

焙烧层状氢氧化镁铝对水溶液中 As(Ⅲ)和 As(V)的 吸附性能比较

邢坤, 王海增*, 李晓玉

(中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要:通过静态吸附实验,对比研究了焙烧层状氢氧化镁铝(Mg-Al CLDH)对水溶液中 As(Ⅲ)和 As(V)阴离子的吸附特性,并用粉末 X 射线衍射对 Mg-Al CLDH 吸附前后的结构进行了表征.结果表明,Mg-Al CLDH 对 As(Ⅲ)和 As(V)的吸附是通过“结构记忆”效应实现的.Mg-Al CLDH 可有效脱除溶液中的含砷阴离子,其吸附量明显高于现有文献的报道.当 As(Ⅲ)和 As(V)初始浓度(以 As 计)分别高达 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附后溶液中残余 As 浓度 $< 10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 在本研究的初始浓度 $4\sim 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,在 $298\sim 323\text{ K}$ 下,As(Ⅲ)和 As(V)在 Mg-Al CLDH 上的最大吸附量(以 As 计)分别为 $150.46\sim 224.03\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $149.62\sim 224.76\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,且吸附量仍呈直线上升趋势.吸附量随温度升高而增大,表现为吸热吸附.As(Ⅲ)和 As(V)阴离子在 Mg-Al CLDH 上的吸附等温线分别属于 L 型和 H 型.在低浓度区域,As(Ⅲ)在 Mg-Al CLDH 上的吸附可用 Freundlich 等温方程式来描述,As(V)更符合 Langmuir 等温方程式;在高浓度范围内,均可用 Freundlich 等温方程式来描述.在相同初始浓度和温度下,Mg-Al CLDH 对 As(V)的吸附速率和脱除率远远大于 As(Ⅲ),吸附速率和脱除率随溶液初始浓度的降低和温度的升高而增大,伪二级动力学方程可较好地描述二者在 Mg-Al CLDH 上的吸附动力学过程.吸附基本不受溶液初始 pH 值($3.0\sim 10.0$)和离子强度的影响.当溶液中 As(V)和 As(Ⅲ)同时存在时,Mg-Al CLDH 优先吸附 As(V).

关键词:Mg-Al CLDH; As(Ⅲ)阴离子; As(V)阴离子; 吸附

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)03-0748-07

Comparison of the Adsorption of Arsenite and Arsenate Anions from Aqueous Solution by Calcined Mg-Al Layered Double Hydroxides

XING Kun, WANG Hai-zeng, LI Xiao-yu

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The comparison of calcined Mg-Al layered double hydroxides (Mg-Al CLDH) for adsorption of arsenite and arsenate anions from aqueous solution was investigated by batch method. The results show that Mg-Al CLDH is an effective adsorbent for the removal of arsenite and arsenate anions. The adsorption processes are followed ‘memory effect’. When the initial concentration of arsenic is lower than $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for arsenite and $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for arsenate, the equilibrium concentration of arsenic is lower than $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. In the range of $4\sim 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for initial arsenic concentration, the maximum adsorption capacity of arsenite and arsenate on Mg-Al CLDH from $298\sim 323\text{ K}$ is $150.46\sim 224.03\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $149.62\sim 224.76\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, which are much larger than other adsorbents. But the adsorption capacity is not reached saturation, it is continued to increase significantly. L and H model can be used to describe the adsorption isotherm of arsenite and arsenate, respectively. The adsorption data are corresponded to the Freundlich model for arsenite and Langmuir model for arsenate at lower equilibrium concentration, but corresponded to Freundlich model for arsenite and arsenate at higher equilibrium concentration. Under the same temperature and initial concentration, the adsorption rate and removal rate of arsenate are higher than those of arsenite. And they are increased with temperature but decreased with increase in initial concentration. Adsorption processes follow the pseudo-second-order kinetic model for both arsenite and arsenate. The removal rate is not influenced by the initial pH ($3.0\sim 10.0$). The adsorption capacity is influenced insignificantly by ionic strength. Arsenate anions are adsorbed firstly from arsenite and arsenate solution on Mg-Al CLDH.

Key words: Mg-Al CLDH; arsenite anions; arsenate anions; adsorption

水体中砷阴离子污染广泛存在,对人体的危害主要是致癌和致畸作用,因此,除砷技术和除砷材料将成为今后环境科学领域研究的重要课题之一^[1,2]. 其中吸附法^[3~6]因其操作简单、效果好、吸附剂种类多等优点而备受关注.

