

孙媛媛,曾希柏,白玲玉. 2011. Mg/Al 双金属氧化物对As(V) 吸附性能的研究[J]. 环境科学学报, 31(7): 1377-1385

Sun Y Y, Zeng X B, Bai L Y. 2011. Adsorption of arsenate from aqueous solution by Mg/Al layered double oxide[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(7): 1377-1385

# Mg/Al 双金属氧化物对As(V) 吸附性能的研究

孙媛媛,曾希柏\*,白玲玉

中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业部农业环境与气候变化重点开放实验室 北京 100081

收稿日期:2010-11-28 修回日期:2011-02-27 录用日期:2011-03-11

**摘要:**研究了以镁铝水滑石为原料制备的 Mg/Al 双金属氧化物对溶液中As(V) 的吸附作用及其影响因素. 结果表明: Mg/Al 双金属氧化物对As(V) 具有较强的吸附能力,吸附规律符合 Langmuir 等温吸附方程,根据计算所得的理论最大吸附量为  $51.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,与实验得出的最大吸附量  $50.53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  基本一致;运用 3 种动力学方程对实验数据进行拟合,发现其吸附过程用准二级动力学方程表示时相关性最好;溶液的 pH 值显著影响吸附剂对As(V) 的吸附,在 pH=2 时As(V) 去除率最大;X 射线衍射与扫描电镜结果显示,水滑石经过焙烧后丧失了原有的结构形成 Mg/Al 双金属氧化物,并在吸附磷酸根离子后重新恢复水滑石的部分层状结构,吸附机制主要为从溶液中获取阴离子以重建水滑石的晶体结构以及镁铝氧化物的共沉淀作用.

**关键词:** Mg/Al 双金属氧化物; 磷酸根; 等温吸附; 动力学

文章编号:0253-2468(2011)07-1377-09 中图分类号:X703.1 文献标识码:A

## Adsorption of arsenate from aqueous solution by Mg/Al layered double oxide

SUN Yuanyuan, ZENG Xibai\*, BAI Lingyu

Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences / Key Laboratory of Agro-Environment & Climate Change, Ministry of Agriculture, Beijing 100081

Received 28 November 2010; received in revised form 27 February 2011; accepted 11 March 2011

**Abstract:** The adsorption characteristics of arsenate from aqueous solution by the Mg/Al layered double oxide (Mg/Al-LDO) and its influencing factors, such as the pH of aqueous solution, dosage of Mg/Al-LDO, equilibrium isotherm and adsorption kinetic, were studied. The results showed that the adsorption of arsenate by Mg/Al-LDO was consistent with the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity of Mg/Al-LDO for arsenate was  $50.53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , close to the stoichiometric adsorption ( $51.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Three kinetic models were used to fit the experimental data, indicating that the pseudo-second-order kinetics model could better describe the adsorption process. The pH of arsenate solutions has a significant effect on the adsorption of As(V) with the maximum removal rate found at pH=2.0. The results by X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM) showed that the Mg/Al-LDO lost a typical structure of layered double hydroxides after calcining, and then the partial layered structure of layered double hydroxides was recovered after adsorbing arsenate. The removal mechanism of Mg/Al-LDO is mainly attributed to the reconstruction of its original layered structure in the presence of appropriate anions and co-precipitation with Mg/Al oxides.

**Keywords:** Mg/Al-LDO; arsenate; equilibrium isotherm; kinetics

### 1 引言( Introduction )

砷是一种具有较强生物毒性的元素,在自然界中丰度排第 20 位. 由于人类活动如采矿、冶炼、化工生产及农药化肥的施用等,砷通过各种途径进入土壤、水体和大气中(Kim *et al.*, 2002). 砷的价态(-3、0、+3 和 +5) 取决于周围环境(Smedley

*et al.*, 2002). 一般而言,自然界中的砷多以 +5 价态存在. 治理砷污染的方法众多,主要的技术有氧化沉淀、絮凝/协同沉淀、离子交换与吸附、膜技术及生物技术等(Henke, 2009),而吸附法较之其他方法成本低廉且操作简单,因此受到重视.

近年来,水滑石作为一种具有选择性能的吸附剂在去除水体中阴离子型污染物方面备受关注

基金项目: 国家自然科学基金( No. 40871102)

Supported by the National Natural Science Foundation of China ( No. 40871102)

作者简介: 孙媛媛(1985—),女, E-mail: ashlee\_126@yahoo.com.cn; \* 通讯作者( 责任作者) E-mail: zengxb@ieda.org.cn

Biography: SUN Yuanyuan (1985—), female, E-mail: ashlee\_126@yahoo.com.cn; \* Corresponding author E-mail: zengxb@ieda.org.cn

(Newman and Jones, 1998; Orthman *et al.*, 2003). 通式为  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{n+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$  (Cavani *et al.*, 1991). 其中,  $M(II)$  和  $M(III)$  分别为二价和三价金属阳离子, 形成带有正电荷的层板;  $A^{n-}$  为层间可交换阴离子, 以维持电荷平衡, 这部分阴离子可与环境中其他阴离子进行交换. 经高温热分解后的水滑石即为双金属氧化物, 其结构均匀、粒径小、比表面积大, 对各类阴离子具有很强的吸附能力. 双金属氧化物通过吸附溶液中的阴离子来恢复原有结构, 并以此去除水体中有毒阴离子 (Yang *et al.*, 2005; Grover *et al.*, 2009; Zhu *et al.*, 2010). 鉴于 As(V) 在溶液中以阴离子形式存在, 同时考虑双金属氧化物的吸附特点, 本文以镁铝水滑石为前体 (此后简称为 Mg/Al-LDHs), 在 500 °C 下焙烧制备成 Mg/Al 双金属氧化物 (此后简称为 Mg/Al-LDO), 研究其作为吸附剂对水体中 As(V) 的去除效果及其影响因素, 为降低环境中 As(V) 的活性等提供依据.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 供试材料

Mg/Al-LDO 的制备: 将购自爱丽汶森 (北京) 科技有限公司的 Mg-Al-LDHs 在 500 °C 下煅烧 3 h, 并研磨过 80 目筛, 即得到 Mg/Al-LDO.

