

best, that is, the bulk density was 2.03 g/cm^3 , the linear change rate was 0.42 and the compressive strength was 91.1 MPa. When 5% - 20% silicon dioxide samples were sintered at 1400°C , the main phase of the material was MgAl_2O_4 . With the increase of silica content, the intensity of MgAl_2O_4 diffraction peak decreased, thicker fibrous structure appeared in the sintered body, and the density of the material increased. The presence of appropriate silica can promote the preparation of high-performance magnesia alumina spinel materials by secondary aluminum-lime sintering. In the sintering process, both the cell constant and the cell volume of the product go through the process of first increasing and then decreasing, which is also the process of ion dissolution in and out. In this study, the secondary aluminum ash can be treated economically and efficiently, which not only reduces environmental pollution, but also solves the shortage problem of resource containing aluminum, which has a certain significance for realization of secondary aluminum ash utilization problem.

Key words: secondary aluminium dross; MgAl_2O_4 spinel; silicon dioxide; solid sintering method; bulk density; linear change rate; compressive strength

加快化解赤泥综合利用的世界性难题

加快化解赤泥综合利用的世界性难题,是有色金属行业贯彻落实党的二十大关于资源节约、环境友好、产业升级的重大决策部署的使命和责任,有色金属行业一定要提高政治站位,加大攻坚克难的力度和速度,努力实现国家对“十四五”时期大宗固体废弃物综合利用的新要求。

一是强化赤泥综合利用的使命感责任感。氧化铝生产企业要进一步增强主体的使命感责任感,自我加压,担负起赤泥减排的主体责任,成为实施和促进赤泥综合利用的主力军。此外,要积极扩大社会合作,引进社会力量,在做好源头减量和降低赤泥含水率的同时,发挥企业的场地、余热、设备等优势条件,为社会力量开展赤泥综合利用提供更加便利的环境和条件。

二是强化赤泥综合利用的科技攻关。当前,要把科技攻关放在更突出的位置,做好科技攻关项目的顶层设计,减少重复性研究;要持续推进产学研用合作,形成联合攻关合力,加快攻克赤泥综合利用的共性难点问题;要加快突破赤泥大规模低成本消纳技术攻关,以及分类化、减量化、高值化、规模化综合利用技术和延伸产品的转型升级;要加快建设赤泥综合利用实验室,加大流程短、见效快、经济性、易推广等新技术、新工艺、新设备、新产品的科技攻关和开发力度,搭建科技交流合作平台。

三是进一步强化赤泥综合利用产品的扩大应用。要充分发动社会力量,加大社会宣传,形成社会共识,争得社会支持,增强各界信心;要强化赤泥综合利用的跨界合作,充分发挥在节能减排、“变废为宝”中的互补性、协同性,发掘新的增长点,形成更有效益的固废利用流程;要合力建设法制化规范化的赤泥综合利用市场,破除区域、行业、企业间的壁垒,构建高效综合利用的发展新格局。

四是强化赤泥综合利用推进办公室的协调服务。为专项推动全国赤泥综合利用工作,有色协会专门成立了赤泥推进办,目标是促进国内外科技交流和新技术、新装备、新产品的推广应用,成为创新的平台和合作的纽带。赤泥办要遵循“三服务”的工作原则,要精准服务政府,组织好《行动计划》编制工作,提出针对性强、操作性强的政策建议;要精心服务行业,组织好《2022 赤泥综合利用发展报告》编制工作,抓好赤泥信息系统建设,增进跨行业、跨领域交流协作,为行业发展争取国家政策支持;要贴心服务企业,组织赤泥综合利用联合攻关,推动科技成果转化,组织推进示范项目建设。

当前,我国已经迈上中国式现代化伟大征程,深入推进新一轮科技革命和产业变革,有色金属行业必须牢牢把握住战略机遇,抢占产业转型升级、“双碳”目标实现和未来全球经济发展制高点,融合协同,形成合力,在推动产业绿色低碳发展上展现新作为、赋能新格局。

Zn/Co-LDHs 纳米吸附材料的制备及其对含磷废水的净化效果研究

王泽华^{1,2}, 张珂^{1,2}, 孙玉^{1,2}, 赵晓辉^{1,2}, 马利鸽^{1,2},
鲁铭函^{1,2}, 李阳^{1,2}, 崔节虎^{1,2}

(1. 郑州航空工业管理学院, 河南 郑州 450015; 2. 郑州市环境功能材料重点实验室, 河南 郑州 450015)

[摘要] 磷是水体富营养化的主要限制因子之一, 水环境中磷元素的去除对于水体富营养化治理具有重大意义。类水滑石及类水滑石化合物具有较大的比表面积、较好的再生性和优越的阴离子吸附性, 是优良的吸附材料。本文以硝酸锌和硝酸钴为原料, 采用水热法成功制备了一种新型的 Zn/Co-LDHs 纳米吸附材料, 使用 SEM、XRD、IR、BET 对新吸附材料进行了表征, 并进行了含磷废水的吸附试验, 考察了材料投加量、磷酸根离子浓度、吸附时间对吸附效果的影响, 得到如下结论: Zn/Co-LDHs 纳米材料具有典型的类水滑石结构和较大的比表面积; Zn/Co-LDHs 对磷酸根的吸附等温线符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型; 吸附动力学过程符合准一级动力学模型; 在温度 25 °C、Zn/Co-LDHs 投加量 1.0 g/L、磷酸根离子浓度 10 mg/L、吸附时间 30 min 的条件下, Zn/Co-LDHs 材料对废水中磷的最大吸附量为 6.3 mg/g。

