



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.

Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的吸附性能及其机理

向速林[✉], 龚聪远, 楚明航

华东交通大学土木建筑学院, 南昌 330013

第一作者: 向速林(1978—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水资源与环境。E-mail: slixiang2001@163.com

[✉]通信作者

摘要 通过成核/晶化隔离法制备了氯离子型镁铝层状双金属氢氧化物(Mg-Al-Cl⁻ LDH), 并用于磷酸盐的吸附; 借助扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)进行了表征, 并探究其吸附磷酸盐的机理。结果表明: 当pH为4~7时, Mg-Al-Cl⁻ LDH对磷的吸附效果较好, 而在碱性条件下吸附量会下降; 磷质量浓度为50 mg·L⁻¹, 当pH为5时, Mg-Al-Cl⁻ LDH投加量为2 g·L⁻¹时, 磷去除率可达到100%; 共存离子CO₃²⁻会对吸附产生一定影响, 当CO₃²⁻质量浓度为50 mg·L⁻¹时, 磷去除率由87%降低到63%。Mg-Al-Cl⁻ LDH对磷的吸附过程在前15 min迅速, 90 min时达到平衡, 符合准二级动力学和Sips吸附等温模型, 说明主要吸附过程以化学吸附为主, 理论最大吸附量为62.46 mg·g⁻¹。表征结果表明, Mg-Al-Cl⁻ LDH为典型的六边形层片结构, 吸附后依旧保持该结构。Mg-Al-Cl⁻ LDH对磷的吸附机理主要为静电吸引、层间阴离子交换、配体交换过程。

关键词 层状双金属氢氧化物; 磷; 吸附; 影响因素; 吸附机理

随着我国城市化和工业化的迅速发展, 大量的含磷废水未经有效处理排入水环境中, 导致河道和湖泊的水质急剧恶化, 出现水体黑臭现象^[1]。过量的磷是引起水体富营养化的主要原因^[2], 水体富营养化会导致藻类过度生长, 降低水质, 严重危害水生态系统及人类健康^[3]。因此, 开发经济高效的除磷技术成为研究的重点。目前, 污水除磷技术主要包括化学沉淀法、生物处理法、膜处理法、吸附法等。与其他方法相比, 吸附法具有操作简单, 经济效益好, 灵活性高等优点, 使其在水处理中得到广泛研究和应用^[4]。

近年来, 层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDH)作为一种新兴材料得到研究人员的广泛关注, 其特殊的层状结构相比其他常规吸附剂具有更好的阴离子交换能力及更高的吸附容量, 同时其具有制备简单、成本廉价的优点^[5]。但在以前的报道中, 所制备LDH大多为CO₃²⁻-LDH, 而对于Cl⁻-LDH吸附磷的研究较少。由于CO₃²⁻的离子交换性能要强于H₂PO₄⁻^[6], CO₃²⁻不易与磷酸根进行离子交换, 限制了其对磷的吸附性能。例如, EDAÑOL等^[7]采用共沉淀法合成Mg-Al-CO₃²⁻ LDH, 其对磷的吸附量仅为23.792 mg·L⁻¹。

由于Mg、Al元素在地壳中丰度高, 采用Mg、Al作为原料可减少成本, 相对其他金属, 对环

收稿日期: 2021-10-11; 录用日期: 2021-11-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51768019)

境也更友好^[8]。因此,本研究以Cl⁻作为层间阴离子以及Mg、Al为金属前体,通过成核/晶化隔离法制备了Mg-Al-Cl⁻ LDH,通过表征手段对吸附剂吸附前后的结构形貌进行分析,且考察了其对磷的吸附性能,探究了可能的吸附机理,以期为Mg-Al-Cl⁻ LDH吸附除磷提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

主要试剂:抗坏血酸、酒石酸锑钾、磷酸二氢钾、钼酸铵、盐酸、氢氧化钠、六水合氯化镁、六水合氯化铝,均为分析纯,均购置于西陇化工集团有限公司。

主要仪器:Bruke D8X射线衍射仪、Nicolet 6700傅里叶变换红外光谱仪、Zeiss Gemini 300扫描电子显微镜、UV-1801紫外可见分光光度计、SHA-B恒温振荡器(上海力辰邦西仪器科技有限公司)。

1.2 材料制备

采用成核/晶化隔离法制备,即成核和晶化分开,以去离子水为溶剂。首先,按照Mg:Al摩尔比为2:1称取一定量的MgCl₂·6H₂O与AlCl₃·6H₂O溶于100 mL去离子水中,超声处理15 min使其充分溶解混合,标记为溶液A。同时,配置一定量的3 mol·L⁻¹ NaOH溶液作为沉淀剂,标记为溶液B。在60 °C下同时将A、B两种溶液滴入盛有50 mL去离子水的烧杯中并伴随高转速搅拌,整个体系pH维持在10左右。随后,将浆液置入聚四氟乙烯内衬反应釜中,在150 °C下晶化12 h,将晶化产物离心,再洗涤至上清液pH为中性,将所得白色膏体置于鼓风干燥箱中以80 °C恒温干燥至恒重后研磨过100目筛,得到白色粉末即为Mg-Al-Cl⁻ LDH。

1.3 吸附实验

通过静态吸附实验研究Mg-Al-Cl⁻ LDH对磷的吸附,考察溶液pH、吸附剂投加量、共存离子等因素对磷的吸附效果影响。取50 mL已知浓度的KH₂PO₄溶液于50 mL具塞三角瓶中,用0.1 mol·L⁻¹的NaOH和HCl调节至所需pH,投加一定量的Mg-Al-Cl⁻ LDH,置于25 °C、180 r·min⁻¹恒温水浴振荡箱中振荡一定时间后取上清液经0.45 μm滤膜过滤,根据(GB 11893-1989)钼酸铵分光光度法测定滤液中的剩余磷质量浓度。按照式(1)和式(2)计算磷吸附量和去除率。

