



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202305042

中图分类号 X703

文献标识码 A

程爱华, 李治, 刘晓河, 等. 制备方法对铜镁铝类水滑石吸附性能的影响[J]. 环境工程学报, 2023, 17(10): 3303-3313. [CHENG Aihua, LI Zhi, LIU Xiaohu, et al. Effect of preparation method on adsorption properties of Cu-Mg-Al hydrotalcite-like compounds[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(10): 3303-3313.]

制备方法对铜镁铝类水滑石吸附性能的影响

程爱华^{1,✉}, 李治^{1,2}, 刘晓河¹, 乔梁²

1. 西安科技大学地质与环境学院, 西安 710054; 2. 陕西省神木市能源局, 榆林 719300

摘 要 为了考察制备方法对水滑石结晶形态及吸附性能的影响, 同时解决吸附剂再生困难且易产生二次污染的问题, 分别采用共沉淀法和水热法合成具有光催化作用的 Cu-Mg-Al 类水滑石, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 等方法对制备的材料进行了表征, 考察了其对盐酸四环素 (TC) 的吸附性能, 吸附饱和的类水滑石采用紫外光照再生。结果表明, 共沉淀法合成的 LDHs-C 吸附性能优于水热法合成的 LDHs-H, 对 TC 的去除率分别为 95.2% 和 75.2%。Cu-Mg-Al 类水滑石吸附 TC 的过程均符合准二级动力学方程和 Langmuir 吸附等温模型。吸附饱和的吸附剂在紫外线照射下 30 min 即可实现再生, 经 4 次循环后, LDHs-C 对 TC 的吸附量仍能保持原有的 90% 以上。

关键词 类水滑石; 吸附; 盐酸四环素; 共沉淀法; 水热法

盐酸四环素 (tetracycline hydrochloride, TC) 是由 4 个线性稠合苯环组合而成的氢环并苯环的一类广谱抗生素。TC 的大量使用导致水环境中抗生素的积累, 潜在地威胁生态系统功能和人类健康, 传统水处理方法无法有效去除 TC^[1-2]。目前水中抗生素的去除方法包括光催化^[3]、吸附^[4]、生物处理^[5]、高级氧化^[6]和膜分离^[7]等。其中, 光催化法可能产生毒性更大的中间产物; 高级氧化法和膜分离法处理费用过高; 吸附法由于处理方法简单且效果好得到广泛应用^[8]。但吸附剂再生困难、费用高, 高效吸附剂及其简单再生方法的研发已成为吸附法去除水中四环素的关键。

类水滑石 (hydrotalcite-like compounds, LDHs) 是由常见的正二价和正三价金属离子组成层状双氢氧化物, 结构与粘土的相似, 通式为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n}mH_2O]^{x-}$, 其中 M^{2+} 指的是二价金属阳离子 (Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+}), M^{3+} 指的是三价金属阳离子 (Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+}), A^{n-} 指可交换的阴离子 (CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-})^[9-10], 通常可通过共沉淀法^[11]和水热法^[12]合成。类水滑石能够吸附水中各种无机和有机阴离子及抗生素^[13-15]。CHEN 等^[16]用共沉淀法制备 Mg-Al 水滑石, 结果表明, 正滴定法或反滴定法制备的水滑石为孔径较大的 H1 型介孔材料, 正反滴定法制备的水滑石为孔径较小的 H3 型介孔材料, 不同方法制备的水滑石结构不同。OGATA 等^[17]通过水热法制备的 Fe-Mg 水滑石对六价铬的吸附量为 $19.80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 潘国祥等^[18]通过共沉淀法制备的 Fe-Mg 水滑石对六价铬的吸附量为 $71.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 制备方法不同的同种水滑石的吸附性能不同。吴永娟等^[19]通过煅烧法制备的 Mg-Fe 类水滑石对甲基橙的吸附量为 $306.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; LU 等^[20]通过共沉淀法制备的 Ni-Fe 水滑石对甲基橙的吸附量为 $205.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 阳离子种类不同的类水滑石的吸附性能也不同。由此可见, 水滑石的制备方法对水滑石吸附性能的影响有待深入研究。