[关键词] Zn/Co-LDHs; 纳米材料; 吸附材料; 磷去除; 吸附量; 废水处理

[中图分类号] X703; TF81 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2023)03-0066-08

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.03.010

水体中适度的磷能促进生物和微生物的生长, 但磷含量超过 0.2 mg/L 就会造成危害^[1]。水中的磷绝大部分以各种磷酸盐存在, 极少量以有机磷化合物的形式存在, 含磷废水的大量排放会引发多种环境问题, 比如水体富营养化、水体黑臭等, 如何高效、快速地处理含磷废水成为一个亟待解决的问题。目前, 含磷废水的主要处理方法有离子交换法^[2-3]、化学沉淀法^[4-5]、吸附法^[6]等。其中, 离子交换法去除率高, 但离子交换树脂价格昂贵, 再生过程复杂^[7]; 化学沉淀法虽然成本低、操作简单, 但除磷过程需投加大量化学药剂, 易造成二次污染, 且除磷后

会产生大量的含水污泥, 处理困难^[8-9]。与以上 2 种方法相比, 吸附法不仅材料价格低廉、操作简单、可实现磷资源回收, 还对环境友好, 无二次污染, 因此, 被广泛应用于处理含磷废水领域^[10]。

类水滑石及类水滑石化合物是一种双金属氢氧化物(LDHs), 因其具有较大的比表面积、较好的再生性和优越的阴离子吸附性, 备受关注^[11]。因此, 本研究拟以锌型类水滑石为研究对象, 通过水热法制备出 1 种新型 LDHs 材料, 研究其对磷酸根的去除效果及机理, 以期 LDHs 材料在磷酸根治理中的应用提供理论依据。

1 试验部分

1.1 试验试剂与仪器

试验原料: Zn/Co-LDHs 纳米材料, 课题组自制, 采用水热法合成, 通过使用三乙醇胺(TEA)溶液作为 Zn/Co-LDHs 类水滑石材料制备的碱源和晶体生长控制剂, 制备出结晶度较好和形貌较为均一的层状材料^[12]; 含磷废水, 试验所用含磷废水

[收稿日期] 2022-12-24

[第一作者] 王泽华(1992—), 女, 河南新乡人, 硕士研究生, 实验师, 主要从事特种废水处理研究。

[基金项目] 国家自然科学基金(21771165); 河南省科技攻关项目(212102310520); 河南省科技攻关项目(212102310069)。

[引用格式] 王泽华, 张珂, 孙玉, 等. Zn/Co-LDHs 纳米吸附材料的制备及其对含磷废水的净化效果研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(3): 66-73.

由烘干后的磷酸二氢钾药品根据试验需求配置。

试验仪器:恒温振荡器(ZD-85)、酸度计(PHS-25型)、紫外可见分光光度计(T9CS)、高速离心机(JW-2019H)。

1.2 吸附试验

1) 在 20 mL 一定浓度的磷酸盐溶液中,加入一定量的 Zn/Co-LDHs 材料,于 25 °C 的恒温振荡器中,以 180 r/min 频率振荡一定时间后,在 10 000 r/min 的转速下离心,取上清液测定吸附后溶液中磷酸根含量,计算复合材料对水环境中磷的吸附量和去除率。

2) 考察不同类型水体中的除磷效果。分别选自市政污水、湖水及河水,用磷酸二氢钾将不同水体中的磷浓度调整至 10 mg/L,模拟 Zn/Co-LDHs 材料在不同类型的富营养化水体中对磷的去除效果。

1.3 吸附机理

LDHs 化学通式为 $[M_{(1-x)}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, 式中, M^{2+} 和 M^{3+} 为金属阳离子, A^{n-} 为层间阴离子^[13]。LDHs 对污染物的吸附能力主要与层板上金属阳离子的类型、金属阳离子之间的物质的量比和层间阴离子类型有关^[14], 这些因素决定了 LDHs 对污染物的去除机制可能为阴离子交换、表面静电吸引。

1.4 表征与计算

1) 表征方法。利用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪分析样品晶体结构;利用 SM-7001F 型扫描电镜对材料的微观形貌进行表征;利用 ISS 傅立叶变换红外光谱仪在波数为 4 000 ~ 400 cm^{-1} 条件下分析材料表面官能团种类;利用 AUTOSO-IP-C 型比表面积测定仪测定材料的比表面积、孔容积及平均孔径。

2) 吸附试验分析方法。采用钼酸铵分光光度法,测定吸附前、后水溶液中的磷含量;Zn/Co-LDHs 纳米材料对磷的吸附量 q 和去除率 η 计算公式见式(1)~(2)。

$$q = (C_0 - C_e) V / m \quad (1)$$

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: q 为吸附量, mg/g; C_0 和 C_e 分别为材料吸附前、后溶液中磷酸根浓度, mg/L; V 为液体体积, L; m 为材料用量, g。

2 结果与讨论

2.1 合成的 Zn/Co-LDHs 材料的表征

经水热法制备的 Zn/Co-LDHs 纳米材料,其扫描电镜(SEM)、粉末衍射分析仪(XRD)、红外光谱(FT-IR)及比表面积分析仪(BET)表征分别如图1中(a)~(d)所示。