层状氢氧化镁铝(Mg-Al LDH)是一种新型高效阴离子吸附剂,在污水治理中展现了良好的应用前

景^[7~9]. 迄今为止,只发现 Gillman^[10]和叶瑛等^[11]用层状氢氧化物吸附溶液中砷阴离子的报道.但二者

收稿日期:2008-03-25;修订日期:2008-05-14

基金项目:国家自然科学基金项目(20477041);国家科技支撑计划项目(2006BAB03A11-1)

作者简介:邢坤(1981~),女,博士研究生,主要研究方向为水污染控制和镁资源综合利用, E-mail: xkszq@126.com

* 通讯联系人, E-mail: haizwang@ouc.edu.cn

所用吸附剂均为实验室制备,且均未研究吸附动力学、溶液初始浓度、等温线、溶液初始 pH 值、离子强度及 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)共存时对吸附性能的影响.因此,本研究利用大型工业设备制备出性能稳定的 Mg-Al LDH 及焙烧层状氢氧化镁铝(Mg-Al CLDH),对比分析了 Mg-Al CLDH 对 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的吸附特性,并考察了以上因素对吸附性能的影响,发现其吸附量明显高于现有结果,以期治理含砷污水提供实验基础.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂: As₂O₃、Na₃AsO₄·12H₂O、NaAsO₂、硫脲、抗坏血酸、硼氢化钾、盐酸、硫酸、氢氧化钾等.

仪器: D8ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(德国布鲁克公司); AFS-820 原子荧光光度仪(北京吉大小天鹅仪器有限公司); SHA-C 型恒温振荡器(常州国华电器有限公司); pHs-3C 型酸度计(上海伟业仪器厂); DZF 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); SX2-4-10 型电阻炉(山东省龙口市电炉总厂); SHZ-Ⅲ 型循环水真空泵(上海亚荣生化仪器厂); 电子天平(上海精密科学仪器有限公司).

1.2 焙烧层状氢氧化镁铝的制备及表征

在水热条件下采用部分改造的硅胶生产设备制得粉末状碳酸型 Mg-Al LDH(每批 500 kg),性能非常稳定,其理论分子式为 Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃)·4H₂O. 用激光粒度仪测定样品平均粒径为 11.1 μm,比表面积和孔容分别为 81.4 m²·g⁻¹和 0.47 mL·g⁻¹. 在 673 K 下焙烧 3 h 得到 Mg-Al CLDH. 用 D8ADVANCE 型多晶 X 射线衍射仪测定吸附剂吸附前后的结构变化(电压 40 kV, 电流 90 mA, Cu 靶 K_α). Mg-Al CLDH 吸附 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)后分别记为 Mg-Al RLDH(Ⅲ)和 Mg-Al RLDH(Ⅴ).

1.3 吸附实验

1.3.1 吸附动力学

在 298 ~ 323 K 下,用 0.10 g Mg-Al CLDH 吸附 50 mL 浓度(文中均以 As 计)为 40 mg·L⁻¹的 As(Ⅲ)或 As(Ⅴ)溶液,在恒温水浴中振荡一定时间,取出后立即真空抽滤分离,取上层清液,采用原子荧光法^[12],测定 As(Ⅲ)或 As(Ⅴ)的残留浓度,按方程(1)和(2)计算不同时间下 Mg-Al CLDH 对 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的吸附量和脱除率. 每组实验做 3 个平行样,取平均值.

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \tag{1}$$

$$r = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中, c₀ 为溶液中 As 的初始浓度, mg·L⁻¹; c_e 为吸附平衡时溶液中 As 的残余浓度, mg·L⁻¹; Q_e 为平衡吸附量(文中均以 As 计), mg·g⁻¹; V 为溶液的体积, L; m 为 Mg-Al CLDH 质量, g; r 为脱除率, %.

1.3.2 吸附等温线

分别取不同体积浓度为 500 mg·L⁻¹ As(Ⅲ)或 As(Ⅴ)溶液稀释至 50 mL,使初始溶液浓度范围在 4 ~ 500 mg·L⁻¹内. 在 298 ~ 323 K 下,用 0.10 g Mg-Al CLDH 进行吸附.

1.3.3 溶液初始 pH 值影响

用 1 mol·L⁻¹ HCl 或 KOH 调节 50 mL 浓度为 40 mg·L⁻¹ As(Ⅲ)或 As(Ⅴ)溶液的初始 pH 值,在 298 K 下用 0.10 g Mg-Al CLDH 进行吸附.

1.3.4 离子强度的影响

用 1 mol·L⁻¹ NaCl 调节溶液离子强度,使得 50 mL 浓度为 40 mg·L⁻¹ As(Ⅲ)或 As(Ⅴ)溶液中 Cl⁻浓度为 0.001、0.01 和 0.1 mol·L⁻¹,在 298 K 下用 0.10 g Mg-Al CLDH 进行吸附.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结构表征