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

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡吸附量,mg·g⁻¹; η 为磷去除率,%; C_0 为吸附前溶液中磷的初始质量浓度,mg·L⁻¹; C_e 为吸附后溶液中的剩余磷质量浓度,mg·L⁻¹; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂投加量,g。

1) 吸附动力学实验。分别在1、3、5、10、15、30、45、60、75、90、120、150 min取样测定磷质量浓度,计算吸附量,pH为5,磷的初始质量浓度为50 mg·L⁻¹,Mg-Al-Cl⁻ LDH投加量为1 g·L⁻¹。采用准一级(式(3))、准二级(式(4))和颗粒内扩散(式(5))动力学模型对数据进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (5)$$

式中: q_e 为平衡吸附量,mg·g⁻¹; q_t 为时间为t时的吸附量,mg·g⁻¹; t 为吸附时间,min; k_1 为准一级动力学方程常数,min⁻¹; k_2 为准二级动力学方程常数,g·(mg·min)⁻¹; k_i 为颗粒内扩散速率常数,g·(mg·min^{0.5})⁻¹; C 为与边界层厚度有关的参数。

2) 吸附等温线实验。分别在磷质量浓度为20、30、50、100、150、200、250 mg·L⁻¹的条件下

测定吸附后的剩余磷质量浓度, 计算吸附量, pH 为 5, 磷的初始质量浓度为 50 mg·L⁻¹, Mg-Al-Cl⁻ LDH 投加量为 1 g·L⁻¹, 吸附时间为 150 min。采用 Langmuir(式 (6))、Freundlich(式 (7)) 和 Sips(式 (8)) 吸附等温模型对数据进行拟合。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^N}{1 + K_s C_e^N} \quad (8)$$

式中: q_e 、 q_m 分别为平衡吸附量、吸附剂的最大吸附量, mg·g⁻¹; K_L 为 Langmuir 吸附常数, L·mg⁻¹; C_e 为溶液剩余磷质量浓度, mg·L⁻¹; K_F 为 Freundlich 等温吸附常数, (mg·g⁻¹)·(mg·L⁻¹)ⁿ; n 为吸附常数; K_s 为 Sips 吸附参数, L·mg⁻¹; N 为非均一系数。

3) pH 对吸附的影响。调节溶液 pH 为 3~11, Mg-Al-Cl⁻ LDH 投加量为 1 g·L⁻¹, 磷的初始质量浓度为 50 mg·L⁻¹, 吸附时间为 150 min, 吸附后测定剩余磷质量浓度, 计算吸附量。

4) 吸附剂投加量对吸附的影响。改变 Mg-Al-Cl⁻ LDH 投加量, 使其投加量分别为 0.4、0.8、1、1.2、1.6、2 g·L⁻¹, pH 为 5, 磷的初始质量浓度为 50 mg·L⁻¹, 吸附时间为 150 min, 吸附后测定剩余磷质量浓度, 计算吸附量。

5) 共存离子对吸附的影响。向溶液中分别加入质量浓度为 50 mg·L⁻¹ 的 CO₃²⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻, Mg-Al-Cl⁻ LDH 投加量为 1 g·L⁻¹, 磷的初始质量浓度为 50 mg·L⁻¹, 吸附时间为 150 min, 吸附后测定剩余磷质量浓度, 计算吸附量。

2 结果与讨论

2.1 磷吸附性能的影响因素

1) pH 对吸附性能的影响。不同 pH 下, Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的吸附效果如图 1 所示。当体系 pH 在 3~10 时, Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的吸附量表现为先升高后降低, 在 pH 为 4~7 的条件下的吸附效果最佳。由于 LDH 的等电点普遍较高, 因此, 根据吸附材料的零点电荷性质, 在较低 pH 范围内, pH<pH_{pzc}, Mg-Al-Cl⁻ LDH 层板上的 M—OH⁻发生质子化得到带正电荷的 M—OH⁺, 可通过静电引力吸附 H₂PO₄⁻与 HPO₄²⁻。磷在不同 pH 中的存在形式也不同(式 (9))^[9]。



式中: pK₁=2.12, pK₂=7.21, pK₃=12.67。

当 pH 为 3~11 时, 磷酸盐主要以 H₂PO₄⁻和 HPO₄²⁻的形式存在; 随着 pH 的逐渐增加, H₂PO₄⁻所占比例先升高后降低, 随后逐渐转化为 HPO₄²⁻。由于 H₂PO₄⁻的吸附自由能低于 HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻比 HPO₄²⁻更容易被吸附^[10], 且 HPO₄²⁻与 LDH 形成络合相比 H₂PO₄⁻需要占据更多的吸附位点, 形成的络合物覆盖了吸附位点也可能导致吸附效率的降低^[11]。因此, 当 pH>7 之后, H₂PO₄⁻逐渐转化为 HPO₄²⁻, 吸附量开始下降。随着 pH 的继续增大, 当 pH>pH_{pzc} 后, Mg-Al-Cl⁻ LDH 表面呈现电负性, 静电斥力导致磷酸盐离子难以吸附到其表面, 同时溶液中的 OH⁻含量也逐渐增加, 会与磷酸盐竞争吸附位点,