由图1(a)可以看出,Zn/Co-LDHs 花状结构材料为层状纳米材料组装而成。由图1(b)可以看出,Zn/Co-LDHs 在 2θ 为 11.2°、20.1°和 34.8°时出现典型的水滑石特征衍射峰^[15],其峰形尖锐,对应晶面分别为(003)、(006)和(012),表明 Zn/Co-LDHs 材料具有良好的结晶度和层状堆积顺序。图1(c)为 Zn/Co-LDHs 材料的红外光谱图,其中 3 500 cm^{-1} (O—H 的伸缩振动)和 1 400 cm^{-1} (O—H 的弯曲振动)处的吸收峰表明材料中存在 OH⁻ 以及层间水分子;在 522 cm^{-1} 处的吸收峰表明存在 Zn/Co—O 晶格振动^[16],在 1 383 cm^{-1} 处显示的强吸收峰是由 NO₃⁻ 的不对称振动引起的,由此可以表明 NO₃⁻ 已成功插入 Zn/Co-LDHs 层间。图1(d)为 Zn/Co-LDHs 材料的 N₂ 吸附-脱附曲线和相应的孔径大小分布图,根据 IUPAC 分类可知,Zn/Co-LDHs 的等温线型符合 IV 型曲线,具有 H3 滞后环,表明该材料具有明显的介孔性质,材料的比表面积、孔体积和平均孔径分别为 23.9 m²/g、0.14 cm³/g、23.59 nm,由此可知,所制备的 Zn/Co-LDHs 材料具有较高的比表面积,表明该材料理论上具有优异的吸附性。

2.2 材料投加量对 Zn/Co-LDHs 吸附效果的影响

在磷酸根离子初始浓度 10 mg/L (以 P 计,下同)、温度 25 °C、吸附时间 60 min 的条件下,考察 Zn/Co-LDHs 投加量对磷酸根吸附效果的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,在材料投加量小于 1 g/L 时,Zn/Co-LDHs 对磷酸盐的去除率随着材料投加量的增加而急剧增加,投加量为 1 g/L 时,磷酸根的去除率可达到 93.01%,之后随着材料投加量的增加,Zn/Co-LDHs 对磷酸盐去除率几乎不变,同时,Zn/Co-LDHs 对磷酸盐的吸附量由 17.53 mg/g 逐渐降至 3.23 mg/g。这是因为当水中磷酸根浓度一定时,随着材料投加量的增加,可提供的吸附位点增多,所以去除率会越来越高,但投加量达到 1.0 g/L 后,导致吸附能力过剩,吸附剂并未达到饱和吸附,吸附位点的利用率降低。因此,综合考虑吸附量、去除率及成本等因素,

