

# 焙烧态镁铝铁类水滑石对磷酸根离子的吸附\*

印露 雷国元\*\* 李陈君 刘志军

(武汉科技大学矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 武汉, 430081)

**摘要** 用共沉淀法制备了镁铝铁三元类水滑石(LDH),在不同温度下对其焙烧4 h,得到焙烧态类水滑石(CLDH).采用XRD、FT-IR对材料进行分析,研究其对水中磷酸根的吸附性能和机制.结果表明,铁的掺杂量过大会破坏类水滑石的层状结构,且随着铁含量的增大,类水滑石对磷酸根的吸附量逐渐减小.当Mg/Al/Fe物质的量之比为2:0.9:0.1,在300℃下焙烧时,CLDH吸附磷酸根能力最好,吸附容量约27.03 mg·g<sup>-1</sup>,为焙烧前的1.32倍.在pH 4—11范围内,在竞争离子存在的条件下,CLDH-0.1-300都能表现出较好的吸附性能,对实际废水中的磷也有较强的吸附能力.CLDH-0.1-300对磷酸根的吸附符合二级反应动力学模型,吸附等温线符合Langmuir等温式.用浓度为0.5 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH溶液可以对吸附磷酸根后的类水滑石CLDH-0.1-300实现解吸再生,“吸附-再生-再吸附”循环3次后吸附容量仍接近初始值的60%.

**关键词** 类水滑石, 吸附, 再生, 除磷.

磷是一种单向流动、不可再生、难以替代的天然资源<sup>[1]</sup>.废水深度处理回收磷具有保护水环境和资源再利用双重意义.目前,废水中磷的去除方法主要有生物法、化学法、吸附法和结晶法等<sup>[2]</sup>.吸附法除磷具有速度快、操作简单、可回收、无二次污染等优点而深受关注.寻求吸附容量高、再生性好的吸附剂是吸附法除磷的关键技术.

类水滑石又称层状双金属复合氢氧化物(LDH),它是由带正电荷的金属氢氧化物层和带负电的层间阴离子构成的具有层状微孔结构的双羟基金属复合氧化物<sup>[3]</sup>,是一类典型的阴离子型材料,其结构非常类似于水镁石<sup>[4-5]</sup>.类水滑石具有碱性特征,比表面积大,在一定温度下焙烧的焙烧态类水滑石(CLDH)因具有独特的“记忆效应”<sup>[6]</sup>、层间阴离子可交换性及具有微孔结构等性质<sup>[7-8]</sup>,而被广泛应用于催化、吸附等领域,在环境治理中可作为高效阴离子吸附剂<sup>[9]</sup>.

有关镁铝和镁铁类水滑石除磷的报道很多<sup>[10-13]</sup>,但镁铝铁三元类水滑石除磷的研究却鲜见报道.本实验采用共沉淀法合成镁铝铁三元类水滑石并考察其除磷性能和机制,为废水除磷提供新的技术途径.

## 1 材料与方法

### 1.1 类水滑石及其复合氧化物的制备

采用共沉淀法制备镁铝铁类水滑石. $n(\text{Mg})/[n(\text{Al}) + n(\text{Fe})]$ 固定为2:1,变化铝铁物质的量之比(范围1:0—0.2:0.8),并根据其物质的量之比将一定量的MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O溶于蒸馏水中,配制成相应的混合盐溶液(其中Mg<sup>2+</sup>浓度为0.2 mol·L<sup>-1</sup>).在剧烈搅拌的条件下将混合盐溶液和NaOH溶液(浓度为1 mol·L<sup>-1</sup>)以一定的速度同时滴加到盛有100 mL蒸馏水的烧杯中,控制滴定速度使pH值恒定在10±0.2,温度保持在40±2℃.滴加完成后,将混合液的pH值调为10,继续搅拌30 min,将混合浆液于80℃下晶化18 h后,用蒸馏水反复洗涤-抽滤,至上清液成中性为止,然后在80℃下干燥24 h,研磨,即得到镁铝铁类水滑石,并命名为LDH-X,其中X表示铁含量.制得的类水滑石在一定温度Y下焙烧4 h,得到镁铝铁复合氧化物,其产物表示为CLDH-X-Y.

### 1.2 材料表征

样品LDH、CLDH、吸附磷酸根后的CLDH-0.1-300粉末经干燥处理后进行如下表征:用X'Pert

2011年9月22日收稿.

\*国家自然科学基金重点项目(50578051)资助.

\*\*通讯联系人, Tel:15327382186; E-mail:leiguoyuanhit@126.com

MPD 型 X 射线衍射仪(荷兰 PHILIPS)测定样品的晶体结构;用 VERTEX70 型傅立叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司)分析样品的表面结构. 用 IRIS Advantage ER/S 型等离子体发射光谱仪(美国 Thermo Elemental 公司)分析样品金属组成.