含 As(V) 储备液的配制: 准确称取 5.6579 g  $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$  溶于 1000 mL 超纯水中, 配制成 1000  $mg \cdot L^{-1}$  As(V) 储备液, 实验时再以超纯水逐级稀释至所需浓度. 本实验所用试剂均为分析纯.

### 2.2 吸附等温实验

称取 50 mg 的 Mg/Al-LDO, 加入 25 mL 浓度分别为 1.0、2.5、5、10、25、50、100、150  $mg \cdot L^{-1}$  的 As(V) 溶液, 在室温下以 150  $r \cdot min^{-1}$  匀速振荡 24 h, 离心吸取上清液, 测定其砷含量. 以 As(V) 溶液的初始浓度为横坐标, Mg/Al-LDO 的平衡吸附量为纵坐标, 绘制等温吸附曲线. 砷的测定方法采用氢化物发生-原子荧光法 (HG-AFS, 吉天 9120 型, 北京). 单位质量 Mg/Al-LDO 吸附的 As(V) 量  $Q_e$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) 通过式 (1) 计算.

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

式中,  $m$  为吸附剂质量 (g);  $V$  为砷溶液体积 (L);  $C_0$  和  $C_e$  分别为吸附前和吸附达到平衡时上清液中的砷浓度 ( $mg \cdot L^{-1}$ ).

### 2.3 吸附动力学实验

称取 50 mg 的 Mg/Al-LDO, 加入 25 mL 浓度为

50  $mg \cdot L^{-1}$  的 As(V) 溶液. 在室温下以 150  $r \cdot min^{-1}$  匀速振荡, 分别在 30、60、90、180、360、540、720、1080、1440 min 时取样, 离心吸取上清液用原子荧光光谱仪测定砷含量, 绘制吸附量-时间曲线, 用不同的动力学模型对实验结果进行拟合, 并计算出相应的动力学参数.

### 2.4 Mg/Al-LDO 投加量对吸附 As(V) 的影响实验

称取投加量分别为 0.8、2.0、3.2、4.0、6.0、8.0  $g \cdot L^{-1}$  的 Mg/Al-LDO 样品, 加入 25 mL ( $50 mg \cdot L^{-1}$ ) 的 As(V) 溶液中, 在室温下以 150  $r \cdot min^{-1}$  匀速振荡 24 h, 离心后吸取上清液, 用原子荧光光谱仪测定溶液中砷含量.

### 2.5 pH 值对吸附 As(V) 的影响实验

称取 50 mg 的 Mg/Al-LDO, 加入 pH 值分别为 2.11、3.06、3.99、5.07、6.08、7.02、8.04、9.03、10.04, As(V) 浓度为 50  $mg \cdot L^{-1}$  的溶液 25 mL, 溶液的 pH 值事先用不同浓度的 HCl 或 NaOH 溶液调节. 在室温下以 150  $r \cdot min^{-1}$  匀速振荡 24 h, 离心后吸取上清液, 用原子荧光光谱仪测定溶液中砷含量.

### 2.6 Mg/Al 水滑石与 Mg/Al 双金属氧化物的表征

称取 50 mg 的 Mg/Al-LDO, 加入 25 mL 浓度为 50  $mg \cdot L^{-1}$  的 As(V) 溶液, 室温下以 150  $r \cdot min^{-1}$  匀速振荡 24 h, 离心弃去上清液, 将样品置于 80 °C 烘箱内烘干, 得到吸附 As(V) 后的 Mg/Al-LDO. 用 X 射线衍射仪 (XRD, 布鲁克 D8 advance, 德国) 和扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800, 日本) 对 Mg/Al-LDHs 及吸附 As(V) 前后 Mg/Al-LDO 的矿物结构和微观外貌进行表征.

## 3 结果 (Results)

### 3.1 初始浓度对 Mg/Al-LDO 吸附 As(V) 的影响

在室温条件下, Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附等温曲线如图 1 所示. 由图可见, 随着溶液中 As(V) 浓度的增大, Mg/Al-LDO 对 As(V) 吸附量也随之提高, 但当达到一定浓度后, Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附量的增加量呈逐渐减少趋势. 当溶液中 As(V) 的初始浓度为 1 ~ 50  $mg \cdot L^{-1}$  时, 吸附曲线呈直线上升趋势, 吸附量由 0.61  $mg \cdot g^{-1}$  升至 23.92  $mg \cdot g^{-1}$ ; 当溶液中 As(V) 的浓度继续提高时, 吸附量的上升趋势逐渐变缓, 直至溶液中 As(V) 的浓度达到 150  $mg \cdot L^{-1}$  时, Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附量达 50.53  $mg \cdot g^{-1}$ .

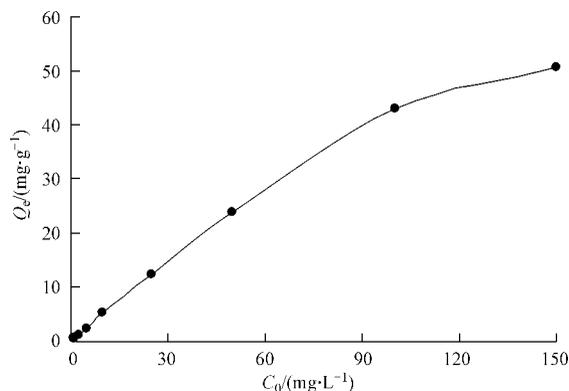


图1 Mg/Al-LDO 对As(V)的吸附等温曲线

Fig.1 Adsorption isotherm of arsenate adsorption by Mg/Al-LDO

$$C_e/Q_e = 1/(Q_m k_L) + C_e/Q_m \quad (2)$$

Freundlich 吸附等温方程式为:

$$\ln Q_e = \ln k_F + (\ln C_e) / n \quad (3)$$

式中,  $C_e$  是平衡时上清液中的砷浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $Q_e$  是平衡时砷吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $Q_m$  是砷饱和吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $k_L$ 、 $n$ 、 $k_F$  为经验常数.