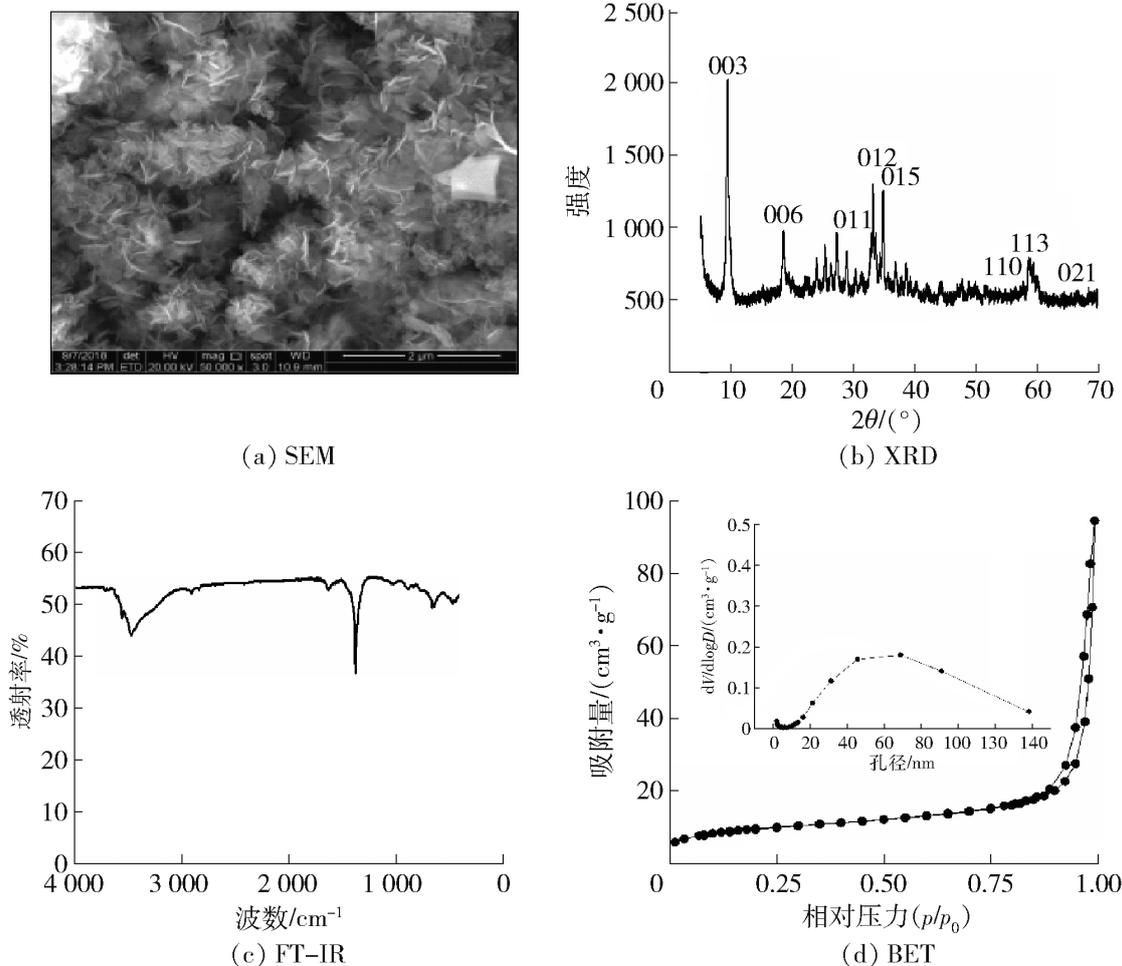


图1 Zn/Co-LDHs 材料的表征
 Fig. 1 Characterization of Zn/Co-LDHs material

Zn/Co-LDHs 的最佳投加量为 1 g/L。

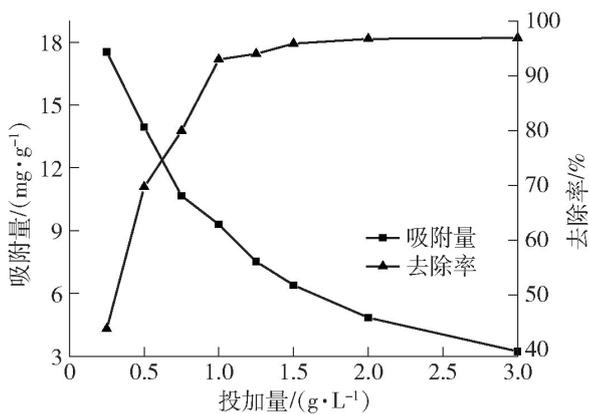


图2 Zn/Co-LDHs 材料投加量对磷酸根去除效果影响
 Fig. 2 Effect of Zn/Co-LDHs material dosage on phosphate adsorption performance

2.3 溶液 pH 值对 Zn/Co-LDHs 吸附效果的影响
 pH 值是影响吸附性能的一个重要因素,不仅影响材料表面电荷正负性和带电量,还会影响磷酸根的存在形态^[17]。在磷酸根浓度 10 mg/L、材料投加

量 1 g/L、振荡时间 60 min 的条件下,使用酸或者碱调节水样的 pH 值分别为 3.00、4.00、5.00、7.00、8.00、9.00、10.00 和 11.00,考察初始 pH 值对磷酸根吸附效果的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着溶液 pH 值的增加,去除率逐渐降低,酸性条件下吸附效果优于碱性条件下吸附效果。这可能是因为 pH 值在酸性条件(pH = 2.12 ~ 7.20)内,随着溶液 pH 值的增加,溶液中 H₂PO₄⁻ 先升高后降低,且溶液中有 HPO₄²⁻ 出现,而 H₂PO₄⁻ 的吸附自由能比 HPO₄²⁻ 低,比 HPO₄²⁻ 更容易吸附^[18-19]。另外,在碱性条件(pH = 7.00 ~ 11.00)下,随着 pH 值增加,溶液中阴离子(OH⁻)浓度越来越高,与污染物形成竞争活性位点,也会致使吸附效率降低。溶液的初始 pH 值为 5.73,其去除率已达到 90% 以上,因此后续试验过程中溶液 pH 值不再调节。

2.4 磷酸根离子浓度对 Zn/Co-LDHs 吸附性能的影响与吸附等温线
 在温度 25 °C、材料投加量 1 g/L、振荡时间 60 min 的条件下,考察污染物中磷酸根离子初始浓

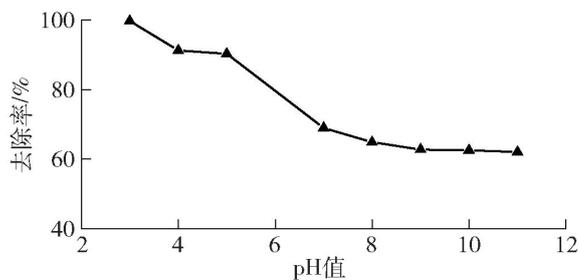


图3 溶液 pH 值对磷酸根去除效果影响

Fig.3 Effect of solution pH on phosphate adsorption performance

度对吸附效果的影响,结果如图4所示。由图4可知,在磷酸根离子浓度5~100 mg/L范围内,随着溶液中磷酸根离子浓度的增加,Zn/Co-LDHs对磷的去除率逐渐降低而吸附量不断变大。这是因为Zn/Co-LDHs材料投加量一定时,可提供的吸附位点和接触面积一定,随着溶液中磷酸根离子浓度增加,浓度梯度变大,更多的磷酸根会被快速地吸附到Zn/Co-LDHs表面,使吸附量增加、吸附速率下降,直至达到吸附平衡。

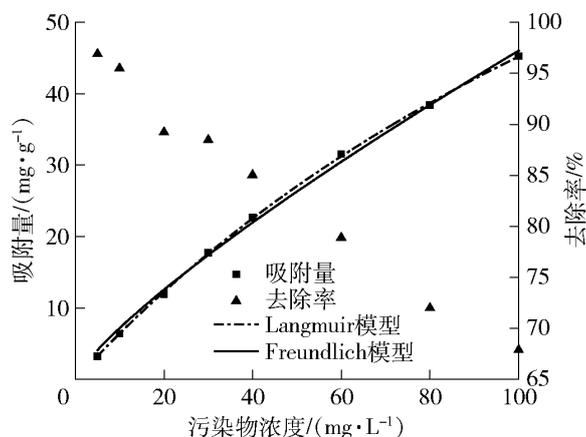


图4 磷酸根浓度对 Zn/Co-LDHs 吸附性能影响

Fig.4 Effect of phosphate concentration on the adsorption of Zn/Co-LDHs

分别采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对吸附等温实验数据进行拟合,拟合公式见式(3)~(4),拟合参数见表1。