Mg-Al LDH、Mg-Al CLDH、Mg-Al RLDH(Ⅲ)和 Mg-Al RLDH(Ⅴ)的 X 射线衍射分析结果如图 1 所

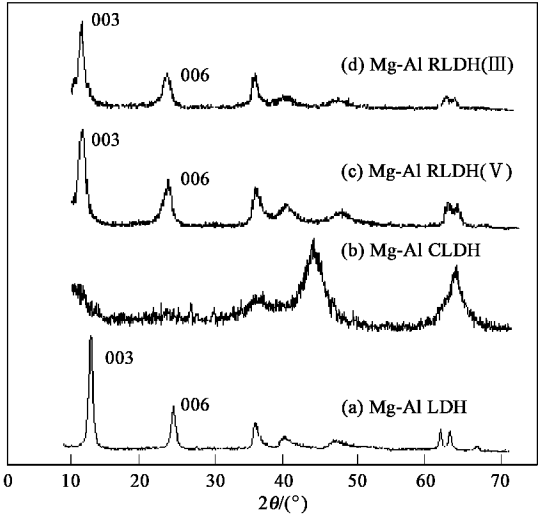


图1 Mg-Al LDH、Mg-Al CLDH、Mg-Al RLDH(Ⅴ)和 Mg-Al RLDH(Ⅲ)的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Mg-Al LDH, Mg-Al CLDH, Mg-Al RLDH(Ⅴ) and Mg-Al RLDH(Ⅲ)

示.从中可看出,Mg-Al LDH 的主要衍射峰尖而窄且对称,基线平稳,说明 Mg-Al LDH 产物纯度与结晶度高,低角度的 d_{003} (0.775 nm)和 d_{006} (0.387 nm)晶面衍射峰表现出明显的层状结构特征;由 Mg-Al CLDH 的 XRD 谱图看出,Mg-Al LDH 的层状特征衍射峰均消失,表明经 673 K 焙烧 3 h 后层状结构已被完全破坏,表现出镁铝复合金属氧化物的特征衍射峰(2θ 为 62.65° 、 43.15°)^[13];而在 Mg-Al RLDH 图谱中,层状氢氧化物的 d_{003} 和 d_{006} 特征衍射峰重新出现,其原有的层状结构得到恢复,说明 Mg-Al CLDH 对溶液中 As(Ⅲ)和 As(V)阴离子的吸附主要是通过“结构记忆”效应^[14]来实现的.但在 Mg-Al RLDH(V)和 Mg-Al RLDH(Ⅲ)图谱中 d_{003} 分别为 0.782 nm 和 0.772 nm,与 Mg-Al LDH 的 d_{003} (0.775 nm)不同,进一步证明了 Mg-Al CLDH 是通过“结构记忆”效应实现对 As(Ⅲ)和 As(V)的吸附.

2.2 吸附动力学

图 2 是不同条件下的 Mg-Al CLDH 对 As(Ⅲ)和 As(V)阴离子的脱除率随时间的变化曲线.其中表明,在 298 K,初始浓度均为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,As(Ⅲ)在吸附前 100 min,吸附速度较快,脱除率达 83%,而 As(V)在前 40 min,脱除率高达 97%,随着时间的延长,吸附逐渐达到平衡,说明 Mg-Al CLDH 对 As(V)的吸附为快速吸附.在相同温度和初始浓度下,Mg-Al CLDH 对 As(V)的吸附速率和脱除率远远大于 As(Ⅲ).溶液中 As 的初始浓度越低,温度越高,吸附速度越快,吸附平衡时间越短,脱除率越高.当初始浓度为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Mg-Al CLDH 瞬间可实现对 As(V)和 As(Ⅲ)的完全脱除.在 298 K 下,分别取 1、3.5 h 作为 Mg-Al CLDH 对 As(V)和 As(Ⅲ)的吸附平衡时间.

为了分析在不同温度下 Mg-Al CLDH 对 As(Ⅲ)和 As(V)阴离子的吸附动力学情况,分别采用以下 3 种动力学方程对实验数据进行模拟.