### 1.3 吸附实验

将一定体积、一定浓度的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液加到 250 mL 的锥形瓶中,并用 HCl 或 NaOH 溶液调节其初始 pH 值. 加入一定质量的吸附剂于溶液中,溶液在恒温振荡器上以  $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的转速振荡一定时间后,上清液经滤膜( $0.45 \mu\text{m}$ )过滤后测定其磷含量,计算吸附容量. 磷的测定采用钼锑抗分光光度法. 吸附量  $q = (C_0 - C)V/M$ ,  $C_0$ 、 $C$  为吸附前后磷浓度,  $V$  为溶液体积,  $M$  为吸附剂质量. 文中磷酸根吸附量及磷浓度均以磷计.

### 1.4 吸附剂再生

在磷浓度约为  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始 pH 值为 6 的水中,投加  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 CLDH-0.1-300,在温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、转速为  $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的条件下反应 4 h 后,取样测定磷含量. 将吸磷后的类水滑石分离,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥后,置于  $25 \text{ mL } 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液中,振荡 24 h,再离心,反复洗涤,于  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥后,在马弗炉中 ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 焙烧 4 h,获得再生类水滑石. 将再生后的类水滑石进行吸附实验,吸附条件保持不变,循环 3 次.

## 2 结果与讨论

### 2.1 类水滑石及其焙烧态产物的分析

#### 2.1.1 类水滑石的 XRD 分析

不同 Mg/Al/Fe 物质的量之比的类水滑石的 XRD 谱图如图 1 所示. 图中样品 LDH-0、LDH-0.1 与文献[14]基本一致,出现了类水滑石的特征衍射峰(003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)、(113),且基线低平,峰形尖锐,对称性较高,晶相单一,说明所制得的类水滑石结晶度高,有规则良好的层状结构. 样品 LDH-0.6 中(003)、(006)、(012)、(110)处衍射峰较弱,(015)、(018)处衍射峰消失,说明过多的掺杂铁可能会破坏类水滑石层板结构,形成的类水滑石结晶度较差,晶格不完整.

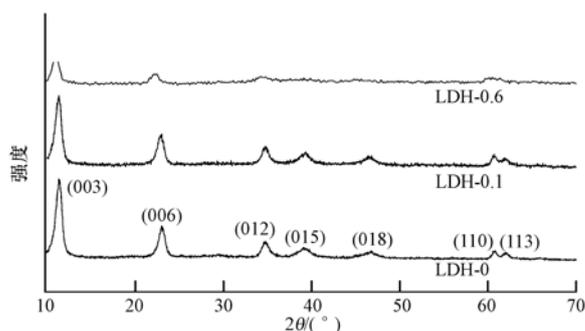


图 1 不同 Mg/Al/Fe 物质的量之比的类水滑石样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of MgAlFe layered double hydroxide (LDH) samples prepared with different Mg/Al/Fe molar ratios

不同 Mg/Al/Fe 物质的量之比类水滑石的晶体参数如表 1 所示,随着铁含量的增加,层间距  $d_{003}$  逐渐变大,晶胞厚度  $c$  逐渐变大. 晶胞参数  $a$  为相邻晶胞中金属离子之间的距离,表中数据表明,随着铁含量的增加, $a$  值先增大后减小. 原因可能是  $\text{Fe}^{3+}$  的离子半径( $0.064 \text{ nm}$ )大于  $\text{Al}^{3+}$  的离子半径( $0.054 \text{ nm}$ ),铁的掺杂使正电荷密度降低,晶面间相互作用力减小,层间距变大. 在维持类水滑石层状结构完整的条件下,离子半径较大元素的取代会使  $a$  值变大,而过多的铁掺杂量可能会导致晶胞扭曲,造成  $a$  值的减小.

表 1 不同 Mg/Al/Fe 物质的量之比的类水滑石的晶体参数

Table 1 Cell parameters of MgAlFe LDH samples prepared with different Mg/Al/Fe molar ratio

| 样品      | $d_{003}/\text{nm}$ | $d_{006}/\text{nm}$ | $d_{110}/\text{nm}$ | $a/\text{nm}$ | $c/\text{nm}$ |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------|---------------|
| LDH-0   | 0.77889             | 0.38852             | 0.15241             | 0.30482       | 2.33667       |
| LDH-0.1 | 0.78397             | 0.38814             | 0.15265             | 0.30530       | 2.35191       |
| LDH-0.6 | 0.80034             | 0.40059             | 0.15232             | 0.30464       | 2.40102       |

### 2.1.2 焙烧态类水滑石的 XRD 分析

焙烧温度对类水滑石结构和性质有重要影响. Mg/Al/Fe 物质的量之比为 2:0.9:0.1 的样品在不同焙烧温度下的 XRD 谱图如图 2 所示. 由此可知, 焙烧温度为 200 °C 时, 样品仍显示出了类水滑石的特征衍射峰; 当焙烧温度达到 300 °C 时, 特征衍射峰基本消失, 表明层间水和结晶水脱除, 层间阴离子分解, 层板结构破坏, 类水滑石变成不定形体; 当焙烧温度在 400 °C—600 °C 时, 类水滑石特征衍射峰完全消失, 呈现出 MgO 和 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 型尖晶石衍射峰. 根据 ICP 测试结果, LDH-0.1 实际金属组分为 Mg<sub>0.55</sub>Al<sub>0.39</sub>Fe<sub>0.03</sub>, CLDH-0.1-300 金属氧化物组分为 (MgO)<sub>0.60</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.22</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.017</sub>.