Langmuir 方程:

$$C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/(K_L Q_m) \quad (3)$$

Freundlich 方程:

$$\ln Q_e = (1/n) \ln C_e + \ln k_F \quad (4)$$

式中: C_e 为吸附平衡后溶液中污染物浓度,mg/L; Q_e 为吸附平衡时材料对污染物的吸附量,mg/g; Q_m 为材料对污染物理论最大吸附量,mg/g。

由表1拟合结果可知,Langmuir模型和 Freundlich 模型的拟合相关系数(R^2)均大于0.99,表明 Zn/Co-LDHs 材料对磷酸根离子的吸附过程较为复杂; $n(1.24)$ 大于1,表明 Zn/Co-LDHs 材料对磷酸根离子具有优异的吸附效果^[20];理论最大吸附量为137.27 mg/g,大于同类型其他类水滑石材料对磷的吸附值^[21-22],是一种更为优异的吸附材料。

表1 Langmuir 与 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

Table 1 Langmuir and Freundlich isotherm adsorption model fitting parameters

材料	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	k_L	R^2	n	k_F	R^2
Zn/Co-LDHs	137.27	0.005	0.999	1.24	1.12	0.997

2.5 吸附时间对 Zn/Co-LDHs 吸附性能的影响及吸附动力学

在磷酸根离子初始浓度10 mg/L、温度25℃、材料投加量1 g/L条件下,考察时间对 Zn/Co-LDHs 吸附效果的影响,结果如图5所示。由图5可知,在前10 min,磷酸根去除率随着吸附时间的变长而急剧增加,之后吸附速率随着时间的推移而减慢,最终达到平衡。这是因为在前10 min时,Zn/Co-LDHs 能够提供较多的吸附位点,同时溶液中磷酸根浓度较高,材料与吸附质之间的传质驱动力较大,所以吸附量增长速率较快;随后吸附进入缓慢扩散阶段,这是由于随着反应时间的增加,溶液中磷酸盐的浓度降低,浓度差所导致的传质驱动力也逐渐降低,同时 Zn/Co-LDHs 上的剩余活性位点在逐渐减少,吸附

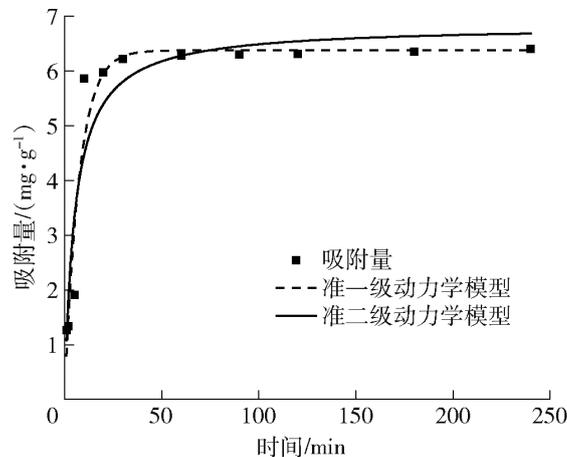


图5 吸附时间对磷酸根去除效果影响

Fig.5 Effect of adsorption time on phosphate removal efficiency

容量逐渐接近饱和,30 min 吸附达到平衡,最大吸附量为 6.3 mg/g。

为进一步探究材料对磷酸根离子的吸附机制,分别采用准一级和准二级动力学模型对试验数据进行拟合分析,动力学模型见式(5)~(6),结果见表2。

准一级动力学方程:

$$\ln(Q_m - Q_t) = \ln(Q_m) - kt \quad (5)$$

准二级动力学方程:

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_m^2) + (t/Q_m) \quad (6)$$

表2 准一级动力学和准二级动力学吸附参数

Table 2 Pseudo-first-order kinetics and pseudo-second-order kinetic adsorption parameters

材料	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / min^{-1}	R^2	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / [\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	R^2
Zn/Co-LDHs	6.38	0.13	0.93	6.83	0.02	0.89

2.6 不同类型水体对 Zn/Co-LDHs 吸附效果的影响

分别在 10 mg/L 的市政污水、河水(东风渠)及湖水(龙子湖)中,投加 1 g/L 吸附材料,然后在温度 25 ℃、振荡速率 180 r/min 的条件下,振荡一定时间,研究不同类型水体对 Zn/Co-LDHs 吸附效果的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,Zn/Co-LDHs 材料对东风渠、龙子湖及市政污水中磷的去除效果分别为 91.8%、82.6% 和 80.3%,其中,市政污水中的除磷效果相对于东风渠和龙子湖稍微欠佳,但仍然可以达到 80% 以上。由此可知,Zn/Co-LDHs 在实际复杂的富营养化水体中仍具有优良的吸附性能,可以有效削减磷污染程度。

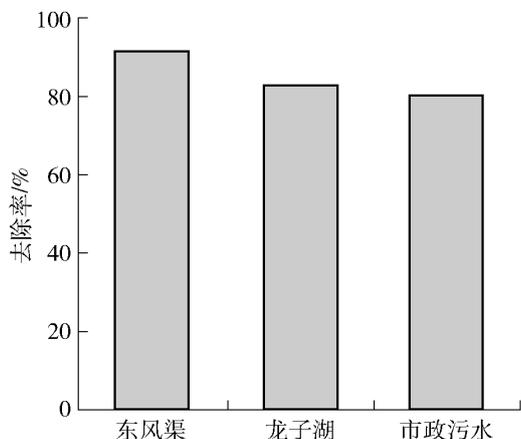


图6 不同类型水体对磷酸根去除效果影响

Fig.6 Effect of different types of water on phosphate removal efficiency

式中: t 为接触时间, min; Q_t 为 t 时刻吸附剂的吸附量, mg/g; Q_m 为吸附平衡时的最大吸附量, mg/g; k_1 、 k_2 为吸附常数。