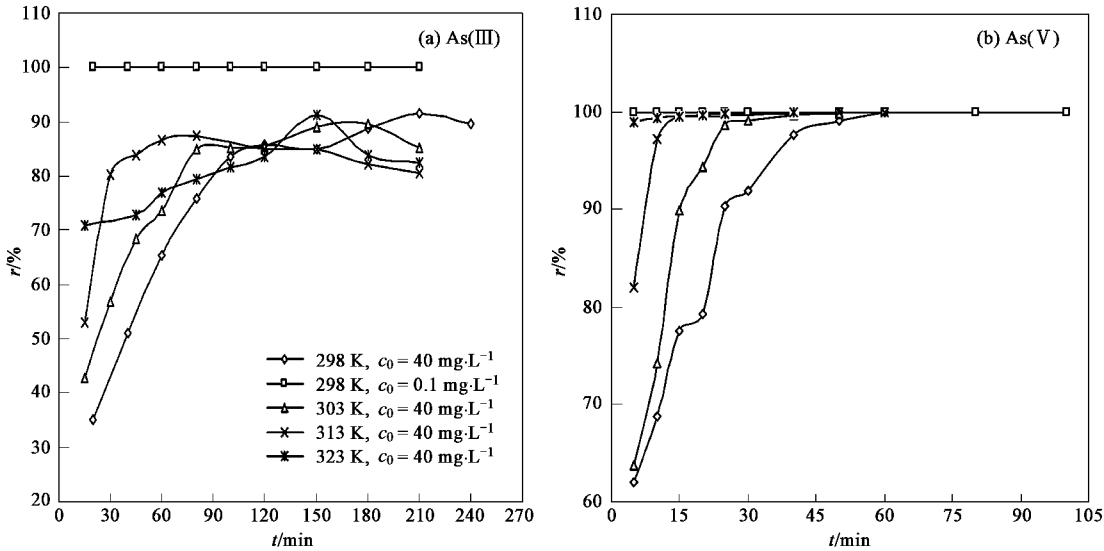


图 2 吸附时间对 As(Ⅲ)和 As(V)在 Mg-Al CLDH 上吸附性能的影响
Fig.2 Adsorption of arsenite and arsenate anions on Mg-Al CLDH as a function of contact time

伪一级动力学方程^[15]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \tag{3}$$

伪二级动力学方程^[16]:

$$t/Q_t = 1/(K_2 Q_e^2) + t/Q_e \tag{4}$$

颗粒内扩散方程^[17]:

$$Q_t = K_p \cdot t^{1/2} + C \tag{5}$$

式中, K_1 、 K_2 、 K_p 分别为伪一级、伪二级、颗粒内扩散速率常数, t 为吸附时间, Q_t 为 t 时刻的吸附量, C 为常数.模拟结果见表 1.由表 1 中 R^2 看出,伪二

级动力学方程更适合描述 As(Ⅲ)和 As(V)阴离子在 Mg-Al CLDH 上的吸附动力学过程.吸附速率常数 K_2 均随温度的升高而增大,说明温度升高,As(Ⅲ)和 As(V)阴离子与 Mg-Al CLDH 的碰撞加剧,增加了接触机率^[18],因此吸附速度加快,吸附平衡时间缩短.

2.3 吸附等温线

在不同温度下,测定 As(Ⅲ)和 As(V)阴离子在 Mg-Al CLDH 上的 Q_e 与 c_e 的关系曲线,如图 3 所

表 1 Mg-Al CLDH 吸附 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)阴离子的动力学方程及常数¹⁾
Table 1 Adsorption kinetic models of arsenite and arsenate anions on Mg-Al CLDH

类型	T/K	伪一级			伪二级			颗粒内扩散		
		方程	K ₁	R ²	方程	K ₂	R ²	方程	K _p	R ²
As(Ⅲ)	298	$y = -0.0241x + 3.0013$	0.02	0.9887	$y = 0.0395x + 2.1700$	7.19E-4	0.9936	$y = 0.9656x + 4.9847$	0.97	0.8438
	303	$y = -0.0342x + 2.8972$	0.03	0.9405	$y = 0.0456x + 1.1888$	1.75E-3	0.9886	$y = 0.8029x + 7.7018$	0.80	0.7890
	313	$y = -0.0840x + 3.1000$	0.08	0.9800	$y = 0.0464x + 0.6150$	3.50E-3	0.9866	$y = 0.2871x + 13.414$	0.29	0.2507
	323	$y = -0.0096x + 1.6289$	0.01	0.9712	$y = 0.0534x + 0.5923$	4.81E-3	0.9897	$y = 0.3018x + 13.107$	0.30	0.6904
As(Ⅴ)	298	$y = -0.0650x + 2.4520$	0.07	0.9405	$y = 0.0457x + 0.2559$	8.16E-3	0.9969	$y = 1.4723x + 9.6051$	1.47	0.9378
	303	$y = -0.2032x + 3.4200$	0.20	0.9041	$y = 0.0465x + 0.1480$	1.46E-2	0.9977	$y = 1.5103x + 10.884$	1.51	0.7896
	313	$y = -0.2576x + 2.1850$	0.26	0.8891	$y = 0.0494x + 0.0292$	8.36E-2	0.9997	$y = 0.4170x + 17.275$	0.42	0.4143
	323	$y = -0.1058x - 1.0510$	0.11	0.9516	$y = 0.0500x$	∞	1.0000	$y = 0.0465x + 19.719$	0.05	0.9259

1)在伪一级方程中: $y = \ln(Q_e - Q_t)$, $x = t$; 伪二级方程中: $y = t/Q_t$, $x = t$; 颗粒内扩散方程中: $y = Q_t$, $x = t^{1/2}$