此外, 含有 Zn、Cu、Ni、Cr 等元素的水滑石具有光催化活性, 曹根庭等^[21]采用 Zn-Al 类水滑石光降解亚甲基蓝, 紫外光光照 180 min 后, 降解率达到 95%; MAO 等^[22]采用 Cu-Al 类水滑石降解罗丹明 B 和 Cr(VI), 紫外光光照 30 min, 去除率达 90.1%; 徐敏虹等^[23]采用 Zn-M-Cr 水滑石光催化降解罗丹明 B, 紫

收稿日期: 2023-05-12; 录用日期: 2023-09-07

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (52206277); 榆林市科技计划项目 (CXY-2021-134)

第一作者: 程爱华 (1977—), 女, 博士, 副教授, cah_cheng@126.com; ✉通信作者

外光光照 120 min 后,降解率达到 90.72%。因此,制备兼具吸附和光催化性能的水滑石,先通过吸附去除水中 TC,再通过光催化实现吸附剂的再生,为水中 TC 的去除开辟新道路。

本研究分别采用共沉淀法和水热法制备了具有光催化活性的 Cu-Mg-Al 类水滑石 (LDHs-C 和 LDHs-H),通过 XRD、SEM、BET、FTIR 等方法表征了 LDHs-C 和 LDHs-H 的理化性质,通过静态实验研究了 LDHs-C 和 LDHs-H 对水中 TC 的吸附性能,探讨了吸附机理,对吸附饱和的吸附剂的光再生效果进行了评价。

1 材料与方法

1.1 实验原料

三水合硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、九水合硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、碳酸钠 (Na_2CO_3) 均为分析纯、购自国药集团化学试剂有限公司。实验用水为超纯水。

1.2 吸附剂制备方法

共沉淀法制备 Cu-Mg-Al 类水滑石 (LDHs-C): 称取 0.02 mol 的三水合硝酸铜、0.01 mol 的六水合硝酸镁和 0.01 mol 九水合硝酸铝溶于 100 mL 去离子水中,制得蓝色液体 A; 称取 2.88 g 氢氧化钠和 2.544 g 碳酸钠溶于 100 mL 去离子水中并剧烈搅拌使其冷却至室温,制得无色透明溶液 B。将 A、B 两溶液分别置于恒压漏斗中以控制流速 (每秒 1 滴) 滴至烧杯,过程中控制 pH 在 9.5~10,滴定完后继续搅拌 30 min,得到蓝色胶状沉淀,将其置于 60 °C 烘箱中晶化 24 h 后,用超纯水洗涤至中性,过滤后在 60 °C 干燥、研磨得到灰蓝色粉末。

水热法制备 Cu-Mg-Al 类水滑石 (LDHs-H): 量取上述 A 溶液 20 mL、B 溶液 20 mL、加入含有 20 mL 超纯水的烧杯中搅拌混合均匀,控制 pH 在 9.5~10,转移到内衬聚四氟乙烯的 100 mL 压力反应釜中,将反应釜放入恒温的电热鼓风干燥箱中,120 °C 反应 10 h 后取出反应釜,自然冷却至室温,用超纯水离心洗涤至中性,过滤后在 60 °C 下干燥过夜,研磨得到灰蓝色粉末。

1.3 样品表征

采用 XD-3 型 X 射线衍射仪 (北京普析通用仪器有限责任公司) 测试样品的物相结构, Cu K α 射线,管电流为 20.0 mA,管电压为 36.0 kV,步进角度为 0.02°。采用 ASAP-2020 型 N_2 物理吸附分析仪 (美国 Micromeritics 公司) 测试样品的比表面积和平均孔径,以 N_2 为吸附质,吸附温度为 77.0 K,测定前,样品在 200.0 °C 下真空脱气 2.0 h。采用 JSM-6710F 扫描电镜 (日本 JEOL 公司) 测试样品的表面形貌。采用 Perkin-Elmer 550s 型傅里叶红外光谱仪 (美国珀金埃尔默股份有限公司) 用于推断化合物的结构和官能团种类及所处化学环境。

