

# 复合金属氧化物去除水中对硝基苯酚的研究

## 摘要

本文利用 LDH 独特的结构“记忆效应”，研究了 LDO 去除水中对硝基苯酚的效果及再生性能，同时考察了即时合成 LDH 处理对硝基苯酚的可行性，采用 XRD、FT-IR、TEM 等分析手段，并通过吸附热力学和动力学探讨了 LDO 吸附对硝基苯酚的机理，得出以下结论：

(1) 当  $Mg/Al=3:1$ ， $pH=11$ ， $\rho=10mg/L$ ， $T=298K$ ， $t=2h$ ，对硝基苯酚的去除率最高为 33%。即时合成 LDH 去除对硝基苯酚是不可行的。

(2) 当  $pH=6$ ， $\rho=100mg/L$ ， $T=303K$ ，LDO 投加量为  $0.3g/100ml$ ， $150r/min$  时恒温振荡 2h，对硝基苯酚的去除率高达 82%。LDO 对对硝基苯酚的最大吸附量为  $201.83mg/g$ ，为理论阴离子交换容量的 24.9%，大部分对硝基苯酚被吸附在 LDO 表面，进入 LDH 层间的对硝基苯酚离子呈单层倾斜  $27^\circ$  排列。

(3) LDO 吸附对硝基苯酚是一个自发的、熵增的吸热过程，主要推动力是静电引力，吸附过程以颗粒内扩散为速率控制步骤。

(4) 通过高温焙烧法实现了吸附产物的再生。 $450^\circ C$  焙烧 2h 的再生产物对  $500mg/L$  的对硝基苯酚的去除率高达 89%。在前四次循环内再利用是可行的。再生产物中镁离子的流失是造成再利用效率下降的主要原因之一。

关键词：复合金属氧化物 对硝基苯酚 吸附热力学 吸附动力学 再生

# Study on removal of p-nitrophenol from solution by Layer double oxide

## Abstract

The removal efficiency of p-nitrophenol (PNP) onto LDO and its regeneration were studied utilizing unique “memory effect” of LDH in this paper. The feasibility of treatment of PNP by synthesizing LDH in-situ was investigated simultaneously. The mechanism of PNP adsorption onto LDO was discussed by adsorption thermodynamics and kinetics. Such analysis instruments as XRD、FT-IR and TEM were adopted. Some main conclusions can be drawn as follows:

(1) The removal efficiency of PNP achieved the peak -33% when  $Mg/Al=3 : 1$ ,  $pH=11$ ,  $\rho=10mg/L$ ,  $T=298K$ ,  $t=2$  h. It showed that the treatment of PNP by synthesizing LDH in-situ was infeasible.

(2) The removal efficiency of PNP arrived at 82% when  $pH=6$ ,  $\rho=100mg/L$ ,  $T=303K$ ,  $t=2$  h,  $r=150r/min$ ,  $m/V=0.3g/100mL$ . The maximal adsorption capacity of PNP onto LDO was 201.83 mg/L, which only accounted for 24.9% of theoretical anion exchange capacity. Most of PNP were adsorbed on the surface of LDO; the arrangement mode of PNP in the interlayer of LDH was slantwise monolayer and the angle tilted was  $27^\circ$ .

(3) The adsorption of PNP onto LDO was a spontaneous endothermic and an increasing entropy process. The adsorption occurred because of the static gravitation. Intraparticle diffusion being the rate-controlling step during the adsorption process.

(4) The regeneration of the products was carried out by high temperature calcination. The removal efficiency of PNP reached to 89% by calcining 2 h under  $450^\circ C$ . The experiment indicated that regeneration of products was feasible within the four times recycle, and the decreasing of  $Mg^{2+}$  ion was one of the important factors resulting in the decline of re-adsorption efficiency.

**Keywords:** Layer double oxide    P-nitrophenol    Adsorption thermodynamic  
Adsorption kinetic    Regeneration

## 前言

研究课题来源于国家自然科学基金项目“典型污染物在阴离子粘土中的嵌入作用”(批准号: 40472026)。

含酚废水毒性高、危害大、难生化降解, 一直以来, 倍受关注。对硝基苯酚(钠)是燃料、医药、农药等精细化工产品生产的重要中间体。用于生产医药、杀菌剂、杀虫剂和染料。美国国家环保局很早就将对硝基苯酚列为主要有有机污染物之一。对硝基苯酚也是我国 68 种水中优先控制污染物黑名单之一。传统的处理方法或多或少存在着处理费用高、操作复杂、效率低、易造成环境二次污染等问题。因此, 开发新型水处理功能材料是当务之急。

层状双氢氧化物(Layered Double Hydroxide, 简称 LDH), 也称阴离子粘土(Anion clays)、水滑石(Hydrotalcites), 其结构式为:  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A^n)_{x/n} \cdot mH_2O$ ,  $M^{2+}$ 和  $M^{3+}$ 分别代表二价和三价阳离子,  $A^n$ 代表  $n$  价阴离子。LDH 的发展已有百年历史。早在 1842 年, 瑞典的 Circa 就发现了天然的 LDH 矿石—水滑石。1942 年, Feitknecht 等首次通过混合金属盐溶液与碱金属氢氧化物反应合成了 LDH, 并提出了双层结构的设想; 1969 年, Allmann 等人测定了 LDH 单晶的结构, 首次确定了 LDH 的层状结构; 1970 年, 出现了第一项水滑石结构专利; 此时, Miyata、Taylor 和 Rouxhet 等人对 LDH 结构及其作为新型催化材料的应用进行了探索, 并对其热分解产物的催化活性进行了研究, 指出该产物是一种性能良好的催化剂和催化剂载体; 80 年代后, Reichle 等人研究了 LDH 及其焙烧产物 LDO 在有机催化反应中的特性, 认为它在碱催化、氧化还原催化过程中有重要的价值; 90 年代开始, LDH 的研究进展更为迅速, LDH 以其独有的孔隙结构和阴离子交换性能, 在碱催化、光催化、加氢、聚合、缩合及醇类转化等有机反应中发挥了重要作用。近年来, LDH 频繁出现在水处理领域。因 LDH 兼具离子交换能力、吸附催化特性以及较高的热稳定性和耐酸碱能力, 所以, LDH 作为一种新型的水处理功能材料, 显示出了非常广泛的应用前景。

目前, 国内外众多学者对阴离子粘土在环境保护中应用研究的焦点是阴离子材料制备和性能表征, 成果主要集中于阴离子粘土实验室合成方法、表征及污染物去除效果研究方面, 研究思路基本是基于阴离子粘土具有优良的阴离子交换性质, 把阴离子粘土或衍生物当作一种重要的吸附和离子交换材料, 通过离子交换原理去除高价阴离子污染物质或有害物质, 对于低价阴离子污染物的报道不多, 有关其吸附热力学和动力学的研究较少, 且很少有人对 LDO 吸附污染物后产物的再生性能及机理进行研究。

本论文不仅对即时合成 LDH 去除对硝基苯酚的可行性进行了研究, 而且对其焙烧产物(LDO)吸附对硝基苯酚的效果、吸附热力学、吸附动力学及吸附后产物的再生性能进行了研究。其内容大致有以下几个方面:

(1) 通过单因素实验，比较了即时合成法和焙烧吸附法两种处理方法，筛选出较优的处理方法并完成处理条件的优化，得出去除对硝基苯酚的最佳参数及初步去除机理。

(2) 通过吸附热力学和动力学实验，进一步研究 LDO 吸附对硝基苯酚的机理，并且建立合适的动力学模型和吸附模型，为优化离子交换过程，提高处理效率提供必要的理论依据。

(3) 考查了再生温度、振荡速度和再生次数等对对硝基苯酚去除率的影响。得出最佳的再生条件，探讨其可循环利用性能及再生机理。

由于个人能力有限，论文难免粗泛浅陋，敬请大家给予批评指正。

## 符号清单

符号	名称	单位
q	吸附量	mg/g
q <sub>e</sub>	平衡吸附量	mg/g
q <sub>m</sub>	单层饱和吸附量	mg/g
ρ	溶液质量浓度	mg/L
ρ <sub>0</sub>	初始质量浓度	mg/L
ρ <sub>e</sub>	平衡质量浓度	mg/L
b	吸附平衡常数	L / mg
k <sub>F</sub>	Frendlich 平衡常数	
k <sub>L</sub>	Linear 平衡常数	
n	与吸附体系性质有关的常数	
R <sub>L</sub>	Langmiur 分离因子	
K <sub>D</sub>	与吸附能量有关的常数	g <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup>
E	平均吸附能值	kJ/mol
ε	吸附势	J/mol
K <sub>c</sub>	吸附平衡常数	L/mg
C <sub>Ae</sub>	平衡时吸附质在吸附剂上质量浓度	mg/L
C <sub>e</sub>	平衡时吸附质在溶液中的质量浓度	mg/L
ΔG	吸附 Gibbs 自由能变	kJ/mol
ΔH	吸附焓变	kJ/mol
ΔS	吸附熵变	J/ (mol·K)
R	气体常数	8.314J/ (mol·K)
T	绝对温度	K
V	溶液体积	L
m	质量	g
t	时间	min
q <sub>t</sub>	t 时刻的吸附量	mg/g
q <sub>1</sub>	准一级方程的平衡吸附量	mg/g
q <sub>2</sub>	准二级方程的平衡吸附量	mg/g
k <sub>1</sub>	准一级方程的吸附速率常数	1/min
k <sub>2</sub>	准二级方程的吸附速率常数	g/ (mg·min)
k <sub>i</sub>	颗粒内扩散速率常数	mg/ (g·min <sup>1/2</sup> )
h	初始吸附速率	mg/ (g·min)
E <sub>a</sub>	表观吸附活化能	kJ/mol
ρ	t 时刻的剩余质量浓度	mg/L
η	去除率	%
λ	入射波波长	nm
D <sub>hkl</sub>	沿晶面垂直方向的晶粒尺寸	nm
θ	Bragg 角	°
β	衍射峰的半峰宽	nm

## 插图清单

图 1-1	LDH 结构示意图 .....	2
图 2-1	即时合成 LDH 处理含对硝基苯酚实验框图 .....	11
图 2-2	初始浓度对 PNP 去除率的影响 .....	11
图 2-3	pH 值对 PNP 去除率的影响 .....	11
图 2-4	Mg/Al 比对 PNP 去除率的影响 .....	13
图 2-5	Al <sup>3+</sup> 量对 PNP 去除率的影响 .....	13
图 2-6	温度对 PNP 去除率的影响 .....	14
图 2-7	时间对 PNP 去除率的影响 .....	14
图 2-8	样品的 XRD 图谱 .....	15
图 2-9	焙烧温度的影响 .....	19
图 2-10	焙烧时间的影响 .....	19
图 2-11	溶液 pH 值的影响 .....	20
图 2-12	振荡速度的影响 .....	20
图 2-13	吸附时间的影响 .....	21
图 2-14	吸附温度的影响 .....	21
图 2-15	不同对硝基苯酚浓度的影响 .....	22
图 2-16	对硝基苯酚与 LDO 作用形式 .....	22
图 2-17	不同对硝基苯酚初始浓度样品的 XRD 图 .....	23
图 2-18	LDO 吸附对硝基苯酚后样品的 XRD 图谱 .....	24
图 2-19	PNP 的尺寸示意图 .....	25
图 2-20	PNP 在 LDH 层间的排布方式 .....	25
图 2-21	LDO 吸附对硝基苯酚后产物的 FT-IR 图 .....	26
图 2-22	TEM 图像(插入电子衍射) .....	26
图 3-1	对硝基苯酚在 LDO 上的吸附等温曲线 .....	31
图 3-2	Langmuir 方程线性拟合 .....	33
图 3-3	Freundlich 方程线性拟合 .....	33
图 3-4	D-R 方程线性拟合 .....	33
图 3-5	Linear 方程线性拟合 .....	33
图 3-6	温度对平衡系数的影响 .....	35
图 4-1	LDO 吸附对硝基苯酚的动力学曲线 .....	41
图 4-2	Elovich 模型拟合 .....	41
图 4-3	准一级方程的拟合 .....	41
图 4-4	准二级方程的拟合 .....	41
图 4-5	内扩散模型拟合 .....	42
图 4-6	内扩散模型拟合(0~40min) .....	42
图 4-7	lnk <sub>2</sub> -1/T .....	43
图 5-1	LDH 及其焙烧产物的热循环示意图 .....	45
图 5-2	焙烧温度的影响 .....	47
图 5-3	焙烧时间的影响 .....	47
图 5-4	溶液 pH 值的影响 .....	48
图 5-5	再生次数的影响 .....	48
图 5-6	再生过程中阳离子浓度变化曲线 .....	49

图 5-7 再生产物的 XRD 图谱 .....	51
图 5-8 即时合成样品和焙烧样品的 XRD 图谱 .....	52
图 5-9 LDH 与产物的 FT-IR 图 .....	53
图 5-10 TEM 图像(插入电子衍射).....	55

## 表格清单

表 1-1	常见的 LDH 类矿物	2
表 1-2	部分阴离子存在时 LDH 的层间距	3
表 1-3	LDH 的应用	5
表 1-4	LDH 的制备方法	6
表 2-1	初始浓度对对硝基苯酚去除率的影响	11
表 2-2	pH 对 PNP 去除率的影响	12
表 2-3	Mg/Al 比值对 PNP 去除率的影响	12
表 2-4	Al <sup>3+</sup> 用量对 PNP 去除率的影响	13
表 2-5	温度对 PNP 去除率的影响	14
表 2-6	时间对 PNP 去除率的影响	14
表 2-7	PNP-LDH 的 XRD 结构参数	16
表 2-8	焙烧温度对 PNP 去除率的影响	19
表 2-9	焙烧时间对 PNP 去除率的影响	19
表 2-10	溶液 pH 值对 PNP 去除率的影响	20
表 2-11	振荡速度对 PNP 去除率的影响	21
表 2-12	吸附时间对 PNP 去除率的影响	21
表 2-13	吸附温度对 PNP 去除率的影响	22
表 2-14	不同对硝基苯酚初始浓度的影响	23
表 2-15	不同对硝基苯酚初始浓度样品的 XRD 结构参数	24
表 2-16	样品的 XRD 结构参数	25
表 3-1	LDO 对对硝基苯酚的等温吸附实验结果	31
表 3-2	Langmuir 等温吸附曲线回归数据	32
表 3-3	Freundlich 等温吸附曲线回归数据	32
表 3-4	D-R 等温吸附曲线回归数据	32
表 3-5	Linear 等温吸附曲线回归数据	32
表 3-6	各种作用力引起的吸附热	34
表 3-7	LDO 吸附对硝基苯酚的热力学函数	34
表 4-1	LDO 吸附对硝基苯酚的动力学实验结果(T=293K)	40
表 4-2	LDO 吸附对硝基苯酚的动力学实验结果(T=303K)	40
表 4-3	LDO 吸附对硝基苯酚的动力学实验结果(T=313K)	40
表 4-4	LDO 吸附对硝基苯酚的动力学实验结果(T=323K)	41
表 4-5	Evoich 模型	42
表 4-6	准一级模型	43
表 4-7	准二级模型	43
表 4-8	颗粒内扩散模型(0~40min)	43
表 5-1	焙烧温度对再生的影响	47
表 5-2	焙烧时间对再生的影响	48
表 5-3	溶液 pH 值对再生的影响	48
表 5-4	再生次数对再生的影响	49
表 5-5	再生过程中 Mg <sup>2+</sup> 、Al <sup>3+</sup> 浓度变化	50
表 5-6	再生产物的 XRD 结构参数	50
表 5-7	样品的 XRD 结构参数	53



## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得合肥工业大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：马明海

签字时间：2007年5月27日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解合肥工业大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权合肥工业大学可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保留的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：马明海

导师签名：彭书伟

签字时间：2007年5月27日

签字时间：2007年5月27日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

## 致 谢

读研期间，导师彭书传、陈天虎两位教授在学习、思想、工作、生活等方面都给予本人莫大的关心和帮助；不仅帮助解决学习、生活和实验中遇到的困难，而且注重启发学习的主动性和实践的创新性。在论文的选择、结构框架的安排、材料的收集整理及撰写、审阅、修改过程中都倾注了大量的时间和精力，提出了大量中肯的意见和建议。他们严谨求实的治学态度、为人师表的风范、深厚的理论修养和勇于创新的科学精神使我受益非浅。另外，提供的大量工程实践机会，给了我理论与实践相结合的平台。在此，向两位老师表示由衷的感谢和诚挚的敬意！

同时感谢在实验中给予帮助和启发的谢巧勤老师，李辉夫、刘建平、谢晶晶、樊明德、陈岗、孙捷等师兄师姐，孙玉兵、宋垠先、安志环、王键、朱荣、袁君、刘景丽、郭燕及叶劲松等同学，以及吕律、陈菊霞、马步春等师弟师妹；院实验室李云霞老师在实验方面提供了大量的硬件设施支持，校理化中心唐述培老师在分析检测方面提供的诸多技术支持，在此一并表示衷心的感谢。

最后感谢父亲、母亲和姐姐给予的物质、精神支持以及为我创造的良好生活环境，使我有更多的时间和精力投入到学习和工作中。

作者：马明海

2007年5月于合肥工业大学

# 第一章 绪论

## 1.1 LDH 研究概述

层状双氢氧化物(layered double hydroxide, 简称 LDH, 下同), 又称阴离子粘土(anion clays)、水滑石类化合物(hydrotalxite-like compounds), 其化学组成一般由如下通式表示:  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH^-)_2]^{x+}[A_n^{n-}]_x \cdot mH_2O$ , 其中,  $M^{2+}$ 和  $M^{3+}$ 分别代表二价(如  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 等)和三价阳离子(如  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 等), 位于主体层板上的八面体空隙中;  $A^n$ 代表  $n$ 价阴离子(如  $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ ), 位于层间<sup>[1]</sup>,  $m$ 则代表水分子数目。由于阴、阳离子种类及二价、三价阳离子的化学计量比可在较大范围内调节, 因而形成一大类结构类似的阴离子型层状材料。

LDH 发展至今已有一百多年的历史, 但直到二十世纪六十年代才引起物理学家和化学家的兴趣。早在 1842 年瑞典的 Circa 就发现了天然的 LDH 矿石—水滑石的存在, 二十世纪初人们就已发现了 LDH 的加氢催化活性<sup>[2]</sup>。1942 年, Feitknecht 等人<sup>[3,4]</sup>首次通过混合金属盐溶液与碱金属氢氧化物反应合成了 LDH, 并提出了所谓双层结构的设想。1969 年, Allmann 等人<sup>[5,6]</sup>测定了 LDH 单晶的结构, 首次确定了 LDH 的层状结构。70 年代, Miyata 等人<sup>[7]</sup>对结构进行了详细的研究, 并对其作为新型催化材料的应用进行了探索性的工作, 作为一种新型催化材料, 它在许多反应中显示出了良好的应用基础。在此阶段, Taylor 和 Rouxhet<sup>[8]</sup>还对 LDH 热分解产物的催化性质进行了研究, 发现它是一种性能良好的催化剂和催化剂载体。80 年代, Reichle 等人<sup>[9]</sup>研究了 LDH 及其焙烧产物在有机催化反应中的应用, 指出它在碱催化、氧化还原催化过程中有重要的价值。90 年代以来, LDH 的进展更为迅速, 主要原因是它具有独特的孔结构和阴离子可交换性, 在一些应用领域表现出良好的前景。如: 在聚合、碱催化、加氢、缩合及醇类转化等有机反应中, LDH 都有较高的催化性和选择性<sup>[10-12]</sup>。特别是近年来, 随着测试手段的提高和交叉学科研究领域的拓展, LDH 在功能高分子材料、医药等方面有了新的应用<sup>[13]</sup>, 使其研究和应用价值大大增强, 展示了广泛的应用前景, 越来越受到国内外研究者的密切关注。

## 1.2 LDH 的结构及性能

### 1.2.1 LDH 的结构

LDH 属于阴离子型层状材料, 经典的组成为  $Mg_6Al_2(OH)_6CO_3 \cdot 4H_2O$ , 其结构非常类似于水镁石  $Mg(OH)_2$ , 由  $MgO_6$  八面体共用棱形成单元层, 位于层上的  $Mg^{2+}$ 可在一定范围内被半径相似的  $Al^{3+}$ 同晶取代, 使  $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $OH^-$ 离子层带正电荷, 层间可交换阴离子  $CO_3^{2-}$ 与层上正电荷平衡, 使这一结构呈电中性。此外, LDH 层中存在的水分子可以在不破坏层状结构的条件下被去除。LDH 的结构示意图如图 1-1<sup>[14]</sup>。

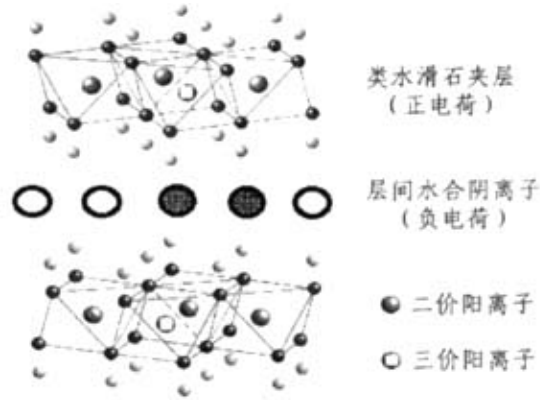


图 1-1 LDH 结构示意图  
Fig. 1-1 Schematic representation of LDH

LDH 的主要特征由层板的元素性质、层间阴离子的种类和数量、层间水的位置和数量及层板的堆积形式等因素决定。由于 LDH 的结构特点,用不同  $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$  及  $A^n$ , 即可根据需要制备出一系列不同性质、不同用途的层状材料。

### (1) 金属阳离子性质

一般来说,只要离子半径与  $Mg^{2+}$  相差不大的  $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$  金属阳离子,在碱性条件下就能形成 LDH<sup>[15]</sup>,元素周期表中从 Mg 到 Mn 的所有金属阳离子都能形成 LDH,  $Be^{2+}$  对于水镁石的八面体层板太小,而  $Ca^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$  太大,这些金属阳离子形成了其它的结构。形成 LDH 常见的二价金属阳离子有:  $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  等;三价金属阳离子有:  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $V^{3+}$  和  $Cr^{3+}$  等。由于这些金属阳离子的有效组合,可形成二元、三元甚至四元的 LDH<sup>[12,16,17]</sup>,常见的 LDH 矿物如表 1-1<sup>[18]</sup>。

表 1-1 常见的 LDH 类矿物  
Table 1-1 commonly known LDH minerals

divalent cation	trivalent cation	formula	mineral name
Mg	Al	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Hydrotalcite
Mg	Al	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Manasseite
Mg	Fe	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$	Pyroaurite
Mg	Fe	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$	Sjogrenite
Mg	Cr	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Stichtite
Ni	Fe	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Reevesite
Mg	Mn	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Desautelsite

### (2) 层间阴离子

由于  $\text{Al}^{3+}$  同晶取代  $\text{Mg}^{2+}$ ，产生多余的电荷使得层板带正电荷，因此，根据电中性原理，必须有等量的负电荷（层间阴离子）来平衡层板上的正电荷。根据实际应用需要，利用主体层板的分子识别能力，采用插层、焙烧复原或离子交换的方法，可改变其层间离子种类及数量，进而改变 LDH 的整体性能。

可形成 LDH 的层间阴离子有：无机阴离子，包括  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{WO}_4^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等<sup>[19,20]</sup>；有机阴离子，如对苯二甲酸根、己二酸根<sup>[21-23]</sup>；配合阴离子，如  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{Zn}(\text{BPS})_3^{4-}$ 、 $\text{Ru}(\text{BPS})_3^{3-}$  等<sup>[24]</sup>；同多和杂多阴离子，如  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 、 $\text{PW}_{11}\text{CuO}_{39}^{6-}$ 、 $\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}^{7-}$ 、 $[\text{MgAl}(\text{OH})_6]^-$  等<sup>[16,25-27]</sup>。

通常，阴离子的体积、数量、价态及阴离子与层板羟基的键合强度决定了阴离子层状化合物的层间距大小和层间空间。不同的层间阴离子，LDH 的层间距不同。表 1-2 列出了部分不同阴离子 LDH 的层间距<sup>[18]</sup>。

表 1-2 部分阴离子存在时 LDH 的层间距  
Table 1-2 Values of basal spacing for some LDH

Anion	$\text{OH}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$
$d_{003}/(\text{nm})$	0.755	0.765	0.766	0.786	0.795	0.816	0.920	0.858	0.879

### (3) x、n 和 m 的意义

x 为 LDH 的层板电荷密度，其大小直接影响产物的组成，一般要合成纯净的 LDH 必须满足  $0.17 \leq x \leq 0.34$ ，x 值的变化可能导致不同结构化合物的生成。m 代表结晶水数量，其值可由下列各式得到：

a)  $m = 1 - Nx/n$ ，其中 N 为阴离子占据的位置，n 为阴离子电荷

b)  $m = (1 - 3x/n)/(2 + d)$ ，其中  $d = 0.125$

### (4) 层间水分子的位置

水分子在层间存在于没有被阴离子占有的位置，随阴离子的增大，要么水分子减少，或者更多的水进入层间而形成二个或三个层板，因此水分子和阴离子的存在使层间距增大<sup>[1]</sup>。

## 1.2.2 LDH 的性能

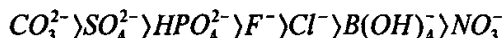
LDH 特殊的性能主要表现在以下几点：

### (1) 结构的可调控性

LDH 层板的元素种类、组成比例、层间阴离子的种类及数量、层板孔道结构可以根据需要在较宽范围内调整<sup>[28]</sup>，从而获得具有特殊结构和性质的材料。

LDH 层间的阴离子可与多种功能阴离子进行交换，从而使得 LDH 成为应用性能不同的超分子插层结构材料。同时，可用较大体积的阴离子取代较小体

积的阴离子，从而得到更多的反应空间和暴露更多的活性中心，这使得 LDH 的层间距改变，LDH 的性能加以改善。有文献<sup>[29,30]</sup>报道，LDH 层间阴离子交换次序为：



## (2) 晶体尺寸及分布的可调控性

根据晶体学理论，改变 LDH 晶化时的温度、时间、浓度，可以控制晶体生长速率；改变 LDH 成核时的浓度、温度，可以控制晶体成核速率<sup>[31]</sup>。因此，LDH 的晶粒尺寸及其分布可以在一定范围内进行调控。

## (3) 碱性

LDH 最基本的性能是碱性，不同的 LDH 碱性强弱与组成中二价金属氢氧化物的碱性强弱基本一致，但由于它一般具有很小的比表面积(约  $5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ )，表观碱性较小，焙烧后碱性增强<sup>[32]</sup>。

## (4) 记忆效应

将 LDH 焙烧一定时间的产物，加入到水中或者含有某种阴离子的溶液介质中，其结构可以部分或全部恢复到具有有序层状的 LDH<sup>[33-34]</sup> 结构。被吸附的阴离子离子半径越小，恢复后的层状结构的层间距越小，而阴离子价数越高，越容易进入层间。一般而言，焙烧温度在  $500^\circ\text{C}$  以内，结构的恢复是可能的，以 Mg/Al-LDH 为例，温度在  $500^\circ\text{C}$  内的焙烧产物接触到水后，其结构可以部分恢复到具有有序层状结构的 LDH；但当温度超过  $600^\circ\text{C}$  以上时生成具有尖晶石结构的焙烧产物，则导致结构无法恢复。

