析表征结果和数据。

3.2 实验结果要求

- (1) 根据 SEM-EDS、XRD、FTIR、Zeta 电势等结果分析负载前后吸附剂表面性质的变化;
- (2) 能根据吸附等温曲线和吸附动力学曲线得到吸附剂吸附性能的相关数据。
- (3) 学会使用 Origin 软件处理磷酸根吸附的等温吸附曲线和动力学曲线, 得到吸附参数并研究吸附机理。

4 教学反思与反馈

本综合性实验项目知识面覆盖广, 难度适中, 符合课程标准和实施方案要求, 注重知识与实际工作的融合。通过吸附剂的制备、磷酸盐标准曲线以及扫描曲线的制作, 着重考查学生对相关课程基础知识的理解和基本操作情况; 通过表征分析, 着重考查了学生对于知识点的理解和归纳能力以及运用知识点解决实际问题的能力。具体来讲, 吸附剂的制备、磷酸盐标准曲线的制作的教学实施效果较好, 说明学生对于核心的基础知识掌握的较好, 对于表征综合分析掌握情况稍差, 说明学生对于易于混淆的特征峰辨别还有待进一步的提高。主要原因是学生的综合理解运用能力不强, 还缺乏对于知识点的融会贯通, 在今后的教学工作中要进一步加强相关训练。在“宁要绿水青山, 不要金

山银山”的大背景下,将废弃物适当改性,并将其应用于含磷酸盐污水的治理,有利于激发学生的实践探究兴趣,初步培养其科研探究能力,也有利于学生环保意识的培养。

5 结语

(1) 采用原位法制备了吸附性能好的水铁矿负载甘蔗渣吸附剂,该吸附剂能有效处理含磷废水,具有较好的应用前景。

(2) 本实验集趣味性、开放性、探究性、实践性于一体,综合考查了学生学习分析化学、无机化学、有机波谱、材料测试技术等相关课程的情况,能全面培养学生分析问题、解决实际问题的能力。该实验探究性强,能充分挖掘学生的自主学习能力和创新能力,能够全面提升学生的实验操作技能和动手动脑能力,为今后学习和科研工作打下坚实的基础。该实验操作简单,实施难度不大,可为工业分析、应用化学、环境工程等专业的综合开放性实验提供素材。

参 考 文 献

- [1] Trazzi, P. A.; Leahy, J. J.; Hayes, M. H. B.; Kwapinski, W. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4* (1), 37.
- [2] Wang, H.; Zhu, J.; Fu, Q. L.; Xiong, J. W.; Hong, C.; Hu, H. Q.; Antonia, V. *Pedosphere* **2015**, *25* (3), 405.
- [3] Niju, S.; Swathika, M. *Biocatal. – Agr. Biotechnol.* **2019**, No. 20, 101263.
- [4] 刘洋, 洪亚楠, 姚艳丽, 徐磊. 热带科学农业, **2017**, *37* (2), 91.
- [5] Nguyen, T. A. H.; Ngo, H. H.; Guo, W. S.; Zhang, J.; Liang, S.; Lee, D. J.; Nguyen, P. D.; Bui, X. T. *Bioresour. Technol.* **2014**, *169*, 750.
- [6] Zhang, H.; Elskens, M.; Chen, G.; Chou, L. *Chemosphere* **2019**, *225*, 352.
- [7] Liu, J.; Zhu, R.; Xu, T.; Xu, Y.; Ge, F.; Xi, Y.; Zhu, J.; He, H. *Chemosphere* **2016**, *144*, 1148.
- [8] Jambor, J. L.; Dutrizac, J. E. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (7): 2549.
- [9] Mamun, A. A.; Morita, M.; Matsuoka, M.; Tokoro, C. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *334*, 142.
- [10] Nur, T.; Loganathan, P.; Nguyen, T. C.; Singh, G.; Kandasamy, J. *Chem. Eng. J.* **2014**, *247*, 93.
- [11] 余军霞, 池汝安, 徐源来, 张越非. 实验技术与管理, **2015**, *32* (11), 39.
- [12] Jiang, X.; Peng, C.; Fu, D.; Chen, Z.; Shen, L.; Li, Q.; Ouyang, T.; Wang, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *353*, 1087.
- [13] Cornell, R. M.; Schwartzman, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Germany, 2003; p. 144.
- [14] Yu, J. X.; Feng, L. Y.; Cai, X. L.; Wang, L.; Chi, R. *Environ. Earth Sci.* **2014**, *73* (4), 1789.
- [15] 周如意, 李红霞, 余军霞, 池汝安, 余航, 黄书鑫, 汪景. 贵州大学学报(自然科学版), **2019**, *36* (5), 111.
- [16] Lei, X.; Dai, X.; Long, S.; Cai, N.; Ma, Z.; Luo, X. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (26), 7525.