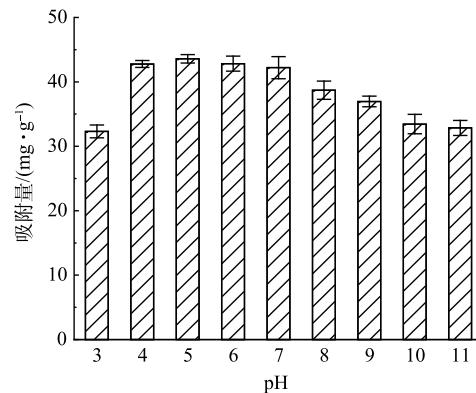


图 1 pH 对 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附磷的影响

Fig. 1 Effect of pH on phosphate adsorption by Mg-Al-Cl⁻ LDH

因此吸附量持续下降。然而，在碱性条件下，Mg-Al-Cl⁻ LDH 依旧拥有一定的吸附量，说明静电吸附作用只是其一，吸附过程还存在其他相互作用。在 pH 为 3 时吸附量下降，可能是由于 Mg-Al-Cl⁻ LDH 在较酸性的条件下溶解导致结构坍塌^[11]。

2) 吸附剂投加量对吸附性能的影响。Mg-Al-Cl⁻ LDH 投加量对吸附效果的影响如图 2 所示。当投加量由 0.4 g·L⁻¹ 增加到 1.2 g·L⁻¹ 时，Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的去除率由 43.84% 增加到 94.14%；增加到 2 g·L⁻¹ 时，去除率到达了 100%。这说明 Mg-Al-Cl⁻ LDH 是一种优良的磷吸附剂。然而，当吸附剂投加量增加到 2 g·L⁻¹ 时，吸附量由 54.79 mg·L⁻¹ 下降到了 25 mg·L⁻¹。这是由于：当水中磷质量浓度一定时，投加量的增加相应所提供的吸附位点越多，去除率也越高，但同时也会导致吸附能力过剩，吸附剂并未达到饱和吸附，吸附位点的利用率降低；此外，过高的投加量也会导致吸附剂的浪费，增加不必要的成本。另外，随着 Mg-Al-Cl⁻ LDH 的投加量由 1.2 g·L⁻¹ 增加到 2 g·L⁻¹，磷的去除率的上升趋势并不明显，但磷的吸附量却持续下降。因此，为了同时获得合适磷的吸附量及去除率，后续实验的 Mg-Al-Cl⁻ LDH 投加量采用 1 g·L⁻¹。

3) 共存离子对吸附性能的影响。在实际废水中一般会存在多种阴离子，这些共存阴离子可能会与磷酸盐离子形成竞争吸附，从而影响吸附剂的吸附效果。图 3 显示了几种常见阴离子存在的情况下，Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的吸附量及去除率变化情况。可以看出，共存离子干扰强弱的顺序为 CO₃²⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻>Cl⁻。Cl⁻ 和 NO₃⁻ 对吸附几乎没有影响。SO₄²⁻ 和 CO₃²⁻ 对吸附有较大影响，主要是由于 SO₄²⁻ 和 CO₃²⁻ 具有更高的负价态，更容易通过离子交换进入层间^[12]，且 SO₄²⁻ 和 CO₃²⁻ 会通过静电吸附和络合作用在 Mg-Al-Cl⁻ LDH 表面竞争吸附位点^[13]。此外，CO₃²⁻ 的存在也会使溶液 pH 升高，从而导致吸附量下降。在 CO₃²⁻ 的影响下，Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的去除率为 63%，说明其对磷酸盐具有一定的选择性。

4) 吸附动力学分析。本实验使用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型动力学对数据进行了拟合，结果如图 4 所示，动力学相关参数见表 1。由图 4(a) 可知，吸附反应在前 15 min 非常迅速，这是因为在反应初始阶段吸附剂含有大量的吸附位点。随着时间推移，吸附剂上可提供的吸附位点逐渐较少，吸附速率逐渐平缓，在 90 min 左右基本达到平衡，此时饱和吸附容量为 43.85 mg·L⁻¹。由表 1 可知，准二级动力学模型的拟合度 ($R^2>0.966$) 高于准一级动力学模型的拟合度 ($R^2>0.819$)，说明 Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的吸附过程更符合准二级动力学模型，且准二级动力学拟合所得吸附容量与实验所得值接近。由此可推断 Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的吸附主要由化学吸附所控制^[14]。

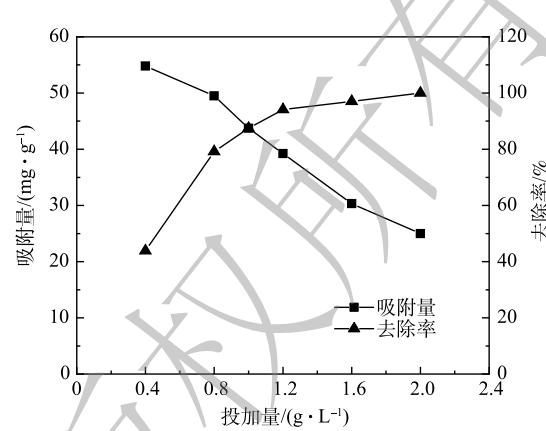


图 2 投加量对 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附磷的影响

Fig. 2 Effect of dosage on phosphate adsorption by Mg-Al-Cl⁻ LDH

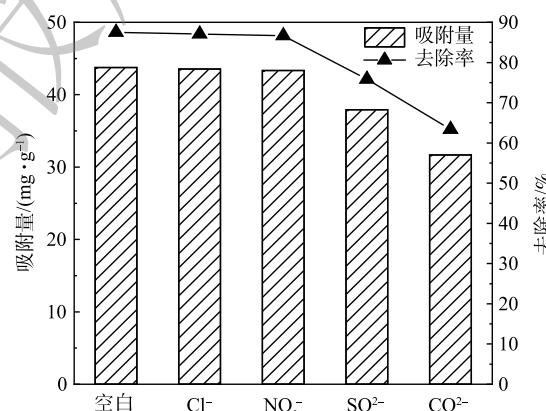


图 3 共存离子对 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of coexisting anions on phosphate adsorption by Mg-Al-Cl⁻ LDH