## (5) 热稳定性

LDH 加热到一定温度会发生分解。热分解过程包括脱除层间水，脱除层间阴离子，层板羟基脱水和新生成其它物相等步骤。在空气氛围中当加热温度低于  $200^\circ\text{C}$  时，仅失去层间水，对其结构没有影响；当加热到  $250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  时，继续脱除层间水，且发生羟基脱水反应，同时伴有部分层间  $\text{CO}_3^{2-}$  的分解，加热到  $450^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$  时，脱水比较完全，大部分  $\text{CO}_3^{2-}$  转变为  $\text{CO}_2$ ，生成镁铝双氢氧化物  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ 。此时产物比表面积增大，孔体积增大；当温度超过  $600^\circ\text{C}$  时，分解后形成的双金属氧化物开始部分烧结，通常形成尖晶石<sup>[1,9]</sup>。

## (5) 其他特性

另外，LDH 还具有红外吸收性能<sup>[35,36]</sup>，在 LDH 层间插入有机紫外吸收剂基团，可选择性提高 LDH 的紫外吸收性能<sup>[37,38]</sup>，LDH 在受热时，其结构水和层板羟基及层间离子以水和  $\text{CO}_2$  的形式脱除，起到降低燃烧气体浓度，阻隔  $\text{O}_2$  的阻燃作用。在阻燃过程中，吸热量大，有利于降低燃烧时产生的高温<sup>[39,40]</sup>。

## 1.3 LDH 的应用

表 1-3 为 LDH 的应用情况。水滑石不仅能用作催化剂、催化剂载体、阻燃

剂、抗菌材料等，还可以作为新型医药材料。由于水滑石独特的结构、层间阴离子的可交换性、较高的阴离子交换容量，以及易于合成、成本低廉等优点，作为吸附剂在环境污染治理中的应用日益受到关注。水滑石层间的阴离子可被溶液中其它无机或有机污染阴离子污染物交换，从而达到去除废水中阴离子污染物的目的。另外，利用复合金属氧化物(LDO)具有的独特结构“记忆效应”，使其在层状结构恢复过程中从溶液中吸收各种阴离子污染物，从而达到去除废水中的阴离子污染物的目的。LDO 的比表面积比 LDH 的更大，碱性更强，因此 LDO 显示出了更广泛的应用。

表 1-3 LDH 的应用  
Tab.1-3 the application of LDH

field	summarization	Reference
环保	作为碱性催化剂去除 $\text{SO}_x$ 、NO 和 $\text{NO}_2$	[41-43]
	作为吸附剂和离子交换剂用作水的净化和污染物处理	[44-47]
有机合成	作为碱性催化剂用于提高合成效率	[48-50]
塑料工业	作为填充剂、热稳定剂以提高产品的性能	[51-53]
医药	作为抗酸药及缓释药物以改善药物性能	[54-55]
电子工业	作为高效、无毒、低烟无卤阻燃材料以替代旧产品	[56-57]
高分子材料	用作红外、紫外吸收和阻隔材料及光稳定剂等	[35-39]

目前，人们正在逐步开展合成水滑石在环境污染治理方面的应用研究。水滑石及其焙烧产物作为无机和有机阴离子污染物的吸附剂已有不少报道。

### 1.3.1 对无机阴离子污染物的吸附

水滑石及其焙烧产物作为吸附剂已被用来去除废水中的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、焦磷酸根<sup>[58]</sup>及  $\text{As(V)}$ <sup>[59]</sup>等无机阴离子。据 Goswamee<sup>[60]</sup>报道，多种 Mg/Al 摩尔比的 LDH 对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  都有较大的吸附能力，Mg/Al 摩尔比小的 LDH 对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的吸附量大，而且与 LDH 相比，LDO 对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的吸附能力明显增大，吸附反应动力学更快，如当  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  溶液的初始浓度为 30.19mmol/L 时，Mg/Al 摩尔比为 2 的水滑石及其焙烧产物对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的吸附量分别为 13mg/g 和 120mg/g。其中，Mg/Al-Cl LDH 也是去除 Cr(VI) 很好的吸附剂<sup>[61]</sup>。You<sup>[62]</sup>研究表明，Mg/Al-LDH 和 Zn/Al-LDH 经阴离子交换可以去除  $\text{SeO}_3^{2-}$  和  $\text{SeO}_4^{2-}$ ，且对二者的吸附率可分别达到其阴离子交换容量的 82.9% 和 97%，吸附量可分别达 3.42mmol/g 和 3.02mmol/g。焙烧 Mg/Al-LDH 也是去除水溶液中  $\text{F}^-$  的有效吸附剂<sup>[63]</sup>。任志峰等<sup>[64]</sup>利用 LDO 的结构记忆效应，研究了 3 种 LDH 在不同温度下的焙烧产物去除  $\text{Cl}^-$  的行为，结果表明，Mg/Al 摩尔比为 3、4 的焙烧产物 (500~600℃) 对  $\text{Cl}^-$  的去除率达到 95% 以上，吸附容量为 59.16mg/g。一些研究者用水滑石及其焙烧产物作为吸附剂去除磷酸根也取得了较好的效果<sup>[65]</sup>，如 Mg/Al- $\text{CO}_3$  LDH 和 Mg/Al-Cl LDH 对溶液中的  $\text{PO}_4^{3-}$  都有较好的去除效果，

Mg/Al-Cl LDH 的吸附能力更大, 可达其阴离子交换容量的 91%, 焙烧产物对  $\text{PO}_4^{3-}$  的吸附能力可更进一步提高, 对  $\text{PO}_4^{3-}$  的吸附可达  $250 \text{ mg/g}^{[66]}$ 。樊明德<sup>[67]</sup>以含  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  废水为处理对象, 研究在废水处理过程中利用  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  即时合成 LDH 消除污染, 实现了废物的资源化。

### 1.3.2 对阴离子型有机污染物的吸附

水滑石及其焙烧产物作为吸附剂已被用来去除废水中离子型的有机污染物如有: 酚类如苯酚<sup>[68]</sup>、三氯苯酚(TCP)<sup>[69]</sup>、三硝基苯酚(TNP)<sup>[70]</sup>和 2, 4-二氯酚(DCP)<sup>[71]</sup>等, 表面活性剂如十二烷基硫酸钠(SDS)<sup>[72]</sup>、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)<sup>[73]</sup>及阴离子染料<sup>[74-76]</sup>均显示出了优异的吸附性能。

## 1.4 LDH 的制备与表征

### 1.4.1 LDH 的制备

LDH 的制备是其性能研究的基础, 因此 LDH 的制备方法一直是该研究领域的一个重要课题。迄今为止, 已经合成了种类繁多的 LDH<sup>[77]</sup>。表 1-4 列出了 LDH 的制备方法。

表 1-4 LDH 的制备方法  
Table 1-4 the preparation methods of LDH

methods	summarization	Reference
共沉淀法	将构成 LDH 片层的金属离子混合液在碱的作用下发生沉淀, 沉淀物经一定条件晶化即可得到目标 LDH	[78-79]
结构重建法	将 LDH 高温焙烧成复合金属氧化物 (LDO) 后, 在水或者含有特定阴离子的水溶液中重新恢复为 LDH 层状结构	[80-81]
溶胶-凝胶法	将一种有机金属盐与另一无机金属盐水溶液进行水解反应, 形成溶胶, 在某一温度下热处理得到凝胶, 即获得目标 LDH	[82]
水热合成法	以难溶性的氧化物或氢氧化物为原料, 在高温高压下用水热处理得到 LDH	[83]
离子交换法	将已有的 LDH 进行离子交换制备新的 LDH	[77]
其他方法	采用一些特殊方法也能得到 LDH	[84-86]

### 1.4.2 LDH 的表征

目前 LDH 类化合物的表征方法很多, 其中一些是普遍使用的常规分析方法, 如: X-射线衍射分析(XRD), 红外光谱分析(FT-IR), 热重、差热分析(TG、DTA)及电镜分析(TEM、SEM)等。①XRD 分析反映晶体结构的规整性、结晶度及晶胞参数等, XRD 谱图基线平稳、特征衍射峰尖锐对称且强度高, 则结晶度高, 规整性好。对应衍射峰  $d_{003}$  值为层间距的大小, 可通过布拉格公式



( $n\lambda=2d\sin\theta$ )计算。晶胞参数  $a$  为相邻两六方晶胞中金属离子间的距离  $a=2d_{110}$ ;  
②FT-IR 分析确定插层阴离子键型及取向, 一般而言,  $3500\text{ cm}^{-1}$ - $3600\text{ cm}^{-1}$  是羟基氢键的伸缩, 在  $3500\text{ cm}^{-1}$ - $3600\text{ cm}^{-1}$  出现尖峰, 说明层间水与阴离子有氢键作用; 水分子的弯曲振动出现在  $1600\text{ cm}^{-1}$  处。大多数 LDH 类化合物中  $\text{CO}_3^{2-}$  的吸收范围是  $1350\text{ cm}^{-1}$ - $1380\text{ cm}^{-1}$ 。 $200\text{ cm}^{-1}$ - $1000\text{ cm}^{-1}$  是 M-O 键的振动吸收。通过红外光谱, 可以确定 LDH 层间外来阴离子类型; ③TG-DTA 分析 LDH 类化合物的稳定性, LDH 类化合物在热处理中有两步吸热反应, 在较低温度下, 层间水在不破坏层状结构的条件下被去除, 这一步是可逆的; 在较高温度下, 层板羟基脱水和层间阴离子脱去。这两步吸热反应的热效应定量或定性取决于 M(II)/M(III)比、阴离子种类、干燥处理、热处理气氛等因素; ④TEM 和 SEM 分析 LDH 类化合物的粒径分布和晶体形态。

## 1.5 环境中对硝基苯酚来源、危害及处置方法

对硝基苯酚 (p-nitrophenol, 简称 PNP), 纯品为浅黄色结晶, 无味, 相对密度  $1.479(20/4^\circ\text{C})$ , 熔点  $114\sim 116^\circ\text{C}$ , 沸点  $216^\circ\text{C}$ , 分解温度  $279^\circ\text{C}$ , 常温下微溶于水 ( $1.6\%$ ,  $25^\circ\text{C}$ ), 不易随蒸汽挥发, 易溶于乙醇、氯仿及乙醚, 可溶于碱液或金属的碳酸盐而呈黄色。有强还原性, 易被空气中氧所氧化, 遇光和暴露于空气中变为灰褐色, 易燃, 与皮肤接触会引起中毒。

对硝基苯酚 (钠) 是燃料、医药、农药等精细化工产品生产的重要中间体。用于生产医药、杀菌剂、杀虫剂和染料。可通过口吸入、食物摄取、皮肤接触等途径影响人类的健康, 强烈的吸入可导致头痛、疲倦、恶心、苍白病。美国国家环保局很早就将对硝基苯酚列为主要有机污染物之一<sup>[87]</sup>。对硝基苯酚也是我国 68 种水中优先控制污染物黑名单之一<sup>[88]</sup>。目前, 国内外处理含对硝基苯酚废水的技术主要有: 吸附法<sup>[89,90]</sup>、氧化法<sup>[91-94]</sup>、生物法<sup>[95,96]</sup>等。

其中吸附法因为不引入新的污染物和不需要紫外光照射, 能耗较低, 且能从废水中富集分离有机污染物, 实现废物资源化, 因而受到广泛的重视。活性炭具有较大的比表面积, 因而具有良好的吸附性能, 但是活性炭的吸附选择性差、脱附再生困难、机械强度差、使用寿命短、运行费用高。这就使国内外许多学者在寻找价廉且具有良好的吸附性能的吸附剂<sup>[97-102]</sup>

综上所述, 这些方法在经济技术方面还不同程度的存在着各种问题, 经济有效的含对硝基苯酚废水处理方法和技术仍值得进一步研究。

## 1.6 论文选题目的、意义及研究内容

### 1.6.1 LDH 去除废水中污染物的研究现状

LDH 具有阴离子交换能力高、层板元素组成多变以及易于合成、结构正电荷密度大等特点, 是理想的污染物赋存载体<sup>[103]</sup>。用 LDH 作为吸附剂处理含磷

酸根、砷酸根、Cr(VI)等废水显示出了很好的效果<sup>[104-106,61,65,74]</sup>

国外许多学者对 LDH 的制备、表征及用其作为阴离子污染物的吸附剂开展了较多的研究<sup>[68,71,104,107,108.]</sup>。利用其焙烧产物吸附对硝基苯酚的热力学和动力学鲜有报道。另外，很少人对吸附产物的再生性能及机理进行研究。

### 1.6.2 论文选题的目的和意义

LDH 是国际材料学科与化学学科近 10 余年来研究的持续热点，具有层间阴离子可交换、孔径可调变、层板元素组成多变以及易于结晶合成、结构正电荷密度大等特点，是理想的污染物赋存载体。在环保中的应用是 LDH 应用研究的重要领域，把 LDH 作为水处理吸附剂也已展开了较多的研究，对于 LDH 处理废水中有毒有害阴离子的应用还处于起步阶段，尤其是对对硝基苯酚处理及其再生方面的研究甚少。为了获得处理对硝基苯酚的新材料和方法，笔者初步尝试了用合成的 Mg/Al-LDH 去除废水中对硝基苯酚。

对硝基苯酚也是我国 68 种水中优先控制污染物黑名单之一。研究表明：(1) 利用 LDO 吸附废水中的对硝基苯酚，是一个全新的废水处理技术和方法，具有广泛的应用前景，为含对硝基苯酚实际废水的处理提供理论支持和相关的基础数据资料；(2) 研究 LDO 吸附水中对硝基苯酚的吸附热力学及动力学，对认识 LDH 对阴离子污染物的吸附机理，正确理解 LDH 等层状双氢氧化物的特性及阴离子粘土的应用具有重要的理论和实践意义；(3) 研究 LDO 吸附对硝基苯酚后的再生性能及机理，从资源综合利用，变废为宝，提高环境效益方面考虑，具有重要的意义和很高的实用价值。

总之，这一研究将会进一步丰富人们对 LDH 自身的性质及吸附阴离子能力的认识。无论是对天然水滑石矿物的替代研究、粘土矿物的环境化学、胶体化学行为方面的研究、环境污染治理新技术研究，还是新型纳米材料的制备研究，都有重要意义。

### 1.6.3 论文的研究内容

本论文研究的内容主要集中在以下方面：

#### (1) LDH 去除对硝基苯酚的初步探讨。

通过单因素实验，考查反应时间、温度、pH 值和振荡速度等因素对 LDH 去除对硝基苯酚的影响；比较了即时合成 LDH 去除水中对硝基苯酚和焙烧 LDH 吸附对硝基苯酚两种处理方法，筛选出较优的处理方法并完成处理工艺条件的优化。利用化学分析、X 射线衍射分析、红外光谱分析及透射电镜分析等手段，得出 LDH 去除水中对硝基苯酚的最佳参数及初步反应机理。

#### (2) LDO 吸附对硝基苯酚的机理研究。

通过吸附热力学和动力学实验，进一步研究 LDO 吸附对硝基苯酚的机理，

并且建立合适的动力学模型和吸附模型，为优化离子交换过程，提高处理效率提供必要的理论依据。

### (3) LDO 吸附对硝基苯酚后产物的再生性能及再生机理研究。

通过实验考查再生温度、再生时间和再生次数等因素对对硝基苯酚去除率的影响。得出再生的最佳条件，探讨其可再生循环利用性能及机理，降低实验成本、消除二次污染。

## 第二章 LDH 去除水中对硝基苯酚的初步探讨

通过比较即时合成 LDH 去除对硝基苯酚及焙烧 LDH 吸附对硝基苯酚两种方法,探讨去除对硝基苯酚的较优方法,为后面的机理研究提供基础。即时合成法将 LDH 合成与污染物处理两个独立的过程在一个系统中实现,省去了 LDH 合成生产中复杂的固液分离和干燥操作。这种全新的废水处理技术和方法,表现出了广泛的应用前景<sup>[58,61,67,74,75]</sup>。在水处理领域,LDH 作为吸附剂处理含磷酸根、砷酸根、硒酸根、铬酸根等高价含氧阴离子显示出很好的效果<sup>[66,106,109-112]</sup>。

实验通过两种方法处理含对硝基苯酚废水工艺条件的考察与优化,筛选出较优的处理对硝基苯酚的方法,并初步探讨了处理的机制。

### 2.1 即时合成 LDH 处理含对硝基苯酚模拟废水

#### 2.1.1 实验部分

##### (1) 仪器与试剂

PHS-3B 精密 pH 计; HJ-3 数显恒温磁力搅拌器; LD4-2 低速离心机(最大转速 4000r/min); 722E 可见分光光度计; D/MAX-RB 型 X-射线衍射仪; Cu K $\alpha$ , 电压 40kV, 电流 100mA, 扫描速度 6°/min; 傅立叶变换红外光谱, MAGNA-IR 750, KBr 压片, 型号 EQUINOX55, 厂家 Bruker; H-800 型透射电子显微镜; 对硝基苯酚等试剂均为分析纯, 实验用水为无酚水。

对硝基苯酚, 化学式 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>, 酸解离常数 7.15, 分子量 139.11, 在 pH 9~12 范围内, 对硝基苯酚在水溶液中的最大吸收波长  $\lambda_{\max}=400\text{nm}$ 。

##### (2) 实验方法

采用即时合成法<sup>[61,113]</sup>在合成 LDH 的同时去除水中对硝基苯酚。这种方法是向含对硝基苯酚、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>的混合溶液中滴加碱液, 导致其水解共沉淀形成 LDH, 同时达到去除对硝基苯酚的目的, 省去了 LDH 合成生产中复杂的固液分离和干燥操作, 使 LDH 合成与废水处理两个分立的工业过程在一个系统中完成。一般来说, 决定 LDH 合成与对硝基苯酚去除效率的因素有共沉淀终点 pH 值、反应时间、反应温度、配料中 Mg/Al 摩尔比值、对硝基苯酚初始浓度等因素。采用单因素实验设计考察了上述因素对即时合成 LDH 去除水中对硝基苯酚的影响。将一定量的 Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>以盐酸盐形式加入到含一定浓度对硝基苯酚的模拟废水中, 开放条件下强烈电磁搅拌, 以 10%NaOH 快速调至实验设计 pH 值, 恒温反应一定时间后离心分离, 用分光光度法<sup>[114]</sup>在波长 400nm 处测定上清液中对硝基苯酚含量, 其去除率按下式计算:

$$\eta = (\rho_0 - \rho_1) \times 100\% / \rho_0 \quad (2-1)$$

其中,  $\eta$  为对硝基苯酚去除率, %;  $\rho_0$  为对硝基苯酚初始质量浓度, mg/L;  $\rho_1$  为对硝基苯酚残余质量浓度, mg/L。固体洗涤多次后于 70℃ 干燥 24h, 用于 X-射线衍射分析, 模拟废水处理实验流程如图 2-1。

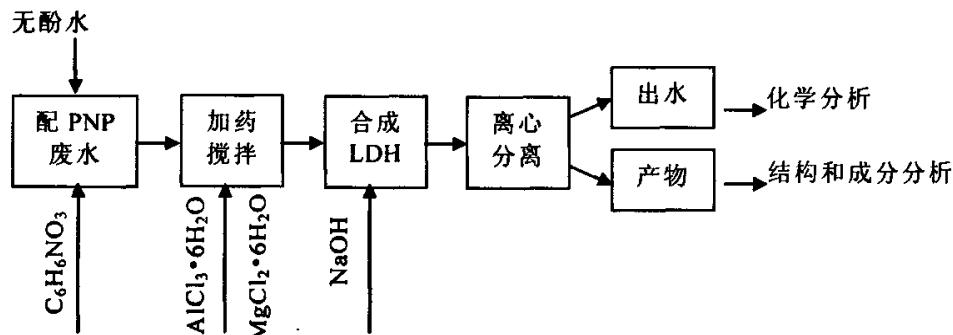


图 2-1 即时合成 LDH 处理含对硝基苯酚实验框图

Fig. 2-1 Diagram showing procedure of removing PNP by LDH prepared in-situ

## 2.1.2 结果与讨论

### (1) 对硝基苯酚初始浓度的影响

实验中固定废水中  $Mg^{2+}$  量为 6.4mmol,  $Al^{3+}$  量为 3.2mmol, pH 为 9.0, 常温反应 2h, 对硝基苯酚浓度分别为 5、10、15、20、25、30mg/L, 考察了初始浓度对对硝基苯酚去除率的影响, 结果见表 2-1 和图 2-2。可以看出, 对硝基苯酚在 5~30 mg/L 的浓度范围内, 其去除率随着浓度的增加而减小, 由 5mg/L 时的 73% 迅速降为 10mg/L 时的 22.5%, 之后逐渐下降为 30mg/L 时的 9.7%。

表 2-1 初始浓度对对硝基苯酚去除率的影响

Tab.2-2 Effect of concentration on removal efficiency of PNP

$\rho_0 / (\text{mg/L})$	5	10	15	20	25	30
$\rho_1 / (\text{mg/L})$	1.35	7.75	12.05	16.76	21.40	27.09
$\eta / \%$	73.01	22.54	19.67	16.18	14.41	9.70

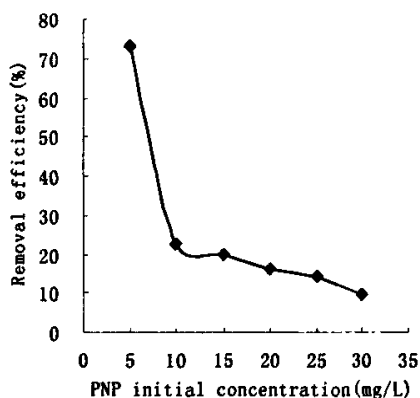


图 2-2 初始浓度对 PNP 去除率的影响  
Fig.2-2 Effect of concentration on removal efficiency of PNP

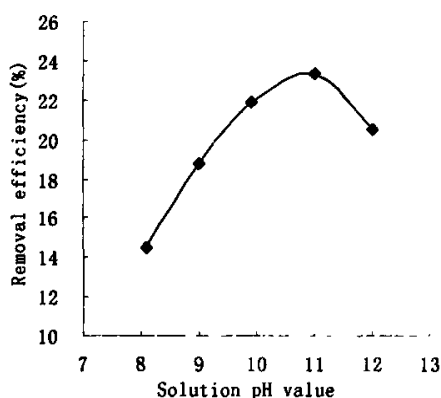


图 2-3 pH 值对 PNP 去除率的影响  
Fig. 2-3 Effects of pH on removal efficiency of PNP

### (2) 溶液 pH 值的影响

体系终点 pH 值是影响 LDH 合成的重要因素<sup>[115]</sup>,  $Mg^{2+}$  在  $pH=9.1\sim 12.5$ ,  $Al^{3+}$  在  $pH=3.3\sim 4.7$  条件下各自会形成氢氧化物沉淀, 而  $Al(OH)_3$  在  $pH=7.8$  时开始溶解。pH 值的升高, 有利于  $Mg^{2+}$  水解, 但不利于  $Al^{3+}$  水解。当 pH 值偏低时, 有利于  $Al^{3+}$  水解, 但不利于  $Mg^{2+}$  水解。同时 pH 值有一个下限, 即 pH 值过低,  $Mg^{2+}$  不能水解, LDH 不能形成<sup>[116]</sup>。为使这两种离子同时水解合成 LDH, 体系终点 pH 值应大概控制在 9.0~11.0 范围内。实验中固定废水中对硝基苯酚浓度为 10 mg/L, 加  $Mg^{2+}$  6.4mmol,  $Al^{3+}$  3.2mmol, 常温下反应 2 h, 在 8.0~12.0 范围内考察了 pH 值对对硝基苯酚去除率的影响, 结果见表 2-2 和图 2-3。

表 2-2 pH 对 PNP 去除率的影响  
Tab.2-2 Effect of pH on removal efficiency of PNP

pH	8.1	9.0	9.9	11.0	12.0
$\rho_{\text{始}} / (\text{mg/L})$	10	10	10	10	10
$\rho_{\text{末}} / (\text{mg/L})$	8.55	8.13	7.81	7.67	7.95
$\eta / \%$	14.51	18.75	21.93	23.34	20.52

可以看出, pH 值由 8 升至 11 时, 对硝基苯酚去除率由 14.5% 上升到最高点为 23.3%。随着 pH 值的进一步增大,  $pH=12.0$  时对硝基苯酚去除率明显降低, 这是因为强碱条件下 LDH 结构受到破坏, 部分  $Al(OH)_3$  开始溶解而释放出  $Al^{3+}$ , 导致 LDH 层板中电荷密度降低, 产生的结构正电荷减少, 从而表现为对硝基苯酚去除率的下降。

### (3) Mg/Al 比值的影响

实验中固定废水中对硝基苯酚浓度为 10 mg/L,  $Al^{3+}$  为 3.2mmol, 分别加  $Mg^{2+}$  3.2、6.4、9.6、12.8、16.0mmol, pH 值为 11, 常温下反应 2h, 结果见表 2-3 和图 2-4。

表 2-3 Mg/Al 比值对 PNP 去除率的影响  
Tab.2-3 Effect of Mg/Al on removal efficiency of PNP

Mg/Al	1	2	3	4	5
$\rho_{\text{始}} / (\text{mg/L})$	10	10	10	10	10
$\rho_{\text{末}} / (\text{mg/L})$	9.22	7.60	6.64	6.68	6.78
$\eta / \%$	7.80	24.05	33.58	33.23	32.17

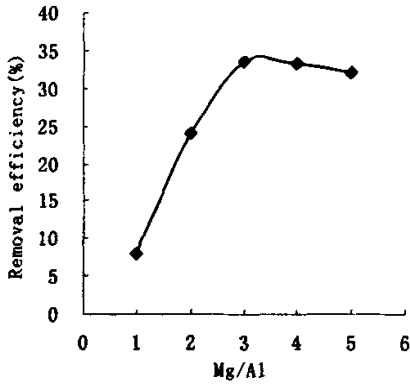


图 2-4 Mg/Al 比对 PNP 去除率的影响  
Fig. 2-4 Effects of Mg/Al on removal efficiency of PNP

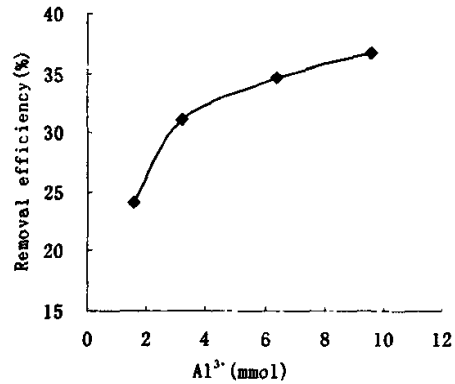


图 2-5 Al³⁺量对 PNP 去除率的影响  
Fig. 2-5 Effects of Al³⁺ on removal efficiency of PNP

结果表明, 随着镁铝比值由 1:1 升高至 5:1, 对硝基苯酚的去除率先升高至 3:1 时的 33.58% 而后降低至 5:1 时的 32.17%。Mg/Al 比值较低时, 不能形成 LDH, 而此时对硝基苯酚的去除主要是靠镁或铝的沉淀作用。当 Mg/Al 比值大于 3 时, 去除率由 33.58% 缓慢降为 32.17%, 变化趋势不是很明显。

#### (4) Al³⁺用量的影响

固定废水中对硝基苯酚浓度为 10 mg/L, Mg/Al=3, 分别加 Al³⁺ 1.6、3.2、6.4、9.6mmol, pH 值为 11, 常温下反应 2h, 结果见表 2-4 和图 2-5。