Dubinin-Radushkevich (D-R) 吸附等温方程为:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4)$$

$$\text{其中 } \varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (5)$$

式中,  $\beta$  是 D-R 常数, 与吸附平均自由能有关 ( $\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$ ), 由  $E = (2\beta)^{-1/2}$  可计算出吸附平均自由能 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $\varepsilon$  是波拉尼电位 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $T$  为温度 (K). 实验数据拟合结果如图 2 和表 1 所示.

利用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 吸附等温方程对数据进行拟合, Langmuir 吸附等温方程式为:

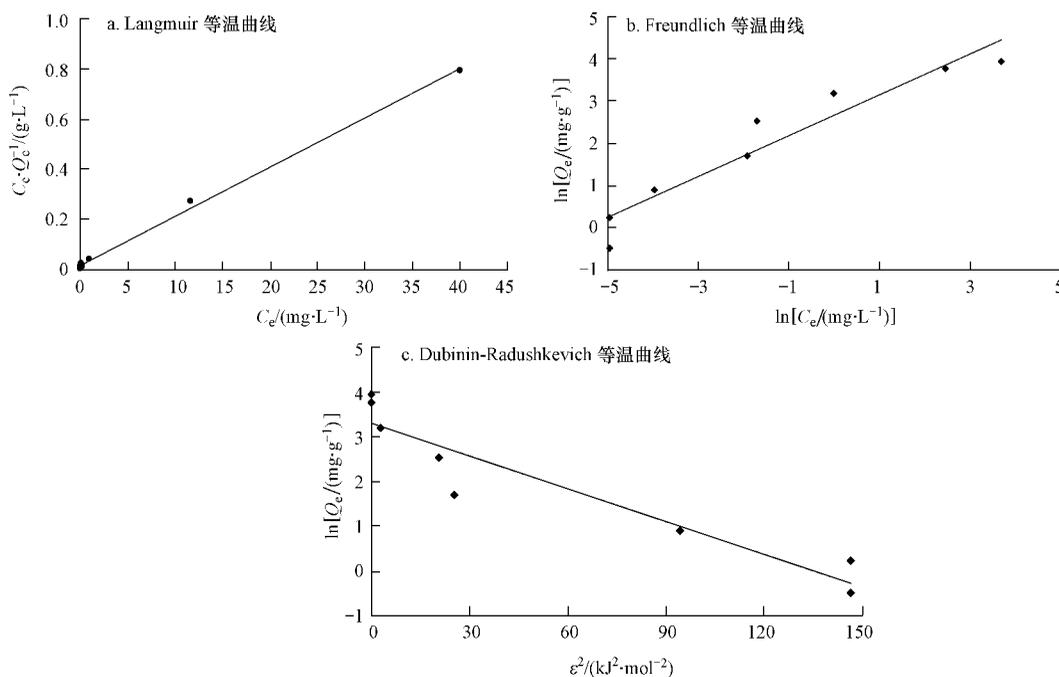


图2 吸附等温方程拟合曲线

Fig.2 Fitted curve of adsorption isotherms equation

表1 Langmuir、Freundlich、D-R 吸附等温方程参数

Table 1 Langmuir, Freundlich and D-R isotherm parameters for arsenate adsorption on Mg/Al-LDO

Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程			Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温方程		
$Q_m / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_L$	$R^2$	$n$	$k_F$	$R^2$	$\beta$	$E / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$R^2$
51.02	1.18	0.9979	2.28	14.15	0.9152	0.0243	4.54	0.8957

由图 2 和表 1 中可知, Langmuir 吸附等温方程可决系数  $R^2$  值高达 0.9979, 能够较好地拟合 Mg/Al-LDO 对溶液中 As(V) 的吸附实验数据. 同时, 由 Langmuir 吸附等温方程所计算出的  $Q_m$  为 51.02

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 而通过实验所测得 Mg/Al-LDO 对 As(V) 的最大吸附量为  $50.53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 计算数据与实验数据基本吻合. 其次为 Freundlich 吸附等温方程, 其可决系数为 0.9152,  $n$  值为 2.28 (介于 1~10), 可

见 Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附是优惠吸附, 这说明 Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附具有选择性(李明愉等, 2005). D-R 吸附等温方程的可决系数相对较低, 为 0.8957, 方程中涉及到的吸附平均自由能  $E$ , 描述的是溶液中 1 摩尔浓度溶质自由转移到吸附剂表面的能量. 当吸附平均自由能  $E$  在 1 ~ 8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  时, 吸附行为以物理吸附为主; 当吸附平均自由能大于 8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  时, 吸附行为以化学吸附为主(Chen *et al.*, 2009). 本实验中, 吸附平均自由能  $E$  为 4.54  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 故可知, Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附行为是以物理吸附为主.

表 2 不同初始浓度下的  $R_L$  值Table 2  $R_L$  values under different initial concentrations of arsenate

As(V) 初始浓度 $C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1.0	2.5	5	10	25	50	100	150
$R_L$	0.406	0.247	0.147	0.071	0.032	0.017	0.009	0.006

### 3.2 反应时间对吸附 As(V) 的影响

Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附量随反应时间变化趋势如图 3 所示. 由图来看, 在最初的 30 min 时, 吸附量可达 11.65  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 随着反应时间的增加吸附量逐渐增加. 180 min 内吸附量递增趋势最明显, 吸附量升至 15.50  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 180 ~ 720 min 内的吸附量增加缓慢, 720 min 时的吸附量为 22.79  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 1080 min 后, 曲线逐渐趋于平稳, 1440 min 时吸附量为 25.43  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 相比 1080 min 时增加 3.5%, 可认为吸附基本达到平衡.