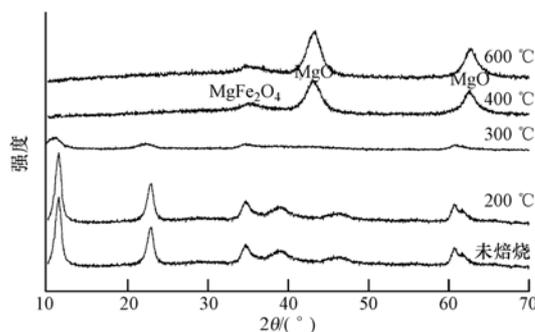


图 2 LDH-0.1 (Mg/Al/Fe 2:0.9:0.1) 在不同焙烧温度下的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of samples of LDH-0.1 (Mg/Al/Fe 2:0.9:0.1) calcined at different temperatures

### 2.2 Fe/(Fe + Al) 物质的量之比对磷酸根离子吸附效果的影响

室温下, 磷初始浓度为 15 mg·L<sup>-1</sup>, pH 值为 7, 类水滑石用量为 1.5 g·L<sup>-1</sup>, 吸附时间 6 h, Fe/(Fe + Al) 物质的量之比对吸附容量的影响如图 3 所示. 由图 3 看出, Fe/(Fe + Al) 为 0.1 时吸附效果最好, 表明引进少量的 Fe 后, 吸附磷酸根能力变强; 但过多地掺加 Fe, 吸附磷酸根能力反而下降. XRD 的分析结果表明, 在保持类水滑石层状结构不遭到破坏的情况下, 引入少量的铁, 降低了类水滑石的结晶度, 增加了其表面的不规则性, 同时也增大了其层板间距, 有利于磷酸根的吸附和磷酸根与层间阴离子交换的顺利进行. 过多的铁含量会导致其层状结构遭到破坏, 吸附能力降低.

### 2.3 焙烧温度对磷酸根效果的影响

初始磷浓度为 15 mg·L<sup>-1</sup>, pH 值为 7, 类水滑石用量为 1.5 g·L<sup>-1</sup>, 吸附时间 6 h, 焙烧温度对 LDH-0.1 吸附磷酸根效果的影响如图 4 所示. 由图 4 可见, 焙烧温度为 300 °C 时, 类水滑石的磷酸根吸附量达到最高, 约 10 mg·g<sup>-1</sup>, 为焙烧前的 1.32 倍. 焙烧温度低于 300 °C 时, 吸附量随焙烧温度的升高而升高; 但高于 300 °C 后, 吸附量又随温度的升高而降低. XRD 和红外分析表明, 低于 300 °C, 类水滑石分解不完全, 层间的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 阻碍了磷酸根的进入, 减少了对磷酸根的吸附量. 经 300 °C 焙烧后, 类水滑石的层板结构受到破坏, 形成不定形体. 在吸附磷酸根的过程中, CLDH-0.1-300 实现了其结构重组, 即利用其独特的“记忆效应”, 磷酸根离子可作为层间阴离子, 大量插入层板间, 以恢复原有的层板结构, 提高了对磷酸根的吸附量<sup>[15]</sup>. 当焙烧温度高于 300 °C, 类水滑石部分被烧结, 逐步向尖晶石 MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相转变, 破坏了类水滑石的结构信息, 使其记忆效应减退, 难以实现结构重组, 导致吸附效果变差<sup>[16]</sup>. 因此, 选择 CLDH-0.1-300 为吸附剂.

