

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2020.04.016

MgAl-LDHs 及其葡萄糖改性材料的 磷吸附性能对比

陈礼洪, 郭娜妹, 颜丽红, 武江南, 刘欣汝

(福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118)

摘要: 采用均匀共沉淀法合成镁铝层状双氢氧化物, 并加入葡萄糖得到改性材料 MgAl-C-LDHs, 以 XRD、FTIR、 N_2 吸脱附表征材料, 通过静态吸附实验测试其对磷酸盐的吸附容量, 结合吸附等温线模型和吸附动力学模型解析吸附过程。实验表明: 改性后的 MgAl-C-LDHs 比 MgAl-LDHs 的比表面积提高 16%, 对磷的吸附容量提高 19%。朗缪尔模型能更好描述 MgAl-LDHs 对磷酸盐的吸附行为, MgAl-LDHs 表面相对均匀, 吸附以单层吸附为主; 弗兰德里希模型能更好描述 MgAl-C-LDHs 对磷酸盐的吸附行为, MgAl-C-LDHs 对磷酸盐以多层吸附为主。MgAl-LDHs 和 MgAl-C-LDHs 对磷酸盐的吸附与伪二级动力学吸附模型更吻合, 吸附过程均主要受化学吸附控制。

关键词: 层状双氢氧化物 (LDH); 葡萄糖; 磷酸盐; 吸附

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2020)04-0393-06

Comparison of the phosphorus-adsorption properties of MgAl-LDHs and its glucosmodified materials

CHEN Lihong, GUO Namei, YAN Lihong, WU Jiangnan, LIU Xinru

(School of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: MgAl layered double hydroxides (MgAl-LDHs) were synthesized by a homogeneous co-precipitation method and MgAl-C-LDHs, the modifies materials, were obtained by adding some glucose during the synthesis process. The materials were characterized by XRD, FTIR, and N_2 adsorption and desorption measurements. The phosphate adsorption performance of the materials were tested by static adsorption experiments. The isotherm model and the kinetic model were used to analyze the adsorption process. Results show that the specific surface area of the modified MgAl-C-LDHs increased by 16% and the corresponding phosphorus-adsorption capacity increased by 19% compared with those of MgAl-LDHs. The Langmuir model is more suitable to describe the adsorption of phosphate by MgAl-LDHs, the reason being that the surface of MgAl-LDHs is relatively uniform, and the adsorption process is mainly associated with single-layer adsorption. The Freundlich model can better describe the adsorption of phosphate by MgAl-C-LDHs, because the adsorption behaviour occurs through multi-layer adsorption. The adsorption of phosphate by both MgAl-LDHs and MgAl-C-LDHs is more consistent with the pseudo-second-order kinetic adsorption model, and the adsorption process is mainly controlled by chemical adsorption.

Keywords: layered double hydroxide (LDH); glucose; phosphate; adsorption

吸附法具有操作简单、产生污泥量少、易于回收等优点, 使其在污水除磷和磷回收上优势显著。现有的磷吸附剂如活性炭、树脂、工业副产品和废

物生物质等, 存在吸附能力较低、选择性较差等问题^[1-2]。层状双氢氧化物 (LDHs) 是一种表面带正电荷多、阴离子交换容量大、合成简单、不易造

收稿日期: 2020-05-27

第一作者简介: 陈礼洪 (1969—), 男, 福建浦城人, 教授, 硕士, 研究方向: 水污染控制及资源化。

成二次污染的阴离子黏土矿物,它已被广泛应用于水中无机污染物的去除,包括砷、铬酸盐、硝酸盐和硒等^[3-6]。Sun 等^[7]通过合成了 MgFe-LDHs 并将其进行煅烧用于吸附磷酸盐,材料展现出优异的吸附效果。Koilraj 和 Kannan^[8]通过掺入锆(Zr)增强了 ZnAl-LDHs 的除磷能力。Luengo 等^[9]通过动力学平衡研究了 MgAl-LDHs 对磷酸盐的吸附行为。这些研究表明,LDHs 是从废水中去除磷的有效吸附剂。其中,MgAl-LDHs 因可将吸附的磷进一步分离生成环保型缓释肥料“鸟粪石”应用于农业中而更受关注^[10],进一步提高 LDHs 对磷的吸附能力在应用中具有重要的意义。由于 MgAl-LDHs 对磷的吸附能力有限^[11-12],许多学者开始对其进行改性。如刘晨等^[13]通过甲酰胺对 MgAl-LDHs 进行剥离合成了超薄 LDHs 纳米片,Yang 等^[14]将玉米秸秆生物炭(BC)与 MgAl-LDHs 进行复合,对磷的吸附一定程度上得到了提升。本课题组对高比表面积 LDHs 吸附剂合成制备已进行了系列的研究^[15],在此基础上,本研究将葡萄糖与 MgAl-LDHs 复合,制备出具有较大比表面积、高吸附性的新型磷酸盐吸附剂,为解决水体磷污染,有效回收水中磷元素提供新的思路方法。