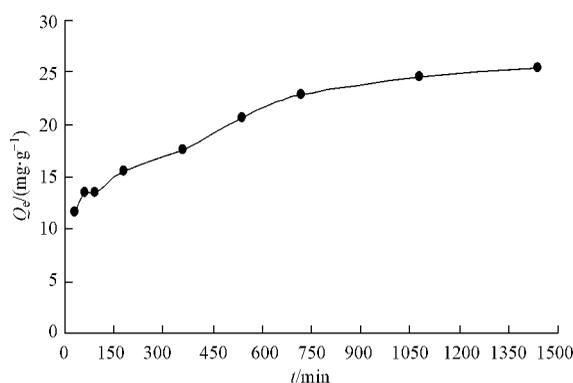


图 3 反应时间对 Mg/Al-LDO 去除 As(V) 效果的影响

Fig. 3 Effect of contact time on the removal of arsenate by Mg/Al-LDO

Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附动力学可用准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程描述, 准一级动力学方程和准二级动力学方程分别为(Lv *et al.*, 2006):

为了确定 Mg/Al-LDO 是否为 As(V) 的有效吸附剂, 用  $R_L = 1/(1 + k_L \cdot C_0)$  对 Langmuir 方程的吸附常数进行分析, 并计算出各初始浓度的  $R_L$  值(见表 2).  $R_L$  值是与吸附质起始浓度相关的, 如果  $R_L < 1$ , 说明吸附剂对吸附质的吸附过程是有效的, 如果  $R_L = 1$  或者  $> 1$ , 说明吸附剂对吸附质的吸附无效(余宙等, 2009; Goh *et al.*, 2010). 从表 2 中的  $R_L$  值可知, 在不同的初始浓度下,  $R_L$  值均低于 0.5, 说明 Mg/Al-LDO 对 As(V) 是有效的吸附剂. 表中  $R_L$  值与 As(V) 初始浓度呈反比,  $R_L$  值随着 As(V) 初始浓度的增加而递减.

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t / 2.303 \quad (6)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (7)$$

颗粒内扩散方程为(Wu *et al.*, 2001):

$$Q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (8)$$

式中,  $Q_e$  是平衡时的砷吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $Q_t$  是  $t$  时刻砷吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $t$  为反应时间;  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 和  $k_2$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 分别为准一级和准二级速率参数;  $k_p$  为颗粒扩散速率参数 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1/2}\cdot\text{min}^{-1/2}$ );  $C$  表征了边界层效应的程度. 实验数据拟合结果见图 4 和表 3.

准一级动力学方程为  $\log(Q_e - Q_t) = 1.5723 - 0.0001t$ , 可决系数为 0.9344, 一级吸附速率常数为  $2.30 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$ , 平衡吸附量为 37.35  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 与实验最大平衡吸附量 25.43  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  相差 11.92  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 而由准二级动力学方程  $t/Q_t = 0.0376t + 3.8997$ , 计算得到的可决系数为 0.9907, 平衡吸附量为 26.60  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 与实验平衡吸附量仅相差 1.17  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 因此, 准二级动力学方程能更好地描述 Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附过程. 大多数情况下, 准一级动力学方程只能应用于吸附过程的初始阶段而不是整个阶段, 而准二级动力学方程假定限速阶段可能为化学吸附, 适用于很多研究(Prasanna *et al.*, 2006).

以上两个动力学方程无法确定扩散机理, 因此, 应用颗粒内扩散方程对实验结果进行分析, 拟合方程式为  $Q_t = 0.4461t^{1/2} + 9.5996$ . 由图 4c 知拟合曲线不通过原点 ( $C \neq 0$ ), 说明颗粒扩散在吸附

过程中不是唯一的控速阶段. 因此, 颗粒内扩散模型只能用来描述 As(V) 在 Mg/Al-LDO 内部的吸附

过程, 并不适合整个过程.

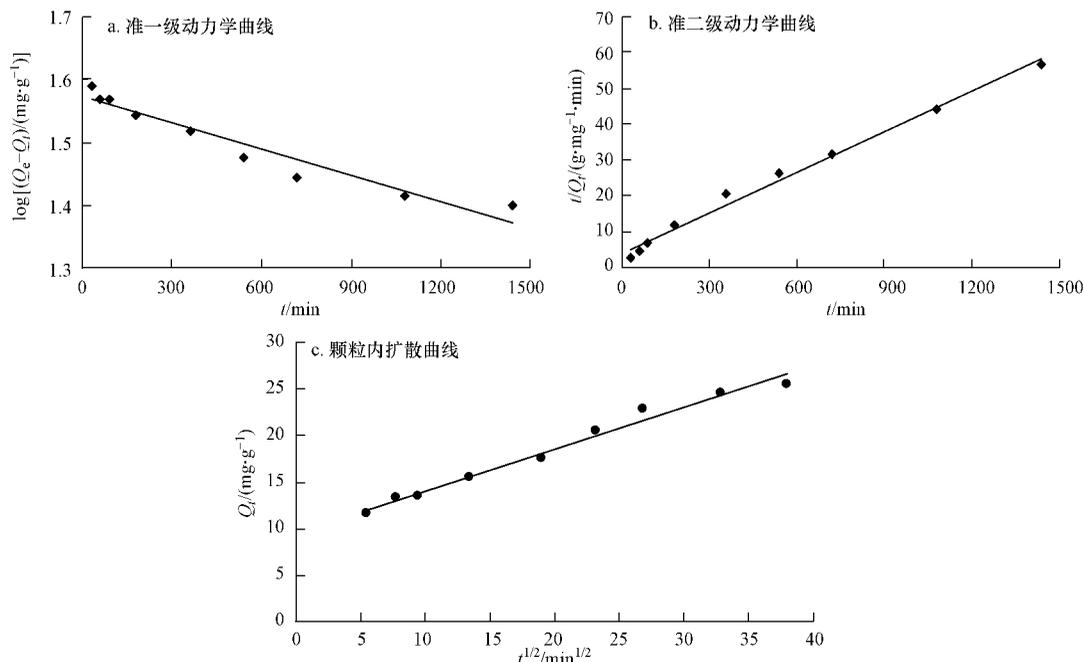


图 4 吸附动力学方程拟合曲线

Fig. 4 Plot of adsorption kinetic equation

表 3 Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附动力学参数

Table 3 Kinetic parameters for arsenate adsorption on Mg/Al-LDO

准一级动力学方程			准二级动力学方程			颗粒内扩散方程		
$Q_e - \text{计算}$ $/( \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} )$	$k_1$ $/ \text{min}^{-1}$	$R^2$	$Q_e - \text{计算}$ $/( \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} )$	$k_2$ $/( \text{g} \cdot ( \text{mg} \cdot \text{min} )^{-1} )$	$R^2$	$k_p$ $/( \text{mg} \cdot \text{g}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1/2} )$	$C$	$R^2$
37.35	$2.30 \times 10^{-4}$	0.9344	26.60	$3.63 \times 10^{-4}$	0.9907	0.4461	9.5996	0.9824

### 3.3 投加量对吸附 As(V) 的影响

Mg/Al-LDO 是否能够有效地去除 As(V) 与 Mg/Al-LDO 吸附点位的数量紧密相关, 因此, 实验考察了 Mg/Al-LDO 的投加量对 As(V) 去除效果的影响.