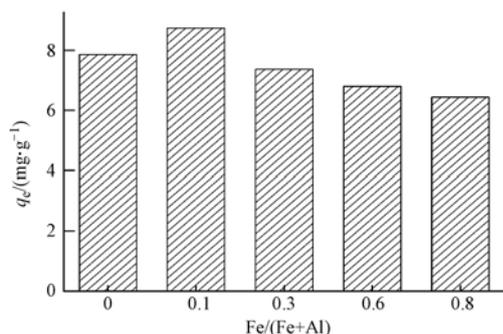


图 3 Fe/(Fe + Al) 对水滑石吸附磷酸根效果的影响

Fig. 3 Effect of Fe/(Fe + Al) molar ratio on phosphate adsorption by LDHs

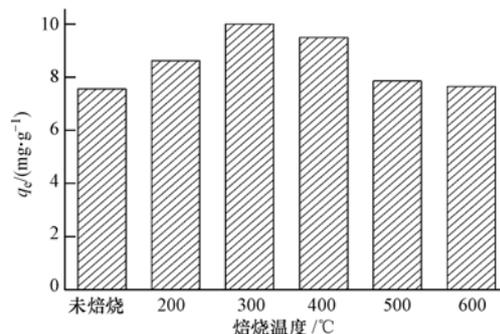


图 4 焙烧温度对 LDH-0.1 吸附磷酸根效果的影响

Fig. 4 Effect of calcination temperature on phosphate adsorption by LDH-0.1

## 2.4 pH 值对磷酸根吸附效果的影响

室温下,溶液的初始 pH 值在 4—12,吸附剂用量  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附时间 4 h,初始 pH 值对 CLDH-0.1-300 吸附磷酸根效果的影响如图 5 所示. 由图 5 可知,当初始 pH 在 4—11 范围内,吸附剂对磷酸根的吸附效果较好,随着 pH 值的增大,吸附容量缓慢降低;当 pH 值增大到 12 时,吸附容量急剧下降. 原因可能是,在 pH 值较低的酸性环境下,CLDH-0.1-300 发生了部分溶解,溶解出的  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  具有絮凝作用,增强了磷酸根的去除效果<sup>[1,12]</sup>;随着 pH 值增大,溶液中较多的  $\text{OH}^{-}$  离子对磷酸根的竞争吸附增强,导致对磷酸根的吸附量下降.

## 2.5 吸附剂用量对磷酸根吸附效果的影响

室温下,初始磷浓度  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,pH 值为 6, 吸附时间 4 h,投加量对吸附磷酸根效果的影响如图 6 所示. 由图 6 可见,CLDH-0.1-300 的用量由  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,去除率由 55% 增加到 90.7%, 吸附量由  $17.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  下降到  $9.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;继续增加用量,磷酸根去除率增加幅度较小,单位吸附量逐渐下降;原因是,在磷酸根浓度一定时,吸附剂量的增大表示可提供吸附的位点增多,更多的磷酸根可以插入层间,致使磷酸根的去除率升高,而相当于单位质量可吸附的磷酸根含量相对减少,所以单位吸附量呈下降的趋势.

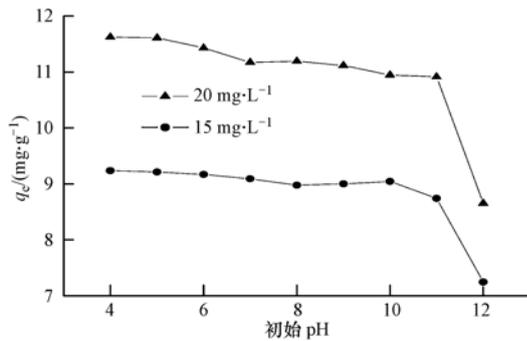


图 5 溶液初始 pH 值对磷酸根吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of initial pH value on phosphate adsorption by CLDH-0.1-300

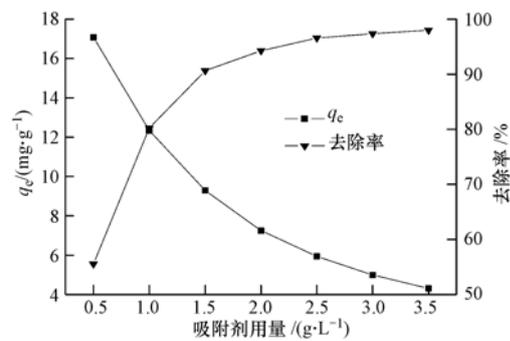


图 6 CLDH-0.1-300 用量对磷酸根吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of CLDH-0.1-300 dosage on phosphate adsorption

## 2.6 温度对磷酸根吸附效果的影响

初始磷浓度  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附剂用量为  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 值为 6, 在  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  下对 CLDH-0.1-300 的磷酸根吸附性能进行考察, 结果如图 7 所示. 温度对吸附效果的影响很大, 随着温度的升高吸附量逐渐升高, 表明 CLDH-0.1-300 对磷酸根的吸附是一个吸热的过程. 原因可能是焙烧态水滑石层板结构遭到破坏, 但其记忆效应使恢复原有结构需要消耗更多的能量. 温度适当的升高有利于吸附的进行.

## 2.7 不同竞争离子对磷酸根吸附效果的影响

室温下, 初始磷浓度  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附剂用量为  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 值为 6,  $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{NO}_3^{-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  4 种无机阴离子的存在对磷酸根吸附效果的影响如图 8 所示. 高价态阴离子对磷酸根吸附的影响程度随其浓度的增加而增加.  $\text{Cl}^{-}$  和  $\text{NO}_3^{-}$  浓度在小于  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的范围内, 其存在对吸附的影响很小; 而  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  在低浓度时就表现出了一定的影响作用, 且  $\text{CO}_3^{2-}$  影响较大. 原因是阴离子所带电荷越多, 其与水滑石之间的静电引力越强, 竞争吸附就越强烈. 所以, 高价态离子对吸附的影响比低价态离子大. 其次, 由于焙烧态类水滑石具有“记忆效应”和结构重组功能, 在吸附过程中可能会优先吸附  $\text{CO}_3^{2-}$  以恢复原有结构, 其对  $\text{CO}_3^{2-}$  的亲合作用强于  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[17]</sup>, 故  $\text{CO}_3^{2-}$  的影响强于  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## 2.8 实际水的应用效果