1 材料与方法

1.1 实验材料

研究中用到的六水合氯化镁、六水合氯化铝、氢氧化钠、无水碳酸钠、磷酸二氢钾、钼酸铵、抗坏血酸、酒石酸锑钾、无水乙醇等试剂来自于国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。

1.2 材料的制备与表征

采用均匀共沉淀法^[15]合成 MgAl-LDHs 和 MgAl-C-LDHs。称取 0.609 6 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.724 0 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M(\text{Mg}^{2+}:\text{Al}^{3+})=1$, $M(\text{Mg}^{2+}+\text{Al}^{3+})=6$ mmol) 溶解至 20 mL 的去离子水中,为溶液 A。称取 1.325 0 g Na_2CO_3 和 0.600 0 g NaOH ($M(\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaOH})=0.83$) 溶解至 20 mL 去离子水中,为溶液 B。将溶液 A 和溶液 B 分别倒入两根 25 mL 的滴定管中,并用三脚夹将其固定住,另往烧杯加入 20 mL C 溶液置于磁力搅拌器上进行搅拌,将 A 溶液和 B 溶液滴定至 C 溶液中,合成过程中 pH 为 10 ± 0.10 。当 C 溶液为去离子水,合成 MgAl-LDHs; C 溶液为 1 mol 葡萄糖溶

液,则合成 MgAl-C-LDHs。滴定结束后,在磁力搅拌器上连续搅拌 24 h 后离心过滤得到沉淀物,用去离子水和无水乙醇分别洗涤沉淀物三次后离心过滤,并放入 80℃ 烘箱中直至完全干燥制得 MgAl-LDHs 和 MgAl-C-LDHs 样品。

X 射线衍射 (MiniFlex II, 日本理学电机株式会社) 扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。傅里叶变换红外光谱 (Lambda 950, 珀金埃尔默企业管理有限公司) 扫描范围为 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$, 次数为 32 次,分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。 N_2 吸附脱附曲线 (Autosorb IQ, 美国康塔公司) 是在 77 K 下 N_2 静态吸附,脱气温度为 120℃,脱气时间为 6 h。

1.3 磷酸盐吸附实验

吸附实验在恒温振荡器 (THZ-24, 上海赫田科学仪器有限公司) 温度设为 25℃ 条件下进行,吸附剂的投加量按固液比 $400\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 投加,吸附结束后离心取上清液,采用 $0.22\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜对上清液进行过滤得到待测液,用紫外可见分光光度计 (UV-756 PC, 上海恒平公司) 测定待测液的磷浓度。

吸附容量实验是将吸附剂投加至浓度为 $50\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液中连续振荡 24 h 后计算溶液中磷的平衡浓度 C_e 和平衡吸附容量 q_e 。吸附等温线模型实验是吸附剂投加至浓度为 50、100、200、300、500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液中连续振荡 24 h,以溶液中磷的平衡浓度 C_e 为横坐标,平衡吸附量 q_e 为纵坐标进行拟合。吸附动力学模型实验是吸附剂投加至浓度为 $50\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液中,连续振荡 t 时间,以时间 t 为横坐标, t 时吸附量 q_t 为纵坐标进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 MgAl-LDHs 表征分析

2.1.1 XRD 表征

图 1 为 LDHs 样品在 $5^\circ \sim 80^\circ$ 范围内的 XRD 图谱。根据无机晶体结构数据库 MgAl-LDHs 的标准衍射图谱 (PDF #89-0460) 可知,所合成的 MgAl-LDHs 和 MgAl-C-LDHs 都出现 (003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)、(113) 等特征衍射峰,说明合成过程中加入葡萄糖的 MgAl-C-LDHs 材料物相不变。但样品的特征衍射峰强度较低、峰较宽,说明结晶度不高。这是由于 LDHs 合成过程中由葡萄糖的加入充当了结晶相