示.由图 3(b)可知,As(Ⅴ)在 Mg-Al CLDH 上的吸附等温线属于 H 型^[19],Mg-Al CLDH 对 As(Ⅴ)阴离子的亲和力非常大,即使浓度极低,As(Ⅴ)也几乎完全被吸附,在 c_0 高达 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,溶液中残余 As(Ⅴ)浓度仍 $< 10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,符合世界卫生组织规定的饮用水水质标准.在本研究的初始浓度 $4\sim 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,在 $298\sim 323\text{ K}$ 下,最大吸附量为 $149.62\sim 224.76\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,相当于 $2.00\sim 3.00\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,且吸附量仍呈直线上升趋势.从图 3(a)看出,As(Ⅲ)在 Mg-Al CLDH 上的吸附等温线属于 L 型^[19],在 c_0 达 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,溶液中残余 As(Ⅲ)浓度 $< 10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,这与 Gillman^[10]的报道不同.在 $298\sim 323\text{ K}$ 下,最大吸附量为 $150.46\sim 224.03\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,相当于 $2.01\sim 2.99\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附量同样呈直线上升趋势.Mg-Al CLDH 对 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)阴离子的吸附量远远大于

其它吸附剂,如铅附载赖氨酸螯合树脂对 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的最大吸附量为 $0.656\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.1843\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[20],纳米二氧化钛对 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的饱和吸附量为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.8\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[21]等,说明 Mg-Al CLDH 可作为一种有效吸附剂脱除溶液中的 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)阴离子.由图 3 还可看出,在低浓度范围内(吸附平台以前),As(Ⅲ)阴离子在 Mg-Al CLDH 上的吸附量随温度变化不大,而 As(Ⅴ)阴离子的吸附量却随温度升高而明显增加;但在高浓度范围内(吸附平台拐点后),As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)阴离子在 Mg-Al CLDH 上的吸附量无明显差别.总吸附量均随温度升高而增大,表现为吸热吸附,这可能是因为随着温度升高,吸附在 Mg-Al CLDH 上的水分子更容易被置换,即所谓的“溶剂置换作用”^[22],同时溶解 CO_2 的竞争吸附减小^[23],所以吸附量增加.

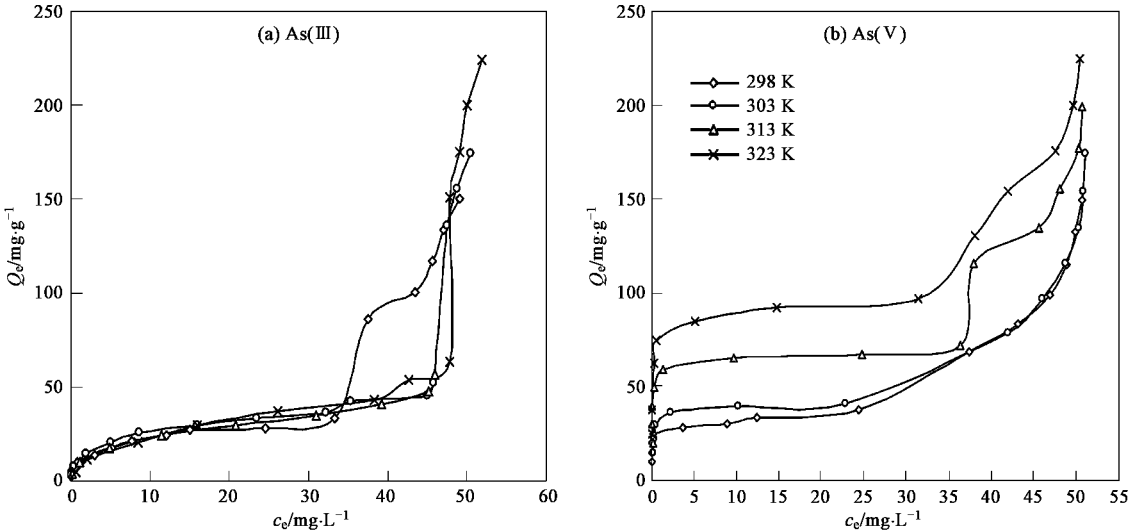


图 3 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)阴离子在 Mg-Al CLDH 上的吸附等温线
Fig.3 Adsorption isotherms of arsenite and arsenate anions on Mg-Al CLDH

在低浓度和高浓度范围内,用 Langmuir 等温方程[式(6)]和 Freundlich 等温方程[式(7)]对等温曲线进行线性拟合,结果见表 2.由线性相关系数可知,在低浓度范围内,As(Ⅲ)阴离子在 Mg-Al CLDH 上的吸附可用 Freundlich 等温方程式来描述,而 As(V)阴离子在 Mg-Al CLDH 上的吸附更符合 Langmuir 等温方程式;在高浓度范围内,二者均可用 Freundlich 等温方程式来描述.

$$c_e/Q_e = 1/(Q_{\max} \cdot K_L) + c_e/Q_{\max} \quad (6)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln c_e \quad (7)$$

式中, $Q_{\max}$ 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 分别为 Langmuir 吸附平衡常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 、 n 为 Freundlich 吸附平衡常数.