考察 CLDH-0.1-300 对 3 类水中磷酸根的吸附效果以判断其适用性, 自来水取自本实验室, 生活污水取自武汉市某污水处理厂二沉池出水. 3 类水中初始磷浓度约为  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 温度为  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pH 值为 6, 吸附剂用量为  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附时间 4 h, CLDH-0.1-300 对 3 类水中磷酸根的吸附效果如图 9 所示. 蒸馏水中除磷效果最好, 具有吸附速率快、吸附容量大的优点. 自来水和生活污水中含有较多的竞争离子, 阻

碍了吸附剂对水中磷酸根的吸附,导致吸附速率和吸附容量降低,但 CLDH-0.1-300 对生活污水中的磷酸根仍只有较大的吸附能力。

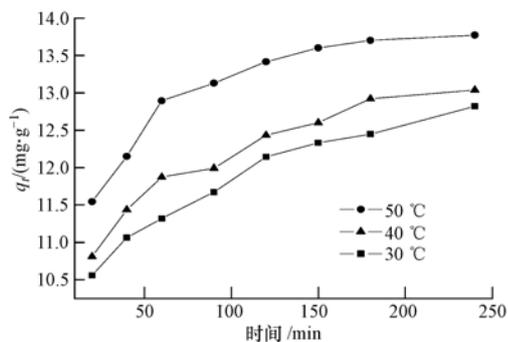


图7 温度对磷酸根吸附效果的影响

Fig. 7 Effect of temperature on phosphate adsorption by CLDH-0.1-300

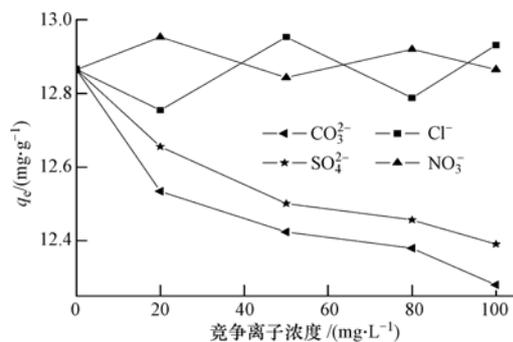


图8 竞争离子对磷酸根吸附效果的影响

Fig. 8 Effect of competing ions on phosphate adsorption by CLDH-0.1-300

## 2.9 再生性能

考察了 CLDH-0.1-300 的“吸附-解吸再生-再吸附”性能,结果如图 10 所示.与原始吸附剂相比,再生吸附剂的吸附磷酸根的量有一定程度的降低,但多次循环使用后其对磷酸根的吸附量仍达到  $6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  以上,约为初始吸附容量的 60%。

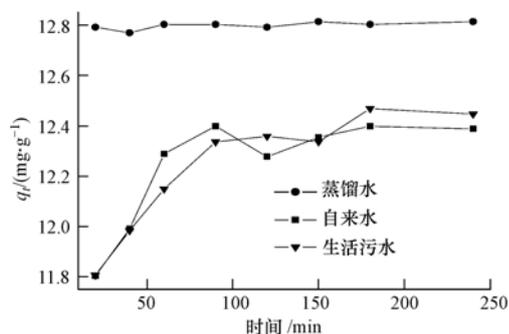


图9 CLDH-0.1-300 对不同水中磷酸根的吸附效果

Fig. 9 Phosphate adsorption capacity of CLDH-0.1-300 in three different types of water samples

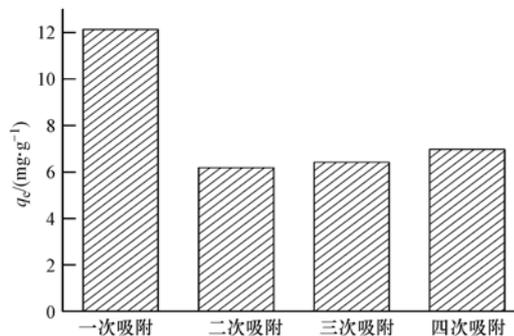


图10 再生 CLDH-0.1-300 对磷酸根吸附量的影响

Fig. 10 Phosphate adsorption capacity of CLDH-0.1-300 after repeated use

## 2.10 吸附动力学研究

一级反应、二级反应速率方程表达式分别为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1)$$

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

其中,  $q_e$  为平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $k_1$  为一级反应速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  为二级反应速率常数 ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). 一级速率模型中,  $\lg(q_e - q_t) - t$  呈直线关系, 二级速率模型中,  $t/q_t - t$  呈直线关系. 图 11 为两种不同浓度下的  $q_t - t$  关系图, 由图 11 可见, 在 1 h 内, 吸附量的增长幅度较大, 随后增长幅度逐渐趋于平缓, 在 4 h 时基本达到吸附平衡. 对其数据进行一级、二级反应速率方程的拟合, 结果如表 2 所示. 二级反应动力学能够较好地描述吸附全过程, 相关系数大于 0.99.