1.4 实验方法

吸附实验: 分别取 50 mg LDHs-C、LDHs-H 加入 50 mL、20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸四环素 (TC) 溶液中,在磁力搅拌下进行吸附实验,反应 6 h 取样,经离心机分离,取上层清液,于 TU-1 810SPC 型紫外可见分光光度计中在波长 357 nm 下测定吸光度,计算得出 TC 质量浓度。改变初始 pH 探讨 pH 对吸附效果的影响。在 pH 为 7,温度为 (25±1) °C 条件下进行吸附动力学及热力学实验,分别取 50 mg LDHs-C、LDHs-H 加入 50 mL 质量浓度分别为 10、20、30、50、100、150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 模拟四环素废水中,反应进行至 0.5、1、2、4、6、8 h 时取上清液测定 TC 质量浓度。

脱附再生实验: 取 100 mg 吸附饱和后的吸附剂加入含有 100 mL 蒸馏水的石英管中,在紫外光下照射 30 min,脱附完成后,所得样品在烘箱中烘干,再次用于吸附 TC,并计算吸附量。多次重复吸附-脱附。记录吸附次数和吸附量。

水滑石对 TC 的吸附量 q 、去除率 R 和再生率 p 分别按 (式 (1)~式 (3)) 计算。采用准一级动力学模型 (式 (4))、准二级动力学模型 (式 (5))、颗粒内扩散模型 (式 (6)) 对吸附动力学进行研究。采用 Langmuir (式 (7))、Freundlich (式 (8)) 吸附等温模型对实验结果进行拟合。热力学参数 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 按 (式 (9)~式 (11)) 计算。

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$p = \frac{q_n}{q_1} \times 100\% \quad (3)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (5)$$

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + c \quad (6)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{bQ_0} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (8)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \quad (11)$$

式中： C_0 为初始溶液中的 TC 质量浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； C_t 为 t 时刻溶液中的 TC 质量浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； m 为吸附剂质量， g ； V 为溶液体积， L ； q_n 为再生 n 次后吸附剂的吸附量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ； q_1 为全新吸附剂的吸附量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 q_e 为平衡吸附量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ； q_t 为 t 时的吸附量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ； t 为接触时间， min ； k_1 为准一级吸附速率常数， min^{-1} ； k_2 为准二级吸附速率常数， $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ ； k_d 为颗粒内扩散常数， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$ ； C 为表征溶质扩散到液相中的常数。 C_e 是吸附平衡时的溶液质量浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； q_m 为构成单分子层吸附时单位饱和量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ； b 为 Langmuir 吸附等温模型常数； K_F 为系统的常数，与键能有关，可定义为吸附或分配系数，表示 TC 吸附在吸附剂上，达到单位平衡质量浓度。 $1/n$ 表示 TC 在吸附剂上的吸附强度或表面不均匀性。 ΔG 为吸附自由能变， $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； ΔH 为吸附焓变， $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； ΔS 为吸附熵变， $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ； R 是理想气体常数， $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ； T 为绝对温度， K ； K_d 分配系数。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

1) XRD 分析。图 1 为 LDHs-C 和 LDHs-H 及其吸附前后样品的 XRD 图谱。由图 1 可知，LDHs-C 具有典型的水滑石特征衍射峰，在 2θ 为 12° 和 23.7° 处的衍射峰精细且呈对称结构。这说明样品具有水滑石的层状结构，从而具备阴离子交换和吸附特性。在 2θ 为 34.9° 、 39.3° 和 46.8° 处的衍射峰表明样品具有六方晶型堆叠对称结构。在 2θ 为 60.0° 和 61.5° 处的衍射峰表明样品含有金属氢氧化物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ [24]。相较于 LDHs-C，LDHs-H (003)、(006)、(012)、(015) 和 (018) 晶面的衍射峰更尖锐，说明 LDHs-H 的结晶度更高。LDHs-H (012) 晶面处的衍射峰出现分叉可能是由于反应温度和时间所引起的同一物质 2 个不同的晶型形态 [25]。吸附前后 LDHs-C、