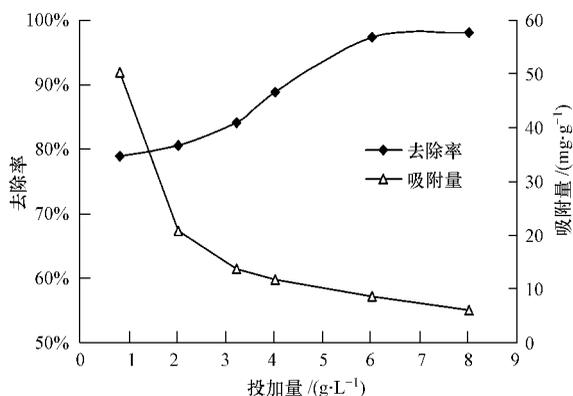


图 5 Mg/Al-LDO 投加量对 As(V) 去除效果的影响

Fig. 5 Effect of dosage on the removal of arsenate by Mg/Al-LDO

结果如图 5 所示, 随着吸附剂投加量增大, As(V) 吸附去除率迅速升高, 但单位吸附剂吸附量却在逐步下降. 投加量由  $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  提高至  $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, Mg/Al-LDO 对 As(V) 的去除率由 78.92% 提升至 88.95%, 去除率净增加 10.03%. 当投加量为  $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, As(V) 的去除率为 97.50%, 且基本达到平衡. 吸附量在投加量为  $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时达到最大, 为  $50.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 3.4 pH 值对吸附 As(V) 的影响

通常来说, 溶液 pH 值是固液界面体系中一个重要的影响因素. As(V) 去除效果随溶液 pH 值的变化如图 6 所示. 在 pH 为 2 时, As(V) 的去除率和吸附量最高, 分别为 93.54% 和  $24.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 当溶液 pH 值为 3 时, 去除率急剧下降为 77.59%, 吸附量也降为  $20.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 在 pH 值 3~10 区间内, As(V) 的去除率和吸附量基本保持平稳. 反应平衡后, 溶液 pH 值均有不同程度的升高. 由此可

知,当溶液 pH 值范围在 3~10 之间, pH 值对 Mg/Al-LDO 吸附 As(V) 的结果影响较小.

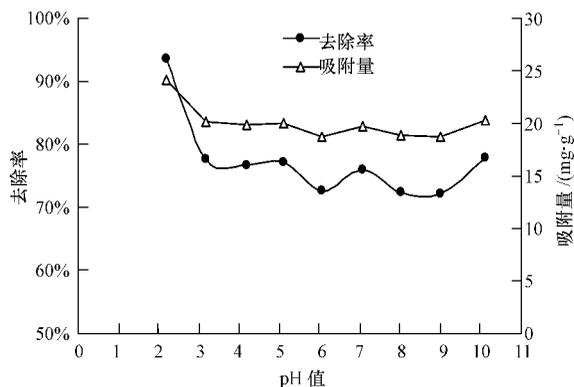


图6 溶液 pH 值对 Mg/Al-LDO 去除 As(V) 效果的影响  
Fig. 6 Effect of pH on the removal of arsenate by Mg/Al-LDO

### 3.5 Mg/Al 水滑石与 Mg/Al 双金属氧化物的表征

为了明确 Mg/Al-LDO 吸附 As(V) 的机理,对 Mg/Al-LDO 改性前后及吸附 As(V) 后进行了表征实验. 图 7 是 Mg/Al-LDHs 和吸附砷前后的 Mg/Al-LDO 的 XRD 谱图. 从 XRD 分析结果来看, Mg/Al-LDHs(图 7a) 具有非常尖锐的特征性衍射峰, 有明显的层状晶体结构. 谱图基线平稳、衍射峰窄且强度极高, 说明结晶度高、规整性好. Mg/Al-LDHs 的特征峰包括: (003) 峰 (0.756 nm)、(006) 峰 (0.378 nm)、(012) 峰 (0.258 nm). 图 7b 是 Mg/Al-LDHs 经过 500 °C 煅烧 3 h 后所得产物 Mg/Al-LDO 的 XRD 谱图. 由图中结果来看, Mg/Al-LDHs 的原始结构完全被破坏, 特征性衍射峰消失, 取而代之的是一组宽度大强度低的中高角度衍射峰, 这组衍射峰主要为结晶度良好的 MgO. 未检测到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在, 原因可能是 Mg/Al-LDO 中 Al 元素可能以微晶态形式存在, 具有很强的活性作用(沙宇等, 2009).

图 7c 中, 低角度处出现了反映水滑石层状结构的 (003)、(006)、(012) 特征衍射峰, 这些特征衍射峰峰形较图 7a 的宽, 峰高强度降低; 中高角度处出现两个宽大且强度低的衍射峰, 说明层状结构只是部分恢复.