## 2.11 吸附等温线

pH 值为 6, 吸附剂用量为  $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 吸附时间 4 h, 改变初始磷酸根浓度, 温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40 \text{ }^\circ\text{C}$  时, CLDH-0.1-300 对磷酸根的吸附等温线如图 12 所示.

Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程  $q_e - C_e$  之间的关系表示如下:

$$\text{Langmuir 方程: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} k_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich 方程: } \ln q_e = n \ln C_e + \ln k_F \quad (4)$$

式中,  $C_e$  为吸附平衡时的磷酸根浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $q_e$  为吸附平衡时 CLDH-0.1-300 对磷酸根的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_{\max}$  为 CLDH-0.1-300 对磷的最大吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_L, k_F, n$  分别为吸附等温参数.

表 2 不同动力学模型对 CLDH-0.1-300 吸附磷酸根的拟合参数

Table 2 Data of phosphate adsorption by CLDH-0.1-300 fitting to different kinetic models

| 浓度<br>/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 一级动力学                   |        | 二级动力学   |        |
|---|-------------------------|--------|---|--------|
|   | $k_1 / \text{min}^{-1}$ | $R^2$  | $k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | $R^2$  |
| 15  | 0.0341                  | 0.9512 | 0.0351  | 0.9999 |
| 20  | 0.0221                  | 0.9587 | 0.0187  | 0.9997 |

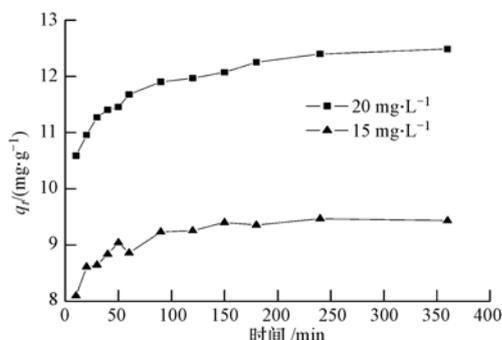


图 11 反应时间对磷酸根吸附量的影响

Fig. 11 Effect of reaction time on phosphate adsorption capacity by CLDH-0.1-300

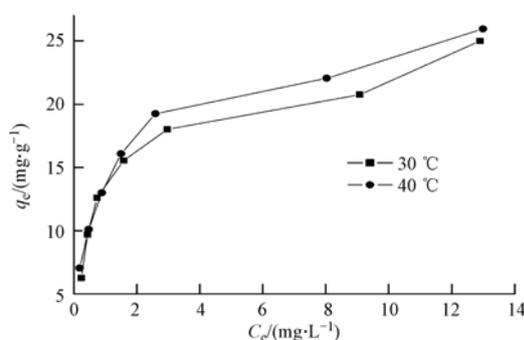


图 12 不同温度下 CLDH-0.1-300 的磷酸根吸附等温线

Fig. 12 Isotherms of phosphate adsorption by CLDH-0.1-300 at different temperatures

对图 12 中的数据分别进行  $(C_e/q_e) - C_e$  和  $\ln q_e - \ln C_e$  线性回归,以求出模型常数,结果如表 3 所示. 吸附等温线比较符合于 Langmuir 方程;最大吸附量随温度的升高而增大.

表 3 吸附等温线模拟参数

Table 3 Data of phosphate adsorption by CLDH-0.1-300 fitting to Langmuir and Freundlich equations

| 温度<br>/ $^{\circ}\text{C}$ | Langmuir   |       |        | Freundlich |       |        |
|----------------------------|------------|-------|--------|------------|-------|--------|
|                            | $q_{\max}$ | $K_L$ | $R^2$  | $K_F$      | $n$   | $R^2$  |
| 30                         | 25.25      | 1.08  | 0.9848 | 11.98      | 0.303 | 0.9093 |
| 40                         | 27.03      | 1.12  | 0.9909 | 12.86      | 0.298 | 0.9552 |

## 2.12 机理分析

为了解 CLDH-0.1-300 吸附前后的结构变化,将吸附前后的样品进行 XRD 分析,结果如图 13 所示. 焙烧前样品 LDH-0.1 的基线低平并且峰型尖锐,说明所合成的类水滑石具有规则性良好的层状结构,结晶度高.经  $300^{\circ}\text{C}$  焙烧后,样品 CLDH-0.1-300 的特征衍射峰基本消失,表明晶体结构被破坏. 吸附磷酸根后,样品 CLDH-0.1-300 出现了原有的特征衍射峰,但基线不平稳,峰型变宽. 由于类水滑石具有特殊的结构记忆效应,焙烧后的类水滑石吸附磷酸根后恢复了原来的结构,但结晶程度明显降低,规整性下降.