2.4 溶液初始 pH 值对吸附性能的影响

As(Ⅲ)和 As(V)阴离子在 Mg-Al CLDH 上的脱除率随溶液初始 pH 值变化关系曲线如图 4 所示.在

相同 pH 值下,Mg-Al CLDH 对 As(V)的脱除率大于 As(Ⅲ).pH 在 3.0~10.0 下,Mg-Al CLDH 对 As(Ⅲ)和 As(V)的脱除率受溶液初始 pH 值影响不大,这与 Gu 等^[24]的报道是不同的,说明 Mg-Al CLDH 可以在较大 pH 范围内有效吸附脱除溶液中的 As(Ⅲ)和 As(V).当初始 pH 值继续增大到 12.0,脱除率明显减小.一方面是由于,随着溶液 pH 值增大,Mg-Al CLDH 表面呈电负性,与 As(Ⅲ)和 As(V)阴离子产生静电排斥^[25-26].另一方面是由于 Mg-Al CLDH 对 As(Ⅲ)和 As(V)的吸附主要是通过“结构记忆”效应实现的,如反应式(8)^[27]所述.Mg-Al CLDH 在溶液中发生结构重建,直接释放出 OH^- ,进一步增强了溶液的 pH 值,溶液中 OH^- 浓度增大,与 As(Ⅲ)和 As(V)阴离子的竞争吸附增强^[26],致使脱除率下降.

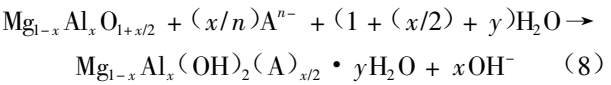


表 2 As(Ⅲ)和 As(V)阴离子在 Mg-Al CLDH 上的吸附等温方程式及常数¹⁾

Table 2 Adsorption equations and constants for the adsorption of arsenite and arsenate anions by Mg-Al CLDH

类型	T/K	低浓度范围				低浓度范围				高浓度范围			
		Langmuir 方程	$Q_{\max}$	R^2	K_L	Freundlich 方程	K_F	n	R^2	Freundlich 方程	K_F	n	R^2
As(Ⅲ)	298	$y = 0.0345x + 0.0617$	28.98	0.9719	0.5592	$y = 0.3460x + 2.2965$	9.9393	2.8902	0.9759	$y = 3.3946x - 8.1596$	2.9E-4	0.2946	0.8920
	303	$y = 0.0266x + 0.0712$	37.59	0.9803	0.3736	$y = 0.3610x + 2.3962$	10.9814	2.7701	0.9940	$y = 3.8883x - 10.369$	3.1E-5	0.2572	0.5688
	313	$y = 0.0240x + 0.1220$	41.67	0.9605	0.1967	$y = 0.3878x + 2.2371$	9.3661	2.5786	0.9991	$y = 12.8110x - 44.77$	3.6E-20	0.0781	0.8099
	323	$y = 0.0199x + 0.1687$	50.25	0.9633	0.1180	$y = 0.5115x + 1.9497$	7.0266	1.9550	0.9918	$y = 7.6466x - 24.760$	1.8E-11	0.1308	0.7020
As(V)	298	$y = 0.0269x + 0.0126$	37.17	0.9902	2.1349	$y = 0.1083x + 3.1696$	23.798	9.2336	0.2336	$y = 2.3726x - 4.4291$	0.0119	0.4215	0.9098
	303	$y = 0.0243x + 0.0037$	41.15	1.0000	6.5676	$y = 0.1659x + 3.3089$	27.355	6.0277	0.7292	$y = 3.2634x - 7.8771$	0.0003	0.3064	0.9369
	313	$y = 0.0142x + 0.0036$	70.42	0.9984	3.9444	$y = 0.0991x + 3.9023$	49.516	10.091	0.5215	$y = 1.7244x - 1.5754$	0.2069	0.5799	0.8398
	323	$y = 0.0102x + 0.0024$	98.04	0.9984	4.2500	$y = 0.1627x + 4.1330$	62.365	6.1463	0.7617	$y = 1.7599x - 1.5488$	0.2125	0.5682	0.9415

1)在 Langmuir 方程中: $y = c_e/Q_e$, $x = c_e$; Freundlich 方程中: $y = \ln Q_e$, $x = \ln c_e$.