表 2-4 Al³⁺用量对 PNP 去除率的影响  
Tab.2-4 Effect of Al³⁺ on removal efficiency of PNP

Al³⁺/mmol	1.6	3.2	6.4	9.6
$\rho_{\text{Mg}}$ (mg/L)	10	10	10	10
$\rho_{\text{Al}}$ (mg/L)	7.60	6.89	6.54	6.32
$\eta/\%$	24.05	31.11	34.64	36.76

可以看出, 随着溶液中 Al³⁺量由 1.6mmol 到 9.6mmol, 增加一倍、三倍、五倍时, 对硝基苯酚去除率分别增加 7.06%、3.53% 及 2.12%。原因是随着 Al³⁺量的增加, 层板中替代 Mg²⁺而产生的结构正电荷增多, 因而可交换的阴离子数量增加, 表现为对硝基苯酚的去除率增加。

#### (5) 反应温度的影响

固定废水中对硝基苯酚浓度为 10 mg/L, 加 Mg²⁺ 9.6mmol, Al³⁺ 3.2mmol, pH 值为 11, 分别在 25、35、45、55℃下反应 2 h, 离心分离, 测定上清液中对硝基苯酚残余浓度, 结果见表 2-5 和图 2-6。结果表明, 随着温度的升高, 对硝基苯酚去除率略显下降的趋势, 总体变化趋势不大。

表 2-5 温度对 PNP 去除率的影响

Tab.2-5 Effect of temperature on removal efficiency of PNP

T/°C	25	35	45	55
$\rho_{\#}$ / (mg/L)	10	10	10	10
$\rho_{*}$ / (mg/L)	7.21	7.42	7.60	7.74
$\eta/\%$	27.93	25.81	24.05	22.63

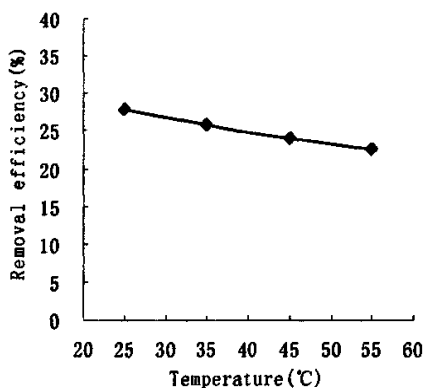


图 2-6 温度对 PNP 去除率的影响  
Fig. 2-6 Effects of temperature on removal efficiency of PNP

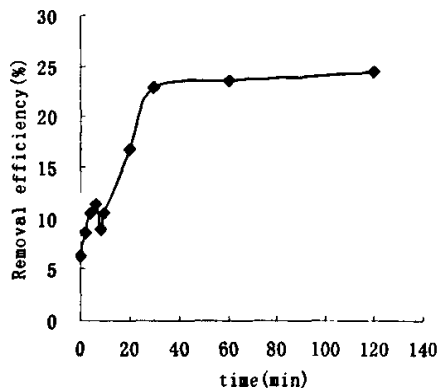


图 2-7 时间对 PNP 去除率的影响  
Fig.2-7 Effect of time on removal efficiency of PNP

### (6) 反应时间的影响

固定废水中对硝基苯酚浓度为 10 mg/L, 加  $Mg^{2+}$  9.6mmol,  $Al^{3+}$  3.2mmol, pH 值为 11, 25°C 下分别反应 0、2、4、6、8、10、20、30、60、120min, 离心分离, 测定上清液中对硝基苯酚残余浓度, 结果见表 2-6 和图 2-7。

表 2-6 时间对 PNP 去除率的影响

Tab.2-6 Effect of time on removal efficiency of PNP

t/min	0	2	4	6	8	10	20	30	60	120
$\rho_{\#}$ / (mg/L)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
$\rho_{*}$ / (mg/L)	9.37	9.14	8.95	8.87	9.10	8.95	8.33	7.72	7.64	7.56
$\eta/\%$	6.28	8.59	10.52	11.29	8.98	10.52	16.68	22.84	23.61	24.38

在反应的开始到 6min 的阶段内, 去除率随时间的延长迅速由 6.28% 上升到 11.29%; 到 8min 时, 去除率缓慢下降至 8.98%; 其后, 去除率随着时间的增加稳步提高至 30min 时的 22.84%, 之后的去除率变化不大 ( $\Delta\eta < 1\%$ )。

根据以上事实认为, 在即时合成 LDH 去除对硝基苯酚的过程中, LDH 的合成和对硝基苯酚的去除是分步进行的, 在 0-6min 内, 首先是镁铝在极短的时间内共沉淀即时合成单一物相的 LDH, 但因为此时形成的 LDH 比表面积较大, 有利于吸附的进行; 在 6min 之后 LDH 基本成核, 吸附的部分对硝基苯酚离子开始释放重新进入溶液中, 故在 6-8min 间, 出现去除率的缓慢下降; 在 8min 之后, 对硝基苯酚离子逐渐以其离子形式嵌入 LDH 层间, 去除率稳定上升, 直至正负电荷平衡后, 对硝基苯酚去除率不再升高<sup>[117]</sup>。



(7) 单独  $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  和  $Mg/Al-LDH$  去除对硝基苯酚的效果对比

固定废水中对硝基苯酚浓度为 10 mg/L，分别单独投加  $Mg^{2+}$  9.6mmol， $Al^{3+}$  3.2mmol 及同时投加  $Mg^{2+}$  9.6mmol， $Al^{3+}$  3.2mmol，其他条件相同，pH 值为 11， $T=25^{\circ}C$ ，150r/min 下反应 2h，离心分离，测定上清液中对硝基苯酚残余浓度。经计算可知，三者对对硝基苯酚的去除率分别为 9.99%，4.99%，25.12%。由此可见，在该实验条件下，单独投加  $MgCl_2$  去除对硝基苯酚的效果明显好于单独投加  $AlCl_3$  所产生的效果， $\Delta\eta=5\%$ ；且即时合成 LDH 的去除率大于前两者的简单加和(14.98%)，这也证明了同时投加  $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$  去除对硝基苯酚，并不仅仅是简单的沉淀絮体对对硝基苯酚的吸附及絮凝作用。

(8) XRD 分析

图 2-8 为即时合成 LDH 去除对硝基苯酚后样品的 XRD 图谱，可以看出，即时合成样品的图谱 (A) 中出现了 LDH 特有的晶面特征衍射峰：L003、L006、L012、L110 等，图谱中没有出现其他物相的衍射峰，谱图基线较平稳，晶型较规整。表 2-7 列出了样品晶胞参数的计算结果，样品的 a 值及 c 值相近，且 c 约为相应层间距的 3 倍，表明每个晶胞是由 3 层层板组成，与文献<sup>[118]</sup>报道一致。样品的层间距通过  $d_{003}$  值反应出来，发现样品  $d_{003}$  值仅为 0.772nm，小于纯 LDH。可能的原因是，在即时合成 LDH 的过程中，溶液中的  $CO_3^{2-}$  及  $OH^-$  等阴离子的干扰较大；另一方面，LDH 的层间距的大小还与阴离子在层间的排布方式有关。此时，对硝基苯酚的去除主要是依靠镁、铝的沉淀、絮凝作用和 LDH 颗粒的表面吸附作用。

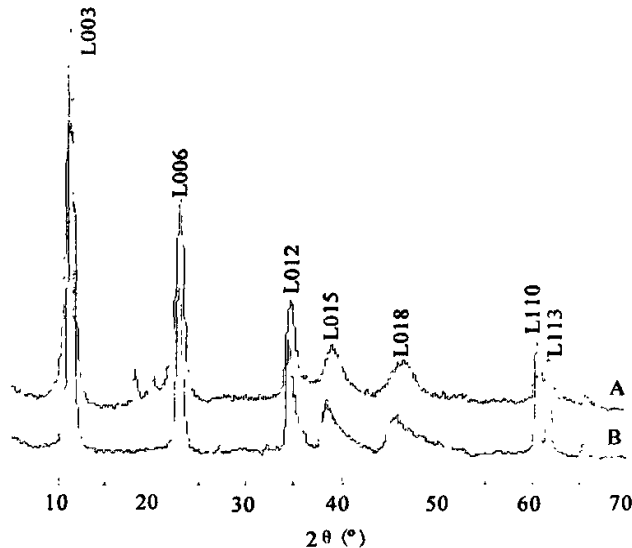


图 2-8 样品的 XRD 图谱  
A-含有 PNP 的 LDH；B-纯 LDH  
Fig.2-8 XRD patterns of sample  
A-LDH with PNP；B-pure LDH

表 2-7 PNP-LDH 的 XRD 结构参数  
Tab.2-7 structure parameters of LDH with PNP

样品	$d_{003}/\text{nm}$	$d_{006}/\text{nm}$	$d_{012}/\text{nm}$	$d_{110}/\text{nm}$	(003)之 $W_{1/2}/(^{\circ})$	(110)之 $W_{1/2}/(^{\circ})$	a	c
A	0.772	0.384	0.257	0.152	0.090	0.095	0.304	2.332
B	0.780	0.389	0.261	0.153	0.067	0.050	0.306	2.341
对应 2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )	A 11.46	23.16	34.94	60.80				
	B 11.34	22.86	34.38	60.50				

注: a 为相邻六方晶胞中金属原子间的距离; c 为晶胞的厚度;  $W_{1/2}$  为衍射峰半高宽。

### 2.1.3 小结

水滑石类化合物对水溶液中各种阴离子的吸附主要是离子-离子交换, 这种离子-离子交换是各种阴离子与其层间阴离子之间的竞争吸附。总体说来, 高价阴离子易于交换层间的低价阴离子, 即高价阴离子更易于进入层间。常见阴离子的交换能力大致顺序<sup>[119]</sup>为  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 。由此可见,  $\text{CO}_3^{2-}$  是水滑石类化合物中很稳定的层间阴离子, 一般阴离子很难把它从水滑石的层间置换出来, 这就导致了本研究中即时合成 LDH 去除对硝基苯酚效果较差。从实验结果可以得出以下结论:

(1) 当  $\text{Mg}/\text{Al}=3:1$ ,  $\text{pH}=11$ , 对硝基苯酚浓度  $\rho=10\text{mg/L}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$  时反应 2h, 对硝基苯酚的去除率最高为 33%。表明即时合成 LDH 的过程中, 对硝基苯酚很难以其离子形式嵌入到 LDH 层间, 此时, 对硝基苯酚的去除主要是靠镁、铝盐的沉淀、絮凝作用和 LDH 颗粒的表面吸附作用, 碳酸根等阴离子的竞争吸附是其制约因素。

(2) 即时合成 LDH 的 XRD 图谱中出现了 LDH 的特征衍射峰, 没有其他物相的衍射峰出现, 从而证实合成的产物确为 LDH。

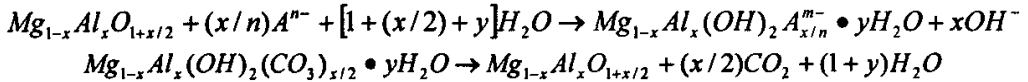
(3) 即时合成法去除水中对硝基苯酚是不可行的。

### 2.2 LDO 吸附对硝基苯酚

赵芸等<sup>[118]</sup>曾讨论  $\text{Mg}/\text{Al}$ -LDH 纳米孔形成机理, 他们依据 BET 比表面积分析和压汞实验认为, 其纳米孔直径  $20\text{nm}\sim 40\text{nm}$ , 为  $\text{Mg}/\text{Al}$ -LDH 晶体颗粒之间的孔隙, 控制颗粒直径可以控制纳米孔径分布。陈天虎等<sup>[120]</sup>研究发现, LDO 晶片中存在脱水形成的  $2\sim 5\text{nm}$  的孔隙, 这一发现对利用矿物相转变制备廉价纳米孔结构材料具有重要的科学意义。

LDH 在一定温度下焙烧为复合金属氧化物(Layer double oxides, 简称 LDO), 与水或含阴离子的溶液充分接触后, 其结构可部分或完全恢复为具有有序层状结构的 LDH, 即 LDH 的结构“记忆效应”, 在结构重建的同时达到去除阴离子污染物的目的。一般来说, 被吸附的阴离子半径越小, 恢复后的 LDH 的层间距越小; 另一方面, 阴离子价数越高, 越容易进入层间; 离子价数越低,

越容易被置换出来。利用 LDH 的这一特点, 可将 LDH 用作选择性阴离子吸附剂, 尤其在水处理领域得到广泛的应用。一般而言, 焙烧温度在 500℃ 以内, 结构的恢复是可能的, 但当温度超过 600℃ 以上时会生成具有尖晶石结构的焙烧产物, 导致结构无法恢复<sup>[120]</sup>, 下式可以简单地描述这一过程<sup>[66]</sup>。



## 2.2.1 实验部分

### 2.2.1.1 仪器与试剂

PHS-3B 精密 pH 计; SHY-2 水浴恒温振荡器; LD4-2 低速离心机(最大转速 4000r/min); 756MC 型紫外-可见分光光度计; D/MAX-RB 型 X-射线衍射仪。

取适量碳酸根型 Mg/Al-LDH 于 400℃ 下焙烧 2 h, 制得 Mg/Al-LDO, 其晶畴直径约 10nm, 晶体之间存在纳米孔隙, 孔隙直径 2~3nm<sup>[120]</sup>。对硝基苯酚等试剂为分析纯, 实验用水为无酚水。

### 2.2.1.2 测试方法

采用紫外分光光度法测定对硝基苯酚浓度, 其最大吸收波长为 316nm, 检测限为 0.05mg/L。

以 X 射线衍射、红外光谱分析和透射电镜分析为测试手段, 对 LDO 吸附对硝基苯酚后样品进行表征。

### 2.2.1.3 实验方法

#### (1) 焙烧温度对 PNP 去除率的影响

取适量成品 LDH 放入马弗炉中, 分别于 300℃、400℃、450℃、500℃ 和 600℃ 下焙烧 2h, 称取 0.3000g 焙烧产物 LDO 置于 250mL 具塞锥形瓶中, 加入 100mL, 100mg/L 对硝基苯酚溶液, 将具塞锥形瓶置于恒温振荡器中, 于 150r/min, 室温下振荡吸附 2 h, 离心分离, 测定上清夜中对硝基苯酚残余质量浓度, 固体经清洗后于 70℃ 下烘干 24 h。对硝基苯酚去除率按式(2-1)计算。

#### (2) 焙烧时间对 PNP 去除率的影响

取适量成品 LDH 放入马弗炉中, 400℃ 下分别焙烧 1、2、3、4、5h, 称取 0.3000g 焙烧产物 LDO 置于 250mL 具塞锥形瓶中, 加入 100mL, 100mg/L 对硝基苯酚溶液, 将具塞锥形瓶置于恒温振荡器中, 于 150r/min, 室温下振荡吸附 2 h, 离心分离, 测定上清夜中对硝基苯酚残余质量浓度, 固体经清洗后于 70℃ 下烘干 24 h。对硝基苯酚去除率按式(2-1)计算。

#### (3) pH 值对 PNP 去除率的影响

于 250mL 具塞锥形瓶中, 加入 100mL, 100mg/L 对硝基苯酚溶液, 分别调其 pH 值为 4、8、10, 其中, 未加任何酸或碱的溶液 pH 值为 6.05。加入 0.3000g 400℃ 焙烧 2 h 的产物, 将具塞锥形瓶置于恒温振荡器中, 于 150r/min, 振荡吸附 2 h, 离心分离, 测定上清夜中对硝基苯酚残余质量浓度, 固体经清洗后于

70℃下烘干 24 h。对硝基苯酚去除率按式(2-1)计算。

#### (4) 振荡速度对 PNP 去除率的影响

于 250mL 具塞锥形瓶中，加入 100mL，100mg/L 对硝基苯酚溶液，加入 0.3000g 400℃焙烧 2 h 的产物，将具塞锥形瓶置于恒温振荡器中，室温下分别于 50、100、150、170、200 r/min 下振荡吸附 2 h，离心分离，测定上清夜中对硝基苯酚残余质量浓度，固体经清洗后于 70℃下烘干 24 h。对硝基苯酚去除率按式(2-1)计算。

#### (5) 吸附时间对 PNP 去除率的影响

于 250mL 具塞锥形瓶中，加入 100mL，100mg/L 对硝基苯酚溶液，加入 0.3000g 400℃焙烧 2 h 的产物，将具塞锥形瓶置于恒温振荡器中，振荡速率 150r/min，30℃下振荡，分别于实验设计的时间点取样，离心分离，测定上清夜中对硝基苯酚残余质量浓度，固体经清洗后于 70℃下烘干 24 h。对硝基苯酚去除率按式(2-1)计算。

#### (6) 吸附温度对 PNP 去除率的影响

于 250mL 具塞锥形瓶中，加入 100mL，100mg/L 对硝基苯酚溶液，加入 0.3000g 400℃焙烧 2 h 的产物，将具塞锥形瓶置于恒温振荡器中，振荡速率 150r/min，分别于 20、30、40、50℃下振荡吸附 2 h，离心分离，测定上清夜中对硝基苯酚残余质量浓度，固体经清洗后于 70℃下烘干 24 h。对硝基苯酚去除率按式(2-1)计算。

#### (7) 对硝基苯酚初始浓度对 PNP 去除率的影响

于 250mL 具塞锥形瓶中，加入 100mL 不同浓度对硝基苯酚溶液，加入 0.3000g 400℃焙烧 2 h 的产物，将具塞锥形瓶置于恒温振荡器中，振荡速率 150r/min，30℃下振荡吸附 2 h，离心分离，测定上清夜中对硝基苯酚残余质量浓度，固体经清洗后于 70℃下烘干 24 h。对硝基苯酚去除率按式(2-1)计算。

## 2.2.2 结果与讨论

### (1) 焙烧温度对 PNP 去除率的影响

图 2-9 和表 2-8 反应了不同焙烧温度下产物对对硝基苯酚的去除效果。可以看出，对硝基苯酚的去除率随着焙烧温度的升高，先升高后降低，400℃时达到最高 85.44%。这是因为，300℃焙烧产物晶体形貌特征和未焙烧产物基本相同，此时仅脱除了层间水，层结构发生收缩，但仍保留着 LDH 的层状结构，层间空间阻力较小，可以容纳的阴离子较少；当焙烧温度达到 400℃~600℃时，层板上的 OH<sup>-</sup>和层间 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>分解导致 Mg/Al-LDH 层板塌陷，产物相变为方镁石结构，由于结构水的脱出形成了纳米孔隙，其吸附容量增大。焙烧温度一旦超过 600℃，LDH 结构不能再恢复<sup>[120,121]</sup>。焙烧温度过高，前体 LDH 在焙烧过程中容易烧结，导致比表面降低<sup>[122]</sup>，另有研究<sup>[123]</sup>表明，随着焙烧温度从 400℃

上升到 800℃，产物的比表面积(BET 法)呈下降趋势。

有研究<sup>[124]</sup>指出，220℃左右脱出层间水，380℃左右脱出结构水，400℃~800℃焙烧产物皆为方镁石结构化合物。然而，LDH 焙烧温度达到 1000℃左右后，镁铝氧化物固溶体分解形成尖晶石和方镁石。LDH 脱水相变后仍然保留原来的片状颗粒形貌特征，焙烧产物呈现原来 LDH 的假象形态。焙烧产物不仅具有方镁石的晶体结构，而且方镁石晶畴直径仅有大约 10nm，纳米方镁石晶体之间存在纳米孔隙，孔隙直径 2nm~3nm。

表 2-8 焙烧温度对 PNP 去除率的影响

Tab.2-8 Effect of calcined temperature on removal efficiency of PNP

T/℃	300	400	450	500	600
$\rho_{\text{in}}/(\text{mg/L})$	100	100	100	100	100
$\rho_{\text{out}}/(\text{mg/L})$	71.34	14.56	14.77	19.43	31.36
$\eta/\%$	28.66	85.44	85.23	80.57	68.64

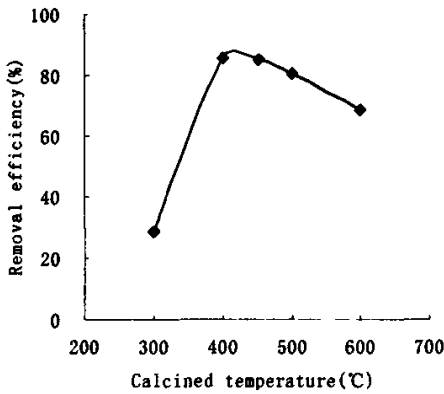


图 2-9 焙烧温度的影响

Fig.2-9 effect of calcined temperature

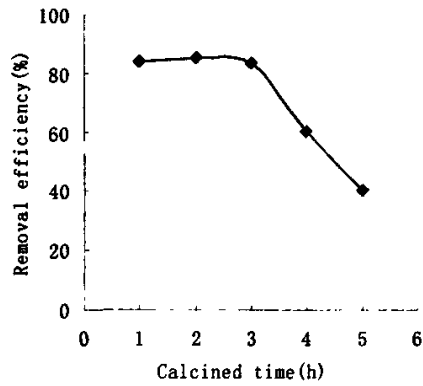


图 2-10 焙烧时间的影响

Fig.2-10 effect of calcined time

## (2) 焙烧时间对 PNP 去除率的影响

图 2-10 和表 2-9 反应了不同焙烧时间对对硝基苯酚去除率的影响。可以看出，前三个小时内，对硝基苯酚去除率先升高后降低，2h 时达到最高 85.51% (见表 2-9)，但总体变化不是很大。随着焙烧时间的继续延长，对硝基苯酚去除率从 3h 时的 83.8% 迅速下降为 5h 时的 40.54%，因此，2~3h 为较优焙烧时间，综合考虑其他因素，实验选用焙烧时间为 2h。

表 2-9 焙烧时间对 PNP 去除率的影响

Tab.2-9 Effect of calcined time on removal efficiency of PNP

t/h	1	2	3	4	5
$\rho_{\text{in}}/(\text{mg/L})$	100	100	100	100	100
$\rho_{\text{out}}/(\text{mg/L})$	15.68	14.49	16.20	39.67	59.46
$\eta/\%$	84.32	85.51	83.80	60.33	40.54

### (3) 溶液 pH 值对 PNP 去除率的影响

图 2-11 和表 2-10 反应了不同 pH 值对对硝基苯酚去除率的影响。可以看出, 对硝基苯酚去除率由 pH 为 4 时的 67.44% 上升为 pH 为 6 时的 83.75%, 而后逐渐降低至 pH 为 11 时的 66.45%。原因是 LDO 在水溶液中进行结构重建过程中释放出  $\text{OH}^-$  离子起缓冲作用, 碱性条件下, 这种缓冲作用消失<sup>[65]</sup>。低 pH 值下, 溶液中的对硝基苯酚主要以分子形式存在, 对硝基苯酚很难以离子形式进入层间。此时, 层板上的结构正电荷依靠水中的  $\text{OH}^-$  和少量溶解态的  $\text{CO}_3^{2-}$  来平衡, 对硝基苯酚的去除则依靠 LDO 颗粒大的比表面积作用, 即表面吸附作用。升高溶液的 pH 值, 意味着增加了溶液中的  $\text{OH}^-$  浓度,  $\text{OH}^-$  与对硝基苯酚离子形成了竞争, 阻碍了对硝基苯酚离子进入 LDH 层间, 表现为对硝基苯酚去除率下降。其变化趋势与文献<sup>[125]</sup>报道基本一致。

表 2-10 溶液 pH 值对 PNP 去除率的影响  
Tab.2-10 Effect of pH value on removal efficiency of PNP

pH	4.10	6.05	7.96	10.08	11.10
$\rho_{\text{苯}} / (\text{mg/L})$	100	100	100	100	100
$\rho_{\text{苯}} / (\text{mg/L})$	32.56	16.25	23.45	32.31	33.55
$\eta / \%$	67.44	83.75	76.55	67.79	66.45

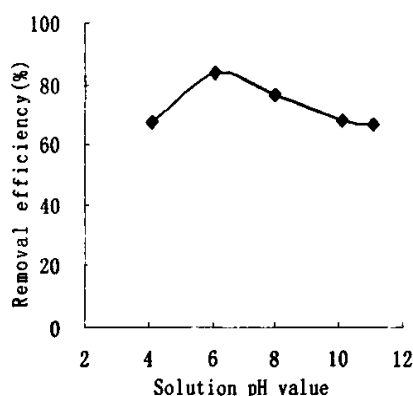


图 2-11 溶液 pH 值的影响  
Fig.2-11 the effect of pH value

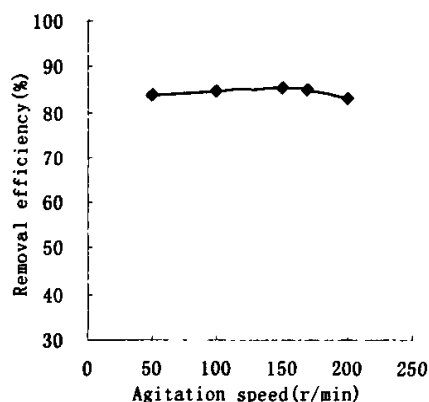


图 2-12 振荡速度的影响  
Fig.2-12 the effect of agitation speed

### (4) 振荡速度对 PNP 去除率的影响

图 2-12 和表 2-11 反应了不同振荡速度对对硝基苯酚去除率的影响。可以看出, 随着振荡速度由 50r/min 增加到 150r/min, 对硝基苯酚去除率由 83.85% 增加到 85.37%, 随后逐渐下降到 200r/min 时的 83.11%, 但总体变化趋势不大, 表明振荡速度对对硝基苯酚去除率的影响较小。保持一定的振荡速度可以提高吸附质在吸附剂中的分散性能, 使得对硝基苯酚离子与 LDO 的接触更加充分, 有利于吸附的进行。增加振荡速度使得溶液中水的剪切力作用增大, 减小了 LDO 外表面吸附的水化膜厚度, 即减小了 LDO 吸附对硝基苯酚的液膜阻力,

加快吸附达到平衡<sup>[100,126,127]</sup>。但是，过高的振荡速度容易使得部分已经被吸附的对硝基苯酚从 LDO 表面上脱落下来，重新回到溶液中，从而使得对硝基苯酚去除率略有下降。

表 2-11 振荡速度对 PNP 去除率的影响  
Tab.2-11 Effect of agitation speed on removal efficiency of PNP

agitation speed / (r/min)	50	100	150	170	200
$\rho_{\text{始}} / (\text{mg/L})$	100	100	100	100	100
$\rho_{\text{末}} / (\text{mg/L})$	16.15	15.48	14.63	15.16	16.89
$\eta / \%$	83.85	84.52	85.37	84.84	83.11

### (5) 吸附时间对 PNP 去除率的影响

图 2-13 和表 2-12 反应了不同吸附时间对对硝基苯酚去除率的影响。可以看出，对硝基苯酚的去除率随着时间的增加而逐渐增大，120min 后，去除率基本稳定，认为吸附达到平衡，实验中选用吸附时间为 120min。

表 2-12 吸附时间对 PNP 去除率的影响  
Tab.2-12 Effect of adsorption time on removal efficiency of PNP

t/min	5	10	15	20	30	40	60	90	120	180	240
$\rho_{\text{始}} / (\text{mg/L})$	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
$\rho_{\text{末}} / (\text{mg/L})$	89.18	80.53	73.99	69.40	58.63	46.98	34.62	23.50	18.73	18.56	18.38
$\eta / \%$	10.82	19.47	26.01	30.60	41.37	53.02	65.38	76.50	81.27	81.44	81.62