未焙烧样品、焙烧样品吸附磷酸根前后红外光谱分析如图 14 所示. 样品 LDH-0.1 图中显示,  $3444 \text{ cm}^{-1}$  和  $1628 \text{ cm}^{-1}$  分别对应于羟基的伸缩振动和水分子的弯曲振动,说明 LDH 表面存在大量的羟基;  $2928 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰为  $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  之间的桥接作用而形成的氢键吸收峰<sup>[18]</sup>;  $1366 \text{ cm}^{-1}$  为层间  $\text{CO}_3^{2-}$  的特征吸收峰,说明 LDH 层间阴离子为  $\text{CO}_3^{2-}$  离子.

CLDH-0.1-300 和 LDH-0.1 相比,主要变化体现在:3444  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰减弱,1643  $\text{cm}^{-1}$  出现羟基吸收峰,向高波数偏移,原因是因为 LDH-0.1 经高温焙烧后,氢键作用减弱,层间结晶水和层板羟基脱水,但仍有一部分存在于晶格空隙中;2928  $\text{cm}^{-1}$  和 1366  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰都基本消失,这是因为层间  $\text{CO}_3^{2-}$  分解, $\text{CO}_3^{2-}$ — $\text{H}_2\text{O}$  之间的氢键断裂而致.说明焙烧后类水滑石层板结构遭到了破坏,这与 XRD 图谱的分析结论一致.

样品 CLDH-0.1-300 吸附磷酸根前后相比,主要变化有:1523  $\text{cm}^{-1}$  和 1374  $\text{cm}^{-1}$  处出现了由  $\text{CO}_3^{2-}$  引起的特征吸收峰,与 LDH-0.1 相比, $\text{CO}_3^{2-}$  吸收峰发生了分裂,说明焙烧态类水滑石在吸附磷酸根后又恢复了原有的层状结构,但层状结构松散,层间水分子与  $\text{CO}_3^{2-}$  排列的有序性降低,结晶度下降<sup>[18]</sup>.同时还发现,3469、1648  $\text{cm}^{-1}$  出现的吸收峰比焙烧前的吸收峰发生了偏移,并有所减弱,1060  $\text{cm}^{-1}$  处也出现了新的吸收峰,其对应于磷酸根离子的特征振动峰,表明类水滑石在通过“记忆效应”恢复层状结构时,有部分磷酸根离子插层进入了类水滑石层板间.

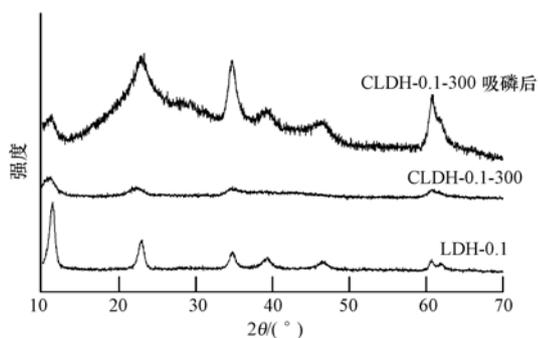


图 13 LDH-0.1、CLDH-0.1-300 和 CLDH-0.1-300 吸磷后的 XRD 图

Fig. 13 XRD patterns of LDH-0.1, CLDH-0.1-300 and CLDH-0.1-300 after phosphate adsorption

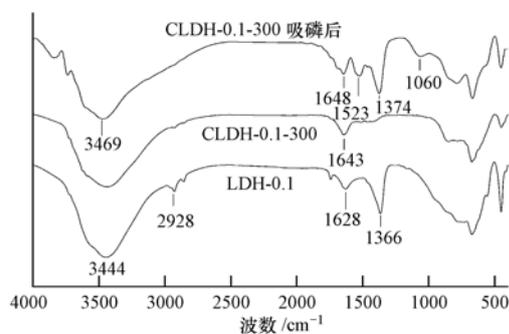


图 14 LDH-0.1、CLDH-0.1-300 和 CLDH-0.1-300 吸磷后的红外光谱图

Fig. 14 FT-IR spectra of LDH-0.1, CLDH-0.1-300 and CLDH-0.1-300 after phosphate adsorption

### 3 结论

(1) Mg/Al/Fe 物质的量之比为 2:0.9:0.1, 300  $^{\circ}\text{C}$  焙烧后,吸附容量最大,约是焙烧前的 1.32 倍; CLDH-0.1-300 在 pH 值 4—11 范围都有很好的吸附效果;竞争离子存在时, $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  对吸附磷酸根性能影响很小, $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  存在会降低吸附磷酸根能力,其中  $\text{CO}_3^{2-}$  的影响大于  $\text{SO}_4^{2-}$ .

(2) CLDH-0.1-300 对磷酸根的吸附随着温度的升高而升高,是一个吸热的过程.动力学符合二级反应动力学模型,吸附等温线符合 Langmuir 模型.

(3) CLDH-0.1-300 对实际废水中磷酸根有较好的吸附能力,用 0.5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液可以对吸磷后的 CLDH-0.1-300 实现解吸再生,3 次循环利用后,吸附容量仍达到初始容量的 60%.