颗粒内扩散模型拟合见图 4(b)。由表 1 可知, 颗粒内扩散相关参数 $k_1 > k_2 > k_3$, 说明吸附的过程有 3 个限制步骤。其中 k_1 较大, 说明第 1 阶段反应速率快, 在 Mg-Al-Cl⁻ LDH 表面上扩散的速率限制是由静电吸引引起的^[15]; 第 2 阶段为磷酸盐离子通过孔隙扩散进入 Mg-Al-Cl⁻ LDH 内表面, 速率缓慢, 受颗粒内扩散限制; 第 3 阶段为吸附平衡阶段, 吸附位点饱和, 基本达到吸附平衡。直线并未经过原点, 说明颗粒内扩散并不是唯一控制吸附反应速率的因素^[16]。

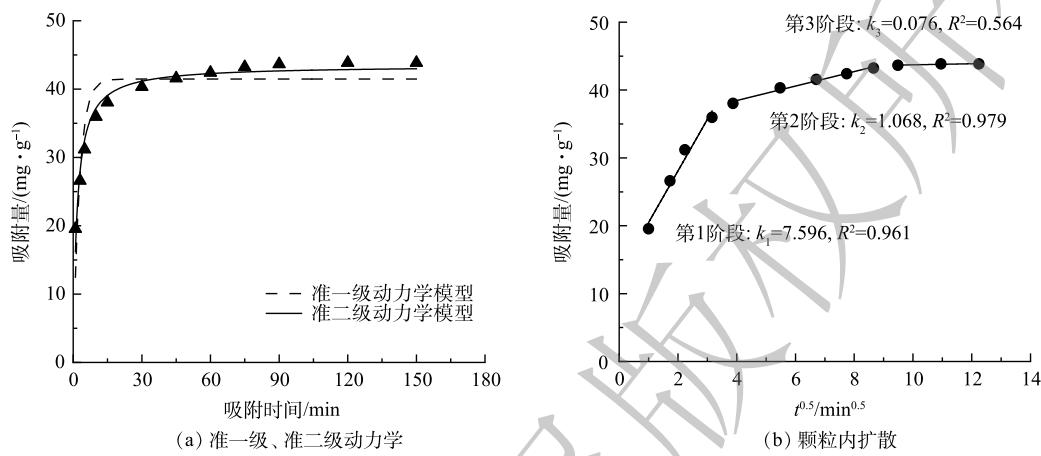


图 4 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附动力学
Fig. 4 Adsorption kinetics of Mg-Al-Cl⁻ LDH

表 1 吸附动力学拟合参数
Table 1 Adsorption kinetics fitting parameters

准一级动力学			准二级动力学			颗粒内扩散					
$q_e(\text{cal})/\text{(mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e(\text{cal})/\text{(mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/\text{(g}\cdot\text{mg}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	$k_1/\text{(g}\cdot\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	R_1^2	$k_2/\text{(g}\cdot\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	R_2^2	$k_3/\text{(g}\cdot\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	R_3^2
41.476	0.357	0.819	43.460	0.014	0.966	7.596	0.961	1.068	0.979	0.076	0.564

5) 吸附等温线。图 5 为 Mg-Al-Cl⁻ LDH 的吸附等温线拟合曲线, 拟合参数见表 2。随着溶液中磷质量浓度增加, Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的吸附量也随之增加。这是因为: 当溶液中磷酸盐质量浓度增加时, 浓度梯度具有更强的驱动力来克服固液之间的传质阻力, 使磷酸盐与 Mg-Al-Cl⁻ LDH 之间的碰撞概率增加。当 Mg-Al-Cl⁻ LDH 的吸附位点逐渐被占据达到饱和后, 吸附量不再变化, 达到吸附平衡。由表 2 可知, 吸附等温线的拟合程度为 Sips>Freundlich>Langmuir。这说明 Sips 模型能更好的描述 Mg-Al-Cl⁻ LDH 的等温吸附行为, 即该体系的吸附

过程在磷质量浓度低时为 Freundlich 模型的非均匀多分子层吸附, 在磷质量浓度高时为 Langmuir 模型的单层吸附^[17]。同时, Langmuir 模型拟合的最大吸附量也与实验所得吸附量接近。Freundlich 模型中 $1/n$ 在 0.1~0.5, 表明 Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的吸附易于进行^[18]。表 3 列举了不同吸附剂对磷的最大吸附量。可以看出, 本研究的 Mg-Al-Cl⁻ LDH 具有相对较高的吸附容量, 作为磷吸附剂有很强的

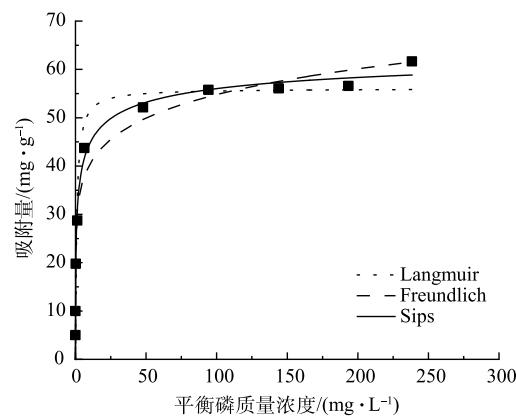


图 5 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherms of Mg-Al-Cl⁻ LDH

表2 吸附等温线拟合参数
Table 2 Adsorption isotherm fitting parameters

温度/K	Langmuir			Freundlich			Sips			
	q_m /(mg·g ⁻¹)	K_L /(L·mg ⁻¹)	R^2	1/n	K_F	R^2	q_m /(mg·g ⁻¹)	K_s /(L·mg ⁻¹)	N	R^2
298	54.524	1.194	0.890	0.134	29.563	0.929	62.460	0.876	0.470	0.989