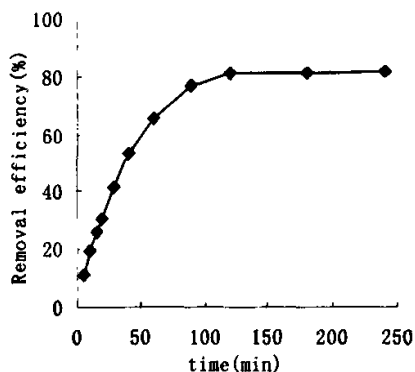


图 2-13 吸附时间的影响  
Fig.2-13 effect of adsorption time

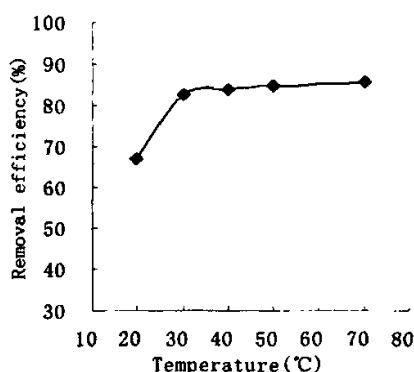


图 2-14 吸附温度的影响  
Fig.2-14 effect of adsorption temperature

### (6) 吸附温度对 PNP 去除率的影响

图 2-14 和表 2-13 反应了不同吸附温度对对硝基苯酚去除率的影响。可以看出，随着温度的升高，对硝基苯酚的去除率逐渐增大，即升高温度有利于对硝基苯酚在 LDO 上的吸附，表明该过程为吸热过程。温度的升高降低了溶液的粘度，加快了对硝基苯酚离子的迁移速度，同时也加速了 LDO 外表面吸附水分

子和层间可交换阴离子的解吸；另一方面，温度升高后，溶解的 CO<sub>2</sub> 对实验所带来的干扰被抑制，从而吸附量与温度成正相关关系。30℃~70℃ 范围内增幅较小，单因素实验中选用吸附温度为 30℃。

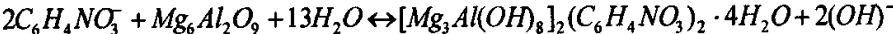
表 2-13 吸附温度对 PNP 去除率的影响

Tab.2-13 Effect of adsorption temperature on removal efficiency of PNP

T/°C	20	30	40	50	70
ρ <sub>0</sub> / (mg/L)	100	100	100	100	100
ρ <sub>*</sub> / (mg/L)	32.99	17.59	16.18	15.26	14.41
η/%	67.01	82.41	83.82	84.74	85.59

(7) 对硝基苯酚初始浓度对 PNP 去除率的影响

图 2-15 和表 2-14 反应了不同对硝基苯酚初始浓度对对硝基苯酚去除率的影响。可以看出，随着初始浓度的增加，对硝基苯酚的去除率逐渐减小，由 50mg/L 时 87.67% 的下降为 1000mg/L 时的 60.55%，当浓度大于 800mg/L 时，LDO 对对硝基苯酚的吸附量基本达到平衡，即 LDO 对对硝基苯酚的最大吸附量约为 201 mg/g。LDO 吸附对硝基苯酚的最大阴离子交换容量(AEC<sub>max</sub>)可根据下式计算：



则，AEC<sub>max</sub> = 2M<sub>PNP</sub> × 1000 / M<sub>LDO</sub> = 807.02mg/g，可见实际吸附量仅为最大阴离子交换容量的 24.91%。原因是大部分对硝基苯酚依靠颗粒大的比表面积和表面静电引力被吸附在 LDH 表面，仅有小部分对硝基苯酚以其离子形式嵌入到 LDH 层间置换出层间阴离子，图 2-16 可简单描述两者作用形式。但是，并不排除吸附过程存在 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 OH<sup>-</sup> 的干扰作用。另外，从 XRD 和 FT-IR 分析结果也可以得到证明。

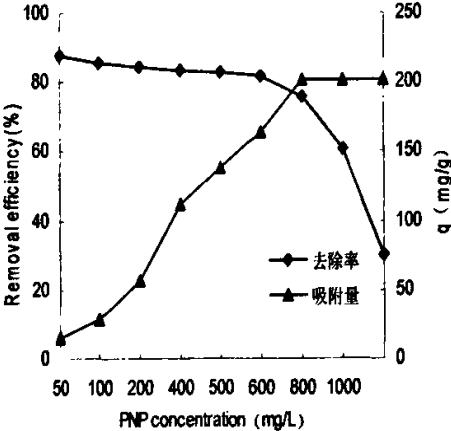


图 2-15 不同对硝基苯酚浓度的影响  
Fig.2-15 effect of different concentration of PNP

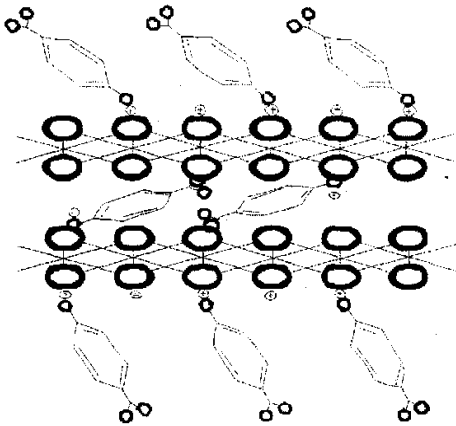


图 2-16 对硝基苯酚与 LDO 作用形式  
Fig. 2-16 the forms of PNP on LDO



表 2-14 不同对硝基苯酚初始浓度的影响  
Tab.2-14 effect of different initial concentration of PNP

$\rho_{\text{固}} / (\text{mg/L})$	50	100	200	400	500	600	800	1000	2000
$\rho_{\text{水}} / (\text{mg/L})$	6.17	14.27	31.2	66.2	85.85	108.96	195.68	394.5	1394.6
$\eta / \%$	87.67	85.73	84.4	83.45	82.83	81.84	75.54	60.55	30.27
$q / (\text{mg/g})$	14.61	28.58	56.27	111.27	138.05	163.68	201.44	201.83	201.80

图 2-17 为 LDO 吸附不同浓度对硝基苯酚样品的 XRD 图。可以看出，产物的图谱中均出现了 LDH 特有的晶面特征衍射峰(L003、L006、L012、L110 等)，形成了晶相单一的 LDH 层状结构。随着浓度的升高，各衍射峰逐渐宽化，且衍射峰强度也不断减小，当对硝基苯酚初始浓度大于 500mg/L 时，LDO 吸附对硝基苯酚后样品的  $d_{110}$  衍射峰渐渐弱化了，几乎检测不出来。这是因为，LDO 颗粒表面吸附对硝基苯酚后，其晶体生长受到抑制，样品的结晶度下降，对硝基苯酚浓度越高，这种影响越大。当对硝基苯酚浓度大于 600mg/L 时，图谱中低角度处 ( $2\theta$  约为  $3^\circ$ ) 出现一弱衍射峰，且其强度随着浓度的升高而增加，推测这一衍射峰可能为插入 LDH 层间的对硝基苯酚离子导致。

表 2-15 为该系列样品的 XRD 结构参数的计算结果。样品的  $a$  值相近， $c$  值约为相应层间距的 3 倍，表明每个晶胞是由 3 层层板组成。 $c$  值由 2.341 nm 降为 2.307nm, 说明 LDH 层板的正电荷与层间对硝基苯酚离子的作用趋于加强。

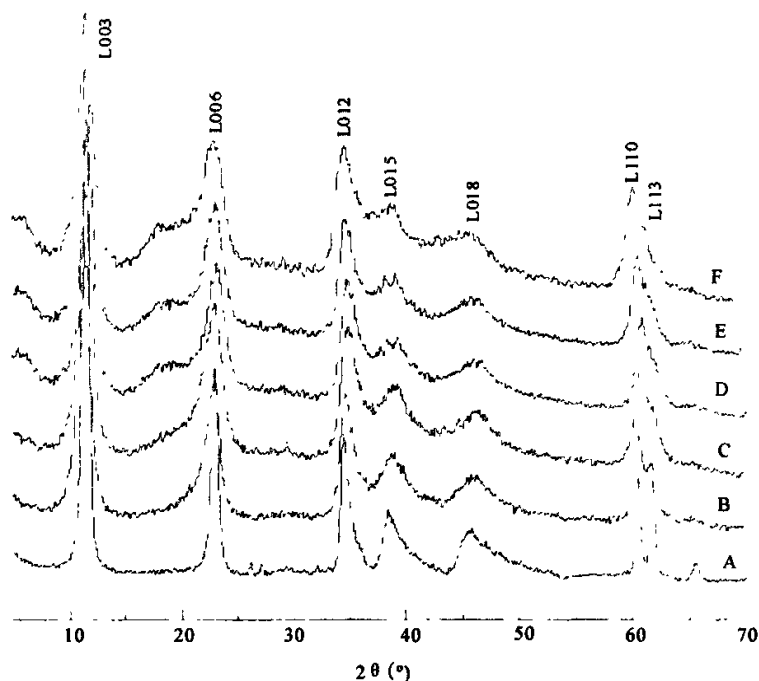


图 2-17 不同对硝基苯酚初始浓度样品的 XRD 图

A- 纯 LDH; B-200mg/L; C-500mg/L; D-600mg/L; E-1000mg/L; F-2000mg/L

Fig.2-17 XRD patterns of samples under different concentration of PNP

A-pure LDH; B-200mg/L; C-500mg/L; D-600mg/L; E-1000mg/L; F-2000mg/L.

表 2-15 不同对硝基苯酚初始浓度样品的 XRD 结构参数

Fig.2-15 Structure parameters of samples under different concentration of PNP

参数	A	B	C	D	E	F
$d_{003}/\text{nm}$	0.780	0.784	0.781	0.778	0.776	0.766
$d_{006}/\text{nm}$	0.389	0.387	0.390	0.386	0.388	0.385
$d_{012}/\text{nm}$	0.261	0.258	0.258	0.259	0.258	0.257
$d_{110}/\text{nm}$	0.153	0.153	0.152	0.152	0.153	0.152
(003)之 $W_{1/2}/(^{\circ})$	0.067	0.127	0.131	0.147	0.163	0.146
(110)之 $W_{1/2}/(^{\circ})$	0.050	0.218	0.199	0.170	0.238	0.200
晶胞参数 a	0.306	0.306	0.304	0.304	0.306	0.304
晶胞参数 c	2.341	2.332	2.335	2.327	2.326	2.307
a 轴方向晶粒尺寸 $a^1/\text{nm}$	20.72	10.99	10.62	9.427	8.472	9.344
c 轴方向晶粒尺寸 $c^1/\text{nm}$	5.344	1.248	1.365	1.596	1.141	0.352

注: a 为相邻六方晶胞中金属原子间的距离; c 为晶胞的厚度;  $W_{1/2}$  为衍射峰半高宽。

### (8) XRD 分析

图 2-18 为焙烧 LDH 吸附对硝基苯酚后样品(B)的 X 射线衍射图谱,可以看出,图谱中出现了 L003、L006、L012、L110 等 LDH 特有的晶面特征衍射峰,且谱图基线较平稳,晶型较规整,无杂峰出现,证实产物形成了晶相单一的 LDH 层状结构,即 LDO 可通过其结构“记忆效应”重新恢复为 LDH。与纯 LDH(A)的图谱相比, B 样品衍射峰的强度明显减弱,表明重新水化后,仅部分恢复了 LDH 的层状结构。表 2-16 列出了样品晶胞参数的计算结果,样品的 a 值及 c 值相近,且 c 约为相应层间距的 3 倍,表明每个晶胞是由 3 层层板组成,与文献<sup>[118]</sup>报道一致。

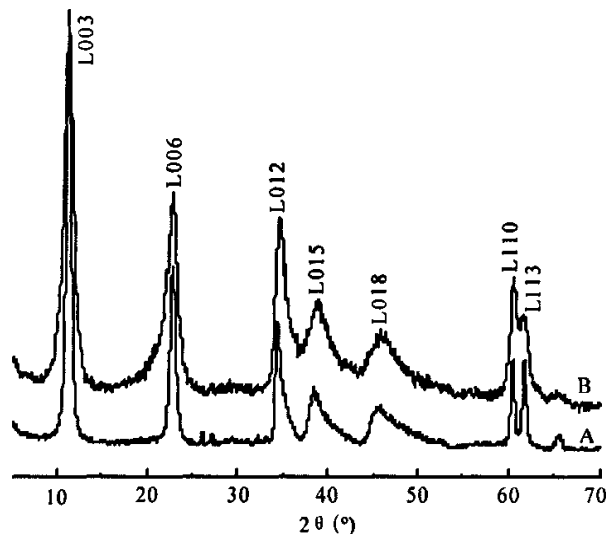


图 2-18 LDO 吸附对硝基苯酚后样品的 XRD 图谱

A-纯 LDH; B-合成 LDH

Fig.2-18 XRD patterns of adsorption of PNP on LDO

A-pure LDH; B- Syn. LDH

表 2-16 样品的 XRD 结构参数  
Fig.2-16 Structure parameters of sample

样品	$d_{003}/\text{nm}$	$d_{006}/\text{nm}$	$d_{012}/\text{nm}$	$d_{110}/\text{nm}$	(003)之 $W_{1/2}/(^{\circ})$	(110)之 $W_{1/2}/(^{\circ})$	a	c
A	0.780	0.389	0.261	0.153	0.067	0.050	0.306	2.341
B	0.784	0.387	0.258	0.153	0.127	0.218	0.306	2.336
对应 2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )	A	11.28	22.96	34.62	60.56			
	B	11.34	22.86	34.38	60.50			

注：a 为相邻六方晶胞中金属原子间的距离；c 为晶胞的厚度； $W_{1/2}$  为衍射峰半高宽。

LDO 吸附对硝基苯酚后层间距 ( $d_{003}$  值) 略有增大, 原因是对硝基苯酚离子置换出 LDH 层间的阴离子从而平衡结构正电荷。通过 Chemoffice 软件计算的对硝基苯酚离子长径约为 0.67nm (见图 2-19), XRD 结果显示, 当对硝基苯酚离子嵌入 LDH 层间时,  $d_{003}$  值增大至 0.784nm。已知 LDH 层板厚度为 0.48nm<sup>[14]</sup>, 以层间距减去层板厚度可得层间域高度为 0.304nm。利用层间域的高度和对硝基苯酚离子的几何尺度, 可以计算出对硝基苯酚离子在层间的配置方式。据此, 推算出对硝基苯酚离子在 LDH 层间的配置方式为单层倾斜形式, 与层板的夹角约为 27 $^{\circ}$  (见图 2-20)。

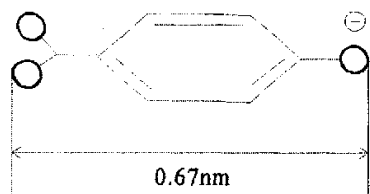


图 2-19 PNP 的尺寸示意图  
Fig.2-19 the sketch map of PNP dimension

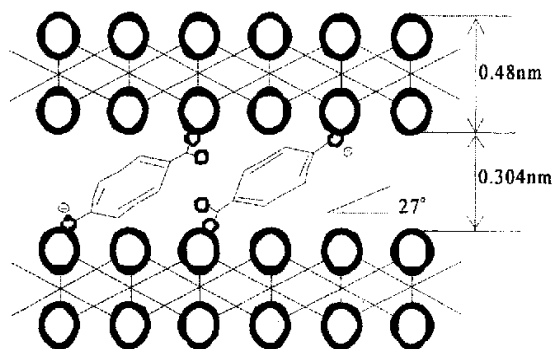


图 2-20 PNP 在 LDH 层间的排布方式  
Fig.2-20 Arrangement mode of PNP in the interlayer of LDH

### (9) FT-IR 分析

图 2-21 为 LDO 吸附对硝基苯酚后产物的红外吸收谱图。各吸收峰中, 3502  $\text{cm}^{-1}$  左右出现的宽的强吸收峰是层板上 -OH 的伸缩振动引起的; 1599  $\text{cm}^{-1}$ , 1505  $\text{cm}^{-1}$ , 1464  $\text{cm}^{-1}$  左右出现了苯环骨架的振动吸收峰; 1350  $\text{cm}^{-1}$  和 1505  $\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰分别为 -NO<sub>2</sub> 的对称伸缩振动吸收峰和不对称伸缩振动吸收峰; 1174  $\text{cm}^{-1}$ , 1119  $\text{cm}^{-1}$  左右出现了 C-O 键的伸缩振动吸收峰; 857  $\text{cm}^{-1}$  左右出现了邻位二取代苯环的伸缩振动吸收峰; 623  $\text{cm}^{-1}$  左右出现了 LDH 类化合物

的骨架振动特征吸收峰。从而证实了产物中含有对硝基苯酚，且对硝基苯酚在吸附过程中始终是以其离子形式存在的，没有衍生为其它物质。

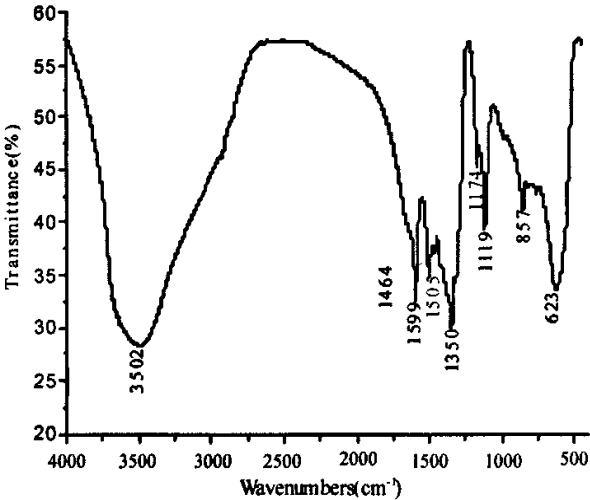


图 2-21 LDO 吸附对硝基苯酚后产物的 FT-IR 图  
Fig.2-21 FT-IR spectra of adsorption of PNP on LDO

(10) TEM 分析

图 2-22 为 200℃ 晶化 48h 样品的 TEM 图。从图中可以看出，样品表现为典型的六边形层状结构，也可从电子衍射呈现出的规整衍射环得到证实。晶粒直径约为 250nm，由于对硝基苯酚的插入，在电子束的照射下，颗粒表面出现一定的不平整性，且有孔隙出现。TEM 观察到的基本是垂直于 c 轴方向上的平均粒径，晶粒直径的 TEM 结果高于 XRD 计算结果，表明样品颗粒是由多个单晶粒子组成的多晶体。

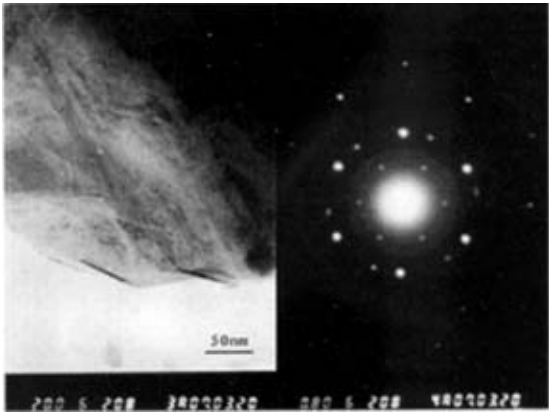


图 2-22 TEM 图像(插入电子衍射)  
Fig.2-22 TEM bright field images which was inserted selected electron diffraction

### 2.3 小结

借助单因素实验，探讨了焙烧温度、焙烧时间、振荡速度、pH 值、吸附温度、吸附时间等因素对 LDO 吸附对硝基苯酚的影响；通过 XRD、FT-IR、TEM 等分析测试手段对 LDO 吸附对硝基苯酚后产物的结构特征进行了分析，表明了 LDO 对对硝基苯酚具有较强的吸附能力。完成了实验方法的优化、得出了最佳的吸附参数，对进一步认识环境污染物质在层状双氢氧化物结构中的嵌入作用有重要意义。通过实验可得出以下结论：

(1) 当溶液 pH = 6，对硝基苯酚浓度  $\rho = 100\text{mg/L}$ ，LDO 投加量为  $0.3\text{g}/100\text{ml}$ ， $30^\circ\text{C}$ 、 $150\text{r}/\text{min}$  时恒温振荡 2h，对硝基苯酚的去除率高达 82%。实验结果得出，LDO 对对硝基苯酚的最大吸附量为  $201.83\text{mg}/\text{g}$ ，为理论最大离子交换量 ( $\text{AEC}_{\text{max}}$ ) 的 24.91%。被吸附的对硝基苯酚中大部分由于颗粒空隙吸附和静电引力作用而停留在 LDH 颗粒表面，少部分以其离子形式嵌入到 LDH 层间，对硝基苯酚离子在 LDH 层间呈单层倾斜形式，与层板的夹角约为  $27^\circ$ 。当然不排除吸附过程存在  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  等阴离子的干扰作用。

(2) 产物 XRD 分析结果显示，LDO 可通过记忆效应恢复为 LDH，但仅部分恢复了 LDH 的层状结构；产物的每个晶胞是由 3 层层板组成。

(3) 产物 FT-IR 和 TEM 分析结果证实了产物中确含有对硝基苯酚，且吸附过程中对硝基苯酚没有衍化为其他物质。

## 第三章 LDO 吸附对硝基苯酚的热力学研究

热力学是物理化学研究的重要理论方法，主要用来解决反应所能达到的程度问题，即反应能否发生？若能发生，可以进行到什么程度？通过各种热力学函数间的关系可以寻求吸附体系性质的规律和更多吸附特性的信息。一般来说，吸附热力学主要是通过对吸附剂上的吸附质在不同温度条件下吸附量的研究，得到各种热力学数据。当吸附剂与流体相平衡时，它的吸附量为温度 $T$ 和浓度 $C$ 的函数，可表示为 $q=f(T, C)$ 。当温度或浓度保持恒定时，平衡吸附量就是浓度或温度的单值函数。若温度 $T$ 保持不变，平衡吸附量与平衡浓度的关系曲线即为吸附等温线。分析研究吸附等温线数据，可以找到恰当表述吸附过程的等温方程，对于以后的设计来说非常重要<sup>[128]</sup>。

至今，许多学者提出诸多理论来解释各种吸附行为。描述等温吸附过程的模型主要包括：Linear<sup>[129]</sup>、Langmuir<sup>[130]</sup>、Freundlich<sup>[131]</sup>、Dubinin-Radushkevich (D-R)<sup>[132]</sup> 和 BET 等。其中，Langmuir 和 Freundlich 方程既可用于物理吸附又可用于化学吸附，而 BET 方程只能用于多层的物理吸附；D-R 方程可用于表面分布非均匀的吸附剂的吸附行为。本文以常用的 Langmuir、Freundlich 和 D-R 方程为例，考察对硝基苯酚在 LDO 上的吸附行为。

### 3.1 吸附等温方程

#### 3.1.1 Langmuir 吸附等温式

当温度保持一定时，吸附量与压力（浓度）的关系曲线即为吸附等温线。吸附等温线是描述吸附过程最常用的基础数据。测出吸附等温线，就可以了解吸附剂的静态吸附机理，是设计吸附过程的重要条件。

Langmuir 在 1916 年第一个发表了关于气体在固体表面上吸附的理论，并导出单分子层吸附等温式，Langmuir 的基本假设为：

(1) 在吸附剂的表面有一定数量的活化位置，每一个位置可以吸附一个分子，因而吸附是单分子层的。

(2) 被吸附的分子与吸附剂表面的相互作用可以是化学键力，也可以是物理吸附的作用力，但必须有足够的强度使被吸附分子不能移动。

(3) 吸附剂表面是均匀的，表面上各个吸附位置分布均匀，发生吸附时吸附热相同。

(4) 被吸附分子之间无相互作用力，吸附平衡是动态平衡。

简言之，Langmuir 吸附理论是理想的单分子层吸附理论。Langmuir 单分子层吸附模型为：

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b\rho_e}{1+b\rho_e} \quad (3-1)$$

式中： $q_e$ ：单位质量吸附剂对溶质的吸附量，即平衡吸附量(mg/g)；

$\rho_e$ : 平衡质量浓度 (mg/L);  $q_m$ : 单层饱和吸附量 (mg/g);  $b$ : 吸附平衡常数 (L/mg)。  
其线性化表达式为:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (3-2)$$

Langmuir 吸附等温方程的一个重要特点是定义了无量纲分离因子  $R_L$ :

$$R_L = \frac{1}{1 + b\rho_0} \quad (3-3)$$

式中:  $b$ : 吸附平衡常数 (L/mg);  $\rho_0$ : 吸附质溶液的初始质量浓度 (mg/L)。

$R_L$  用于表示吸附过程的性质:

$0 < R_L < 1$ , 为优惠吸附;  $R_L > 1$ , 为非优惠吸附;

$R_L = 1$ , 为可逆吸附;  $R_L = 0$ , 为非可逆吸附。

### 3.1.2 Freundlich 等温吸附方程

Freundlich 在大量实验基础上, 总结出吸附经验公式:

$$q_e = k_F \rho_e^{1/n} \quad (3-4)$$

式中:  $q_e$ : 单位质量吸附剂对溶质的吸附量, 即平衡吸附量 (mg/g);  $\rho_e$ : 平衡质量浓度 (mg/L);  $n$ : 常数, 与吸附体系的性质有关;  $k_F$ : 常数, 与温度、吸附剂种类、采用的计量单位有关。

若将上式改为直线式(两边取对数), 其线性化表达式为:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (3-5)$$

以  $\ln q_e$  对  $\ln \rho_e$  作图, 由截距可求得常数  $k_F$ , 由斜率可求得常数  $n$ 。若直线的斜率 ( $1/n$ ) 在  $0.1 \sim 0.5$  之间, 则表示吸附较容易进行; 超过 2 时, 则表示吸附很难进行。

### 3.1.3 Dubinin-Radushkevich 方程

D-R 等温线(基于吸附剂表面是非均匀的)的应用较 Langmuir 和 Freundlich 等温线更为普遍, 利用 D-R 等温线得出的平均吸附能值可以判别吸附的类型。其方程表示为:

$$q = q_m \exp(-K_D \varepsilon^2) \quad (3-6)$$

其线性化表达式为:

$$\ln q = \ln q_m - K_D \varepsilon^2 \quad (3-7)$$

$$\text{其中, 吸附势 } \varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{\rho_e}\right) \quad (3-8)$$

$$\text{平均吸附能 } E = (-2K_D)^{-1/2} \quad (3-9)$$

$K_D$  是与吸附能量有关的常数 ( $\text{g}^2/\text{kJ}^2$ );  $q$  及其他参数同上。

以  $\ln q$  对  $\varepsilon^2$  作图可得一直线, 从直线的斜率和截距可以得出  $K_D$  及  $q_m$  值, 从而得出平均吸附能值,  $E$  值的大小反应了吸附过程的类型, 若  $E$  值在  $8 \sim 16 \text{ kJ/mol}$