的“稀释剂”,伴随粒子结晶原位产生的碳抑制了微晶的生长,从而使得的晶粒尺寸减小,结晶度较低^[16]。(003)和(006)衍射峰强度的降低和衍射峰宽化表明 MgAl-C-LDHs 样品的层状结构发生扭曲,层状结构的有序度下降^[17]。当物质尺度为纳米尺度(1~100 nm)时,其性能会发生突变,出现如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等,与普通块体材料相比,纳米材料的表面效应,使其具有较大的比表面积和较高的表面活性^[15]。两种样品在表示层板组成的(110)衍射峰位置基本相同,说明加入葡萄糖的样品其层板的化学组成是相似的,表明葡萄糖的存在对 LDHs 的层间距和层板阳离子组成没有影响^[18]。

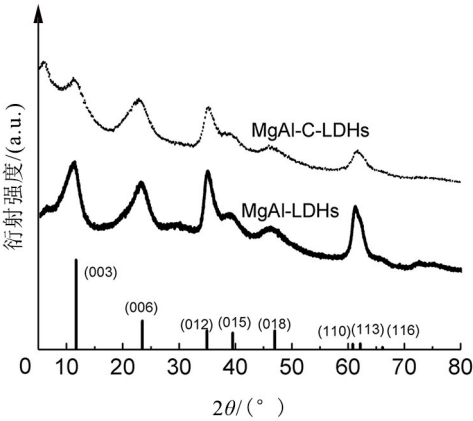


图 1 LDHs 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of LDHs

2.1.2 FTIR 表征

图 2 为 MgAl-LDHs 与 MgAl-C-LDHs 的 FTIR 图,样品 FTIR 图在 3 450 cm⁻¹附近有一个强而宽的吸收峰,归属于层间水分子和层板-OH 伸缩振动吸收峰,样品在 1 640 cm⁻¹附近的吸收峰归属于水分子的弯曲振动峰^[19],1 320 cm⁻¹处的吸收峰归属于层间 CO₃₂₋的不对称伸缩振动,说明层间合成材料为 CO₃₂₋插层 LDHs,450~700 cm⁻¹出现的吸收峰,主要是由于 Mg-O 和 Al-O 的点阵振动引起的^[20,21]。MgAl-C-LDHs 在 1 627cm⁻¹处出现了对应于 C=O 的不对称伸缩振动的新的振动峰,但峰不明显,这可能是受材料中杂质或层间水弯曲振动影响。

2.1.3 N₂ 吸脱附曲线

图 3 为 LDHs 样品的 N₂吸脱附曲线和孔径分布图,根据 IUPAC 分类,均属于 IV 型 H₃回滞环曲线,说明样品均是介孔材料。表 1 为实验测试

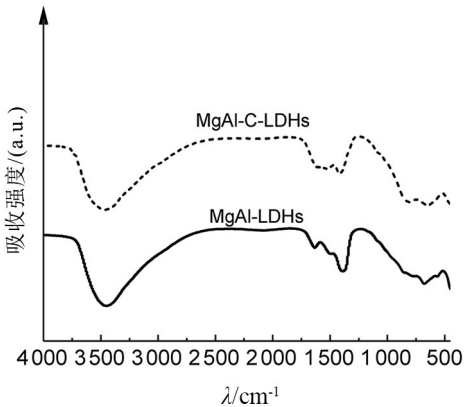
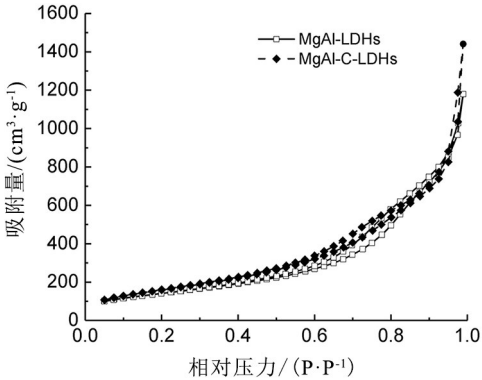
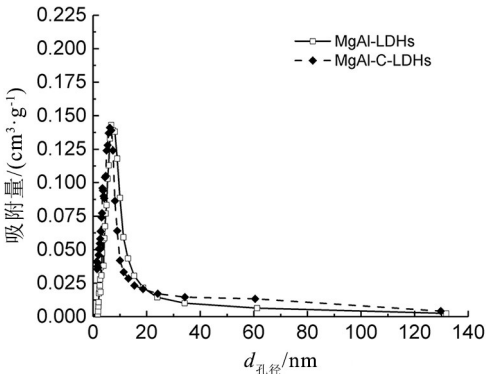