由表 2 拟合结果可知,准一级吸附模型的相关系数(R^2 为 0.93) 大于准二级吸附模型的相关系数(R^2 为 0.89),且准一级动力学模型拟合的平衡吸附量为 6.38 mg/g,与实测值 6.3 mg/g 十分接近,表明准一级动力学模型更适合描述 Zn/Co-LDHs 对磷酸根的动力学吸附过程。

2.7 吸附机理分析

图 7 分别为 Zn/Co-LDHs 吸附磷前、后的 XRD 谱图和 FT-IR 谱图。由图 7(a)可知,Zn/Co-LDHs 吸附磷后各个特征峰依然存在,表明吸附磷后的 Zn/Co-LDHs 依旧保持层状结构;各特征峰的强度降低,表明吸附磷后 Zn/Co-LDHs 的结晶度降低及 LDH 层的金属阳离子可能与磷酸盐之间发生了静电吸引;吸附后 Zn/Co-LDHs 峰的层间距由 0.939 nm 增加到 0.988 nm,表明层间发生了离子交换,磷酸盐离子的插入扩大了层间距。由图 7(b)可知,吸附磷后 Zn/Co-LDHs 在 1051 cm^{-1} 出现新的特征峰,为磷酸盐中 P—O 对称和不对称拉伸振动峰^[23],表明磷酸盐已被 Zn/Co-LDHs 复合材料吸附,与 XRD 分析结果一致; 522 cm^{-1} 位置峰的强度降低,表明吸附 Zn/Co-LDHs 材料上的锌可能溶解后与溶液中的磷酸盐发生了静电作用^[24]。

以上结果表明,Zn/Co-LDHs 对磷酸盐的吸附机理可能包括 2 部分(图 8):① Zn/Co-LDHs 材料的层间阴离子 NO_3^- 与溶液中的磷酸盐发生离子交换反应;② Zn^{2+} 与溶液中的磷酸盐产生静电吸附。

3 结论

本文利用水热法制备 Zn/Co-LDHs 纳米材料,并通过表征和吸附试验证明了 Zn/Co-LDHs 对磷酸根有优异的吸附性能,得到如下结论。

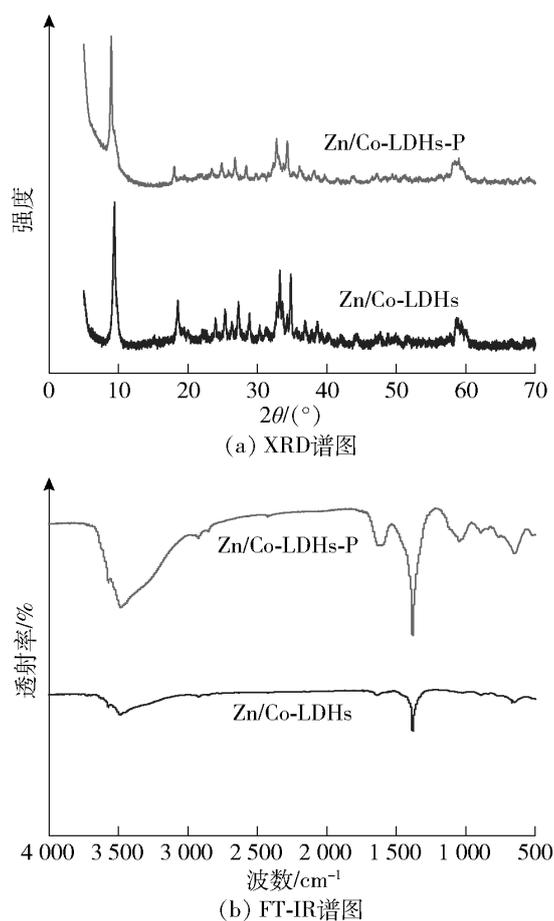


图7 Zn/Co-LDHs 吸附磷前、后的 XRD 谱图和 FT-IR 谱图

Fig. 7 XRD and FT-IR spectra of Zn/Co-LDHs before and after phosphorus adsorption

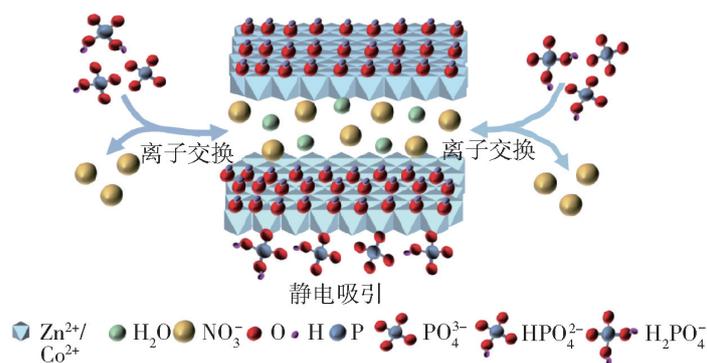


图8 Zn/Co-LDHs 吸附磷机理示意

Fig. 8 Zn/Co-LDHs adsorption phosphorus mechanism diagram

1) SEM、XRD、IR、BET 表征表明 Zn/Co-LDHs 纳米材料具有典型的类水滑石结构和较大的比表面积。

2) 吸附反应受溶液 pH 值、材料投加量、磷酸根初始浓度和吸附时间影响,在温度 25 °C、原始 pH 环境条件下,当 Zn/Co-LDHs 投加量为 1.0 g/L、磷