之间，则说明吸附过程是离子交换过程<sup>[132]</sup>。

### 3.2 吸附热力学函数

一般说来，在给定温度和压力下，气-固吸附体系中的吸附都是自发进行的，所以吸附过程的自由能变  $\Delta G < 0$ 。发生气-固吸附时，分子被吸附在固体表面，气体分子由原来在三维空间中运动，转变为在二维空间上运动，混乱度降低，熵减小，因而过程的熵变  $\Delta S < 0$ 。根据热力学公式  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，必然有：吸附热  $\Delta H < 0$ ，即等温吸附过程是放热过程，降低温度有利于吸附的发生。但在液-固吸附体系中，由于溶质的吸附必然伴随溶剂的脱附，前者是放热、熵减少的过程，后者是吸热、熵增加的过程，因此吸附过程的总熵变并不一定是负值，吸附热  $\Delta H$  可能为正值，也可能是负值，取决于两者的贡献大小，所以液相吸附比气相吸附复杂。吸附热的大小直接反映了吸附剂和吸附质分子之间的作用力性质。

设在给定温度下进行吸附的自由能变为  $\Delta G$ ，焓变为  $\Delta H$ ，熵变为  $\Delta S$ ，则有以下式：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3-10)$$

(1) 焓变  $\Delta H = RT^2(d \ln \rho / dT)$  (3-11)

吸附热  $\Delta H$  与温度有关，则从吸附等温线可以推出  $\Delta H$  值，

$$\Delta H = -R[d \ln k / d(1/T)] \quad (3-12)$$

(2) 吉布斯自由能变  $\Delta G = -RT \ln k$  (3-13)

(3) 熵变  $\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$  (3-14)

由式(3-11)和式(3-14)可得出：

$$\ln k = (-\Delta H + T\Delta S) / RT \quad (3-15)$$

以  $\ln k \sim 1/T$  作图得一直线，由直线的斜率和截距分别得到  $\Delta H$  和  $\Delta S$ ，从而得出各热力学函数值。

### 3.3 LDO 吸附对硝基苯酚

#### 3.3.1 实验部分

##### (1) 试剂及材料

722 型分光光度计，SHY-2 恒温振荡器，LD4-2 低速离心机等。

取碳酸根型 Mg/Al-LDH 于 400℃ 下焙烧 2h 即制得 LDO。对硝基苯酚等试剂均为分析纯，实验用水为无酚水。

##### (2) 测试方法

对硝基苯酚的测定采用分光光度法<sup>[114]</sup>。

##### (3) 吸附实验方法

称取 0.3000g LDO，置于 250mL 具塞锥形瓶中，分别加入 100mL 不同初始浓度的对硝基苯酚溶液，将具塞锥形瓶置于恒温振荡器中，依次在 293, 303,



313, 323K 温度下, 以 150r/min 振荡至吸附平衡后, 离心分离, 取上清液测定对硝基苯酚的残余浓度, 计算平衡浓度和平衡吸附量。固体于 70℃ 条件下干燥 24h, 用于结构分析。对硝基苯酚在 LDO 上的平衡吸附量  $q_e$  可根据下式计算:

$$q_e = V(\rho_0 - \rho_e) / m \quad (3-16)$$

式中:  $V$  是溶液的体积 (L),  $m$  是 LDO 的质量 (g),  $\rho_0$  是溶液的初始质量浓度 (mg/L),  $\rho_e$  是吸附平衡后对硝基苯酚的质量浓度 (mg/L)。

### 3.3.2 结果与讨论

#### (1) 吸附等温线

为了探讨吸附行为的规律, 获得平衡态下吸附层结构的相关信息, 运用四种不同吸附等温方程来描述与解释 LDO-PNP 体系吸附等温线。

不同温度下 LDO 对对硝基苯酚的吸附等温数据和等温线分别见表 3-1 和图 3-1, 按 Langmuir、Freundlich、D-R 和 Linear 等温方程回归, 得到参数分别见表 3-2、3-3、3-4、3-5。

表 3-1 LDO 对对硝基苯酚的等温吸附实验结果  
Tab.3-1 the results of adsorption experiment of PNP onto LDO

序号	$\rho_0$ (mg/L)	$\rho_e$ (mg/L)				q (mg/g)			
		293K	303K	313K	323K	293K	303K	313K	323K
1	10	5.93	5.12	5.02	4.48	1.36	1.63	1.66	1.84
2	50	17.45	16.67	15.48	14.48	10.85	11.11	11.51	11.84
3	100	30.80	25.92	21.20	19.50	23.07	24.69	26.27	26.83
4	200	50.51	39.70	36.39	28.85	49.83	53.43	54.54	57.05

注: LDO 质量 0.3000g, 溶液体积 100mL, PNP 浓度 100mg/L, 振荡速度 150r/min, 吸附时间 3h

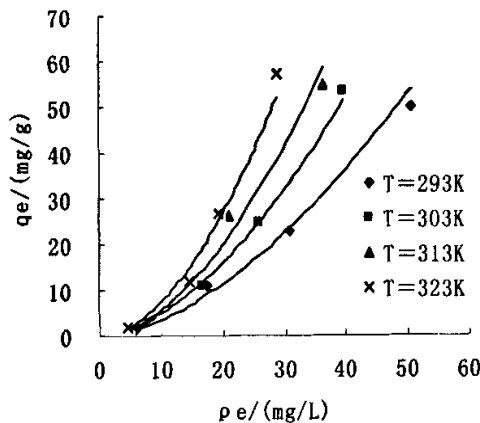


图 3-1 对硝基苯酚在 LDO 上的吸附等温曲线  
Fig.3-1 Adsorption isotherms of p-nitrophenol on the LDO

由图 3-1 可以看出, 在实验温度和浓度范围内, 对硝基苯酚在 LDO 上的吸

附等温线为 S 型。这是因为，LDO 与对硝基苯酚之间的作用力较弱，体系中溶剂(水)产生的 OH<sup>-</sup>与溶质 (PNP) 发生了竞争吸附<sup>[135]</sup>。四种等温方程对对硝基苯酚吸附数据回归的直线分别见图 3-2、图 3-3、图 3-4 和图 3-5。

表 3-2 Langmuir 等温吸附曲线回归数据  
Table 3-2 Regression data of Langmuir isotherms on LDO

T/ (K)	$1/q_e = 1/bq_m\rho_e - 1/q_m$	$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R_L$	$r$
293	$1/q_e = 5.0152/\rho_e - 0.1256$	7.962	0.025	0.286	0.9894
303	$1/q_e = 3.6141/\rho_e - 0.0973$	8.277	0.027	0.270	0.9970
313	$1/q_e = 3.5619/\rho_e - 0.1150$	8.696	0.032	0.238	0.9950
323	$1/q_e = 2.8729/\rho_e - 0.1010$	9.901	0.035	0.222	0.9985

注：LDO 质量 0.3000g，溶液体积 100mL，PNP 浓度 100mg/L，振荡速度 150r/min，吸附时间 3h

表 3-3 Freundlich 等温吸附曲线回归数据  
Table 3-3 Regression data of Freundlich isotherms on LDO

T/ (K)	$\log q_e = \log k + (1/n) \log \rho_e$	$k_F$	$1/n$	$r$
293	$\log q_e = 1.6784 \log \rho_e - 1.1277$	0.075	1.678	0.9970
303	$\log q_e = 1.7663 \log \rho_e - 1.1029$	0.078	1.767	0.9995
313	$\log q_e = 1.7953 \log \rho_e - 1.0351$	0.092	0.795	0.9970
323	$\log q_e = 1.8309 \log \rho_e - 0.9575$	0.110	1.831	0.9950

注：LDO 质量 0.3000g，溶液体积 100mL，PNP 浓度 100mg/L，振荡速度 150r/min，吸附时间 3h

表 3-4 D-R 等温吸附曲线回归数据  
Table 3-4 Regression data of D-R isotherms on LDO

T/ (K)	$\ln q = \ln q_m - K_D \rho_e^2$	$K_D$	$E$ (kJ/mol)	$r$
293	$\ln q = 12.997 - 0.2397 \rho_e^2$	-0.2397	1.444	0.9767
303	$\ln q = 11.471 - 0.1618 \rho_e^2$	-0.1618	1.758	0.9644
313	$\ln q = 11.294 - 0.1461 \rho_e^2$	-0.1461	1.850	0.9644
323	$\ln q = 10.107 - 0.1152 \rho_e^2$	-0.1152	2.083	0.9513

注：LDO 质量 0.3000g，溶液体积 100mL，PNP 浓度 100mg/L，振荡速度 150r/min，吸附时间 3h

表 3-5 Linear 等温吸附曲线回归数据  
Table 3-5 Regression data of Linear isotherms on LDO

T/ (K)	$q_e = k_L \rho_e + a$	$k_L$	$a$	$r$
293	$q_e = 1.089 \rho_e - 7.225$	1.089	-7.225	0.9925
303	$q_e = 1.51 \rho_e - 10.282$	1.510	-10.282	0.9793
313	$q_e = 1.738 \rho_e - 10.44$	1.738	-10.44	0.9879
323	$q_e = 2.284 \rho_e - 14.03$	2.284	-14.03	0.9638

注：LDO 质量 0.3000g，溶液体积 100mL，PNP 浓度 100mg/L，振荡速度 150r/min，吸附时间 3h

表 3-2 为 Langmuir 吸附等温线的拟合结果。可以看出，单层最大吸附量  $q_m$  和吸附系数  $b$  均随着温度的升高而增加，表明 LDO 吸附对硝基苯酚的过程是吸热的，升高温度有利于吸附的进行。

表3-3为Freundlich吸附等温线的拟合结果。可以看出， $1/n$ 值小于2，表示吸附可以进行。吸附系数 $k$ 与温度正相关，即随着温度的升高而增加。两者的线性方程为：

$$k = 0.0012T - 0.2778, \text{ 相关系数 } r = 0.9609$$

表 3-4 为 D-R 吸附等温线的拟合结果，相关系数  $r$  为 0.9513~0.9767。E 值的大小反应了吸附过程的类型，不同温度下的 E 值为 1.444~2.083  $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ，表明对硝基苯酚在 LDO 上的吸附以物理吸附<sup>[132]</sup>为主。

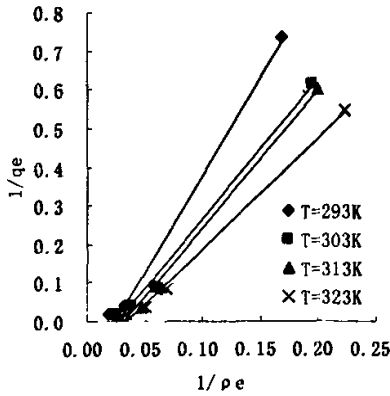


图 3-2 Langmuir 方程线性拟合  
Fig.3-2 Linear fit to Langmuir equation

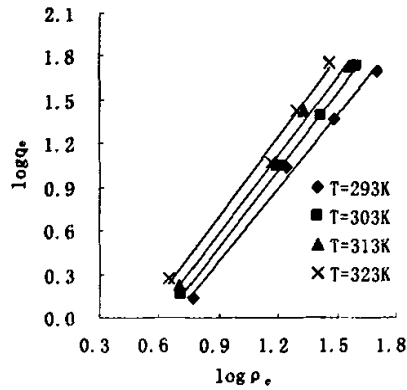


图 3-3 Freundlich 方程线性拟合  
Fig.3-3 Linear fit to Freundlich equation

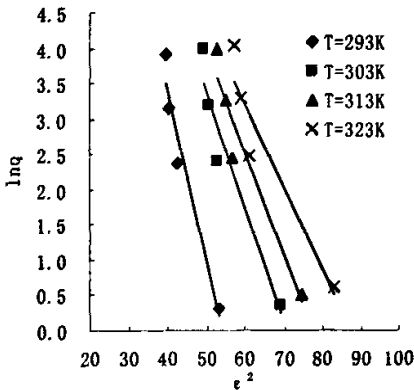


图 3-4 D-R 方程线性拟合  
Fig.3-4 Linear fit to D-R equation

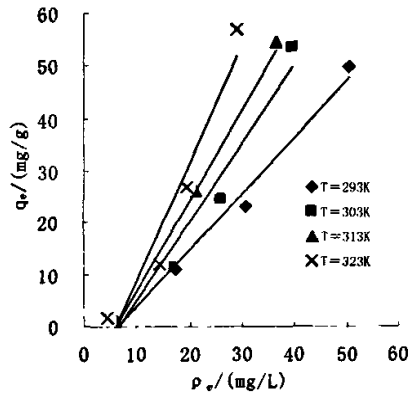


图 3-5 Linear 方程线性拟合  
Fig.3-5 Linear fit to Linear equation

粘土矿物对水中有机污染物的吸附机理主要有分配作用和表面吸附。有研究<sup>[136]</sup>表明，表面吸附对吸附作用的贡献量与溶液中有机物平衡浓度之间的关系既符合 Langmuir 等温方程也符合 Freundlich 等温方程；而对吸附作用的贡献量与溶液中有机物平衡浓度之间的关系符合 Linear 等温吸附方程的为分配作用。根据拟合结果可以推断，LDO 吸附对硝基苯酚的主要作用机理是表面吸附。

吸附剂与吸附质之间的作用力可分为分子间力、化学键力和静电力等。LDO 的吸附性能取决于它较大的比表面积和特殊的晶体化学结构，这是因为，LDO

的表面在吸附过程中带正电，而对硝基苯酚离子带负电。所以，LDO 吸附对硝基苯酚的主要推动力是静电引力；同时还可能存在氢键作用及范德华力。

(2) 热力学函数的计算

吸附是吸附质和吸附剂之间各种作用力共同作用的结果。作用力越强，放出的热量就越多。因此，可以通过测定对硝基苯酚在 LDO 上的吸附热(即吸附焓变)，来推断吸附的主要作用力，有助于判断吸附机理。各种作用力引起的吸附热范围<sup>[137]</sup>见表 3-6。

表 3-6 各种作用力引起的吸附热  
Table 3-6 the energy of adsorption from different forces

作用力	范德华力	疏水键力	氢键力	配位基 交换	偶极间力	化学键
吸附热 (kJ/mol)	4~10	约 5	2~40	约 40	2~29	>60

利用下列关系式<sup>[138]</sup>来研究不同温度下  $\Delta G$ 、 $\Delta H$  和  $\Delta S$  的变化情况。

$$K_c = C_{Ae} / C_e \quad (3-17)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (3-18)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3-19)$$

由式(3-19)和式(3-20)可得：

$$\ln K_c = \Delta S / R - \Delta H / (RT) \quad (3-20)$$

式中： $K_c$  为吸附平衡常数； $C_{Ae}$  和  $C_e$  分别为吸附平衡时吸附质在吸附剂和溶液中的质量浓度(mg/L)； $R$  为气体常数(8.314J/mol·K)； $T$  为绝对温度(K)； $\Delta G$  为吸附自由能变(kJ/mol)； $\Delta H$  为吸附焓变(kJ/mol)； $\Delta S$  为吸附熵变(J/K·mol)。

若不考虑温度对  $\Delta H$  和  $\Delta S$  的影响，以  $\ln K_c$  对  $1/T$  作图(见图 3-6)，得其线性方程式为：

$$\ln K_c = -1.9825/T + 7.5927 \quad (r=0.9897)$$

由所得直线的截距和斜率可以分别求出吸附熵变  $\Delta S$  和吸附焓变  $\Delta H$ ，不同温度下的吸附自由能变  $\Delta G$  可由式(3-19)得到，结果见表 3-7。

表 3-7 LDO 吸附对硝基苯酚的热力学函数  
Table 3-7 the thermodynamics functions of adsorption of p-nitrophenol on LDO

T/K	$\Delta H$ /(kJ/mol)	$\Delta G$ /(kJ/mol)	$\Delta S$ /(J/K·mol)
293		-2.644	
303	15.059	-3.516	60.742
313		-3.912	
323		-4.525	

注：LDO 质量 0.3000g，溶液体积 100mL，PNP 浓度 200mg/L，振荡速度 150r/min，吸附时间 3h

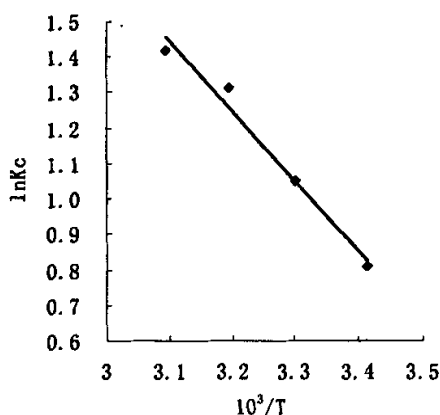


图 3-6 温度对平衡系数的影响  
Fig.3-6 Effect of temperature on the adsorption coefficients

由表 3-7 可见,对硝基苯酚在 LDO 上的吸附焓变  $\Delta H=15.059\text{kJ/mol}$ ,  $\Delta G<0$ , 说明该吸附为自发的吸热过程。吸附自由能的变小是对硝基苯酚在 LDO 上吸附的推动力。

吸附是吸附质和吸附剂之间各种作用力共同作用的结果。一般的吸附过程是一个放热过程,如果没有其他因素干扰,温度对吸附的影响呈负效应,即吸附量随温度的升高而减少,这在气体吸附中已被大量的实验数据所证明。实验数据表明,对硝基苯酚在 LDO 上的吸附是一个吸热过程,这是由于液相吸附与气相吸附有所不同,溶液中溶质和溶剂同时存在,在固体表面上两者同时被吸附,因此情况较为复杂。LDO 吸附对硝基苯酚的过程实际上就是先解吸出水分子再吸附体积较大的对硝基苯酚的过程,解吸过程是一个吸热过程,而吸附对硝基苯酚则是放热过程。由于吸附一个对硝基苯酚分子会解吸出较多的水分子,这样解吸过程吸收的热量大于吸附过程放出的热量,最终导致吸附的全过程为吸热过程<sup>[139,140]</sup>。

吸附自由能是吸附策动力和优惠吸附的体现。一般来说,物理吸附的自由能变小于化学吸附,前者在  $-20\sim 0\text{kJ/mol}$  范围内,而后者在  $-400\sim -80\text{kJ/mol}$  范围内<sup>[141,142]</sup>。从表 3-4 可以看出,在实验的温度下, LDO 对对硝基苯酚的吸附自由能变在  $-2.644\sim -4.525\text{kJ/mol}$  范围内,表明 LDO 吸附对硝基苯酚主要是物理吸附作用。

在固液吸附体系中,同时存在溶质的吸附和溶剂的解吸。溶质分子吸附在吸附剂上,自由度减小,是一熵减小过程,而溶剂分子的解吸是一熵增大的过程<sup>[143]</sup>。吸附过程的熵变是两者的总和,它取决于溶质和溶剂与固体表面作用的强弱及它们的分子体积的大小<sup>[141,144]</sup>。因此固液吸附过程的熵变不一定为负值,通过研究其熵变可以进一步了解吸附过程的本质。对硝基苯酚的分子体积约为水分子的 8 倍,每个对硝基苯酚分子的吸附都会有更多数量的水分子解吸,在 LDO 对对硝基苯酚的吸附中,由于溶剂分子进入液相是自由度增加的过程,

其增加的速度大于对硝基苯酚在 LDO 上的吸附引起的自由度减小速度时,因水分子解吸自由度增加而引起整个体系熵的增大远大于对硝基苯酚吸附在 LDO 上引起的熵减小,所以,总的效应使得 LDO 吸附对硝基苯酚的过程总熵变为正值。因此 LDO 吸附对硝基苯酚是一个熵增过程。

### 3.4 小节

本章通过对 LDO 吸附水中对硝基苯酚的吸附热力学及其机理的研究,进一步认识 LDO 吸附阴离子的机理,进而得出下列结论:

(1) 在实验研究的浓度范围内,对硝基苯酚在 LDO 上的吸附平衡数据能够更好地符合 Freundlich 吸附等温方程(相关系数  $r>0.995$ ),吸附系数  $K_F$  与温度成正相关,即当温度升高时, LDO 吸附对硝基苯酚的能力增强。

(2) 对硝基苯酚在 LDO 上的吸附焓变  $\Delta H=15.059\text{kJ/mol}$ ,吸附自由能变  $\Delta G$  为  $-2.644\sim-4.525\text{kJ/mol}$ 。说明对硝基苯酚在 LDO 上的吸附是一个常温下可自发的吸热过程。LDO 吸附对硝基苯酚的主要推动力是静电引力;同时还存在氢键及范德华力作用。

(3) 实验结果表明 LDO 对对硝基苯酚有较强的吸附能力, LDO 吸附对硝基苯酚是一个熵增过程,吸附熵变  $\Delta S=60.742\text{J/K}\cdot\text{mol}$ 。

## 第四章 LDO 吸附对硝基苯酚的动力学研究

与吸附热力学不同的是,吸附动力学是研究吸附过程中吸附量和时间的关系的理论,即吸附速度和吸附动态平衡的问题。吸附速度和吸附动态平衡都涉及到物质的传递现象和物质的扩散速度大小,这些除了与温度、浓度等外界因素有关,还与吸附剂的孔结构、吸附剂颗粒的形状和大小以及吸附质的分子(或离子)性质等有关。

由 Boyd<sup>[145]</sup>的动力学研究可知,吸附过程包括以下三个步骤:

(1) 吸附质从流体的主体通过溶液扩散(分子扩散与对流扩散)到吸附剂颗粒的表面,称为外表面扩散(或膜扩散)。因为流体与固体接触时,在紧贴固体表面处有一层滞流膜,所以这一步的速率主要取决于吸附质以分子扩散通过这一层滞流膜的速率。

(2) 吸附质从吸附剂颗粒的外表面通过颗粒上的微孔扩散进入颗粒内部,达到颗粒的内部表面,称为内扩散(或颗粒内扩散)。

(3) 在吸附剂的内表面,吸附质被吸附(质量作用)。

吸附质的传递在这三个阶段中受到的阻力是不相同的,某一阶段的阻力越大,克服此阻力产生的浓度梯度越大,这一阶段就成为整个过程的控制步骤。

综上所述,吸附动力学研究的内容包括:吸附过程是按什么机理进行的?吸附过程的控制步骤是什么?它服从怎样的速率定律?即吸附过程控制步骤的物理模型和数学模型是如何建立的?外在的实验条件(如温度、溶液浓度等)和内在的因素(如吸附剂的孔径、颗粒大小等)如何影响传质及其控制步骤?

在研究固-液静态吸附动力学时,通常获得吸附量对时间的动力学曲线有以下两种方法:

(1) 有限液法。即配制足够大量的吸附初始溶液,一般是800mL以上。目的是为了降低每次用作检测的取样量总和对体系总量的影响。其缺点是对试样量的需求较大(一般是数毫升溶液)。

(2) 独立瓶法。即配制一系列初始浓度与体积相同的吸附溶液,在相同条件下进行实验,每个时间点的取样来自各个独立的溶液。此方法部分克服了第一种方法中吸附初始液总量太大的缺点,对操作要求较高。

本文实验中采用独立瓶法来研究LDO吸附对硝基苯酚的动力学。

### 4.1 固-液吸附动力学基本理论

为了描述固-液静态吸附的动力学行为,并探讨吸附过程的机理,建立了多种吸附动力学模型,主要有以下几种:准一级动力学模型(pseudo-first order kinetic model),准二级动力学模(pseudo-second order kinetic model),颗粒内扩散动力学模型(intraparticle diffusion model)等。另外,Elovich模型常用于模拟

矿物的吸附过程。

#### 4.1.1 准一级动力学模型

简单的动力学模型如一级和二级速率方程不能用来描述固-液吸附体系中的吸附，因为固体吸附剂表面的物理和化学性质并不是相同的，并且吸附是传质和吸附反应两过程，是不可分割的<sup>[146]</sup>。

Lagergren (准一级动力学吸附方程) 是应用在固-液吸附体系中的第一个速率方程<sup>[147]</sup> (以固体吸附量来计算)，其微分方程为：

$$dq_t / dt = k_1(q_1 - q_t) \quad (4-1)$$

微分方程的边界条件为：  $t=0, q_t=0; t=t, q_t=q_t$

积分、重排得：

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (4-2)$$

式中： $q_1$ 、 $q_t$  分别是平衡和任意时刻的吸附量(mg/g)； $k_1$  为准一级方程的吸附速率常数(1/min)。

准一级速率方程和一级速率方程主要的不同之处有<sup>[147]</sup>：

(1)  $k_1(q_1 - q_t)$ 并不表示吸附剂未吸附的吸附位数目；

(2)  $\ln(q_1)$ 是校正参数项，Lagergren 一级速率方程描述的是准(pseudo-)一级反应过程，与一级速率方程不同。其中  $\ln(q_1)$ 项在  $\ln(q_1 - q_t) \sim t$  线性拟合图中，有时并不等于直线的截距。而对于一级速率方程， $\ln(q_1)$  等于直线的截距。如果  $\ln(q_1)$ 项在  $\ln(q_1 - q_t) \sim t$  线性拟合图中不等于直线的截距，即使拟合直线的相关系数很高，此吸附体系也不适合准(pseudo-)一级动力学方程。

运用准一级速率方程对实验数据进行拟合， $q_1$  必须知道。而在许多固液吸附体系中  $q_1$  很难在实验时间范围内得到，同时准一级速率方程并不能完全适合整个吸附过程。

#### 4.1.2 准二级动力学模型

Ho 提出的准二级吸附速率方程<sup>[148]</sup>的微分方程为：

$$dq_t / dt = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (4-3)$$

微分方程的边界条件为：  $t=0, q_t=0; t=t, q_t=q_t$

积分、重排得：

$$t/q_t = 1/k_2 q_2^2 + t/q_2 \quad (4-4)$$

则初始吸附速率  $h = k_2 q_2^2$  (4-5)

式中： $q_2$ 、 $q_t$  分别是平衡和任意时刻的吸附量 (mg/g)； $k_2$  为准二级方程的吸附速率常数 (g/mg·min)； $h$  为初始吸附速率 (mg/g·min)。

#### 4.1.3 颗粒内扩散动力学模型



其速率方程<sup>[149]</sup>可表示为:

$$q_t = k_i t^{-1/2} \quad (4-6)$$

式中:  $q_t$  为任意时刻的吸附量 (mg/g);  $k_i$  为粒子内扩散速率常数,  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ ;  $t$  为吸附时间, min。

若吸附剂颗粒为多孔结构,  $q_t$  对  $t^{1/2}$  作图呈现出多段线性关系: 第一阶段为粒子外表面吸附; 在第二阶段对硝基苯酚逐渐被 LDO 吸附, 此时为粒子内扩散速率控制; 第三阶段为最终的吸附平衡, 由于此时的溶液中溶质的减少, 导致粒子内扩散速率开始减小。

## 4.2 LDO 吸附对硝基苯酚的动力学

### 4.2.1 实验部分

#### (1) 材料及试剂

756MC 型紫外分光光度计, SHY-2 恒温振荡器, LD4-2 低速离心机等。

取适量碳酸根型 Mg/Al-LDH (成品) 于坩埚中, 放入马弗炉,  $400^\circ\text{C}$  下焙烧 2h, 制得 Mg/Al-LDO。对硝基苯酚等试剂为分析纯, 实验用水为无酚水。

#### (2) 测试方法

采用 756MC 型紫外-可见分光光度计测定对硝基苯酚浓度, 其最大吸收波长为 316nm, 检测限为 0.05mg/L。

#### (3) 实验方法

称取 0.1500g LDO 置于 250ml 具塞锥形瓶中, 加入 50ml 一定质量浓度的对硝基苯酚溶液, 将具塞锥形瓶置于恒温振荡器中, 依次在 293, 303, 313, 323K 的温度下, 150r/min 振荡吸附, 在不同的时间取样(对应一点)离心分离, 测定上清夜中对硝基苯酚剩余质量浓度。对硝基苯酚溶液初始质量浓度为 100mg/L。t 时刻的吸附量  $q_t$  (mg/g) 通过下式计算。

$$q_t = V(\rho_0 - \rho_t) / m \quad (4-7)$$

式中:  $V$ : 溶液体积(L);  $m$ : LDO 质量(g);  $\rho_0$ : 对硝基苯酚的初始质量浓度(mg/L);  $\rho_t$ : t 时刻对硝基苯酚的剩余质量浓度(mg/L)。