(4) 由 XRD、FT-IR 分析可知,适当的铁掺杂量可保持类水滑石的结构完整.焙烧态类水滑石主要通过结构重组实现对磷酸根的吸附,这是比未焙烧态吸附量大的主要原因.

致谢:此研究得到清华大学核能与新能源技术研究院王建龙教授的支持与指导,特此致谢!

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Cheng X, Huang X R, Wang X Z, et al. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169 (1/3): 958-964
- [ 2 ] 杨宏,周清冰,李若征,等. 废水中磷的去除及回收研究进展[J]. 北京工业大学学报, 2006, 32(10): 935-939
- [ 3 ] Vaccari A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays[J]. Catalysis Today, 1998, 41 (1/3): 53-71
- [ 4 ] You Y W, Vance C F, Zhao H T. Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides [J]. Applied Clay Science, 2001, 20 (1/2): 13-25

- [ 5 ] 郑丽波,叶瑛,季珊珊,等. Mg/Al 型双金属氧化物对六价铬的吸附作用[J]. 地球化学,2004,33(2):208-212
- [ 6 ] 朱茂旭,王征,李艳苹,等. 水滑石及其焙烧产物对阴离子染料酸性蓝-80 的吸附[J]. 环境化学,2007,26(3):371-374
- [ 7 ] Babel S, Kurniawan T A . Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water; a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 97(1/3):219-243
- [ 8 ] Qu J H. Research progress of novel adsorption processes in water purification; A review[J]. Journal of Environmental Sciences,2008,20(1):1-13
- [ 9 ] Hermosin M C, Pavlovic I, Ulibarri M A, et al. Trichlorophenol adsorption on layered double hydroxide; A potential sorbent [ J ]. Environmental Science and Health, Part A, 1993, 28(9):1875-1888
- [ 10 ] Antonio V, Marianna P, Vincenza C, et al. Sorption/desorption of arsenate on/from Mg-Al layered double hydroxides; Influence of phosphate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 333(1):63-70
- [ 11 ] Das J, Patra B S, Baliarsingh N, et al. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions[J]. Applied Clay Science, 2006, 32(3/4):252-260
- [ 12 ] Seida Y, Nakano Y. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron[J]. Water Research, 2002, 36(5):1306-1312
- [ 13 ] 赵冰清,程翔,孙德智. 磁性类水滑石吸附水中磷的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(12):1962-1964
- [ 14 ] Kooli F, Kosuge K, Tsunashima A. Mg-Zn-Al-CO<sub>3</sub> and Zn-Cu-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite-like compounds; preparation and characterization[J]. Journal of materials science, 1995, 30(18):4591-4597
- [ 15 ] Cheng X, Huang X R, Wang X Z, et al. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn-Al layered double hydroxides from excess sludge liquor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1/3):516-523
- [ 16 ] 程翔,黄新瑞,王兴祖,等. ZnAlLa 类水滑石对污泥脱水中磷酸根的吸附[J]. 化工学报, 2010, 61(4):956-960
- [ 17 ] Shin H S, Kim M J, Nam S Y, et al. Phosphorus removal by hydrotalcite-like compounds (HTLcs) [ J ]. Water Science and Technology, 1996, 34(1):161-168
- [ 18 ] 张惠,齐荣,段雪. 镁铁和镁铝双羟基复合金属氧化物的结构和性能差异[J]. 无机化学学报, 2002, 18(8):834-837

## Adsorption of phosphate by calcined Mg-Al-Fe layered double hydroxides

YIN Lu    LEI Guoyuan\*    LI Chenjun    LIU Zhijun

(Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources,  
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, 430081, China)

### ABSTRACT

A series of MgAlFe layered double hydroxides (LDH) were synthesized by a coprecipitation method and were calcined at different temperatures for 4 h to prepare calcined layered double hydroxides (CLDH). The samples were characterized by XRD and FT-IR to investigate the performance and mechanism of phosphate adsorption. The results showed that the layered structure was destroyed with excessive iron and increased Fe loading led to the decrease of the sorption efficiency. CLDH-0.1-300 with Mg/Al/Fe molar ratio of 2:0.9:0.1 and calcined at 300 °C had the highest phosphate adsorption capacity. The maximum sorption capacity reached 27.03 mg·g<sup>-1</sup>, which was 32% higher than the uncalcined material. CLDH-0.1-300 showed excellent performance in phosphate adsorption from the solution with co-existing anions in a pH range of 4—11. Moreover, CLDH-0.1-300 exhibited remarkable adsorption capacity for phosphate in wastewater samples. The adsorption kinetics and the adsorption isotherm followed pseudo second-order model and the Langmuir model respectively. The adsorbed phosphate was desorbed from CLDH-0.1-300 effectively with 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaOH solution to regenerate adsorbent and the adsorption capacity was still close to 60% of the initial value after three cycles of the adsorption-regeneration-adsorption.

**Keywords:** layered double hydroxides, adsorption, regeneration, phosphorus removal.