图 2 LDHs 的 FTIR 图
Fig.2 FTIR diagram of LDHs

得出来的样品比表面积、总孔容和平均孔径。样品的孔容、孔径较大,MgAl-LDHs 的比表面积为 517.00 m²·g⁻¹,MgAl-C-LDHs 比表面积为 601.53 m²·g⁻¹比 MgAl-LDHs 提高 16%,进一步验证了 XRD 的分析结果。



(a) 吸脱附曲线



(b) 孔径分布图

图 3 LDHs 的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布图
Fig.3 N₂ adsorption and desorption curve and pore size distribution of LDHs

表 1 LDHs 的比表面积、总孔容和平均孔径
Tab.1 Specific surface area, total pore volume and average pore size of LDHs

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
MgAl-LDHs	517.00 ± 11.51	0.99 ± 0	14.15 ± 0.10
MgAl-C-LDHs	601.53 ± 7.13	0.99 ± 0	14.86 ± 0.20

2.2 LDHs 对磷酸盐的吸附

2.2.1 吸附容量

图 4 为 LDHs 样品对磷酸盐的吸附容量图,可知二者对磷的吸附具有较好的效果,MgAl-C-LDHs 的吸附容量为 $67.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,MgAl-LDHs 的吸附容量为 $56.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,葡萄糖改性后的 MgAl-C-LDHs 比 MgAl-LDHs 的吸附容量可提高 19%。二者对磷的吸附具有较好的效果是因为 LDHs 样品分散在水溶液中带正电性,其可通过静电引力作用吸附带负电性的 PO_{43-} ,且可能还存在氢键作用、 $\pi-\pi$ 键作用等^[13,15]。MgAl-C-LDHs 较 MgAl-LDHs 具有更高的比表面积,提供更多的表面活性位点,使其具有更好的吸附效果。

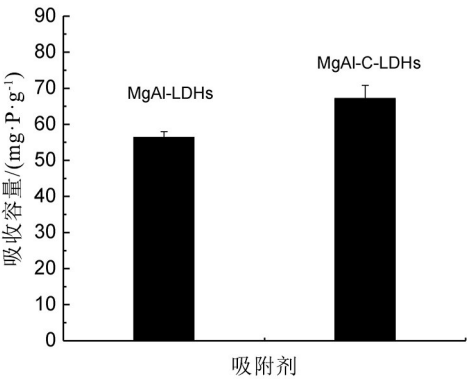


图 4 LDHs 的磷吸附容量 (25°C , $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Fig.4 Phosphorus adsorption capacity of LDHs
(25°C , $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.2.2 吸附等温线模型

由图 5 和表 2 可知,MgAl-LDHs 对磷酸盐的吸附用 Langmuir 模型拟合出的 R^2 均大于 Freundlich 模型拟合的 R^2 ,说明 Langmuir 模型拟合线性较 Freundlich 模型好,Langmuir 模型能更好描述 MgAl-LDHs。这表明 MgAl-LDHs 表面相对均匀,对磷酸盐的吸附为单层吸附。MgAl-C-LDHs 则用 Freundlich 模型能更好描述其对磷酸盐的吸