### 4.2.2 结果与讨论

表 4-1~表 4-4 反映了温度对对硝基苯酚的吸附动力学影响。LDO 吸附对硝基苯酚动力学曲线见图 4-1。从图中可以看出, 开始部分的吸附速度较快, 之后吸附速度逐渐减小, 这可能是因为开始时 LDO 的外表面物理吸附, 这表明反应后期可能转变为化学吸附; 温度升高使得达到平衡所需的时间大大缩短。

表 4-1 LDO 吸附对硝基苯酚的动力学实验结果(T=293K)

Tab.4-1 The data of adsorption of PNP onto LDO at 293K

序号	LDO 质量 (g)	时间 (min)	剩余浓度 (mg/L)	去除率 (%)	吸附量 (mg/g)
1	0.1501	5	91.12	8.88	2.96
2	0.1500	10	83.35	16.65	5.55
3	0.1500	15	78.76	21.24	7.08
4	0.1502	20	73.64	26.36	8.79
5	0.1501	25	63.58	36.42	12.14
6	0.1501	30	55.28	44.72	14.91
7	0.1502	60	42.74	57.26	19.09
8	0.1501	90	33.56	66.44	22.15
9	0.1500	120	28.27	71.73	23.91
10	0.1501	180	26.15	73.85	24.62

注:溶液的体积 50mL, PNP 初始质量浓度 100mg/L, 振荡速度 150r/min

表 4-2 LDO 吸附对硝基苯酚的动力学实验结果(T=303K)

Tab.4-2 The data of adsorption of PNP onto LDO at 303K

序号	LDO 质量 (g)	时间 (min)	剩余浓度 (mg/L)	去除率 (%)	吸附量 (mg/g)
1	0.1501	5	89.18	10.82	3.61
2	0.1500	10	80.53	19.47	6.49
3	0.1500	15	73.99	26.01	8.67
4	0.1501	20	69.40	30.60	10.20
5	0.1502	25	58.63	41.37	13.79
6	0.1501	30	46.98	53.02	17.67
7	0.1500	60	34.62	65.38	21.79
8	0.1501	90	26.32	73.68	24.56
9	0.1502	120	20.50	79.50	26.50
10	0.1501	180	18.20	81.80	27.27

注:溶液的体积 50mL, PNP 初始质量浓度 100mg/L, 振荡速度 150r/min

表 4-3 LDO 吸附对硝基苯酚的动力学实验结果(T=313K)

Tab.4-3 The data of adsorption of PNP onto LDO at 313K

序号	LDO 质量 (g)	时间 (min)	剩余浓度 (mg/L)	去除率 (%)	吸附量 (mg/g)
1	0.1502	5	87.59	12.41	4.14
2	0.1501	10	77.88	22.12	7.37
3	0.1502	15	67.81	32.19	10.73
4	0.1502	20	56.34	43.66	14.55
5	0.1500	25	44.86	55.14	18.38
6	0.1500	30	34.09	65.91	21.97
7	0.1501	60	22.79	77.21	25.74
8	0.1503	90	16.97	83.03	27.68
9	0.1502	120	13.26	86.74	28.91
10	0.1501	180	11.49	88.51	29.50

注:溶液的体积 50mL, PNP 初始质量浓度 100mg/L, 振荡速度 150r/min

表 4-4 LDO 吸附对硝基苯酚的动力学实验结果(T=323K)

Tab.4-4 The data of adsorption of PNP onto LDO at 323K

序号	LDO 质量 (g)	时间 (min)	剩余浓度 (mg/L)	去除率 (%)	吸附量 (mg/g)
1	0.1501	5	84.23	15.77	5.26
2	0.1501	10	75.23	24.77	8.26
3	0.1501	15	61.63	38.37	12.79
4	0.1500	20	49.45	50.55	16.85
5	0.1500	25	37.98	62.02	20.67
6	0.1502	30	25.79	74.21	24.74
7	0.1501	60	16.97	83.03	27.68
8	0.1501	90	10.43	89.57	29.86
9	0.1502	120	7.79	92.21	30.74
10	0.1501	180	6.20	93.80	31.27

注:溶液的体积 50mL, PNP 初始质量浓度 100mg/L, 振荡速度 150r/min

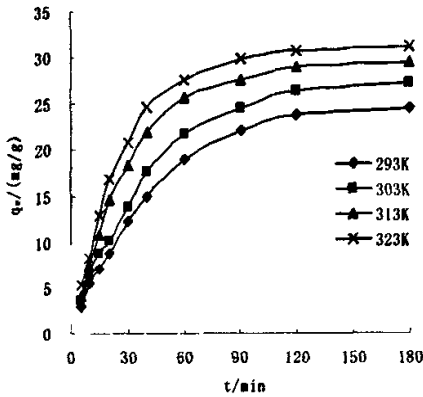


图 4-1 LDO 吸附对硝基苯酚的动力学曲线

Fig.4-1 Adsorption kinetic curves of PNP on LDO

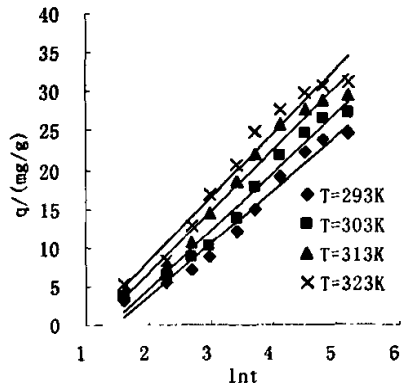


图 4-2 Elovich 模型拟合

Fig.4-2 Elovich kinetics

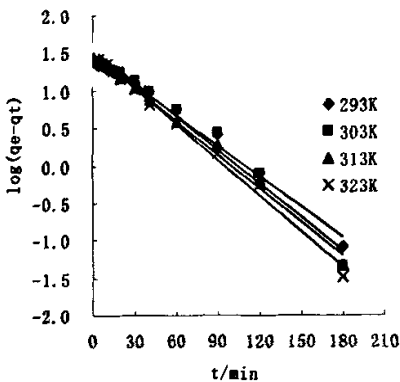


图 4-3 准一级方程的拟合

Fig.4-3 Pseudo-first order adsorption kinetics

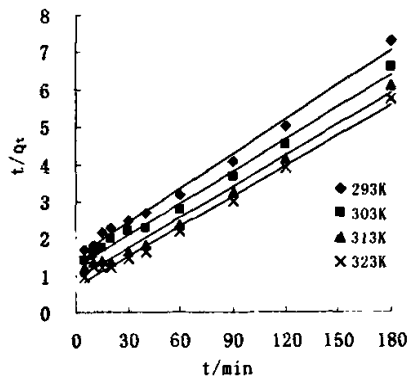


图 4-4 准二级方程的拟合

Fig.4-4 Pseudo-second order adsorption kinetics

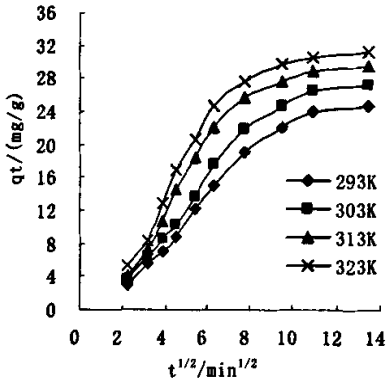


图 4-5 内扩散模型拟合

Fig.4-5 Intraparticle diffusion kinetics

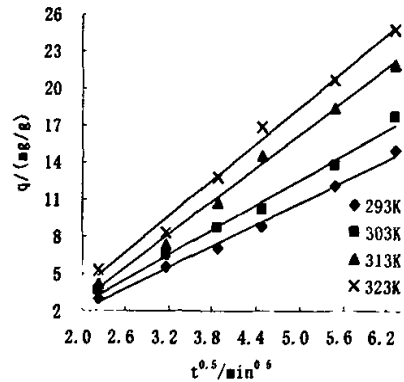


图 4-6 内扩散模型拟合(0~40min)

Fig.4-6 Intraparticle diffusion kinetics(0~40min)

分别用 Elovich、准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型四种动力学模型拟合 LDO 吸附对硝基苯酚的动力学过程。结果见表 4-5~表 4-8。可以看出，用准二级动力学方程可以很好地描述 LDO 对对硝基苯酚的吸附动力学过程（相关系数  $r > 0.995$ ）。随着温度的升高，表现吸附速率常数  $k_2$  值从  $181 \times 10^{-3} \text{ g/mg}\cdot\text{min}$  增加到  $237 \times 10^{-3} \text{ g/mg}\cdot\text{min}$ ；初始吸附速率常数从  $294 \text{ mg/g}\cdot\text{min}$  增加到  $385 \text{ mg/g}\cdot\text{min}$ ，平衡吸附量随着温度的升高而增加。这是因为，一方面，温度的升高降低了溶液的粘度，加快了对硝基苯酚离子的迁移速度；另一方面，温度升高后，水中溶解的  $\text{CO}_2$  对实验所带来的干扰被抑制。从而表明升高温度有利于 LDO 对对硝基苯酚的吸附，同热力学结果一致。

图4-6为粒子内扩散模型拟合图(0~40min)，由直线的斜率得出速率常数 $k_i$ ，见表4-5。可以看出，在0~40min 内，LDO吸附对硝基苯酚过程用颗粒内扩散模型拟合较好 ( $r > 0.99$ )，但直线不过原点。因此，LDO吸附对硝基苯酚的过程以颗粒内扩散为速率控制步骤。

表 4-5 Elvoich 模型

Table 4-2 the parameters of Elvoich model

T/ (K)	$q_t = a + blnt$	-a	b	r
293	$q_t = -10.189 + 6.890lnt$	10.189	6.890	0.9864
303	$q_t = -10.444 + 7.511lnt$	10.444	7.511	0.9874
313	$q_t = -9.404 + 8.022lnt$	9.404	8.022	0.9854
323	$q_t = -8.230 + 8.231lnt$	8.230	8.231	0.9803

注:LDO质量 0.3000g, 溶液体积 50mL, PNP 浓度 100mg/L, 振荡速度 150r/min, 吸附时间 3h

表 4-6 准一级模型

Table 4-3 the parameters of Pseudo-first order model

T/ (K)	$\ln(q_1-q_t)=\ln q_1-k_1t/2.303$	$q_1$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	r
293	$\ln(q_1-q_t)=1.4864-0.0136t$	30.648	0.0313	0.9945
303	$\ln(q_1-q_t)=1.4925-0.0149t$	31.081	0.0343	0.9884
313	$\ln(q_1-q_t)=1.5050-0.0151t$	31.989	0.0348	0.9970
323	$\ln(q_1-q_t)=1.5135-0.0160t$	32.621	0.0368	0.9965

注:LDO 质量 0.3000g, 溶液体积 50mL, PNP 浓度 100mg/L, 振荡速度 150r/min, 吸附时间 3h

表 4-7 准二级模型

Table 4-4 the parameters of Pseudo-second order model

T/ (K)	$t/q_t=1/(k_2q_2^2)+t/q_2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2 \times 10^4$ (g/mg·min)	h (mg/g·min)	r
293	$t/q_t=0.0308t+1.5026$	32.468	6.313	0.665	0.9955
303	$t/q_t=0.0287t+1.2250$	34.843	6.724	0.816	0.9965
313	$t/q_t=0.0279t+0.8747$	35.842	8.899	1.143	0.9950
323	$t/q_t=0.0271t+0.6971$	36.900	10.535	14.434	0.9960

注:LDO 质量 0.3000g, 溶液体积 50mL, PNP 浓度 100mg/L, 振荡速度 150r/min, 吸附时间 3h

表 4-8 颗粒内扩散模型(0~40min)

Table 4-4 the parameters of Intraparticle diffusion model(0~40min)

T/ (K)	$q_t=k_1t^{1/2}$	$k_1$ (mg·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-1/2</sup> )	r
293	$q_t=2.911 t^{1/2}-3.8237$	2.911	0.9975
303	$q_t=3.363 t^{1/2}-4.247$	3.363	0.9960
313	$q_t=4.483 t^{1/2}-6.228$	4.483	0.9975
323	$q_t=4.927 t^{1/2}-6.215$	4.927	0.9955

注:LDO 质量 0.3000g, 溶液体积 50mL, PNP 浓度 100mg/L, 振荡速度 150r/min, 吸附时间 3h

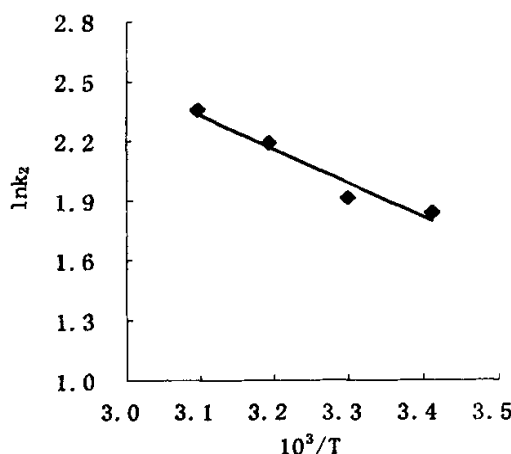


图 4-7  $\ln k_2 \sim 1/T$

Fig.4-7  $\ln k_2 \sim 1/T$

LDO 吸附对硝基苯酚的表现吸附活化能根据 Arrhenius 公式得出:

$$\ln k_2 = -E_a / RT + C \quad (4-8)$$

式中： $k_2$  为准二级方程吸附速率常数； $E_a$  为表观吸附活化能(kJ/mol)； $R$  为气体常数(8.314J/mol·K)； $T$  为吸附绝对温度(K)； $C$  为常数。

根据准二级动力学模型计算出不同温度下的吸附速率常数  $K_2$ 。以  $\ln k_2 \sim 1/T$  作图 (见图 4-7)，由直线的斜率可求出表观吸附活化能  $E_a$  为 14.229 kJ/mol。通常情况下，物理吸附的活化能为 5~40 kJ/mol，而化学吸附的活化能为 40~800 kJ/mol<sup>[150,151]</sup>。从表观吸附活化能数据可以看出，LDO 对对硝基苯酚的吸附是由颗粒内扩散控制的过程。

### 4.3 小结

本章探讨了 LDO 吸附对硝基苯酚的动力学及其机理，得出下列结论：

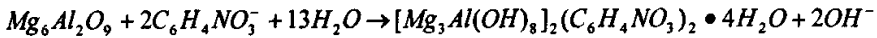
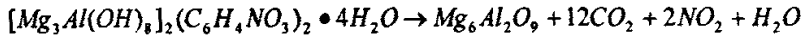
(1) 在研究的浓度和温度范围内，对硝基苯酚在 LDO 上的吸附动力学数据能够较好地符合准二级动力学方程。

(2) LDO 吸附对硝基苯酚的表观吸附活化能为 14.229 kJ/mol，说明温度对此吸附的影响并不显著。LDO 吸附对硝基苯酚的过程中存在表面吸附和离子交换作用，是物理吸附和化学吸附共存的吸附过程。LDO 吸附对硝基苯酚主要是以颗粒内扩散为速率控制步骤。

## 第五章 LDO 吸附对硝基苯酚后产物的再生及机理研究

### 5.1 LDO 吸附对硝基苯酚后产物的再生性能

作为一种吸附剂，其再生可利用性具有重要意义。再生可利用性差，或者再生成本过高都会造成浪费，成本过高，其广泛应用就会受到很大限制。最常用的吸附剂活性炭，虽然它具有较大的吸附容量，但吸附饱和后的活性炭再生工艺复杂，再生较难，成本较高，使之在吸附应用方面受到很大的限制。利用水滑石焙烧产物的结构重建特性，进行高温焙烧是一种简便的再生方法，特别对有机污染物的吸附，因为 LDO 吸附有机污染物后的产物经合适的温度焙烧后，有机污染物转化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等无机小分子物质；同时，产物恢复为 LDO 结构，LDO 在水溶液中又能吸收阴离子发生结构重建，从而达到再利用的目的。用反应式表示为：



Ulibarri 等人<sup>[68]</sup>提出了这种再生的模式（见图 5-1）。

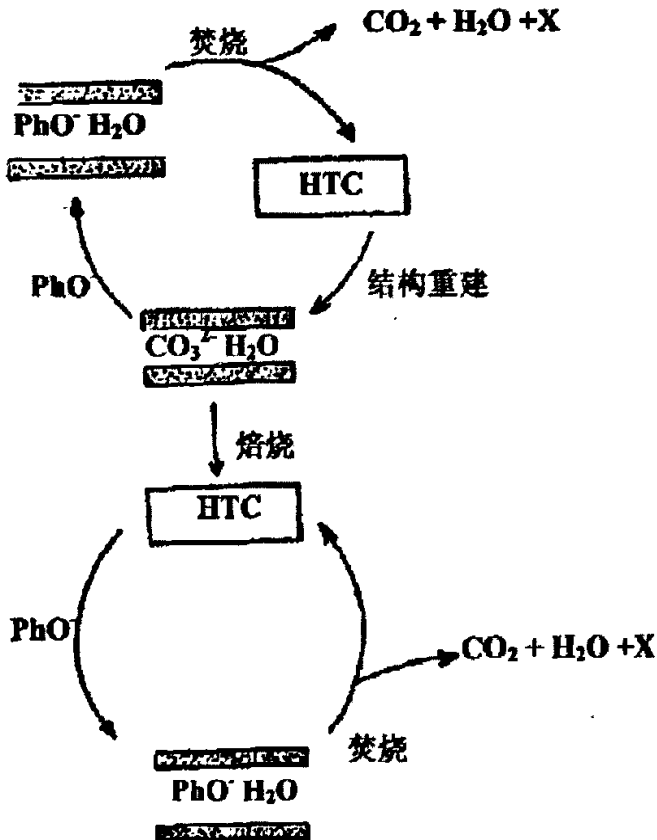


图 5-1 LDH 及其焙烧产物的热循环示意图

Fig.5-1 the heat circulation of sketch map of LDH and calcined products

本章考察了 LDO 吸附对硝基苯酚后产物再生的可行性, 并考察了焙烧温度、焙烧时间、溶液 pH 值及再生次数等因素对再生产物再吸附效果的影响。

### 5.1.1 实验部分

#### 5.1.1.1 仪器与试剂

SHY-2 水浴恒温振荡器; LD4-2 低速离心机(最大转速 4000r/min); 756MC 型紫外-可见分光光度计; D/MAX-RB 型 X-射线衍射仪。

取适量碳酸根型 Mg/Al-LDH (成品) 于坩埚中, 放入马弗炉, 400℃下焙烧 2 h, 制得 Mg/Al-LDO。对硝基苯酚等试剂为分析纯, 实验用水为无酚水。

#### 5.1.1.2 测试方法

采用紫外分光光度法测定对硝基苯酚浓度, 其最大吸收波长为 316nm, 检测限为 0.05mg/L。

Mg<sup>2+</sup>分析采用 EDTA 标准液的络合滴定<sup>[152]</sup>;

Al<sup>3+</sup>分析采用十六烷基三甲基溴化铵-铬天青 S 分光光度法<sup>[153]</sup>。

以 X 射线衍射仪 (XRD)、红外光谱仪 (FT-IR) 及透射电镜 (TEM) 为测试手段, 对 LDO 吸附对硝基苯酚后样品的结构进行晶体结构表征。

#### 5.1.1.3 实验方法

##### (1) 焙烧温度的影响

取适量产物放入马弗炉中, 分别于 300℃、400℃、450℃、500℃和 600℃下焙烧 2h, 称取 0.3000g 焙烧产物置于 250mL 具塞锥形瓶中, 加入 100mL, 500mg/L 对硝基苯酚溶液, 将具塞锥形瓶置于恒温振荡器中, 于 150r/min, 室温下振荡吸附 24h, 离心分离, 测定上清夜中对硝基苯酚残余质量浓度, 固体经清洗后于 70℃下烘干 24h。

##### (2) 焙烧时间的影响

取适量成品 LDH 放入马弗炉中, 400℃下分别焙烧 1、2、3、4、5h, 称取 0.3000g 焙烧产物 LDO 置于 250mL 具塞锥形瓶中, 加入 100mL, 100mg/L 对硝基苯酚溶液, 将具塞锥形瓶置于恒温振荡器中, 于 150r/min, 室温下振荡吸附 2h, 离心分离, 测定上清夜中对硝基苯酚残余质量浓度, 固体经清洗后于 70℃下烘干 24h。

##### (3) 溶液 pH 值的影响

于 250mL 具塞锥形瓶中, 加入 100mL, 500mg/L 对硝基苯酚溶液, 溶液 pH 值分别为: 4、6、8、10、11, 加入 0.3000g 450℃焙烧 2h 的产物, 将具塞锥形瓶置于恒温振荡器中, 于 150r/min, 室温下振荡吸附 24h, 离心分离, 测定上清夜中对硝基苯酚残余质量浓度, 固体经清洗后于 70℃下烘干 24h。

##### (4) 再生次数的影响

于 250mL 具塞锥形瓶中, 加入 100mL, 500mg/L 对硝基苯酚溶液, 加入



0.3000g 450℃焙烧 2h 的产物，将具塞锥形瓶置于恒温振荡器中，振荡速率 150r/min，30℃下振荡吸附 24h，离心分离，测定上清夜中对硝基苯酚残余质量浓度，固体经清洗后于 70℃下烘干 24h。在同样的条件下，将 LDO 吸附对硝基苯酚后的产物经过焙烧，然后用于再吸附，考察对硝基苯酚的去除效率。

## 5.1.2 结果与讨论

### (1) 焙烧温度的影响

图 5-2 反应了不同焙烧温度下 LDO 对对硝基苯酚的再吸附效率变化。可以看出，对硝基苯酚的去除率随着焙烧温度的升高，先升高后降低，450℃时达到最高 90.39%（表 5-1）。这是因为，300℃焙烧的产物仅脱除了层间水，层结构发生收缩，但仍保留着 LDH 的层状结构，层间空间阻力较小，可以容纳的阴离子较少；当焙烧温度达到 400℃~600℃时，层板上的 OH<sup>-</sup>和层间 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>分解导致 Mg/Al-LDH 层板塌陷，产物相变为方镁石结构，由于结构水的脱出形成了纳米孔隙，其吸附容量增大。

表 5-1 焙烧温度对再生的影响  
Tab.5-1 Effect of calcined temperature on regeneration

T/℃	300	400	450	500	600
$\rho_{\text{始}}/(\text{mg/L})$	500	500	500	500	500
$\rho_{\text{末}}/(\text{mg/L})$	370.83	72.81	48.06	104.56	231.67
$\eta/\%$	25.83	85.44	90.39	79.09	53.67

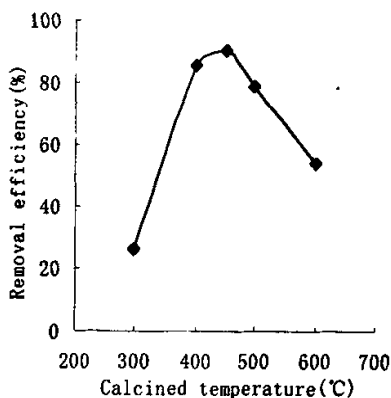


图 5-2 焙烧温度的影响  
Fig.5-2 the effect of calcined temperature

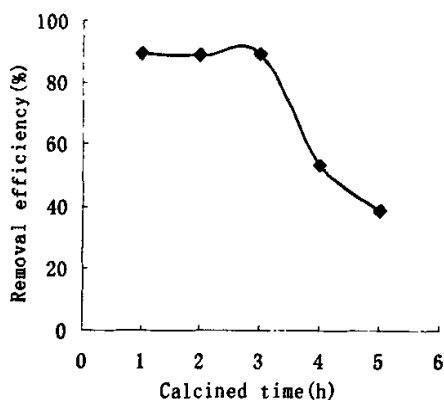


图 5-3 焙烧时间的影响  
Fig.5-3 the effect of calcined time

### (2) 焙烧时间的影响

图 5-3 反应了不同焙烧时间下 LDO 对对硝基苯酚的再吸附效率变化。可以看出，前三个小时内，对硝基苯酚去除率变化较小。随着焙烧时间的继续延长，对硝基苯酚去除率从 3h 时的 89.27%（见表 5-2）迅速下降为 5h 时的 38.55%，因此选用焙烧 2h 作为最佳参数。

表 5-2 焙烧时间对再生的影响  
Tab.5-2 Effect of calcined time on regeneration

t/h	1	2	3	4	5
$\rho_{\text{前}} / (\text{mg/L})$	500	500	500	500	500
$\rho_{\text{后}} / (\text{mg/L})$	53.65	55	53.65	233.8	307.25
$\eta / \%$	89.27	89	89.27	53.24	38.55

### (3) 溶液 pH 值的影响

图 5-4 反应了不同溶液 pH 值下 LDO 对对硝基苯酚的再吸附效率变化。可以看出, 对硝基苯酚去除率由 pH 为 4 时的 71.46% 上升为 pH 为 6 时的 85.16% (见表 5-3), 而后逐渐降低至 pH 为 11 时的 69.91%。低 pH 值下, 溶液中的对硝基苯酚以分子形式存在, 对硝基苯酚很难以离子形式进入层间。此时, 层板上的结构正电荷依靠水中的  $\text{OH}^-$  和少量溶解态的  $\text{CO}_3^{2-}$  来平衡, 对硝基苯酚的去除则依靠 LDO 大的比表面积作用, 即表面吸附作用。升高溶液的 pH 值, 意味着增加了溶液中的  $\text{OH}^-$  浓度,  $\text{OH}^-$  与对硝基苯酚离子形成了竞争吸附, 阻碍了对硝基苯酚离子进入 LDH 层间。

表 5-3 溶液 pH 值对再生的影响  
Tab.5-3 Effect of pH value on regeneration

pH	4	6	8	10	11
$\rho_{\text{前}} / (\text{mg/L})$	500	500	500	500	500
$\rho_{\text{后}} / (\text{mg/L})$	142.69	74.19	106.67	139.87	150.46
$\eta / \%$	71.46	85.16	78.67	72.03	69.91

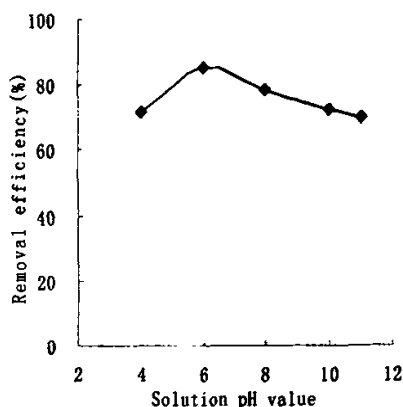


图 5-4 溶液 pH 值的影响  
Fig.5-4 the effect of pH value

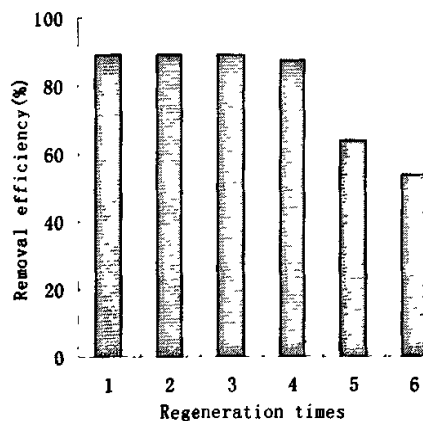


图 5-5 再生次数的影响  
Fig.5-5 the effect of regeneration times

### (4) 再生次数的影响

图 5-5 反应了 LDO 对对硝基苯酚的再吸附效率随着再生次数的增加而变化的情况。可以看出, 随着再生次数的增加, 对硝基苯酚的去除率逐渐下降; 四次再生后, 对硝基苯酚的去除率仍高达 87.49% (见表 5-4), 充分显示了 LDO 作为阴离子污染物吸附剂的优越性, 达到了高效的再利用, 同时减少了二次污