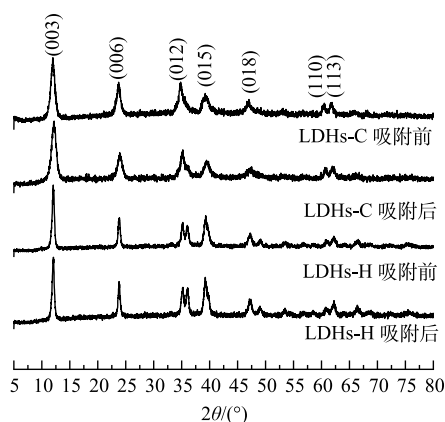


图 1 吸附前后 LDHs-C 和 LDHs-H 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of LDHs-C and LDHs-H before and after adsorption

LDHs-H 衍射峰的峰形没有明显变化,表明吸附剂结构稳定^[26]。

表 1 为 LDHs-C 和 LDHs-H 晶胞结构参数。合成的 LDHs 具有六方晶型结构且晶面间距 d 由布拉格定律 ($2d\sin\theta=n\lambda$) 确定, 网格参数 a ($a=2d_{110}$) 表示指定同一层的 2 个金属离子之间的原子间直线距离, 晶胞厚度 c ($c=3d_{003}$) 为层与层之间的间距。由表 1 可知, LDHs-C 晶体尺寸较 LDHs-H 大。

2) SEM 分析。由图 2 可以看出, LDHs-C 和 LDHs-H 均为片状六边形, 与 XRD 结果一致, 具有明显的 LDHs 层状结构^[27]。但 LDHs-C 由尺寸大约为 200 nm 的片层结构堆叠而成, 呈花簇状, 片层之间存在大量的空隙; LDHs-H 由尺寸大约为 100 nm 的片层结构聚集而成, 结构紧密, 空隙较少。

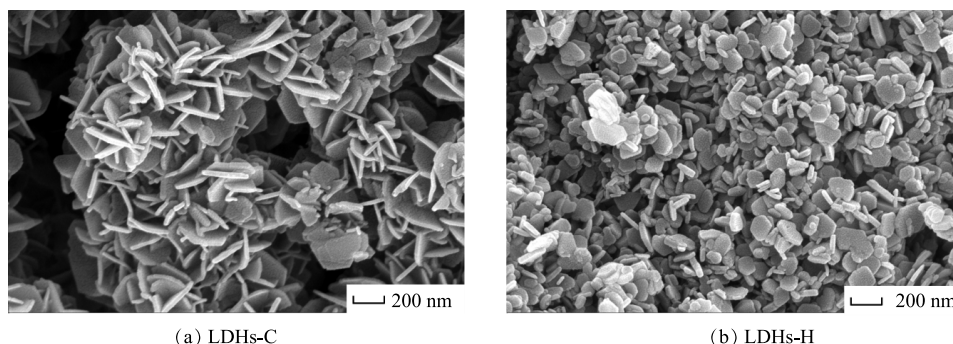


图 2 LDHs-C 和 LDHs-H 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of LDHs-C and LDHs-H

3) BET 分析。对 LDHs-C、LDHs-H 进行 BET 比表面积和孔结构分析, LDHs-C、LDHs-H 的 BET 测试相关孔隙参数见表 2; N_2 吸附-解吸等温曲线及孔径分布见图 3。由表 2 可知, LDHs-C 的比表面积、孔容、孔径均大于 LDHs-H。由 SEM、BET 分析结果可知, LDHs-C、LDHs-H 的晶体大小、形貌结构不同, 共沉淀法合成的 LDHs-C 结