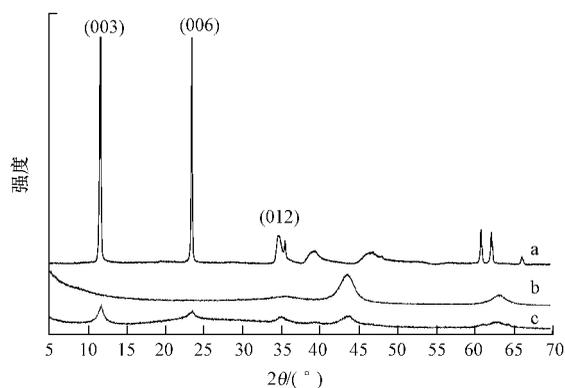


图7 Mg/Al-LDHs 及 Mg/Al-LDO 的 XRD 衍射谱图 (a. Mg/Al-LDHs, b. Mg/Al-LDO, c. 吸附 As(V) 后的 Mg/Al-LDO)

Fig. 7 XRD patterns of Mg/Al-LDHs and Mg/Al-LDO (a. Mg/Al-LDHs, b. Mg/Al-LDO, c. Mg/Al-LDO after adsorbed arsenate)

图 8 为 Mg/Al-LDHs、Mg/Al-LDO 和吸附 As(V) 后的 Mg/Al-LDO 的扫描电镜照片, 放大倍数为 5 万倍. 图 8a 中, Mg/Al-LDHs 结构规整, 片层大小基本一致, 厚度为 0.1 μm 左右, 表面光滑圆润, 片层叠加所形成的空间通道清晰可见; 而图 8b 中, Mg/Al-LDO 片层边缘粗糙, 焙烧使得水分子和 OH<sup>-</sup> 逸出, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 阴离子层消失, 片层累叠紧密基本无空间通道; 图 8c 中, 当 Mg/Al-LDO 吸附砷之后, 结构有了一定的变化, 片层边缘重新变为光滑平整, 空间通道也相应地恢复, 与图 8a 相似.

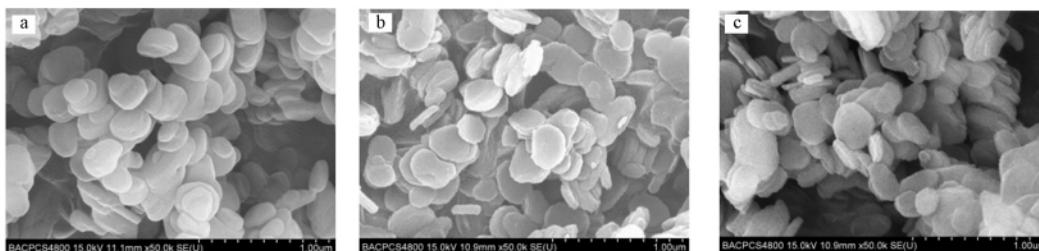


图8 Mg/Al-LDHs 及 Mg/Al-LDO 的扫描电镜照片 (a. Mg/Al-LDHs, b. Mg/Al-LDO, c. 吸附 As(V) 后的 Mg/Al-LDO)

Fig. 8 SEM micrographs of Mg/Al-LDHs and Mg/Al-LDO (a. Mg/Al-LDHs, b. Mg/Al-LDO, c. Mg/Al-LDO after adsorbed arsenate)

## 4 讨论 (Discussion)

本研究通过吸附剂吸附实验和表征实验, 对

Mg/Al-LDO 吸附 As(V) 过程中一些影响因素进行研究, 并分析了 Mg/Al-LDO 的吸附性能及可能的吸附机理.

吸附实验结果表明, Mg/Al-LDO 对 As(V) 的最大吸附量可达  $50.53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 在以往文献中有报道, 活性氧化铝和壳聚糖吸附 As(V) 的最大吸附量分别为  $15.90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $1.94 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (Lin and Wu, 2000; Chen and Chung, 2006), 钴-针铁矿、铜-针铁矿、镍-针铁矿在酸性条件下对 As(V) 的吸附量分别为  $16.32 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $19.55 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $18.90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (Mohapatra *et al.*, 2006), 经溴化十六烷基三甲基铵改性的斜发沸石在碱性条件下对 As(V) 的吸附量为  $5.4$  (Sullivan *et al.*, 2003). 可见, Mg/Al-LDO 对 As(V) 具有较强的吸附能力.

应用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 吸附方程对等温吸附实验的结果进行拟合. 发现 3 种等温吸附方程中 Langmuir 吸附等温方程描述的是单分子层吸附, 拟合结果最佳; Freundlich 吸附等温方程是经验方程, 描述的是多分子层吸附, 只能概括地表达一部分实验事实, 而不能说明吸附作用机理, 拟合结果次之; Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温吸附方程不假设吸附行为为单纯的单层吸附或者多层吸附, 而着重于区分吸附方式为物理吸附或化学吸附, 计算得出吸附平均自由能  $E$  为  $4.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 确定了 Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附行为是以物理吸附为主化学吸附为辅的复杂过程.

吸附动力学实验结果显示, Mg/Al-LDO 吸附 As(V) 的初期吸附量快速增加, 而后期增加缓慢. 应用准一级、准二级和颗粒内部扩散方程拟合结果表明, Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附较符合准二级动力学方程; 颗粒内部扩散方程次之, 且颗粒内部扩散不是唯一的控速阶段. Findon 等(1993) 认为吸附速率受 4 种因素影响, ①溶液中的溶质向颗粒周围的液膜扩散; ②由液膜向颗粒表面扩散(颗粒外部扩散); ③颗粒外部向内部点位扩散(表面扩散或孔隙扩散); ④一些涉及到物理化学吸附、离子交换、沉淀或络合的反应. 因此, 可以认为吸附初期的控速阶段为液膜扩散和颗粒外部扩散, 而后期则为颗粒内部扩散和其他反应控制. 同样地, Acharya 等(2009) 也认为初期的吸附速率取决于边界层扩散, 而在后期阶段的速率则由粒子内扩散控制.

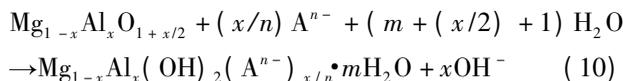
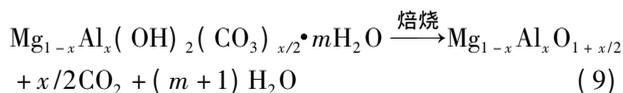
投加量实验表明, As(V) 的单位吸附量随着 Mg/Al-LDO 投加量的升高而降低, Yang 等(2005) 在焙烧态水滑石投加量对砷和硒吸附影响因素实验中, 所得结果趋势与本研究一致, 即单位吸附量

随着投加量的增加而减小. Wu 等(2010) 认为这种高投加量低吸附量的吸附结果是由吸附剂表面点位不均匀所造成. 在低投加量条件下, Mg/Al-LDO 的所有结合点位处于暴露状态, 能快速与溶液中的磷酸根离子结合, 故吸附量高; 而在高投加量条件下, 虽然结合点位增加了, 但是磷酸根离子的量是一定的, 绝对吸附量的增加小于投加量的增加. 因此, 随着投加量的增加, 单位吸附量下降.