酸根离子浓度为 10 mg/L 时,吸附 30 min 时达到平衡,最大吸附量为 6.3 mg/g。

3) Zn/Co-LDHs 纳米材料对磷酸根的动力学吸附符合准一级动力学模型,吸附等温线同时符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型,属于物理和化学吸附共存的多分子层吸附。

4) Zn/Co-LDHs 对市政污水、河水及湖水中磷均具有较好的去除效果,可以有效减弱磷污染的程度。

[参考文献]

- [1] 黎海珊, 翁艳, 蔡展航. 水体中总磷测定的两种钼蓝光度法的比较[J]. 理化检验(化学分册), 2008, 44(8): 786-787. LI Haishan, WENG Yan, CAI Zhanhang. Comparison of two molybdenum blue photometric methods for the determination of total phosphorus in water [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2008, 44(8): 786-787.
- [2] Mu, Naushad, Gaurav, et al. Efficient removal of toxic phosphate anions from aqueous environment using pectin based quaternary amino anion exchanger[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 106(1): 1-10.
- [3] Thba B, Sph B, Ck C, et al. Performance Analysis of hydrated Zr(IV) oxide nanoparticle-impregnated anion exchange resin for selective phosphate removal[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 586(3): 741-747.
- [4] 兰吉奎, 潘涌璋. 化学沉淀法处理超高浓度含磷废水的研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(1): 58-60. LAN Jikui, PAN Yongzhang. Research on the chemical treatment of wastewater containing ultra-high concentration of phosphorus [J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(1): 58-60.
- [5] Lee Y, Zimmermann S G, Kieu A T, et al. Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment; a novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(10): 3831-3838.
- [6] 郑俊, 殷星, 刘宝河, 等. 多孔水泥石合成滤料的制备及其污水吸附除磷试验研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2013, 35(3): 115-120. ZHENG Jun, YIN Xing, LIU Baohe, et al. Preparation of porous hardened cement paste synthetic filter material and phosphorus removal from wastewater by adsorption [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2013, 35(3): 115-120.
- [7] 张静. 流动电极电容去离子技术处理低浓度含磷废水的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2021. ZHANG Jing. Removal and recovery of phosphorus from low-strength wastewaters by flow-electrode capacitive deionization [D]. Changsha: Hunan University, 2021.
- [8] 雷岗星, 张保华. 含磷废水处理技术的研究进展[J]. 石油石化节能与减排, 2013, 3(4): 37-40. LEI Gangxing, ZHANG Baohua. Progress of phosphorus wastewater treatment technology [J]. Green Petroleum & Petrochemicals, 2013, 3(4): 37-40.

- [9] 崔婉莹, 艾恒雨, 张世豪, 等. 改性吸附剂去除废水中磷的应用研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(10): 4210–4226.
CUI Wanying, AI Hengyu, ZHANG Shihao, et al. Research status on application of modified adsorbents in phosphorus removal from wastewater[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(10): 4210–4226.
- [10] Kumar P S, Korving L, Loosdrecht M, et al. Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis [J]. Water Research X, 2019, 4(8): 100029.
- [11] K H Goh, T T Lim, Z Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review[J]. Water Research, 2008, 42(3): 1343–1368.
- [12] 张明. LZH 及其复合材料对染料废水吸附/光催化研究[D]. 郑州: 郑州航空工业管理学院, 2019.
ZHANG Ming. Study on the adsorption/photocatalysis of dye wastewater by LZH and its composites [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Aeronautics, 2019.
- [13] 孙金陆, 甄卫军, 李进. LDHs 材料的结构、性质及其应用研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(3): 610–616.
SUN Jinlu, ZHEN Weijun, LI Jin. Structure, properties and application of LDHs [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(3): 610–616.
- [14] Keyikoglu R, Khataee A, Yoon Y. Layered double hydroxides for removing and recovering phosphate: Recent advances and future directions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022, 300(2): 102598.
- [15] X Zou, A Goswami, T Asefa. Efficient noble metal-free (electro) catalysis of water and alcohol oxidations by zinc-cobalt layered double hydroxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(46): 17242–17245.
- [16] C Qiao, Y Zhang, Y Zhu, et al. One-step synthesis of zinc-cobalt layered double hydroxide (Zn-Co-LDH) nanosheets for high-efficiency oxygen evolution reaction[J]. Journal of Material Chemistry, 2015, A3(13): 6878–6883.
- [17] 向速林, 龚聪远, 楚明航. Mg-Al-Cl-LDH 对磷的吸附性能及其机理[J]. 环境工程学报, 2021, 15(12): 3865–3874.
XIANG Sulin, GONG Congyuan, CHU Minghang. Adsorption performance and mechanism of Mg-Al-Cl-LDH on phosphate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(12): 3865–3874.
- [18] 程福龙, 聂凡贵, 刘芳, 等. Mg/Fe 类水滑石的磷酸根吸附性能及吸附机理[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(12): 2085–2092.
CHENG Fulong, NIE Fangui, LIU Fang, et al. Phosphate adsorption performance and adsorption mechanism of Mg/Fe hydroxalcalite-like [J]. Chemical Research and Application, 2019, 31(12): 2085–2092.
- [19] 王洪杰, 兰依博, 李晓东. KMnO₄ 改性稻壳、稻秆水热炭吸附染料的研究[J]. 应用化工, 2019, 48(6): 1344–1350.
WANG Hongjie, LAN Yibo, LI Xiaodong. Hydrothermal synthesis of KMnO₄ modified rice husk and rice straw and its adsorption properties [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(6): 1344–1350.
- [20] 刘萌, 赵白云, 刘泽, 等. 羧甲基化沙柳木粉膜吸附四环素性能研究[J]. 应用化工, 2021, 50(6): 1538–1542.
LIU Meng, ZHAO Baiyun, LIU Ze, et al. Research on the adsorption performance of tetracycline by carboxymethyl salix psammophila powder membranes [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(6): 1538–1542.
- [21] 印露, 雷国元, 王德民等. ZnAlFe 类水滑石的制备及其吸磷性能的研究[J]. 工业安全与环保, 2013, 39(3): 1–4.
YIN Lu, LEI Guoyuan, WANG Demin, et al. Study on preparation of ZnAlFe and its performance in phosphorus absorption [J]. Industrial safety and environmental protection, 2013, 39(3): 1–4.
- [22] 陈艳玲, 谷晓凤, 马文杰, 等. Mg(Zn)-Al(Fe) 层状双氢氧化物磷酸根吸附性能研究[J]. 应用化工, 2020, 49(7): 1697–1701, 1705.
CHEN Yanling, GU Xiaofeng, MA Wenjie, et al. Phosphate adsorption properties of Mg(Zn)-Al(Fe) layered double hydroxides [J]. Application Chemical Engineering, 2020, 49(7): 1697–1701, 1705.
- [23] Liu C, Zhang M, Pan G, et al. Phosphate capture by ultrathin MgAl layered double hydroxide nanoparticles [J]. Applied Clay Science, 2019, 177(9): 82–90.
- [24] Keyikoglu R, Khataee A, Yoon Y. Layered double hydroxides for removing and recovering phosphate: recent advances and future directions [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022, 300(2): 102598.