晶度差, 晶体尺寸大, 但片层结构堆叠而成的花簇状结构可防止片间的聚集, 改善了分散性, 增加了比表面积、孔径和孔容; 水热法合成的 LDHs-H 结晶度好, 晶体尺寸小、但片层结构层层堆积造成了片间聚集, 减小了比表面积、孔容和孔径。由图 3(a) 和图 3(b) 可知, LDHs-C 和 LDHs-H 的 N_2 吸附-解吸等温曲线均为 IUPAC 分类 IV 型, 吸附和解吸分支之间存在滞回环, 均是孔径低于 40 nm 的介孔材料^[27]。滞回环的形状符合 IUPAC H3 型, 进一步说明 LDHs-C、LDHs-H 为孔径较小的介孔材料, 吸附性能好。由孔径分布图 3(c) 和图 3(d) 可以发现, LDHs-C 孔径均一, 孔径分布在 2 nm 左右, LDHs-H 的孔径在 1.5~2.5 nm 间均有分布。

4) FTIR 分析。图 4 为 LDHs-C 和 LDHs-H 及其吸附后样品的红外光谱图。LDHs-C 和 LDHs-H 化学结构相同, 红外光谱图中, 3455 cm^{-1} 处的特征峰宽而强, 对应于 LDHs 各种金属结合的层间羟基和物理吸附的水分子中结构羟基的伸缩振动。以 1620 cm^{-1} 为中心的特征峰是由层间水分子结构羟基的振动引起的。以 1371 cm^{-1} 为中心的特征峰归因于碳氧键的伸缩振动说明壁间空间中存在碳酸根阴离子。位于 786 cm^{-1} 和 644 cm^{-1} 的特征峰对应于金属氢氧化物和氧—金属—氧 (M—OH 和 M—O—M) 的振动特性^[28]。比较吸附前后的 LDHs-C 和 LDHs-H 的红外光谱图, 发现吸附后的样品在 1371 cm^{-1} 和 3455 cm^{-1} 处的谱峰增强, 是由于 TC 分子和 LDHs 之间相互作用引起。