附行为,说明 MgAl-C-LDHs 对磷酸盐的吸附为多层吸附。

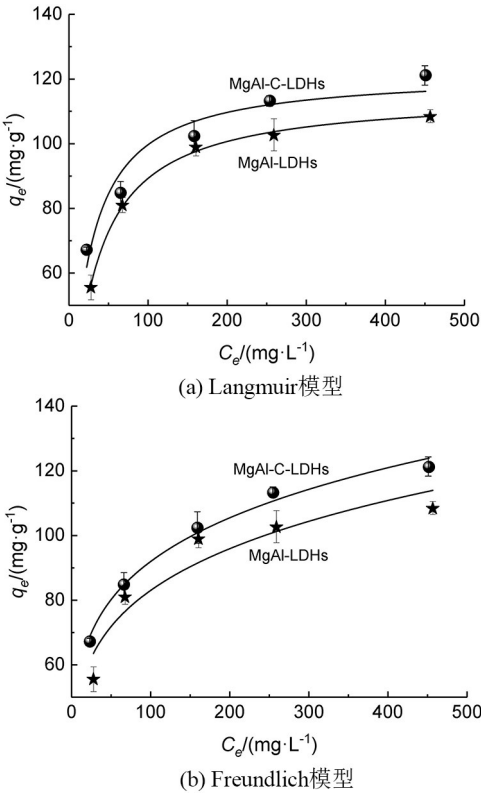


图 5 等温吸附拟合曲线
Fig.5 Isothermal adsorption fitting curve

3.2.3 吸附动力学模型

图 6 为实验伪一级、伪二级动力学吸附模型的线性拟合曲线,表 3 为两种动力学吸附模型拟合结果。可知,两类样品对磷酸盐的吸附用伪二级动力学吸附模型拟合的线性相关系数 R^2 大于伪一级动力学吸附模型拟合,伪二级动力学吸附模型能更好描述 MgAl-LDHs 和 MgAl-C-LDHs 对磷酸盐的吸附行为,说明二者对磷酸盐的吸附过程均受化学吸附控制为主^[22]。

3 结论

本研究采用葡萄糖改性 MgAl-LDHs,提高材料的比表面积,实现 MgAl-LDHs 对磷的增效吸附。研究结果如下:

- 1)合成过程中加入葡萄糖的 MgAl-C-LDHs 仍为 LDH 相。MgAl-C-LDHs 比表面积为 $601.53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,比 MgAl-LDHs($517.00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)提高 16%。
- 2)MgAl-C-LDHs 的吸附容量为 $67.19 \text{ mg} \cdot$

g^{-1} , 比 MgAl-LDHs ($56.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 提高 19%。

3) Langmuir 模型能更好描述 MgAl-LDHs 对磷酸盐的吸附行为, MgAl-LDHs 表面较 MgAl-C-LDHs 相对均匀, 为单层吸附; Freundlich 模型能更好描述 MgAl-C-LDHs 对磷酸盐的吸附行为,

MgAl-C-LDHs 对磷酸盐为多层吸附。

4) 伪二级动力学吸附模型能更好描述 MgAl-LDHs 和 MgAl-C-LDHs 对磷酸盐的吸附行为, 二者对磷酸盐的吸附过程均受化学吸附控制为主。

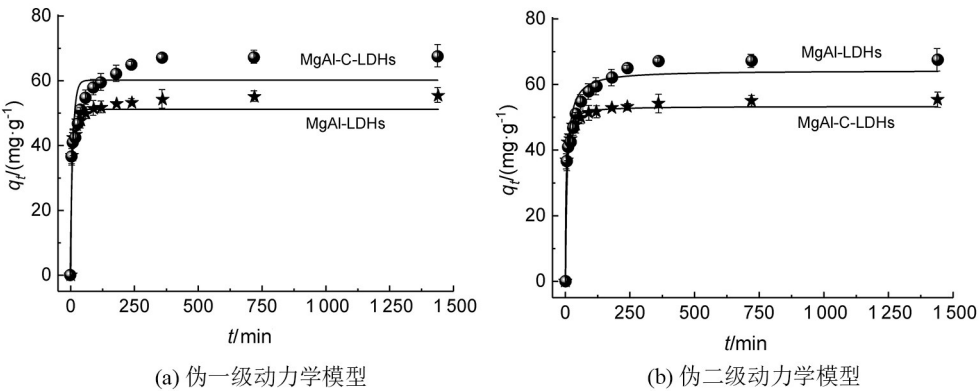


图 6 两种吸附动力学模型拟合曲线

Fig.6 Fitting curves of two adsorption kinetic models

表 2 两种等温吸附模型拟合结果

Tab.2 Fitting results of two isothermal adsorption models

LDHs	Langmuir 模型						Freundlich 模型				
	q_m 实验 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	R_{SE}^2	Adj. R^2	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2	R_{SE}^2	Adj. R^2
MgAl-LDHs	108.36	115.46	0.34×10^{-1}	0.998 1	1.13×10^{-2}	0.997 4	31.78	0.21	0.907 5	1.49×10^{-2}	0.876 6
MgAl-C-LDHs	121.13	121.95	0.44×10^{-1}	0.940 5	0.95×10^{-2}	0.920 6	37.01	0.20	0.989 8	0.62×10^{-2}	0.986 4

表 3 两种动力学吸附模型拟合结果

Tab.3 Fitting results of two kinetic adsorption models

LDHs	伪一级动力学模型					伪二级动力学模型				
	$q_{e1} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1 /$ (min^{-1})	R^2	R_{SE}^2	Adj. R^2	$q_{e2} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2 /$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	R_{SE}^2	Adj. R^2
MgAl-LDHs	51.18	0.22	0.945 6	0.89×10^{-2}	0.941 1	53.33	0.69×10^{-2}	0.986 0	0.57×10^{-2}	0.9848
MgAl-C-LDHs	60.13	0.10	0.846 5	1.55×10^{-2}	0.833 7	64.24	0.23×10^{-2}	0.945 0	0.86×10^{-2}	0.940 4

参考文献:

[1] BAKEN S, VREBEECK M, VERHEYEN D, et al. Phosphorus losses from agricultural land to natural waters are reduced by immobilization in iron-rich sediments of drainage ditches[J]. Water Research, 2015, 71: 160–170.