染；之后，再生五次时去除率为 63.62%，再生六次时去除率为 53.74%，下降的趋势非常明显。原因有：经过多次高温焙烧，使再生产物在结构重建过程中结晶程度大大降低（见图 5-7），降低了再生产物的吸附能力；有研究<sup>[105]</sup>指出，结晶度差是吸附容量下降的重要影响因素之一。Shin<sup>[66]</sup>等通过实验发现，水滑石经过五次再利用后，其再生产物对磷的吸附容量与最初的吸附相比有很大的下降。表 5-5 为每次焙烧后产物中金属阳离子的残留量变化曲线。可以看出，随着再生次数的增加，产物中铝离子残留量基本不变，而镁离子量却由纯 LDH 时的 0.810mmol/L 逐渐减少至再生 6 次时的 0.624mmol/L，其损失量约为 30%。比较图 5-5 和图 5-6，发现再生产物中镁离子量的变化趋势与再生样品的再吸附效果变化基本一致。镁离子量的减少使得产物在结构恢复过程中可交换的镁离子量减少，LDO 恢复为 LDH 的能力减弱，产生的结构正电荷减少，从而导致其吸附能力的下降。可见，镁离子量的减少是制约 LDO 循环利用的重要因素之一。另外，需要指出的是，再生的产物中可能含有部分对硝基苯酚的分解产物残留或是少量未分解完全的残留对硝基苯酚，因为新制备的 LDO 为纯白色，而再生的产物呈淡淡的黄色。这些残留物会妨碍产物的结构重建，因此使得它的吸附容量降低。

表 5-4 再生次数对再生的影响  
Tab.5-4 Effect of regeneration time on regeneration

再生次数	1	2	3	4	5	6
$\rho_{\text{总}}/(\text{mg/L})$	500	500	500	500	500	500
$\rho_{\text{总}}/(\text{mg/L})$	54.95	55.1	56.55	62.55	181.9	231.3
$\eta/\%$	89.01	88.98	88.69	87.49	63.62	53.74

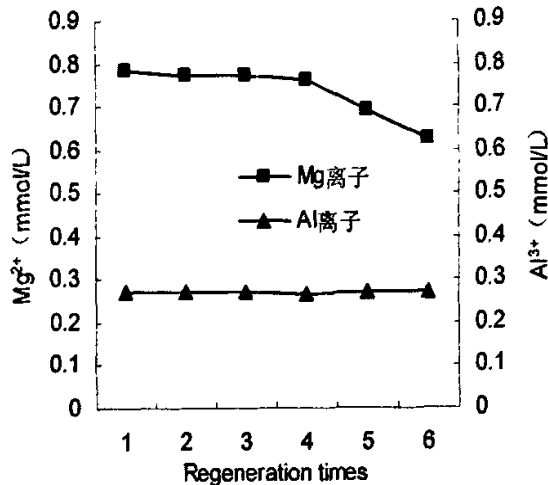


图 5-6 再生过程中阳离子浓度变化曲线

Fig.5-6 the cure of variety of cation concentration during the process of regeneration

表 5-5 再生过程中  $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  浓度变化  
 Tab.5-5 the variety of  $Mg^{2+}$  and  $Al^{3+}$  concentration during the process of regeneration

再生次数	1	2	3	4	5	6	LDH
$Mg^{2+}$ (mmol/L)	0.782	0.773	0.772	0.760	0.690	0.624	0.810
损失量 (%)	3.46	4.57	4.69	6.17	14.81	22.96	—
$Al^{3+}$ (mmol/L)	0.273	0.272	0.270	0.268	0.269	0.269	0.270
Mg/Al	2.860	2.842	2.859	2.836	2.565	2.320	3.000

据 Ulibarri 报道,  $Mg_3Al$ -LDH 经过一次吸附 TNP/TCP 和焙烧再利用后, 再生后的产物几乎同最初的的焙烧产物有相同的吸附容量。Orthrman<sup>[154]</sup>研究发现, 阴离子粘土吸附一些染料(阴离子染料 Acid Blue 29 和 Eosin B) 达到饱和后, 经 450℃焙烧后的再生产物比新制备的水滑石有更大的吸附容量, 且达到吸附平衡的时间较短。因此, 水滑石较高的再生利用性使之成为环境污染治理中高效廉价的吸附剂。据 Crepaldi<sup>[155]</sup>报道, 焙烧 LDH 吸附对-苯二甲酸后, 经过五次循环利用后, 再生产物的吸附容量仅下降 10%, 证明了使用后的水滑石及其焙烧产物经高温焙烧再生是可行的。

从以上分析可知, 多数研究者得到的水滑石及其焙烧产物吸附有机物后的再生利用率均有较高的可再生性。本研究表明, 水滑石的焙烧产物 LDO 吸附对硝基苯酚后的再生利用率较高, 可循环利用四次, 对硝基苯酚的去除率仍高达 87.49%; 之后, 再生利用率下降明显, 再生六次时, 对硝基苯酚去除率为 53.74%。发现再生产物中镁离子的流失是造成利用率下降的主要原因之一, 其机理有待进一步研究。

### (5) XRD 分析

水滑石经 450℃焙烧后结构发生明显改变。图 5-7 为再生产物的 XRD 图谱。可以看出, LDH 的特征衍射峰(003, 006, 009 等)强度很弱并发生彻底的改变, 各衍射峰之间的比例也发生明显变化。表明经过焙烧后 LDH 已经分解, 其层状结构已被破坏, 产物表现为  $MgO$  和  $Al_2O_3$  固熔体的衍射峰。相关结构参数见表 5-6。

表 5-6 再生产物的 XRD 结构参数  
 Tab.5-6 structure parameters of regeneration products

样品	$d_{110}/nm$	$d_{200}/nm$	$d_{220}/nm$	(200)之 $W_{1/2}/(^\circ)$	(220)之 $W_{1/2}/(^\circ)$
A	0.248	0.206	0.147	0.241	0.217
B	0.251	0.207	0.147	0.229	0.312
C	0.254	0.206	0.147	0.255	0.225

注:  $W_{1/2}$  为衍射峰半高宽

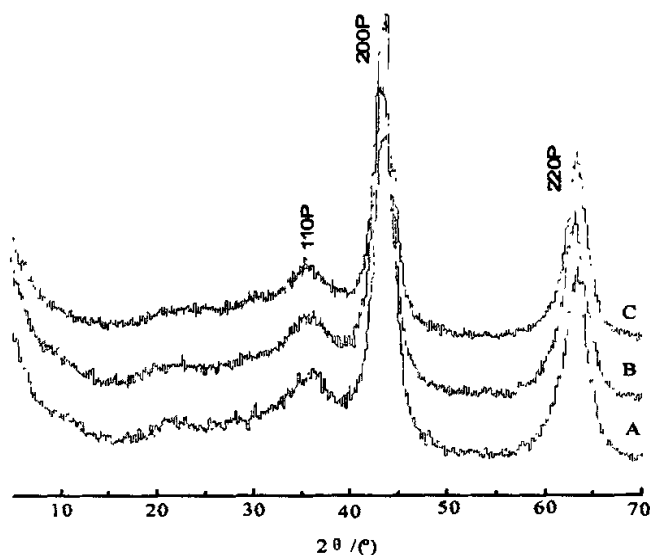
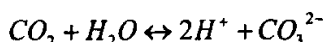


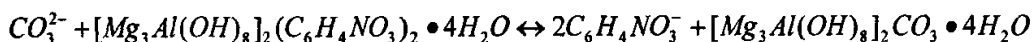
图 5-7 再生产物的 XRD 图谱  
A-再生四次; B-再生五次; C-再生六次  
Fig.5-7 the XRD patterns of regeneration products  
A-four times; B-five times; C-six times

## 5.2 机理分析

焙烧 LDH 吸附阴离子的能力和阴离子的价态及离子半径有关。一般来说,被吸附的阴离子半径越小,恢复后的 LDH 的层间距越小;另一方面,阴离子价数越高,越容易进入层间;离子价数越低,越容易被置换出来。阴离子被 LDO 吸附的优先顺序为:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ , 即排在该系列前面的阴离子更倾向于被 LDO 吸附,并且难于被位于其后的阴离子交换<sup>[104]</sup>。溶解  $\text{CO}_2$  对 LDO 吸附对硝基苯酚反应的干扰可以用以下反应来表示,空气中的  $\text{CO}_2$  与水发生如下反应:



产生的  $\text{CO}_3^{2-}$  与溶液中的水滑石可发生如下反应:



室温条件下,反应消耗的碳酸根将通过大气来源的  $\text{CO}_2$  溶解得到补充,但体系被加热到  $90^\circ\text{C}$  时,  $\text{CO}_2$  的溶解被抑制,碳酸根来源被切断,从而阻止了反应的正向进行。

据报道<sup>[156]</sup>,推测 LDO 吸附溶液中的对硝基苯酚和以下类型反应有关:



叶瑛等<sup>[157]</sup>根据上述类型反应式得出, LDO 吸附溶液中的阴离子物质本质上属于化学吸附,指的是吸附过程中发生的离子交换反应。

### 5.2.1 XRD 分析

X 射线衍射分析能够反映晶体结构的规整性、结晶度及晶胞参数等, XRD

谱图基线平稳、特征衍射峰尖锐、对称且强度高，则结晶度高，规整性好。对应衍射峰  $d_{003}$  值为层间距的大小，可通过布拉格公式计算：

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (5-1)$$

式中： $n$ ：常数； $\lambda$ ：入射线波长 (nm)； $d$ ：层间距 (nm)； $\theta$ ：Bragg 角 ( $^\circ$ )。另外，根据 Scherrer 公式可推测水滑石的晶粒尺寸<sup>[158]</sup>：

$$D_{hkl} = R\lambda/\beta\cos\theta \quad (5-2)$$

式中： $D_{hkl}$ ：沿晶面垂直方向的晶粒尺寸 (nm)； $R$  为 Scherrer 常数 (0.89)； $\lambda$  为入射线波长 (0.1541nm)； $\theta$  为 Bragg 角； $\beta$  为衍射峰的半峰宽。

图 5-8 为即时合成样品 (B) 和焙烧样品 (A) 的 XRD 图谱比较。可以看出，产物的图谱中均出现了纯 LDH 样品 (C) 特有的晶面特征衍射峰 (L003、L006、L012、L110 等)，形成了晶相单一的 LDH 层状结构，而且谱图基线较平稳，晶型较规整，无其它杂质衍射峰出现。

表 5-7 列出了样品晶胞参数的计算结果，样品的  $a$  值及  $c$  值相近，且  $c$  约为相应层间距的 3 倍，表明每个晶胞是由 3 层层板组成，与文献<sup>[118]</sup>报道一致。A 样品衍射峰半高宽值明显大于 B、C 样品，表明焙烧 LDH 结晶度较差，即焙烧后样品表面变的粗糙了，比表面积增大<sup>[159]</sup>，导致其吸附能力增加。另外，A 样品沿  $a$  轴、 $c$  轴方向的晶粒尺寸小于 B、C 样品也是导致其吸附能力高的因素之一。与即时合成 LDH 不同的是，LDO 吸附对硝基苯酚后 LDH 样品层间距 ( $d_{003}$  值) 比纯 LDH 的层间距大，原因是 对硝基苯酚离子置换出 LDH 层间的阴离子而平衡结构正电荷。通过计算可知，此时的对硝基苯酚离子在 LDH 层间呈单层倾斜形式，与层板的夹角约为  $27^\circ$ 。

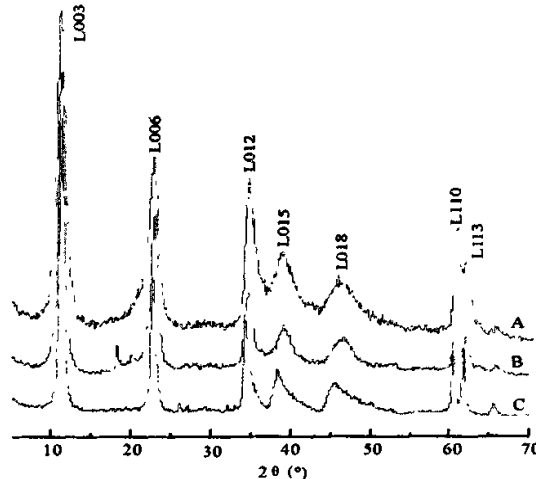


图 5-8 即时合成样品和焙烧样品的 XRD 图谱

A-焙烧样品;B-即时合成样品;C-纯 LDH

Fig.5-8 XRD patterns of in-situ and calcined samples  
A- calcined sample; B- in-situ sample; C- pure LDH

表 5-7 样品的 XRD 结构参数  
Fig.5-7 Structure parameters of sample

参数	A	B	C
$d_{003}/\text{nm}$	0.784	0.772	0.780
$d_{006}/\text{nm}$	0.387	0.384	0.389
$d_{012}/\text{nm}$	0.258	0.257	0.261
$d_{110}/\text{nm}$	0.153	0.152	0.153
(003)之 $W_{1/2}/(^{\circ})$	0.127	0.090	0.067
(110)之 $W_{1/2}/(^{\circ})$	0.218	0.095	0.050
晶胞参数 a	0.306	0.304	0.306
晶胞参数 c	2.332	2.311	2.341
a 轴方向晶粒尺寸 a) /nm	10.99	15.26	20.72
c 轴方向晶粒尺寸 c) /nm	1.248	2.853	5.344

注：a 为相邻六方晶胞中金属原子间的距离；c 为晶胞的厚度； $W_{1/2}$  为衍射峰半高宽。

### 5.2.2 FT-IR 分析

尽管 IR 光谱一般不作为 LDH 样品结构的特性表征方法，但是仍然可以用来鉴定水镁石类层板间柱撑阴离子的存在，也可以得到水滑石层间阴离子、结晶水及层板中晶格氧振动的有关信息。

FT-IR 分析确定插层阴离子键型及取向，一般而言，Mg/Al-LDH 水滑石样品在  $3500\text{ cm}^{-1}$ - $3600\text{ cm}^{-1}$  处存在着较明显的吸收，主要是与层中羟基氢键的伸缩有关，在  $3500\text{ cm}^{-1}$ - $3600\text{ cm}^{-1}$  出现尖峰，说明层间水与阴离子有氢键作用；水分子的弯曲振动出现在  $1600\text{ cm}^{-1}$  处。大多数 LDH 类化合物中  $\text{CO}_3^{2-}$  的吸收范围是  $1350\text{ cm}^{-1}$ - $1380\text{ cm}^{-1}$ 。 $200\text{ cm}^{-1}$ - $1000\text{ cm}^{-1}$  是 M-O 键的振动吸收。通过红外光谱，可以确定 LDH 层间外来阴离子类型。

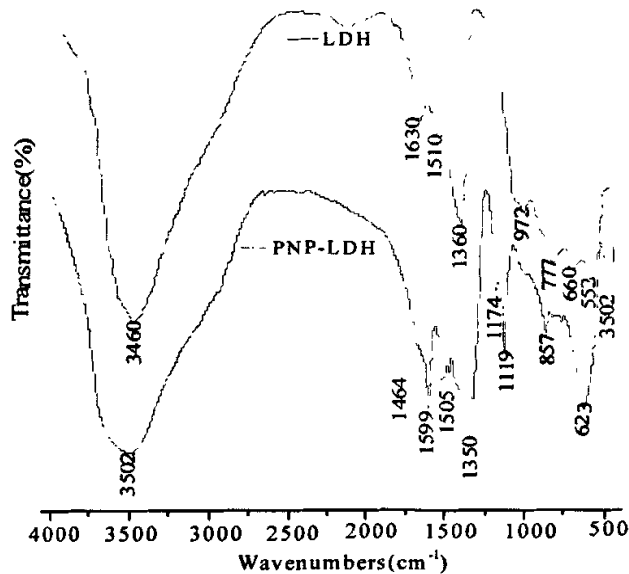


图 5-9 LDH 与产物的 FT-IR 图  
Fig.5-9 FT-IR spectra of LDH and products

图 5-9 是 LDH 和 LDO 吸附对硝基苯酚后产物的红外吸收谱图。由图可知，

LDH 样品在  $1360\text{cm}^{-1}$  和  $1510\text{cm}^{-1}$  处的谱峰是由  $\text{CO}_3^{2-}$  中 C-O 不对称伸缩振动引起, 与  $\text{CO}_3^{2-}$  的吸收峰 ( $1430\text{cm}^{-1}$ ) 相比, 谱峰向低波数方向发生了较大的位移, 表明层间插入的  $\text{CO}_3^{2-}$  离子并不是真正完全自由的, 其与层间水分子存在着微弱的氢键作用<sup>[116]</sup>;  $777\text{cm}^{-1}$  为 C-O 键的伸缩振动峰。 $\text{CO}_3^{2-}$  在样品中出现, 表明在整个实验过程中, 空气中的少量  $\text{CO}_2$  进入反应液参加反应, 从而插入 LDH 层间。在  $3460\text{cm}^{-1}$  出现层中 -OH 的氢氧键伸缩振动峰, 与自由状态 -OH ( $3600\text{cm}^{-1}$ ) 相比, 此峰向低波数位移, 这是因为层间  $\text{H}_2\text{O}$  与层间  $\text{CO}_3^{2-}$  或层板 -OH 之间存在氢键作用; 由于水滑石表面吸附水和层间空隙插入了一定数量的  $\text{H}_2\text{O}$ , 因此, 在  $1500\text{cm}^{-1}\sim 1650\text{cm}^{-1}$  附近出现结晶水 -OH 的弯曲振动峰;  $972\text{cm}^{-1}$  为羟基振动吸收。680—400  $\text{cm}^{-1}$  范围内出现了 LDH 的骨架 Mg-OH-Al 的振动特征吸收峰<sup>[160]</sup>。

LDO 吸附对硝基苯酚后的样品的图谱中,  $3502\text{cm}^{-1}$  左右出现的宽的强吸收峰是层板上 -OH 的伸缩振动引起的;  $1599\text{cm}^{-1}$ ,  $1505\text{cm}^{-1}$ ,  $1464\text{cm}^{-1}$  左右出现了苯环骨架的振动吸收峰; 结合  $1505\text{cm}^{-1}$  处出现的 -NO<sub>2</sub> 的不对称伸缩振动吸收峰, 可知  $1350\text{cm}^{-1}$  左右出现的强吸收峰为 -NO<sub>2</sub> 的对称伸缩振动吸收峰;  $1174\text{cm}^{-1}$ ,  $1119\text{cm}^{-1}$  左右出现了 C-O 键的伸缩振动吸收峰;  $857\text{cm}^{-1}$  左右出现了对位二取代苯环的伸缩振动吸收峰;  $623\text{cm}^{-1}$  左右出现了 LDH 类化合物的骨架振动特征吸收峰。从而证实了产物中含有对硝基苯酚, 且对硝基苯酚在吸附过程中始终是以其离子形式存在的, 没有衍生为其它物质。

### 5.2.3 TEM 分析

TEM 可以用来分析 LDH 类化合物的粒径分布和晶体形态。实验中样品的 TEM 分析结果见图 5-10。TEM 研究结果表明, 原始未煅烧的 LDH 为片状形态的晶体, 晶体直径为  $60\text{nm}\sim 500\text{nm}$ (图 5-10a), 这是水热合成 Mg/Al-LDH 的一般形貌特征<sup>[120]</sup>。图 5-10(b)为  $200^\circ\text{C}$  晶化 48h 样品的 TEM 图(插入电子衍射)。可以看出, LDO 吸附对硝基苯酚后的样品表现为典型的六边形层状结构, 其电子衍射呈现出非常规整的衍射环。晶粒直径约为  $250\text{nm}$ , 由于对硝基苯酚的插入, 在电子束的照射下, 颗粒表面出现一定的不平整性, 且有孔隙出现。TEM 观察到的基本是垂直于 c 轴方向上的平均粒径, 晶粒直径的 TEM 结果高于 XRD 计算结果, 表明样品颗粒是由多个单晶粒子组成的多晶体。



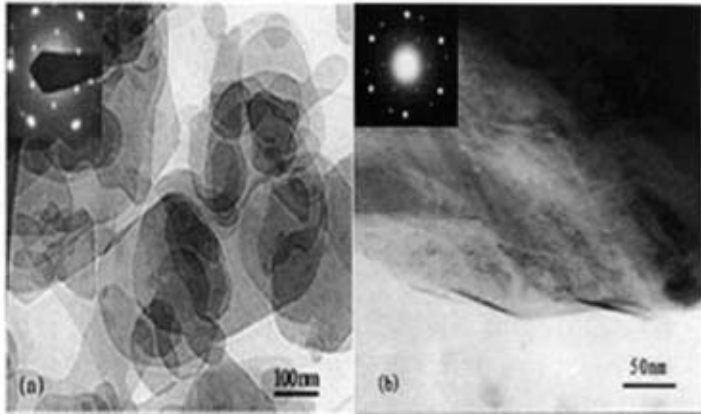


图 5-10 TEM 图像(插入电子衍射)

(a) : 纯 LDH; (b) : PNP-LDH

Fig.5-10 TEM bright field images which was inserted selected electron diffraction

(a) : pure LDH; (b) : LDH containing PNP

### 5.3 小节

根据 LDH 的结构“记忆效应”，通过高温焙烧法实现了 LDO 吸附对硝基苯酚后产物的再生，考察了焙烧温度、焙烧时间、溶液 pH 值及再生次数对再生产物循环利用的影响，并利用 XRD、FT-IR 和 TEM 等手段对样品进行了分析测试，得到以下结论：

(1) 450℃焙烧 2h 的再生产物对 500mg/L 的对硝基苯酚的吸附效果最好，对硝基苯酚的去除率为 89%。

(2) 在前四次循环内再利用是可行的。再生四次时对硝基苯酚的去除率高达 87.49%，之后，随着再生次数的增加而逐渐减少，再生六次时对硝基苯酚去除率为 53.74%。发现再生产物中镁离子的流失是造成再生利用率下降的主要原因之一。

(3) 所有再生样品的 XRD 图谱中均出现了 LDH 的特征衍射峰，且每个晶胞是由 3 层层板组成。证实了水滑石的晶相结构，即通过 LDH 的结构记忆效应实现了水滑石的合成和污染物的去除。

(4) FT-IR 和 TEM 分析结果，证实了 LDH 层间确含有对硝基苯酚，且对硝基苯酚在吸附过程中没有演化为其他物质。

## 第六章 结论与展望

### 6.1 结论

通过单因素实验,对即时合成法和焙烧产物吸附法处理对硝基苯酚两种方法进行了筛选,首次考察了 LDO 吸附对硝基苯酚的性能,并通过吸附热力学和动力学对吸附机理进行了初步研究,且对吸附后产物的再生性能及再生机理也进行了探讨。主要得出以下结论:

(1) 在即时合成 LDH 去除对硝基苯酚的实验过程中,  $\text{CO}_3^{2-}$  及  $\text{OH}^-$  等阴离子与对硝基苯酚离子形成了竞争,使得去除效果较差。当  $\text{Mg}/\text{Al}=3:1$ ,  $\text{pH}=11$ , 对硝基苯酚浓度  $\rho=10\text{mg}/\text{L}$ ,  $25^\circ\text{C}$  时反应 2h, 对硝基苯酚的去除率最高仅为 33%, 即即时合成 LDH 去除对硝基苯酚是不可行的。

(2) LDO 显示出了较强的吸附对硝基苯酚的能力。当  $\text{pH}=6$ , 对硝基苯酚浓度  $\rho=100\text{mg}/\text{L}$ , LDO 投加量为  $0.3\text{g}/100\text{ml}$ ,  $30^\circ\text{C}$ 、 $150\text{r}/\text{min}$  时恒温振荡 2h, 对硝基苯酚的去除率高达 82%。实验结果显示, LDO 对对硝基苯酚的最大吸附量为  $201.83\text{mg}/\text{g}$ , 仅为理论阴离子交换容量的 24.9%。被吸附的对硝基苯酚中大部分由于 LDO 颗粒表面孔隙吸附及静电引力作用而停留在颗粒表面,少部分对硝基苯酚以其离子形式进入 LDH 层间平衡结构正电荷。对硝基苯酚离子在 LDH 层间呈单层倾斜形式,与层板的夹角约为  $27^\circ$ 。当然不排除吸附过程存在  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  等阴离子的干扰作用。

(3) LDO 吸附对硝基苯酚的等温吸附曲线能够较好地符合 Freundlich 吸附等温方程(相关系数  $r>0.995$ ), 吸附系数  $K$  与温度成正相关, 吸附过程以物理吸附为主。

(4) LDO 吸附对硝基苯酚是一个自发的、熵增的吸热过程。LDO 吸附对硝基苯酚的主要推动力是静电引力; 同时还可能存在氢键作用。

(5) 对硝基苯酚在 LDO 上的吸附动力学数据能够较好地符合准二级动力学方程, 是物理吸附和化学吸附共存的吸附过程。LDO 吸附对硝基苯酚以颗粒内扩散控制为速率控制步骤。

(6) 通过高温焙烧法实现了 LDO 吸附对硝基苯酚后产物的再生。 $450^\circ\text{C}$  焙烧 2h 的再生产物对  $500\text{mg}/\text{L}$  的对硝基苯酚的吸附效果最好, 对硝基苯酚的去除率为 89%。在前四次循环内再利用是可行的。再生四次时对硝基苯酚的去除率高达 87.49%, 之后, 随着再生次数的增加而逐渐减少, 再生六次时对硝基苯酚去除率为 53.74%。发现再生产物中镁离子的流失是造成再生利用率下降的主要原因之一。

### 6.2 展望

根据本文的研究及从中获得的认识和结论, 本人认为今后还应从以下几个

方面进行深入研究：

(1) 进行工业放大方面的实验，以积累一定的实验数据，为真正工业化服务，如实际工程中如何解决吸附后固液的分离、空气中 CO<sub>2</sub> 干扰等问题。

(2) 通过调变吸附剂材料的组成元素、改变吸附剂材料的结构和改性等开发性能更好的环境功能材料，拓宽其应用范围。

(3) 进一步加深对 LDH 材料本身的认识以及寻求其它方面如纳米材料、功能高分子材料等方面的应用，探索反应固体产物应用于材料领域的可行性。

(4) 从晶体结构等方面深入研究吸附后产物的再生机理及影响再生的因素，提高其循环利用效率，减少二次污染。

(5) 探索 LDO 吸附小分子阴离子污染物的特性规律，及影响 LDH 层间阴离子排布方式的因素。有关吸附产物的材料稳定性和理化性质还需进一步研究，以寻求实际利用途径。

总之，LDO 对阴离子有机污染物（对硝基苯酚）显示出了优异的吸附性能，为废水处理提供了新思路 and 理论依据，但其作为水处理吸附剂的工业化应用前仍需进行更全面、深入的研究。