2.2 溶液初始 pH 对吸附性能的影响

pH 不仅影响吸附剂, 而且影响 TC 在水溶液中的存在形态^[29]。图 5(a) 和图 5(b) 显示了溶液初始

表 1 LDHs-C 和 LDHs-H 晶胞结构参数

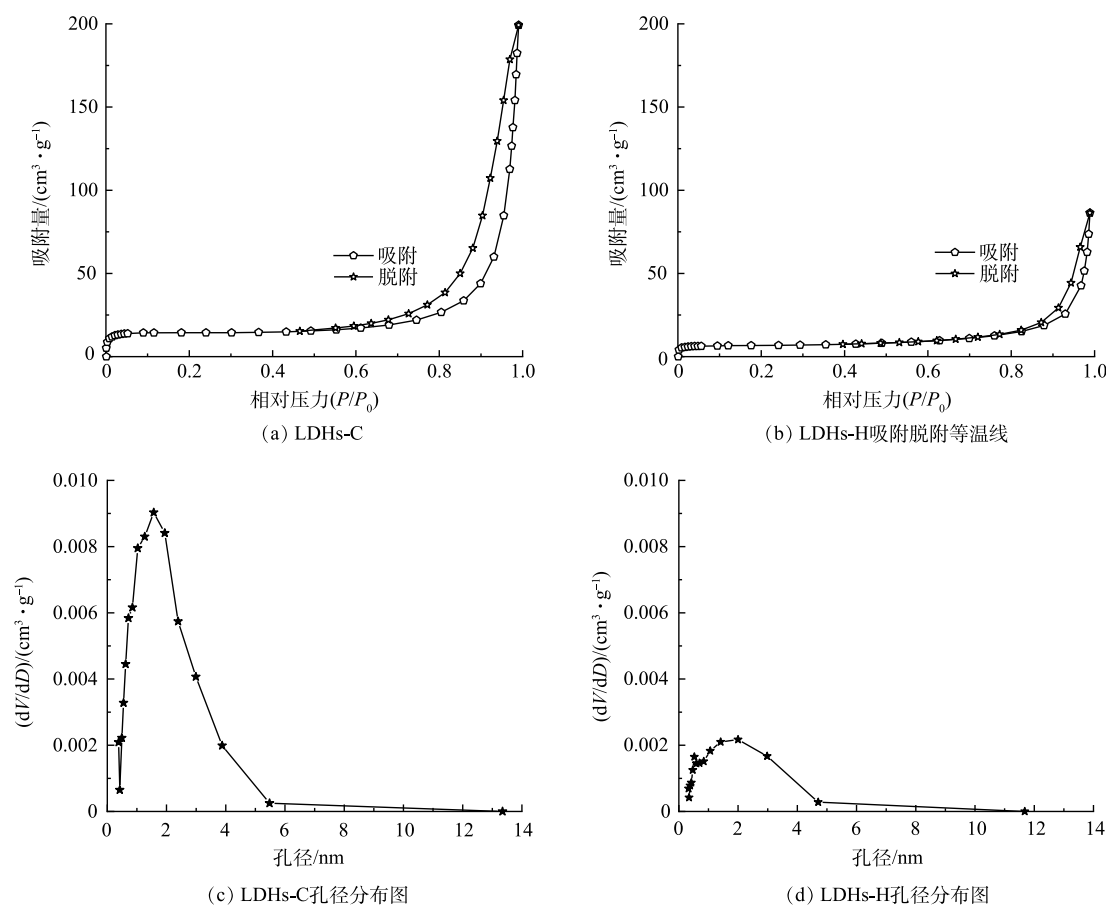
Table 1 The cell parameters of LDHs-C and LDHs-H

吸附剂	D_{110}/nm	a/nm	d_{003}/nm	c/nm
LDHs-C	0.152 7	0.305 4	0.738 1	2.214 3
LDHs-H	0.152 2	0.304 4	0.734 5	2.203 5

表 2 LDHs-C 和 LDHs-H 的相关孔隙性质参数

Table 2 Porosity parameters of LDHs-C and LDHs-H

吸附剂	全孔面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径/nm
LDHs-C	51.245	0.305	3.724
LDHs-H	23.938	0.132	3.189

图 3 LDHs-C 和 LDHs-H 的 N_2 吸附-脱附等温曲线及孔径分布图Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isothermal curves and pore size distribution of LDHs-C and LDHs-H

pH 对 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的影响。由图 5(a) 和图 5(b) 可知, 随 pH 的增加, LDHs-C, LDHs-H 对 TC 的吸附量先增大后减小, LDHs-C 在 pH 为 7~9 对 TC 的吸附量较高, LDHs-H 在 pH 为 9 时对 TC 的吸附量达到最高。由图 5(c) 中 LDHs-C 和 LDHs-H 的 Zeta 电位可知, 随着 pH 的增加, LDHs-C 和 LDHs-H 的 Zeta 电位由正变负, LDHs-C 的等电点为 7.9, LDHs-H 的等电点为 6.6。水溶液 TC 形态随 pH 的变化见图 5(d)。TC 中含有一个共同的碱性核, 是一种季弱酸。从图 5(d) 可知, 当 $pH < 3.3$ 时, 四环素分子结构中的二甲氨基被质子化, 主要以阳离子 (TC^+) 的形式存在; pH 为 3.3~7.5 时, 四环素分子中的酚二酮基失去质子, 以两性离子 (TC^0) 的形式存在; 当 $pH > 7.5$ 时, 以胺化阴离子 (TC^-) 或二价阴离子 (TC^{2-}) 形式存在^[30]。由此可知, 在强酸或强碱条件下, 吸附剂和吸附质所带电荷相同, 静电斥力增加, 吸附量下降。