竞争力。

2.2 吸附剂表征及吸附机理

Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附磷前后的 SEM-EDS 图如图 6 所示。图 6(a) 为 Mg-Al-Cl⁻ LDH 的 SEM 图。可以看出，通过成核/晶化隔离法制备的 Mg-Al-Cl⁻ LDH 为规则的六边形层片结构，晶体大小均一，表面光滑，结晶度较好，而 LAFI 等^[24] 单纯通过共沉淀法制备的 Mg-Al-Cl⁻ LDH 没有达到此效果。图 6(b) 为 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附磷后的 SEM 图。由图 6(b) 可知，Mg-Al-Cl⁻

LDH 吸附磷后依旧保持层片结构但表面光滑度降低。这可能是因磷被吸附在 Mg-Al-Cl⁻ LDH 表面所造成的。图 6(c) 和图 6(d) 分别为 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附磷前后的 EDS 图。由图 6(c) 和图 6(d) 可知，Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附磷后，图谱中出现磷元素，可见磷被成功吸附在 Mg-Al-Cl⁻ LDH 上，且吸附后 Cl 的峰强度降低，Cl 含量减少，说明氯离子通过离子交换被磷酸盐离子交换出层间。

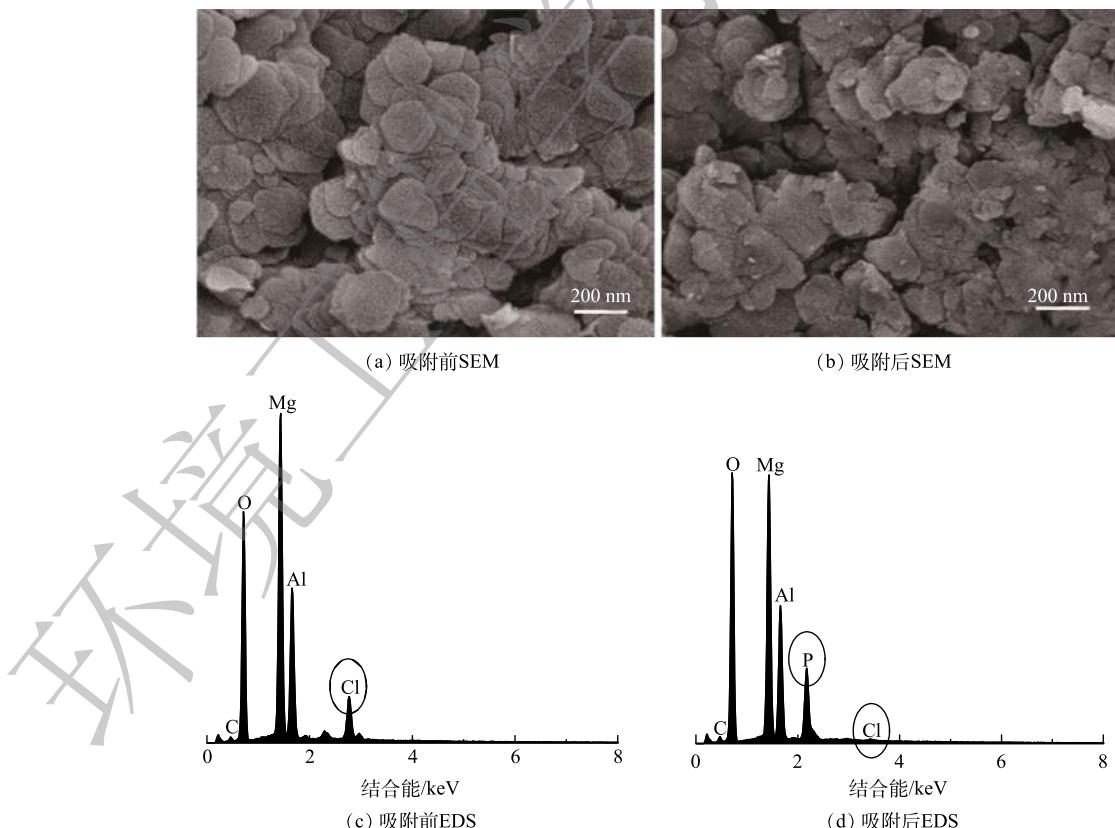


图6 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附前后 SEM-EDS 图
Fig. 6 SEM-EDS images of Mg-Al-Cl⁻ LDH before and after adsorption

表3 不同吸附剂对水中磷的吸附

Table 3 Adsorption of phosphate in water by various adsorbents

吸附剂	饱和吸附量/(mg·g ⁻¹)	来源
LaMZ	52.25	[19]
互穿网络水凝胶	19.68	[20]
MgO/果胶	72.50	[21]
Ce-BC	77.70	[22]
Zr-CaMs	22.37	[23]
Mg-Al-Cl ⁻ LDH	62.46	本研究

图 7 为 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附磷前后的 XRD 图。在衍射角 2θ 值约为 11.3° 、 22.8° 、 34.7° 、 39.1° 、 46.3° 、 60.5° 、 61.8° 处分别对应的衍射晶面 (003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)、(113)，表现出典型的 LDH 结构特征，且衍射峰强而尖锐，没有出现其他杂相峰，说明其纯度和结晶度较高^[25]。在 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附磷后，结晶度降低，但各个特征衍射峰依然存在，说明其依旧保持层状结构。通过 Jade 6.0 软件分析得到，Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附磷后的层间距发生变化，由 0.759 nm 增加到 0.776 nm ，说明层间发生了离子交换，磷酸盐离子的插入扩大了层间距。 d 为 0.776 nm 也与磷酸盐作为层间阴离子所制备的 LDH 层间距接近^[26]。

Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附磷前后的 FT-IR 如图 8 所示。图 8 中 3565 cm^{-1} 处较大的吸收峰是金属氢氧化物层板上—OH 基团的伸缩振动， 1610 cm^{-1} 处的吸收峰为—OH 的弯曲振动，表明层间结晶水的存在^[27]。 1370 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 中 C—O 的不对称伸缩振动峰，可能来自制备过程中去离子水或空气中的 CO_2 。 1067 cm^{-1} 处属于 P—O 键的不对称振动峰^[28]，说明磷吸附在了 Mg-Al-Cl⁻ LDH 上。 664 cm^{-1} 处为 M—O (M 为 Mg, Al) 的拉伸振动峰^[29]，并且在吸附过后峰强度降低，说明 M—O 参与了吸附反应。此外，—OH 基团对应的吸收峰发生了偏移， 551 cm^{-1} 处的振动带归因于 O—P—O 的弯曲振动^[30]。这进一步说明了磷酸盐与 Mg-Al-Cl⁻ LDH 层板上的—OH 通过配体交换形成了络合物。

图 9 为 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附磷前后的 XPS 全谱图。由图 9 可以看出，在 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附磷后，出现了一个新的 P2p 峰，同时 Cl2p 峰在吸附后几乎消失，因而进一步证实了磷酸盐离子与氯离子之间的离子交换行为。

图 10 显示了 O1s、P2p、Al2p、Mg1s 的 XPS 谱图。图 10(a) 为 P2p 图，P2p 解卷成 2 个重叠的峰，分别归因于磷酸盐的 $\text{P}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{P}2\text{p}_{3/2}$ ，对应以 H_2PO_4^- 与 HPO_4^{2-} 形式存在的磷酸盐。图 10(b) 为 Mg1s 图，在吸附后 Mg1s 由 1304.09 eV 向较高能级偏移了 0.34 eV 。图 10(c) 为 Al2p 图，Al2p_{1/2} 和 Al2p_{3/2} 的峰面积比发生了明显的变化，结合能为 73.85 eV 对应的 Al—OH 峰面积比由 27.24% 降至 19.5% ，说明 Mg-Al-Cl⁻ LDH 表面的羟基官能团

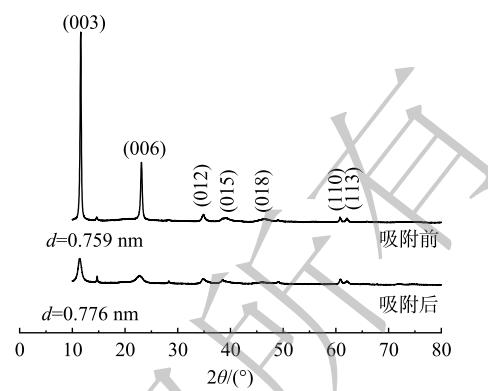


图 7 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附前后 XRD 图
Fig. 7 XRD patterns of Mg-Al-Cl⁻ LDH before and after adsorption

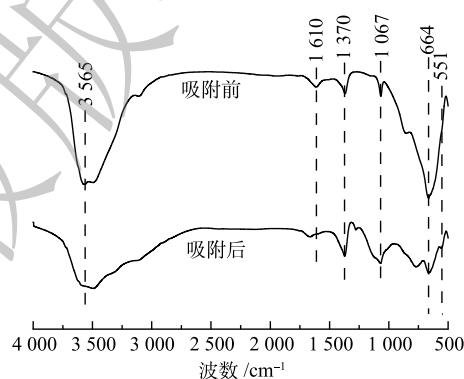


图 8 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附前后 FTIR 图
Fig. 8 FTIR spectra of Mg-Al-Cl⁻ LDH before and after adsorption

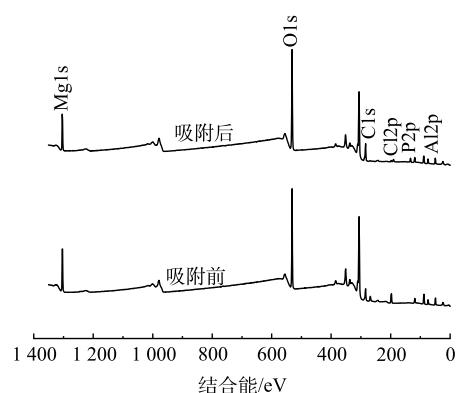


图 9 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附前后 XPS 全谱图
Fig. 9 XPS spectra of Mg-Al-Cl⁻ LDH before and after adsorption

通过配体交换形成 $Mg(Al)-O-P$ 络合^[31]。此外, 图10(d)中O1s在结合能531.94 eV处对应的M—OH (M 为Mg, Al)峰在吸附后峰面积比由86.45%降至75.28%, M—O的比例由13.55%升高至24.72%, 也表明了Mg-Al-Cl⁻ LDH上的含氧官能团对磷酸盐具有很强的亲和力^[32], 其表面的—OH参与了磷酸盐的吸附过程形成了M—O—P络合^[33]。