### 攻读硕士研究生期间发表论文情况

1. 彭书传, 马明海, 谢晶晶, 等. LDO 吸附水中十二烷基苯磺酸钠的研究, 水处理技术 (录用待刊)
2. 马明海, 朱荣, 彭书传, 等. LDO 吸附苯甲酸钠的热力学研究, 合肥工业大学学报-自然科学版 (录用待刊)
3. 袁君, 马明海, 彭书传, 等. 斛兵塘富营养化现状及其修复对策研究, 合肥工业大学学报-自然科学版 (录用待刊)
4. 马明海, 彭书传, 袁君, 等. 浅谈安徽生态农村建设[C]. 科学发展观与生态省建设, 2006, 126-129
5. 安志寰, 彭书传, 马明海, 等. 即时合成层状双氢氧化物处理亮蓝模拟废水的研究, 合肥工业大学学报-自然科学版 (录用待刊)

## 参 考 文 献

- [1] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications [J]. *Catal Today*, 1991, 11(2): 173-301
- [2] Zelinskii N D, kommarevskii V. Catalytic action of nickelated  $Al_2O_3$  hydrates [J]. *Chem Ber*, 1924, 57B (22): 667-669
- [3] Feitknecht W, Gerber W. Double hydroxides and basic double salts (III) Mg-Al double hydroxides [J]. *Helv Chim Acta*, 1942, 25(21): 131-137
- [4] Feitknecht W. Formation of double hydroxides between bi- and trivalent metals [J]. *Helv Chim Acta*, 1942, 25(1): 555-569
- [5] Allmann R, Jepsen H P. Structure of hydrotalcite [J]. *Neues Jahrb Mineral, Monatsh*, 1966, 45(12): 544-551
- [6] Taylor H F W. Segregation and cation-ordering in sjogrenite and pyroaurite [J]. *Miner Mag*, 1969, 37(287): 338-342
- [7] Miyata S, Kumura T, Hattori H, et al. Physicochemical properties and structure of magnesia-alumina[J]. *Nippon Kagaku Zasshi*, 1971, 92(6): 514-519
- [8] Taylor H F W. Crystal structures of some double hydroxide minerals [J]. *Miner Mag*, 1973, 39(304): 377-389
- [9] Reichle W T. Catalytic reactions by thermally activated [J]. *Synthetic anionic clay minerals, J Catal*, 1985, 94(13): 547-557
- [10] Tichit D, Lhouty M H, Guida A. Textural prooerties and catalytic activity of hydrotalcites[J]. *J Catal*, 1995, 151(55): 50-59
- [11] Tu M, Shen J, Chen Y. Microcalorimetric studies of surface acid/base prooerties of Mg-Fe catalysts prepared from hydrotalcite-type precursors [J]. *Solid State Chem*, 1997, 128(1): 73-79
- [12] 刘玉敏, 吴越. 钴铜铝水滑石类化合物的合成及催化氧化[J]. *应用化学*, 1998, 15(2): 11-15
- [13] 彭霞辉, 黄可龙, 焦飞鹏, 等. 水滑石作为药物载体-萘普生的插层和缓释[J]. *功能材料*. 2006, 37 (3): 415~417
- [14] 瞿保钧, 陈伟, 邱龙臻, 等. 聚合物/层状双氢氧化物纳米复合材料的研究与展望[J]. *自然科学进展*. 2005, 15 (3): 272-281
- [15] Miyata S, Kumura T. Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physicochemical properties [J]. *Chem Letters*, 1973, 11(8): 843-848
- [16] Raquel T., Maria J. H., Jose L. G., et al. Cu-Al-Fe layer double hydroxides with  $CO_3^{2-}$  and anionic surfactants with different alkyl chains in the

- interlayer [J]. *Solid State Science*, 2005, 7: 931-935
- [17] Bora M, Mufit A. Three-component layer double hydroxides by urea precipitation: structure stability and electrochemistry [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 134: 308-317
- [18] 杜芸. 层状双金属氢氧化物及氧化物的可控制备和应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2002
- [19] Mascolo G, Marino O. Discrimination between synthetic Mg-Al double hydroxides and related carbonate phases [J]. *Thermochim Acta*, 1980, 35(1): 93-98
- [20] 肖铁, 马骏, 任韵玲. 碳酸根离子柱撑钴铝 LDH 的合成和表征[J]. *催化学报*, 1999, 20(4): 459-462
- [21] Hirokazu N, Natsuko W, Mitsutomo T. Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, 269: 469-478
- [22] Bhattacharyya A, Hall D B. New triborate-pillared hydrotalcite [J]. *Inorg Chem*, 1992, 31(18): 3689-3670
- [23] Martin K J, Pinnavaia T J. Layered double hydroxides as supported anionic reagents. Halide-ion reactivity in zinc chromium hexahydroxides hydrates  $[Zn_2Cr(OH)_6X \cdot nH_2O]$  ( $X=Cl, I$ ) [J]. *J Am Chem Soc*, 1986, 108(3): 541-542
- [24] Chibwe K, Jones W. Synthesis of polyoxometalate-pillared layered double hydroxides via calcined precursors [J]. *Chem Mater*, 1989, 1(5): 489-490
- [25] 华瑞年, 李宝利, 郭车等. 钨硅系列三元杂多柱撑阴离子粘土的合成与表征[J]. *无机化学学报*, 1997, 13(1): 101-103
- [26] Kwon T, Pinnavaia T J. Pillaring of layered double hydroxides by polyoxometalates with Keggin-ion structures [J]. *Chem Mater*, 1989, 1(4): 381-383
- [27] Eiichi N, Pinnavaia K, Pinnavaia T J. Synthesis of heteropolyoxometalate pillared layered double hydroxides via calcined zinc-aluminum oxide precursors [J]. *Chem. Letters*, 1991(5): 805-808
- [28] Sumio A, Hidedoshi H, Kayoko I, et al. Sugar-anionic clay composite materials: intercalation of pentoses into layered double hydroxide [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 174: 342-348
- [29] Meyn M, Beneke K, Lagaly G. Ion-exchange reactions of layered double hydroxides [J]. *Inorg. Chem.*, 1990, 29: 5201-5207
- [30] Yamaoka T, Abe M, Tsuji M. Removal of basic dye from water onto

- pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds [J]. *Mater res bull*, 1989, 24(3): 1183-1189.
- [31] 段雪, 李蕾. 均分散超细阴离子材料的新合成方法[P]. CN: 9911385, 1999-09-14
- [32] 杜以波, Evans D G, 孙鹏, 等. 阴离子型层柱材料研究进展[J]. *化学通报*, 2000, (5): 20-24
- [33] Rocha J, Arco M D, Rives V, et al. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a power XRD and Al MAS NMR study [J]. *Mater Chem*, 1999, 9(28): 2499-2503
- [34] Toshiyuki H, Arsumu T. Characterization of repeatedly reconstructed Mg-Al hydrotalcite-like compounds: gradual segregation of aluminium from the structure [J]. *Chem Mater*, 1998, 10(23): 4055-4061
- [35] Nakai T, Murakami. Transparent vinyl chloride resin films for agrochemical uses [J]. *Catal Today*, 1992, 126(4): 747-753
- [36] 许国志, 郭灿雄, 段雪, 等. PE 膜中层状双羟基复合氢氧化物的红外吸收性能[J]. *应用化学*, 1999, 16(3): 45-48
- [37] Tsutomu N, Wataru H, Sawa Y. Ultraviolet protective calcined hydrotalcites for resins or cosmetics[P]. EP: 0 .737 711 A1, 1996
- [38] Miyata S, Kuroda M. Inhibiting the thermal or ultraviolet degradation of thermoplastic resin and thermoplastic resin composition having stability to thermal or ultraviolet degradation [J]. *Appl Clay sci.*, 1983, 59(4): 261-269
- [39] 卢永定, 杨友生, 陆国勤, 等. 低烟、低毒、无卤-无机填料阻燃剂[J]. *阻燃材料与技术*, 1998, 32(6): 3-5
- [40] Ogawa T. Fire-resistant vinyl chloride resin compositions. JP04/65, 1992, 448: 02
- [41] Corma A, Palomares A E, Rey F. Optimization of SO<sub>x</sub> additives of FCC catalysts based on MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides produced from hydrotalcites[J]. *Appl Catal A: General*, 1996, 147(10): 253-258
- [42] Andersson P O F, Pirjamali M, Jaras S G, et al. Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline[J]. *Catal Today*, 1999, 53(23): 565-573
- [43] Palomares A E, Lopez-Niteo J M, Lozano F J, et al. Reactivity in the removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 20(2): 257-266
- [44] Amin S, Jayson G G. Humic substance uptake by hydrotalcites and PILCs

- [J]. *Water Res*, 1996, 30(2): 299-306
- [45] Zhao H, Vance G F. Selectivity and molecular sieving effects of organic compounds by a  $\beta$ -cyclodextrin-pillared layered double hydroxide [J]. *Clays Clay Miner*, 1998, 46(6): 712-718
- [46] Miyata S, Noriko I, Tadashi M. Purifying agent and method for cooling water used in nuclear reactions [P]. EP: 152010, 1985
- [47] Jyothi T M, Raja T, Rao B S. Catalytic transfer reduction (CTR) of alkyl aryl, cyclic and unsaturated ketones over calcined Mg-Al hydrotalcites[J]. *Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 168(33): 187-191
- [48] Juil Y, Shiau S Y, Annan K. Cross aldolization between benzaldehyde and n-heptaaldehyde to  $\alpha$ -peutylinnamaldehyde over calcined Mg-Al hydrotalcites [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2001, 172(2): 365-372
- [49] 张强, 吕杰彬. 水滑石填充聚乙烯材料研究进展[J]. *现代化工*, 2001, 21(1): 18-22
- [50] Musselman L L, Misra C, Grubbs D K, et al. Bromide intercalated hydrotalcite for use as a flame retardant, smoke suppressant additive [P].US Patent 5225115.1993
- [51] 华幼卿, 秦倩. 层状双羟基复合氢氧化物的结构表征及对 PVC 的热稳定作用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19 (3) : 172-174
- [52] Miyata S, Takamatsu. Gastric antacid for controlling pH of gastric juice [P]. US: 4514389, 1985
- [53] Ogasawara W, Shenton W, Davis S A, et al. Template mineralization of ordered macroporous Chitin-dilica dompodites using a Cuttlebone-derived organic matrix[J]. *Chem. Mater*, 2000, 12: 2835-2837
- [54] 任庆利, 罗强, 吴宏才. 镁铝摩尔比对水滑石电缆阻燃剂热性能的影响[J]. *绝缘材料*, 2001, 6(13): 22-25
- [55] 欧育湘. 阻燃剂-制造、性能及应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997. 182-191
- [58] 陈天虎, 谌香秀, 樊明德, 等. 焦磷酸根在即时合成阴离子粘土结构中的嵌入作用[J]. *矿物岩石*, 2005, 25(3): 105-108
- [59] 彭书传, 陈天虎, 崔康平, 等. 阴离子粘土吸附 As(v) 的动力学研究[J]. *地球化学*, 2006, 35(3): 221-226
- [60] Goseamee R L, Sengupta P, Bhattacharyya K G, et al. Adsorption of Cr (VI) in layered double hydroxides [J]. *Appl.Clay Sci.*, 1998, 13: 21-34
- [61] 陈天虎, 冯有亮, Xu H F, 等. 层状双氢氧化物即时合成处理含 Cr(VI) 废水. *环境科学*, 2004, 25(2): 94-98
- [62] You Youwen, Zhao Hongting, Vance George F. Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides [J]. *Appl.Clay Sci.*, 2001,



20:1447-1457

- [63] 范杰, 许昭怡, 郑寿荣, 等. Mg-Al 型水滑石对水溶液中 F<sup>-</sup>的吸附[J]. 环境化学, 2006, 25(4): 425-428
- [64] 任志峰, 何静, 张春起, 等. 焙烧水滑石去除氯离子性能研究[J]. 精细化工, 2002, 19(6): 339-342
- [65] 朱茂旭, 李艳萍, 张良, 等. 水滑石及其焙烧产物对磷酸根的吸附[J]. 矿物学报, 2005, 25(1): 27-32
- [66] Shin H S, Kin M J, Nam S Y, et al. Phosphorus removal by hydrotalcite-like compounds (HTLCs) [J]. Water Sci. Technol, 1996, 34(1-2):161-168
- [67] 樊明德, 陈天虎, 刘景丽, 等. 即时合成 Zn-Mg-Al 层状双氢氧化物处理含 Zn<sup>2+</sup>废水实验研究[J]. 矿物学报, 2006, 26(3): 261-266
- [68] Ulibarri M A, Pavlovic I, Hermosin M C, et al. Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water [J]. Applied Clay Science, 1995, (10):131-145
- [69] Hermosin M C, Pavlovic I, Ulibarri M A, et al. Trichlorophenol adsorption on layered double hydroxide: A potential sorbent [J]. Environ.Sci.Health, A, 1993, 28(9): 1875-1888
- [70] Hermosin M C, Pavlovic I, Ulibarri M A, et al. Hydrotalcite as sorbent for trinitrophenol: sorption capacity and mechanism [J]. Water Res., 1996, 30(1):171-177
- [71] Klumpp E, Contreras-Ortega C, Klahre P, et al. Sorption of 2, 4-dichlorophenol on modified hydrotalcites [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2004, (230):111-116
- [72] Pavan P C, Gomes G A, Valim J B. Adsorption of sodium dodecyl sulfate on layered double hydroxides[J]. Miceop.Mesop.Mater., 1998, 21:695-665
- [73] Pavan P C, Crepald E L, Valim J B. Sorption of anionic surfactants on layered double hydroxides[J]. J. Colloid Interface Sci., 2000, 229:346-352
- [74] 彭书传, 杨远盛, 陈天虎, 等. 即时合成层状双氢氧化物去除阴离子染料刚果红[J]. 环境科学研究, 2005, 18(6): 72-74
- [75] 庆承松, 陈天虎, 王志光, 等. 即时合成层状双氢氧化物处理酸性大红 GR 染料实验研究[J]. 矿物学报, 2006, 26(1): 9-14
- [76] 李艳苹. 水滑石及其焙烧产物去除阴离子染料 RAWL 的研究[D]. 中国海洋大学, 2005
- [77] Khan A I, OHare D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications [J]. J Mater Mater, 2002, 12: 3191-3198

- [78] Leroux F, Adachi-Pagano M, Intissar M, et al. Delamination and restacking of layered double hydroxides [J]. *J Mater Chem*, 2001, 11: 105-112
- [79] You Youwen, Zhao Hongting, Vance George F. Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides [J]. *Colloids & Surface*, 2002, 205: 161-172
- [80] Tetsuya S, Shinsuke Y, Katsuhiko T. Photopolymerization of 4-vinylbenzoate and m-and p-phenylendiacrylates in hydrotalcite interlayers [J]. *Supramolecular Science*, 1998, 5(3-4): 303-308
- [81] Kooli F, Rives V, Ulibarri M A. Preparation and study of decavanadate-pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition metal cations in the layers.1. Samples containing nickel-aluminum prepared by anionic exchange and reconstruction [J]. *Inorg Chem*, 1995, 34:5114-5121
- [82] Lopez T, Bosch P, Asomoza M, et al. DIA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: Aluminum source effect on physicochemical properties [J]. *Materials Letter*, 1997, 31:311-316
- [83] Pausch I, Lohse H H, Schurmann K, et al. Synthesis of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds [J]. *Clays & Clay Minerals*, 1986, 34(5): 507-510
- [84] Delmas C, Borthomieu Y. Chimie-douce reactions-A new rout to obtain well crystallized layer double hydroxides [J]. *J Solid State Chem*, 1993, 104: 345-352
- [85] Moujahid E M, Dubois M, Bess J P, et al. Role of atmospheric oxygen for the polymerization interleaved aniline sulfonic acid in LDH [J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 3799-3807
- [86] Sumio A, Hiroko K, Tomomi H, et al. Intercalation behavior of amino acids into Zn/Al-layer double hydroxide by calcinations-rehydration reaction [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177: 3987-3994
- [87] Cawley W. *Treatability Manual*. Vol. I. *Treatability Data* [Z]. USEPA 600-8-80042-a
- [88] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. *环境科学研究*, 1991, 4(6): 9-12
- [89] Nouri, S, Haghseresht F. Adsorption of p-nitrophenol in untreated and treated activated carbon [J]. *Adsorption*, 2004, 10(1): 79-86
- [90] 唐树民, 唐树和, 费正皓. 对硝基酚在几种树脂上的吸附性能研究[J]. *应用化工*, 2006, 35(7): 507-509, 516

- [91] Xu X W, Shi H X, Wang D H. Ozonation with ultrasonic enhancement of p-nitrophenol wastewater [J]. *Journal of Zhejiang University: Science*, 2005, 6(5): 319-323
- [92] Beltran, Fernando J. Degradation kinetics of p-nitrophenol Ozona ion in water [J]. *Water Research*, 1992, 26(1): 9-17
- [93] Shi H X, Xu X W, Wang D H. Influencing factors and mechanism of decomposition of 4-nitrophenol by US/O<sub>3</sub> [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2006, 57(2): 390-396
- [94] 张文兵, 肖贤明, 傅家谟, 等. 溶液中阴离子对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 4-硝基酚的影响 [J]. *中国环境科学*, 2002, 22(4): 301-304
- [95] Kuscü, Ozlem S, Sponza, Delia T. Performance of anaerobic baffled reactor (ABR) treating synthetic wastewater containing p-nitrophenol [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2005, 36(7): 888-895.
- [96] Yi S, Zhuang W Q, Wu B, et al. Biodegradation of p-nitrophenol by aerobic granules in a sequencing batch reactor [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(7): 2396-2401
- [97] Nassar M M, Hamoda M F, Radwan G H. Adsorption equilibria of basic dyes on to palm-fruit bunch particles [J]. *Water Science and Technology*, 1995, 32 (11):27~32
- [98] Namasivayam C, Muniasamy N, Gayatri K, et al. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel [J]. *Bioresource Technology*, 1996, 57(1):37~43
- [99] Ramakrishna K R, Viraraghavan T. Dye removal using low cost adsorbents [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 36 (2-3):189~196
- [100] Ho Y S, Mckay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat [J]. *Chemical Engineering Journal*, 1998, 70(2):115~124
- [101] Annadurai G, Juang R S, Lee D J. Use of cellulose -based wastes for adsorption of dye from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2002, 92(3): 263~274
- [102] Nassar M M, Majdy Y H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. [J]. *Chemical Engineering Journal*, 1997, 66(3):223~226
- [103] Zhang M, Reardon E J. Removal of B, Cr, Mo and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(2): 2947-2952
- [104] Parker L M, Milestone N B, Newman R H. The use of hydrotalcite as an

- anion absorbent [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(4):1196~1202
- [105] Ulibarri M A, Pavlovic I, Barriga C, et al. Adsorption of an anionic species on hydrotalcite like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity [J]. *Applied Clay Science*, 2001, 18(122):17~27
- [106] 彭书传, 杨远盛, 陈天虎, 等. 镁铝阴离子粘土对砷酸根离子的吸附作用[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(8): 1023-1027
- [107] Inacio J, Taviot G C, Forano C, et al. Adsorption of MCPA pesticide by Mg-Al layered double hydroxides [J]. *Applied Clay Science*, 2001, 18(5-6): 255-264
- [108] Onkal E G, Wibulswas R, White D A. Humic acid uptake from aqueous media using hydrotalcites and modified montmorillonite[J]. *Environmental Technology*, 2000, 21(2): 167-175
- [109] Seida Y, Nakano Y. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron [J]. *Water Research*, 2002, 36(5): 1306-1312
- [110] Goswamee R L, Sengupta P, Bhattacharyya K G, et al. Adsorption of Cr(VI) in layer double hydroxides [J]. *Applied Clay Science*, 1998, 13(4-1): 21-34
- [111] Lazaridis N K. Sorption removal of anions and cations in single batch systems by uncalcined and calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> Hydrotalcite [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2003, 146(1-4): 127-139
- [112] Lazaridis N K, Asouhidou D D. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite [J]. *Water Research*, 2003, 37(12): 2875-2882
- [113] 陈天虎, 徐惠芳, 鲁安怀, 等. 凹凸棒石酸活化废液制备 LDH 实验研究 I: 合成方法和表征[J]. *矿物学报*, 2003, 23(3): 199-204
- [114] 刘国杰. 对硝基酚工业废水中硝基酚的检测与治理研究[D]. 辽宁大学, 2004
- [115] 陈天虎, 庆承松, 谌香秀, 等. 物理化学条件对合成 Mg/Al-LDH 结晶度和结构的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 2005, 24(4): 324-328
- [116] Shigeo M. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties-I: the systems Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ni<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup>, Zn<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup>[J]. *Clays Clay Miner*, 1975, 23(5): 396-375
- [117] 李辉夫. 即时合成 LDH 处理高氟水的实验研究[D]. 合肥工业大学, 2006
- [118] 赵芸, 矫庆泽, 段雪, 等. 介孔镁铝氧化物的成孔机理及其结构特征[J].

- 中国科学(B 辑), 2002, 32(1): 67-73
- [119] 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. 地球化学, 2004, 33(2): 208-214
- [120] 陈天虎, 樊明德, 庆承松, 等. 热处理 Mg/Al-LDH 结构演化和矿物纳米孔材料制备[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6) : 521-525
- [121] 申震, 唐先进, 刘超, 等. 焙烧态镁铝水滑石处理阴离子染料废水研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(3): 89-91,110
- [122] Mckenzie A L, Fishel C T, Davis R J. Investigation of the surface structure and basic properties of calcined hydrotalcites [J]. J Catal, 1992, 138: 547-561
- [123] 上官荣昌. 焙烧温度对镁铝水滑石焙烧产物物性影响的研究[J]. 淮阴师范学院学报(自然科学版), 2002, 1(1): 67-69, 73
- [124] 樊明德. 层状双氢氧化物中锌铜嵌入作用及其热处理结构演化[D]. 合肥工业大学, 2006
- [125] 潘国祥, 倪哲明, 李丹, 等. ZnAl 水滑石吸附 Cr(VI)性能研究[J]. 浙江工业大学学报, 2005, 33(3): 334-336
- [126] 陈天虎. 水悬浮体系中凹凸棒石与  $\text{Cu}^{2+}$  作用机理[J]. 高校地质学报, 2004, 10 (3): 385~392
- [127] 王诗生. 凹凸棒石吸附水溶性染料的性能及机理研究[D]. 合肥工业大学, 2005
- [128] Ozkan D, Alkan M, Dogan M. The removal of Victoria blue from aqueous solution by adsorption on a low-cost material [J]. Adsorption, 2002, (8): 341-349
- [129] Chiou C T, Porter P E, Schmedding D W. Partition equilibria of non-ionic organic-compounds between soil organic-matter and water [J]. Environ Sci Technol, 1983, 17: 227-231
- [130] 全 夔, 薛大明, 赵雅芝, 等. 近海沉积物组份对有机物的吸附与吸附机理探讨[J]. 中国环境科学, 1996, 16(2): 81-86
- [131] Michael G S, Donald L S, Steven K D. Sorption of Pentachlorophenol to HDTMA-clay as a function of ionic strength and pH [J]. Environ Sci Technol, 1994, 28: 2330-2335
- [132] Kilislioglu A, Bilgin B. Thermodynamic and kinetic investigation of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin [J].Appl.Radiat.Isotopes, 2003, 50: 155
- [133] 沈学优, 卢瑛莹, 朱利中. 对-硝基苯酚在水/有机膨润土界面上的吸附行为-热力学特征及机理[J].中国环境科学,2003,23(4):367-370

- [134] 朱利中, 杨坤, 许高金. 对硝基苯酚在沉积物上的吸附特征——吸附等温线和吸附热力学[J]. 环境科学学报, 2001, 21(6): 674-678
- [135] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 197-199
- [136] 朱利中, 陈宝梁, 李铭霞, 等. 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的特征及机理研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(6): 597~603
- [137] Von Open B, Kordel W, Klein W. Sorption of nonpolar and compounds to soils: Process, measurement and experience with the applicability of the modified OCED guideline [J]. *Chemosphere*, 1991, 22: 285-304
- [138] 杨远盛. 阴离子粘土对 As 的吸附[D]. 合肥工业大学, 2005
- [139] 王重, 史作清. 酚醛型吸附树脂吸附 VB12 的热力学研究[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(1): 1-5
- [140] 彭书传, 王诗生, 陈天虎, 等. 坡缕石吸附水中阳离子桃红 FG 染料的热力学研究[J]. 矿物学报, 2005, 25(2): 113-117
- [141] 罗刚, 张全兴, 李爱民, 等. 吸附树脂对山梨酸的吸附作用及其热力学性质[J]. 应用化学, 2003, 20(12): 1139~1142
- [142] Yu Y, Zhuang Y Y, Wang Z H, et al. Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin [J]. *Chemosphere*, 2004, 54(3): 425~430
- [143] 范顺利, 孙家寿. 活性炭自水溶液中吸附酚的热力学与机理研究[J]. 化学学报, 1995, 53: 526-531
- [144] 顾惕人, 朱步瑶, 李外郎, 等. 表面化学[M]. 北京:科学出版社, 1999
- [145] Boyd G E, Adamson A M, Myers L S. The exchange adsorption behavior of ions from aqueous solutions by organic zeolites [J]. II kinetics *J Am Chem Soc*, 1947, 69: 2836-2848
- [146] HO Y S, McKay G. The sorption of lead (II) ions on peat [J]. *Water Research*, 1998, 33(2): 578~584
- [147] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, Band.1898, 24 (4): 1~39
- [148] Ho Y S. Adsorption of heavy metals from waste streams by peat [D]. UK Birmingham: University of Birmingham, 1995
- [149] Weber Jr W J, Morris J C. Removal of biologically resistant pollutants from waste waters by adsorption, in: *Advances in Water Pollution Research*, Pergamon Press, New York, 1962, pp. 231~266
- [150] Hendrik N, Murielle R, Pierre L, et al. Removal of PCBs from wastewater using fly ash [J]. *Chemosphere*, 2003, 53(6): 655~665
- [151] Özcan A S, Erdem B, Özcan A. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous

- solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(1): 44~54
- [152] 浙江大学分析化学教研组. 分析化学实验(第二版)[M].北京:高等教育出版社,1989
- [153] 陈伟光, 杨奇, 胡国云. 十六烷基三甲基溴化铵存在下铬天青 S 分光光度法测定饮用水中铝[J]. *环境与健康杂志*, 2000, 17(4): 234-242
- [154] Orthman J, Zhou H Y, Lu G Q. Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions [J]. *Sep.Purif.Technol.* 2003, 31:53-59
- [155] Crepaldi E L, Tronto J, et al. Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds [J]. *Colloid Surf.A: Physicochem.Eng.Aspects*, 2002, 211:103-114
- [156] 姚铭, 申震, 杜莉珍, 等. 水滑石类材料在水污染治理中的应用研究[J]. *环境科学动态*, 2004, 4: 26-27
- [157] 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
- [158] 苏延磊, 候万国, 孙德军, 等. Mg-Fe-LDHs 纳米颗粒的合成及其阴离子交换容量研究[J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20: 1012-1016
- [159] 卢建杭, 刘维屏, 郑巍. 铝盐混凝法去除氟离子的作用机理探讨[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(6): 709-713
- [160] Xu Z P, Zeng H C. Abrupt Structural Transformation in Hydrotalcite-like Compounds MgAl (OH) NOHO as a Continuous Function of Nitrate Anions [J]. *Phys. Chem. B*, 2001, 105(9): 1743-1749