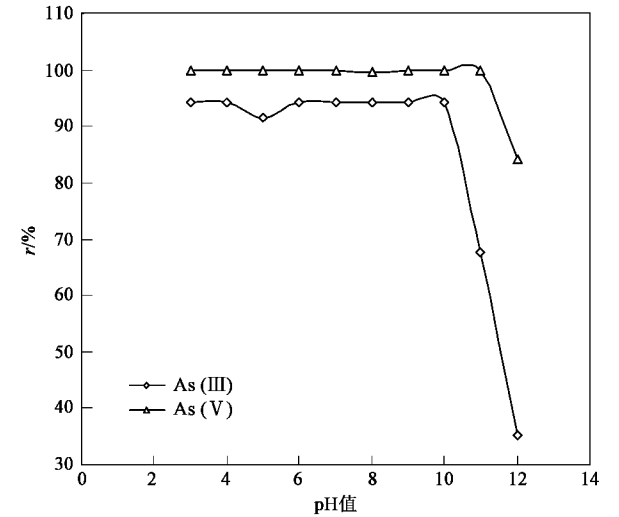


图 4 溶液初始 pH 值对吸附的影响

Fig.4 Effect of initial pH of solution on adsorption

2.5 溶液离子强度对吸附的影响

由表 3 可知,Mg-Al CLDH 对 As(Ⅲ)和 As(V)的吸附量基本不受溶液离子强度的影响.说明溶液中 Cl^- 不会与 As(Ⅲ)和 As(V)阴离子产生竞争吸附,这与各种无机阴离子与 Mg-Al LDH 的结合能力顺序^[28]是一致的.

表 3 溶液离子强度对吸附的影响

Table 3 Effect of ionic strength on the adsorption

$c_{\text{NaCl}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$Q_e[\text{As(Ⅲ)}]/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$Q_e[\text{As(V)}]/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
0.001	18.84	20.00
0.01	18.84	20.00
0.1	18.56	19.86

2.6 Mg-Al CLDH 同时吸附 As(Ⅲ)和 As(V)阴离子

Mg-Al CLDH 对溶液中不同浓度比的含砷阴离子的吸附效果见表 4.当总 As 浓度较低时,Mg-Al

CLDH 对 As(Ⅲ)和 As(V) 的吸附效果无差别,可实现完全脱除.当总 As 浓度增大时,随着溶液中 As(V)和 As(Ⅲ)浓度比的增加,As(V)和总 As 的脱除率逐渐增加,而 As(Ⅲ)的脱除率则先增后减.当溶液中同时存在 As(V)和 As(Ⅲ)时,Mg-Al CLDH 优先吸附 As(V).

表 4 Mg-Al CLDH 同时吸附溶液中不同浓度比的 As(Ⅲ)和 As(V)阴离子/%
Table 4 Simultaneous adsorption of arsenite and arsenate anions by Mg-Al CLDH/%

项目	$r(c_{\text{总}} = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$			$r(c_{\text{总}} = 0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$		
	1:3 ¹⁾	1:1	3:1	1:2	1:1	2:1
As(Ⅲ)	70.00	75.23	67.80	100	100	100
As(V)	88.65	96.43	99.48	100	100	100
总 As	74.66	85.83	91.56	100	100	100

1) $c_{\text{As(V)}} : c_{\text{As(Ⅲ)}}$

3 结论

(1) Mg-Al CLDH 可作为一种有效吸附剂,用于吸附脱除溶液中的含砷阴离子.Mg-Al CLDH 对溶液中 As(Ⅲ)和 As(V) 阴离子的吸附是通过“结构记忆”效应来实现的.

(2) 在相同温度和初始浓度下,Mg-Al CLDH 对 As(V) 的吸附速率和脱除率远远大于 As(Ⅲ).溶液中 As 的初始浓度越低,温度越高,吸附速度越快,吸附平衡时间越短,脱除率越高.伪二级动力学方程可较好地描述 As(Ⅲ)和 As(V) 阴离子在 Mg-Al CLDH 上的吸附动力学过程,吸附速率常数随温度升高而增大.

(3) 当 As(Ⅲ)和 As(V) 初始浓度分别高达 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附后溶液中残余 As 浓度 $< 10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,符合世界卫生组织规定的饮用水水质标准.在本研究的初始浓度 $4 \sim 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,在 $298 \sim 323 \text{ K}$ 下,As(Ⅲ)和 As(V) 在 Mg-Al CLDH 上吸附量分别为 $150.46 \sim 224.03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $149.62 \sim 224.76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,相当于 $2.01 \sim 2.99 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.00 \sim 3.00 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,且吸附量仍呈直线上升趋势,吸附量远远高于其它吸附剂.在低浓度范围内(吸附平台以前),As(Ⅲ)阴离子在 Mg-Al CLDH 上的吸附量随温度变化不大,而 As(V) 阴离子的吸附量却随温度升高而明显增加;但在高浓度范围内(吸附平台拐点后),As(Ⅲ)和 As(V) 阴离子在 Mg-Al CLDH 上的吸附量无明显差别.总吸附量均随温度升高而增大,表现为吸热吸附.

(4) As(Ⅲ)和 As(V) 阴离子在 Mg-Al CLDH 上的吸附等温线分别属于 L 型和 H 型,Mg-Al CLDH 对

As(V) 阴离子的亲和力非常大,即使浓度极低,As(V)也几乎完全被吸附.在低浓度区域,As(Ⅲ)在 Mg-Al CLDH 上的吸附可用 Freundlich 等温方程式来描述,而 As(V)更符合 Langmuir 等温方程式;在高浓度范围内,二者均可用 Freundlich 等温方程式来描述.