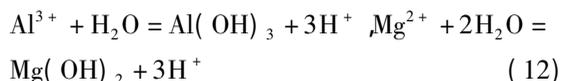
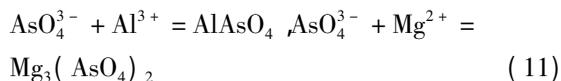
溶液 pH 值影响因素实验表明, pH 值对吸附过程影响较大, 强酸性条件下 ( $\text{pH} = 2$ ) 去除率最高. 这是因为 Mg/Al-LDO 在强酸性条件下, 双金属氧化层板部分发生溶解, 释放出  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  离子, 这些离子与 As(V) 发生沉淀(杨远盛, 2005), 因此 As(V) 吸附去除效果最好. Hermosin 等(1996) 利用 LDO 吸附不同 pH 条件下的三硝基苯酚, 作者对吸附过后的溶液进行  $\text{Mg}^{2+}$  分析, 证实 LDO 发生溶解且最大溶解量为投加量的 10%. 而当溶液 pH 值介于 3~10 时, Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附曲线波动较小. Zhu 等(2005) 和 Gaini 等(2009) 都对焙烧态镁铝水滑石对阴离子染料的吸附性能进行了研究, 结果表明 pH 值在 3.5~12 范围内, 吸附结果受 pH 值影响较小, 与本研究结果基本一致. 此外, 反应平衡后溶液 pH 值均有升高, 这是由于焙烧水滑石对溶液具有一定的缓冲作用. Mg/Al-LDO 在溶液中发生溶解而消耗了部分氢离子( Hermosin *et al.*, 1996), 同时, Mg/Al-LDO 在结构恢复过程中吸附阴离子的同时释放出  $\text{OH}^-$  导致溶液 pH 值升高(朱茂旭等, 2007).

表征实验中, Mg/Al-LDHs 的 XRD 特征峰值均略小于 Rhee 和 Liu 的结果( Rhee *et al.*, 1997; Liu *et al.*, 2009), 吸附砷之后的 Mg/Al-LDO 的 XRD 谱图显示, 水滑石层状特征峰重新出现, 但峰宽变宽, 峰高强度减弱, 说明在结构恢复过程中结晶程度下降(李冬梅等, 2007). 实验结果初步探讨了 Mg/Al-LDO 吸附 As(V) 的反应机理, 首先, 由图 7 XRD 谱图结果显示 Mg/Al-LDO 吸附 As(V) 之后的结构与水滑石相似, 以此推测 Mg/Al-LDO 吸附 As(V) 的机理之一为水滑石晶体结构的重建; 其次, 图 8 SEM 照片中可以观测出 Mg/Al-LDO 吸附 As(V) 之后(图 8c), 片层表面和边缘较吸附前(图 8b) 光滑平整, 可能是 Mg/Al-LDO 表面的镁氧化物和镁铝氢氧化物通过部分的沉淀和共沉淀作用与一部分磷酸根结合的结果. 焙烧水滑石吸附阴离子

来重建结构的过程可以用以下化学方程式来描述 ( Das *et al.* , 2006) :



沉淀与共沉淀的化学方程表达式为(杨远盛, 2005) :



本研究仅在实验室模拟条件下进行, 考虑因素较为单一, 但影响 Mg/Al-LDO 对吸附的环境因素是复杂的, 且各因素间相互影响又随着时间的延长而不断变化, 因此, 应该对实际应用过程中的条件及参数给予充分的考虑.

## 5 结论(Conclusions)

1) Mg/Al-LDO 对 As(V) 具有较强的吸附能力. 室温条件下, As(V) 初始浓度在 0 ~ 150 g·L<sup>-1</sup> 间, Mg/Al-LDO 的最大吸附量为 50.53 mg·g<sup>-1</sup>. Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附行为较符合 Langmuir 吸附等温方程, 可决系数  $R^2$  为 0.9979, 计算得出最大饱和吸附量为 51.02 mg·g<sup>-1</sup>; 由 D-R 吸附等温方程拟合可知, Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附过程是一个既有物理吸附又有化学吸附的复杂过程, 且以物理吸附为主.

2) 动力学方程拟合结果显示, Mg/Al-LDO 对 As(V) 的吸附符合准二级动力学方程. 颗粒内扩散方程拟合结果表明, 颗粒内部扩散不是唯一的控速阶段, 单位时间内 Mg/Al-LDO 对 As(V) 吸附量增加缓慢的原因主要为化学阶段对反应速率的影响.

3) Mg/Al-LDO 投加量在 0.8 ~ 8.0 g·L<sup>-1</sup> 时, 随着吸附剂投加量增大, As(V) 吸附去除率迅速升高, 但单位吸附剂吸附量却在逐步下降. 溶液 pH 值为 2 ~ 10 间时, 能够有效去除 72% ~ 95% 的 As(V).

4) Mg/Al-LDO 对 As(V) 是有效的吸附剂, 吸附机理可能为水滑石晶体结构的重建以及砷酸根与镁氧化物及铝氧化物的共沉淀作用.

责任作者简介: 曾希柏 (1965—), 男, 博士, 研究员, 主要

从事耕地质量培育, 土壤重金属行为等研究, 在国内外相关刊物发表专业论文 100 余篇. E-mail: zengxb@ieda.org.cn.