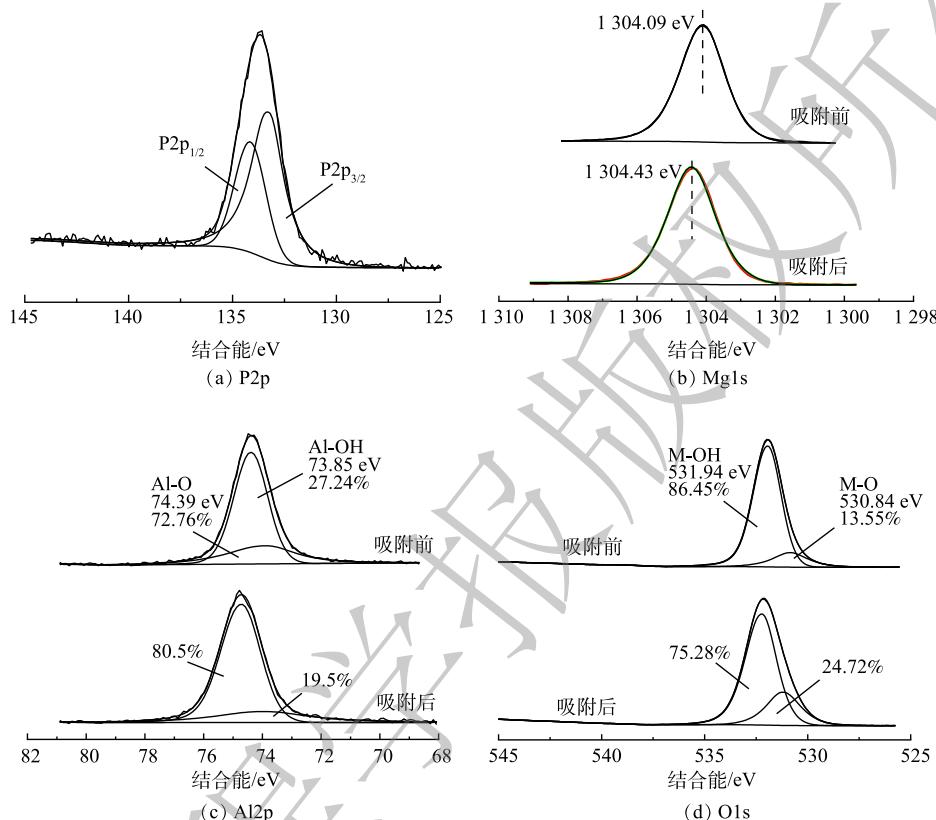
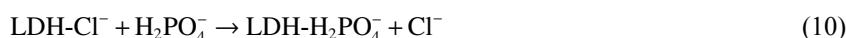


图10 Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附前后 O1s、P2p、Al2p、Mg1s 图谱

Fig. 10 O1s, P2p, Al2P, Mg1s spectra of Mg-Al-Cl⁻ LDH before and after adsorption

以上对吸附剂的表征分析结果表明, Mg-Al-Cl⁻ LDH 吸附磷酸盐的机理为层间阴离子交换(式(10))、配体交换形成单齿或双齿络合(式(11)和式(12))以及在 pH 较低时($pH < pH_{pzc}$)存在静电吸附(式(13))。



3 结论

1) Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的吸附效果优于前人所研究的 Mg-Al-CO₃²⁻ LDH。pH 会影响 Mg-Al-Cl⁻ LDH 的吸附性能, 在 pH 为 4~7 时吸附效果最佳; 随着 pH 增大, 吸附量会下降。在 50 mg·L⁻¹ 磷的质量浓度下, Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的去除率随投加量增加持续上升, 当其投加量为 2 g·L⁻¹ 时, 水中磷可全部去除。在质量浓度为 50 mg·L⁻¹ 的 CO₃²⁻ 的影响下, Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的去除率在 60% 以上, 表现出一定的选择性。

2) Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷的吸附在前 15 min 反应迅速, 在 90 min 时可达到吸附平衡, 符合准二级动力学模型, 吸附过程主要为化学吸附, 颗粒内扩散并不是唯一控制吸附反应速率的因素。Sips 模型能更好的描述吸附过程, 对磷的理论最大吸附量可达 62.46 mg·g⁻¹。

3) 通过表征分析发现, 成核/晶化隔离法制备的 Mg-Al-Cl⁻ LDH 拥有规整的六边形层片结构, 具备典型的 LDH 结构, 且晶体大小均一, 结晶度较好, 在吸附磷后依旧保持层状结构。Mg-Al-Cl⁻ LDH 对磷酸盐的吸附机理主要为静电吸引、离子交换、配体交换过程。