在中性、碱性条件下 LDHs-C Zeta 电位较 LDHs-H 高, 与 TC^{2-} 静电斥力小。此外, 由 XRD、BET、SEM 分析可知 LDHs-C 晶体尺寸较大, 呈花簇状结构, 比表面积大。因此 LDHs-C 对 TC 的吸附效果优于

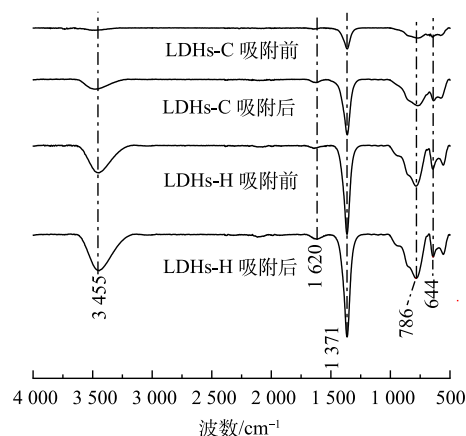


图 4 吸附前后 LDHs-C 和 LDHs-H 的 FTIR 图

Fig. 4 FTIR spectra of LDHs-C and LDHs-H before and after adsorption

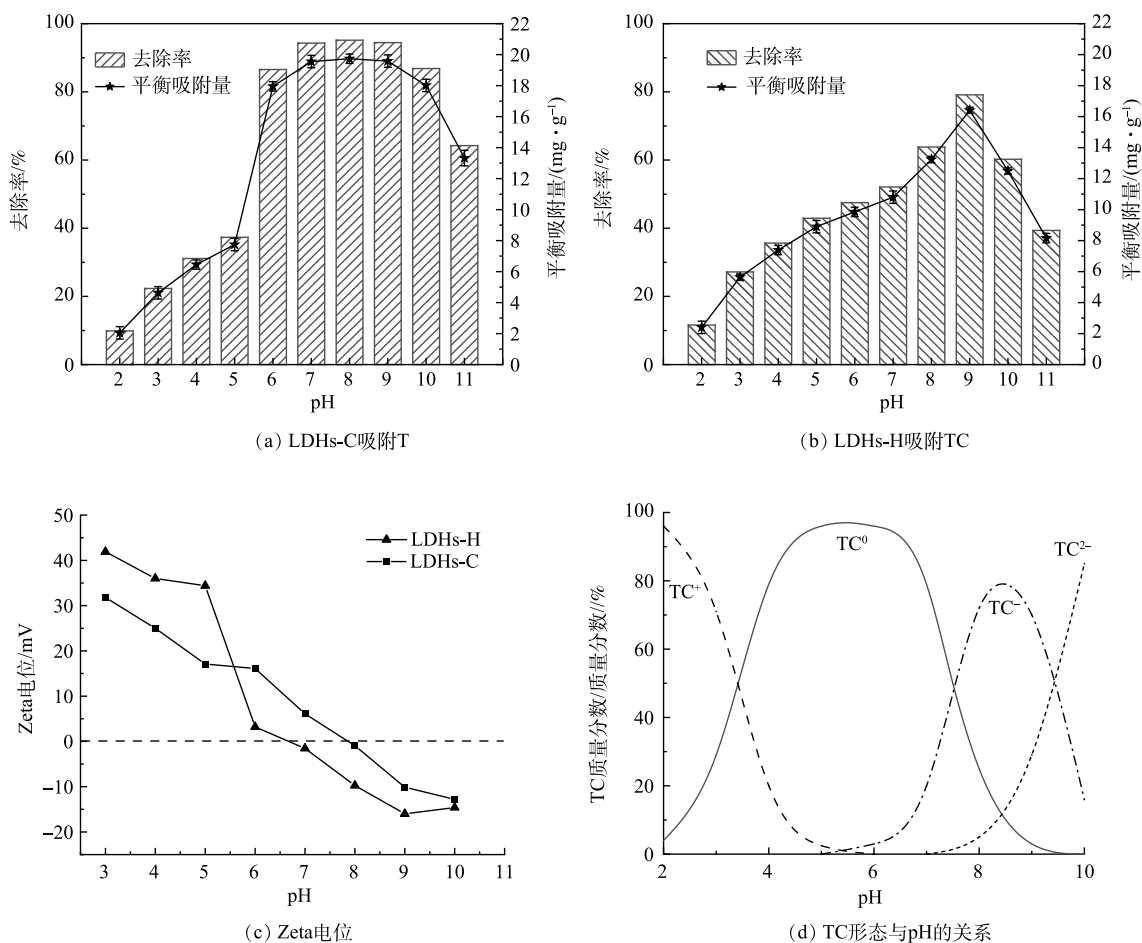


图5 溶液初始 pH 对 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的影响

Fig. 5 Effect of initial solution pH on TC adsorption by LDHs-C and LDHs-H

LDHs-H。

2.3 LDHs-C 和 LDHs-H 稳定性

图6为LDHs-C和LDHs-H对TC的脱附再生效果, LDHs-C和LDHs-H具有光催化特性, 在紫外光的照射下LDHs被激发, 其价带电子跃迁至导带, 在价带中生成空穴, 即产生光生电荷(e^- 、 h^+)。这些光生电子和空穴可在催化剂内部自由移动, 当其移动至LDHs表面时, 溶液中溶解 O_2 与电子作用生成 $\cdot O_2^-$, 价带上的空穴与 H_2O 反应可生成 $\cdot OH$, 在活性物种(e^- 、 h^+ 、 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$)的共同作用下, 吸附在表面的TC分子发生氧化还原反应, 从而实现吸附剂再生^[31]。LDHs-H对TC的吸附能力随着循环次数的增加而减少, 是由于LDHs-H光催化降解TC不完全, 吸附剂未完全再生造成。LDHs-C经过4次吸附解吸循环后仍然保持原有吸附量90%, 表明LDHs-C光催化降解TC较完全, 在紫外光照射下即可实现脱附再生, 吸附剂可以重复利用, 因此LDHs-C在TC吸附及水处理领域有着广泛的应用前景。