## 参考文献(References) :

- Acharya J, Sahu J N, Mohanty C R, *et al.* 2009. Removal of lead ( II ) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 149: 249-262
- Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications [J]. *Catalysis Today*, 11: 173-301
- Chen C C, Chung Y C. 2006. Arsenic removal using a biopolymer chitosan sorbent [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 41(4): 645-658
- Chen A H, Yang C Y, Chen C Y, *et al.* 2009. The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu, Zn, Ni and Pb ions in aqueous medium [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 1068-1075
- Das J, Patra B S, Baliarsingh N, *et al.* 2006. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions [J]. *Applied Clay Science*, 32(3/4): 252-260
- Findon A, McKay G, Blair H S. 1993. Transport studies for the sorption of copper ions by chitosan [J]. *Journal of Environmental Science and Health (Part A)*, 28: 173-185
- Gaimi L E, Lakraimi M, Sebban E, *et al.* 2009. Removal of indigo carmine dye from water to Mg-Al-CO<sub>3</sub>-calcined layered double hydroxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 627-632
- Goh K H, Lim T T, Banas A, *et al.* 2010. Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 179: 818-827
- Grover K, Komameni S, Katsuki H. 2009. Uptake of arsenite by synthetic layered double hydroxides [J]. *Water Research*, 43: 3884-3890
- Henke K. 2009. *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment* [M]. USA: John Wiley & Sons, Ltd., Publication. 352-401
- Hermosin M C, Pavlovic I, Ulibarri M A, *et al.* 1996. Hydrotalcite as sorbent for trinitrophenol: sorption capacity and mechanism [J]. *Water Research*, 30(1): 171-177
- Kim M J, Nriagu J, Haack S. 2002. Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan [J]. *Environmental Pollution*, 120: 379-390
- 李冬梅, 王海增, 王立秋, 等. 2007. 焙烧水滑石吸附脱除水中硫酸根离子的研究 [J]. *矿物学报*, 27(2): 109-114
- Li D M, Wang H Z, Wang L Q, *et al.* 2007. Removal of sulfate from aqueous solution by adsorption of it on layered double hydroxides [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 27(2): 109-114 (in Chinese)
- 李明愉, 曾庆轩, 冯长根, 等. 2005. 离子交换纤维吸附儿茶素的热

- 力学 [J]. 化工学报, 56(7): 1164-1167
- Li M Y, Zeng Q X, Feng C G, *et al.* 2005. Thermodynamic study of adsorption of catechin on ion exchange fiber [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering ( China ), 56(7): 1164-1167 ( in Chinese)
- Lin T F, Wu J K. 2000. Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics [J]. Water Research, 35(8): 2049-2057
- Liu R, Frost R L, Martens W N. 2009. Adsorption of the selenite anion from aqueous solutions by thermally activated layered double hydroxide [J]. Water Research, 43: 1323-1329
- Lv L, He J, Wei M, *et al.* 2006. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies [J]. Water Research, 40: 735-743
- Mohapatra M, Sahoo S K, Anand S, *et al.* 2006. Removal of As( V) by Cu( II) -, Ni( II) -, or Co( II) -doped goethite samples [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 298(1): 6-12
- Newman S P, Jones W. 1998. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests [J]. New Journal of Chemistry, 22: 108-115
- Orthman J, Zhu H Y, Lu G Q. 2003. Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions [J]. Separation and Purification Technology 31: 53-59
- Prasanna K Y, King P, Prasad V S. 2006. Equilibrium and kinetic studies for the biosorption system of copper ( II) ion from aqueous solution using Tectona grandis L. f. leaves powder [J]. Journal of Hazardous Materials, 137(2): 1211-1217
- Rhee S W, Kang M J, Kim H, *et al.* 1997. Removal of aquatic chromate ion involving rehydration reaction of calcined layered double hydroxide ( Mg-Al-CO<sub>3</sub>) [J]. Environmental Technology, 18: 231-236
- 沙宇, 刘乃田, 田小丽, 等. 2009. 焙烧态镁铝水滑石对刚果红的脱色性能研究 [J]. 工业用水与废水, 40(6): 78-81
- Sha Y, Liu N T, Tian X L, *et al.* 2009. Decoloration performance of calcined Mg-Al hydrotalcite to cango red [J]. Industrial Water & Wastewater, 40(6): 78-81( in Chinese)
- Smedley P L, Nicolli H B, Macdonald D M J, *et al.* 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwater from LaPampa, Argentina [J]. Applied Geochemistry, 17: 259-284
- Sullivan E J, Bowman R S, Legiec I A. 2003. Sorption of arsenic from soil-washing leachate by surfactant-modified zeolite [J]. Journal of Environmental Quality, 32(6): 2387-2391
- Wu F C, Tseng R L, Juang R S. 2001. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan [J]. Water Research, 35(3): 613-618
- Wu X M, Wang Y L, Xu L L, *et al.* 2010. Removal of perchlorate contaminants by calcined Zn/Al layered double hydroxides: Equilibrium, kinetics, and column studies [J]. Desalination, 256: 136-140
- Yang L, Shahrivari Z, Liu P K T, *et al.* 2005. Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides ( LDH) [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44: 6804-6815
- 杨远盛. 2005. 阴离子粘土合成及吸附砷( V) 的研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学. 43-44
- Yang Y S. 2005. Study on synthesis and adsorption of As( V) behavior of anionic clays [D]. Hefei: Hefei University of Technology. 43-44
- 余宙, 仵彦卿, 刘预. 2009. 新型交联壳聚糖材料对地下水重金属 Zn<sup>2+</sup> 的吸附性能 [J]. 生态环境学报, 18(6): 2102-2107
- Yu Z, Wu Y Q, Liu Y. 2009. Adsorption characteristics of bivalent zinc ion in groundwater absorbed by novel cross-linked chitosan material [J]. Ecology and Environmental Sciences, 18(6): 2102-2107( in Chinese)
- Zhu J, Huang Q Y, Pigna M, *et al.* 2010. Immobilization of acid phosphatase on uncalcined and calcined Mg/Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides [J]. Colloids and Surfaces ( B: Biointerfaces ), 77: 166-173
- Zhu M X, Li Y P, Xie M, *et al.* 2005. Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study [J]. Journal of Hazardous Materials B, 120: 163-171
- 朱茂旭, 王征, 李艳苹, 等. 2007. 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, 26(3): 371-375
- Zhu M X, Wang Z, Li Y P, *et al.* 2007. Sorption of anionic dye acid blue-80 onto hydrotalcite and its calcined product [J]. Environmental Chemistry, 26(3): 371-375( in Chinese)