参 考 文 献

- [1] 赵鹏, 苏子龙, 何剑伟, 等. DSB+CPB 复合改性膨润土对磷酸盐的吸附[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(4): 906-916.
- [2] 王乐阳, 许骐, 周琴, 等. 镍铝/壳聚糖复合小球对水中磷的吸附及机理[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(9): 2490-2501.
- [3] NAKARMI A, BOURDO S E, RUHL L, et al. Benign zinc oxide betaine-modified biochar nanocomposites for phosphate removal from aqueous solutions[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 272: 111048.
- [4] JUNG K, LEE S Y, CHOI J, et al. Synthesis of Mg-Al layered double hydroxides-functionalized hydrochar composite via an in situ one-pot hydrothermal method for arsenate and phosphate removal: Structural characterization and adsorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129775.
- [5] SHARMA R, ARIZAGA G G C, SAINI A K, et al. Layered double hydroxide as multifunctional materials for environmental remediation: From chemical pollutants to microorganisms[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2021, 29: e319.
- [6] 吕维扬, 孙继安, 姚玉元, 等. 层状双金属氢氧化物的控制合成及其在水处理中的应用[J]. 化学进展, 2020, 32(12): 2049-2063.
- [7] EDAÑOL Y D G, POBLADOR J A O, TALUSAN T J E, et al. Co-precipitation synthesis of Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides and its adsorption kinetics with phosphate(V) ions[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 33: 1809-1813.
- [8] AHMED S, ASHIQ M N, LI D, et al. Recent progress on adsorption materials for phosphate removal[J]. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2019, 13(1): 3-16.
- [9] 张倩. 层状双金属氢氧化物除磷材料及氨基酸插层改性性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [10] TANG Q, SHI C, SHI W, et al. Preferable phosphate removal by nano-La(Ⅲ) hydroxides modified mesoporous rice husk biochars: Role of the host pore structure and point of zero charge[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662: 511-520.
- [11] ZHOU H, TAN Y, YANG Y, et al. Application of FeMgMn layered double hydroxides for phosphate anions adsorptive removal from water[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 200: 105903.
- [12] MIYATA S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1983, 31(4): 305-311.
- [13] SAADAT S, RA EI E, TALEBBEYDOKHTI N. Enhanced removal of phosphate from aqueous solutions using a modified sludge derived biochar: Comparative study of various modifying cations and RSM based optimization of pyrolysis parameters[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 225: 75-83.
- [14] LEE S Y, CHOI J, SONG K G, et al. Adsorption and mechanistic study for phosphate removal by rice husk-derived biochar functionalized with Mg/Al-calcined layered double hydroxides via co-pyrolysis[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2019, 176: 107209.
- [15] 张兴枝. 类花状水滑石材料的制备及其对水体中磷的吸附再利用性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2020.
- [16] ZHU N, YAN T, QIAO J, et al. Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization[J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 32-40.
- [17] 刘泽琨. 壳聚糖基半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [18] ZHANG Z, YAN L, YU H, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by vegetable biochar/layered double oxides: Fast removal and mechanistic studies[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 284: 65-71.
- [19] LI X D, KUANG Y, CHEN J B, et al. Competitive adsorption of phosphate and dissolved organic carbon on lanthanum modified zeolite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 574: 197-206.
- [20] 万骏. 基于功能设计的水凝胶对水中磷酸盐去除研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [21] 郑力. 氧化镁/果胶复合除磷剂的制备及其除磷机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [22] WANG Y, XIE X, CHEN X, et al. Biochar-loaded Ce³⁺-enriched ultrafine ceria nanoparticles for phosphate adsorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122626.
- [23] ZOU Y, ZHANG R, WANG L, et al. Strong adsorption of phosphate from aqueous solution by zirconium-loaded Ca-montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 192: 105638.
- [24] LAIFI R, CHARRADI K, DJEBBI M A, et al. Adsorption study of congo red dye from aqueous solution to Mg-Al-layered double hydroxide[J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27(1): 232-237.
- [25] LEE S Y, CHOI J W, SONG K G, et al. Adsorption and mechanistic study for phosphate removal by rice husk-derived biochar functionalized

- with Mg/Al-calcined layered double hydroxides via co-pyrolysis[J]. Composites Part B:Engineering, 2019, 176: 107209.1-107209.15.
- [26] HE H, KANG H, MA S, et al. High adsorption selectivity of ZnAl layered double hydroxides and the calcined materials toward phosphate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 343(1): 225-231.
- [27] 何天旭. 铁改性镁铝水滑石吸附剂制备及其对水中磷的吸附研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- [28] JIA Z, ZENG W, XU H, et al. Adsorption removal and reuse of phosphate from wastewater using a novel adsorbent of lanthanum-modified platanus biochar[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 140: 221-232.
- [29] 程福龙, 李超, 陈娟, 等. Zr⁴⁺掺杂对Mg/Al水滑石磷酸根吸附行为的影响[J]. 精细化工, 2019, 36(10): 2122-2127.
- [30] LING Z, QI Z, JIANYONG L, et al. Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 185-186: 160-167.
- [31] BUI T H, HONG S P, YOON J. Development of nanoscale zirconium molybdate embedded anion exchange resin for selective removal of phosphate[J]. Water Research, 2018, 134: 22-31.
- [32] YANG F, ZHANG S S, SUN Y Q, et al. Assembling biochar with various layered double hydroxides for enhancement of phosphorus recovery[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365: 665-673.
- [33] 刘晨, 张美一, 潘纲. 超薄水滑石纳米片除磷效果与机理[J]. 环境工程学报, 2018, 12(9): 2446-2456.

(责任编辑:曲娜)

Adsorption performance and mechanism of Mg-Al-Cl⁻ LDH on phosphate

XIANG Sulin*, GONG Congyuan, CHU Minghang

School of Civil Engineering and Architecture, East China JiaoTong University, Nanchang 330013, China

*Corresponding author, E-mail: slxiang2001@163.com

Abstract The chloride ion type magnesium aluminum layered double hydroxide (Mg-Al-Cl⁻ LDH) was prepared by nucleation and crystallization isolation method, and used to absorb phosphate. Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD), Fourier Infrared Spectroscopy (FT-IR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) were employed to characterize the fresh and P absorbed Mg-Al-Cl⁻ LDH and identify the corresponding adsorption mechanism. The results show that Mg-Al-Cl⁻ LDH had a good adsorption performance towards phosphate at pH 4~7, whereas the adsorption capacity decreased under alkaline conditions. At the initial phosphate concentration of 50 mg·L⁻¹, pH 5 and Mg-Al-Cl⁻ LDH dosage of 2 g·L⁻¹, the phosphate removal rate could reach 100%. The coexisting anion of CO₃²⁻ had a certain influence on the adsorption, at its concentration of 50 mg·L⁻¹, the phosphate removal rate decreased from 87% to 63%. The phosphate adsorption process on Mg-Al-Cl⁻ LDH was rapid in the first 15 min, then reached equilibrium in 90 min, which conformed to the pesudo-second-order kinetics and the Sips adsorption isotherm model. This indicated that the adsorption process was dominated by chemical adsorption with the maximum theoretical adsorption capacity of 62.46 mg·g⁻¹. The characterization results showed that Mg-Al-Cl⁻ LDH was a typical hexagonal layered structure and still maintained it after adsorption. The phosphate adsorption mechanism on Mg-Al-Cl⁻ LDH was mainly electrostatic attraction, interlayer anion exchange and ligand exchange.

Keywords layered double hydroxide; phosphate; adsorption; influencing factors; adsorption mechanism