Preparation of Zn/Co-LDHs nanoadsorbent and its purification effect on phosphorus-containing wastewater

WANG Zehua^{1,2}, ZHANG Ke^{1,2}, SUN Yu^{1,2}, ZHAO Xiaohui^{1,2}, MA Lige^{1,2}, LU Minghan^{1,2},
LI Yang^{1,2}, CUI Jiehu^{1,2}

(1. Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450015, China;

2. Zhengzhou Key Laboratory of Environment Functional Materials, Zhengzhou 450015, China)

Abstract: Phosphorus is one of the main limiting factors for eutrophication in water bodies, and the removal of phosphorus from the aqueous environment is of great significance for the management of eutrophication in water

bodies. In this paper, LDHs have large specific surface area, good regeneration ability, and superior anion adsorption properties, making them excellent adsorption materials. A new type of Zn/Co-LDHs nano adsorption material was successfully prepared using zinc nitrate and cobalt nitrate as raw materials using hydrothermal method. The new adsorption material was characterized using SEM, XRD, IR and BET, and adsorption experiments were conducted on phosphorus-containing wastewater. The effects of material dosage, phosphate ion concentration and adsorption time on the adsorption effect were investigated. The results show that the Zn/Co-LDHs nanomaterials have a typical hydrotalcite-like structure and a large specific surface area; the adsorption isotherm of Zn/Co-LDHs on phosphate conforms to the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms; the adsorption kinetic process follows pseudo-first-order kinetic model. Under the condition of 25 °C, with the 1.0 g/L dosage of Zn/Co-LDHs, the 10 mg/L concentration of phosphate ions, the adsorption reached the adsorption equilibrium after 30 min, and the maximum adsorption capacity was 6.3 mg/g. Zn/Co-LDHs had excellent phosphorus removal effect on different types of eutrophic water bodies.

Key words: Zn/Co-LDHs; nanomaterials; adsorption material; phosphorus removal; adsorption quantity; wastewater treatment

中国恩菲主编的《垃圾焚烧发电厂碳排放核算指南》正式出版

近日,公司主编的碳达峰碳中和专著《垃圾焚烧发电厂碳排放核算指南》由中国环境出版社正式出版。该书由公司牵头主编,联合重庆三峰环境集团股份有限公司、苏州大学等行业领先的企业与研究单位,在中国城市环境卫生协会资深专家的指导下,提出了适用于我国生活垃圾焚烧发电行业的碳排放核算方法。该方法具有科学性、完整性、规范性和可操作性,内容涉及适用范围、系统划分、核算边界、核算方法、活动数据、排放因子等,并基于生活垃圾焚烧发电厂实际案例数据,分析和比较不同项目碳足迹数据的差异、原因和优化方案,进行碳排放量及其影响因素研究,可为生活垃圾焚烧发电项目的碳排放核算和低碳化运行提供指导。

当前,我国生活垃圾焚烧发电行业的碳排放核算方法仍缺乏系统研究和必要的的数据支撑,不利于行业高质量发展,制约了行业在碳达峰碳中和战略中发挥其应有的作用。本书主要内容包括碳排放相关概念、中国“双碳”目标提出的背景、我国碳交易市场发展现状、垃圾焚烧发电行业碳核算的意义、垃圾焚烧发电厂温室气体产生与排放的分析、碳排放量主要核算方法和标准体系、垃圾焚烧发电厂碳排放核算方法与技术及案例分析等,展示了中国恩菲、重庆三峰和苏州大学三家行业技术领先公司及高校在垃圾焚烧发电行业碳排放核算的最新研究成果。

本书由公司副总工程师刘海威担任主编,公司专家委员会办公室、矿业经济研究院、能源环境与城建事业部相关专家共同参编,是一项集公司最新“双碳”技术研究与实践经验的结晶,可供政府部门、协会学会、市政环保企业、科研院所及高等院校等从事碳排放碳中和领域相关工作的人士参考使用。

本书的出版发行,是公司坚持自主创新的引领作用,持续打造绿色环保排头兵,努力提升可持续发展能力的成果,将助力垃圾焚烧发电行业绿色低碳和高质量发展。

(资料来源:中国恩菲)