[2] RITTMANNV B, MAYER B, WESTERHOFF P, et al. Capturing the lost phosphorus[J]. Chemosphere, 2011, 84(6): 846–853.

- [3] TÜRK T, BOYRAZ T, ALP I. Arsenic removal from groundwater in Kütahya, Turkey, by novel calcined modified hydrotalcite[J]. *Environmental Geochemistry and Health: Official Journal of the Society for Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42 (5): 1335–1345.
- [4] GAO C, ZHANG X, YUAN Y, et al. Removal of hexavalent chromium ions by core-shell sand/Mg-layer double hydroxides (LDHs) in constructed rapid infiltration system[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 166: 285–293.
- [5] YANG Z, ZHANG L, XU P, et al. The adsorption of nitrate from aqueous solution onto calcined Mg/Fe hydrotalcite[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(12): 3400–3411.
- [6] LI D, YAN W, GUO X, et al. Removal of selenium from caustic solution by adsorption with CaAl layered double hydroxides [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 191: 105231.
- [7] SUN X, IMAI T, SEKINE M, et al. Adsorption of Phosphate by calcinated Mg-Fe layered double hydroxide[J]. *Journal of Water and Environment Technology*, 2013, 11(2): 111–120.
- [8] KOILRAJ P, KANNAN S. Phosphate uptake behavior of ZnAlZr ternary layered double hydroxides through surface precipitation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 341(2): 289–297.
- [9] LUENGO C, VOLPE M, AVENA M. High sorption of phosphate on Mg-Al layered double hydroxides: Kinetics and equilibrium[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(5): 4656–4662.
- [10] YAN H, CHEN Q, LIU J, et al. Phosphorus recovery through adsorption by layered double hydroxide nano-composites and transfer into a struvite-like fertilizer[J]. *Water Research*, 2018, 145: 721–730.
- [11] YANG K, YAN L, YANG Y, et al. Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms[J]. *Separation & Purification Technology*, 2014, 124: 36–42.
- [12] YOU Y, VANCE G, ZHAO H. Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides[J]. *Applied Clay Science*, 2001, 20(1): 13–25.
- [13] 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.
- [14] YANG F, ZHANG S, SUN Y, et al. Assembling biochar with various layered double hydroxides for enhancement of phosphorus recovery[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365(MAR.5): 665–673.
- [15] 颜丽红. 新型层状双金属氢氧化物吸附剂的制备及其电催化氧化潜能研究[D]. 福州: 福建工程学院, 2019.
- [16] XIANG X, HIMA H, WANG H, et al. Facile synthesis and catalytic properties of nickel-based mixed-metal oxides with mesopore networks from a novel hybrid composite precursor[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(3): 1173–1182.
- [17] CHIMENTÃO R, ABELLÓ S, MEDINA F, et al. Defect-induced strategies for the creation of highly active hydrotalcites in base-catalyzed reactions[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 252(2): 249–257.
- [18] 刘秀芳, 范彬彬, 高升成, 等. C/MgAl 水滑石复合材料为前驱物所制催化剂在柠檬醛-丙酮缩合反应中的催化性能[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(2): 345–349.
- [19] GAO J, LU Y, FANG L, et al. Efficient removal of methyl orange and heavy metal ion from aqueous solution by NiFe-Cl-layered double hydroxide[J]. *Environ Eng Sci*, 2018, 35(4): 373–381.
- [20] HU Y, DAVIES P. Synthesis, structure and reactions of oxides with the hexagonal MoO_3 structure[J]. *Materials Science Forum*, 1994, 152–153: 277–280.
- [21] OHLINGER K, YOUNG T, SCHROEDER E D. Predicting struvite formation in digestion[J]. *Water Research*, 1998, 32(12): 3607–3614.
- [22] LONG F, GONG J, ZENG G, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2): 448–455.

(责任编辑: 方素华)