(5) pH 在 $3.0 \sim 10.0$ 时,Mg-Al CLDH 对 As(Ⅲ)和 As(V) 的脱除率受溶液初始 pH 值影响不大.吸附量基本不受溶液中共存离子的影响.

(6) 当溶液中同时存在 As(V)和 As(Ⅲ)时,Mg-Al CLDH 优先吸附 As(V)阴离子.

参考文献:

[1] Pontius F W. A current look at the federal drinking water regulations [J]. J Am Water Works Ass, 1992, **84**(3): 36-50.

[2] Carbonell-Barrachina A, Jugsujinda A. The influence of redox chemistry and pH on chemically active forms of arsenic in sewage sludge amended soil[J]. Int Environ, 1999, **25**(5): 613-618.

[3] Bang S, Patel M, Lippincott L, et al. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent [J]. Chemosphere, 2005, **60**(3): 389-397.

[4] Guo H, Stuben D, Berner Z. Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite [J]. Appl Geochem, 2007, **22**(5): 1039-1051.

[5] Chen W, Parette R, Zou J, et al. Arsenic removal by iron-modified activated carbon [J]. Water Res, 2007, **41**(9): 1851-1858.

[6] Elizalde-Gonzalez M P, Mattusch J, Wennrich R, et al. Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs [J]. Micropor Mesopor Mat, 2001, **46**(2-3): 277-286.

[7] 邢坤,王海增,郭鲁钢,等.三聚磷酸钠在层状氢氧化镁铝及其焙烧产物上的吸附特性[J].环境化学,2007,**26**(6): 792-796.

[8] 邢坤,王海增.硝酸盐在层状氢氧化镁铝及其焙烧产物上的吸附特性比较[J].环境科学学报,2008,**28**(7): 1340-1346.

[9] 段雪,张法智.插层组装与功能材料[M].北京:化学工业出版社,2006. 372.

[10] Gillman G P. A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite [J]. Sci Total Environ, 2006, **366**(2-3): 926-931.

[11] 叶瑛,季珊珊,郭黛黛,等. Mg-Al 和 Mg-Fe 型双金属氧化物对亚砷酸根吸附性能的对比[J].无机材料学报,2006,**21**(3): 689-695.

[12] 国家环境保护局.水和废水监测分析方法[M].(第三版).北京:中国环境科学出版社,1989. 127.

[13] 朱仁发,谭乐成,王金安,等.调变组分对流化催化裂化助剂脱硫性能的影响[J].华东理工大学学报,2000,**26**(2): 149-153.

[14] Carlino S. Chemistry between the sheets [J]. Chem Brit, 1997, **33**(9): 59-62.

[15] Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloester stoffe [J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1998, **24**

- (4): 1-39.
- [16] Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat [J]. Chem Eng J, 1998, **70**(2): 115-124.
- [17] Kannan N, Sundaram M M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study [J]. Dyes Pigments, 2001, **51**(1): 25-40.
- [18] Rakhshae R, Khosravi M, Ganji M T. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides* [J]. J Hazard Mater, 2006, **134**(1-3): 120-129.
- [19] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫著, 李国希译. 吸附科学 [M]. (第二版). 北京: 化学工业出版社, 2005. 136.
- [20] Balaji T, Yokoyama T, Matsunaga H. Adsorption and removal of As(V) and As(III) using Zr-loaded lysine diacetic acid chelating resin [J]. Chemosphere, 2005, **59**(8): 1169-1174.
- [21] Pena M E, Korfiatis G P, Patel M, *et al.* Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titaniumdioxide [J]. Water Res, 2005, **39**(11): 2327-2337.
- [22] Gokmen V, Serpen A. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin [J]. J Food Eng, 2002, **53**(3): 221-227.
- [23] 叶瑛, 杨帅杰, 郑丽波, 等. 几种层状化合物对六价铬吸附性能的对比与讨论 [J]. 无机材料学报, 2004, **19**(6): 1379-1385.
- [24] Gu Z, Deng B, Yang J. Synthesis and evaluation of iron-containing ordered mesoporous carbon (FeOMC) for arsenic adsorption [J]. Micropor Mesopor Mat, 2007, **102**(1-3): 265-273.
- [25] 郜瑞莹, 王建龙. pH 对厌氧颗粒污泥吸附 4-氯酚的影响 [J]. 环境科学, 2007, **28**(4): 791-794.
- [26] 袁宪正, 潘纲, 田秉晖, 等. 氯化铜改型粘土固化湖泊底泥中磷的研究 [J]. 环境科学, 2007, **28**(2): 403-406.
- [27] Das J, Patra B S, Baliarsingh N, *et al.* Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions [J]. Appl Clay Sci, 2006, **32**(3-4): 252-260.
- [28] Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds [J]. Clay Clay Miner, 1983, **31**(4): 305.