2.4 吸附机理

1) 吸附动力学。图7为LDHs-C和LDHs-H对TC的吸附动力学。由图7可知, 吸附6 h

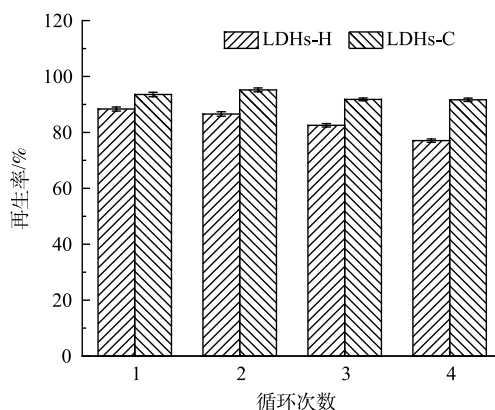


图6 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的循环实验

Fig. 6 Cyclic experiment of TC adsorption on LDHs-C and LDHs-H

后，吸附 TC 达到平衡，LDHs-C 和 LDHs-H 对 TC 的去除率分别为 95.2% 和 75.2%，LDHs-C 对 TC 的吸附效果优于 LDHs-H 对 TC 的吸附效果。LDHs-C 和 LDHs-H 对 TC 的平衡吸附量分别为 $19.24\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $14.93\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，较有机改性后的凹凸棒土对 TC 的平衡吸附量 ($14.39\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[32])，矿化垃圾对 TC 的平衡吸附量 ($9.68\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[33]) 都高，说明铜镁铝类水滑石对 TC 的吸附效果良好。

图 8 为 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的准一级动力学模型和准二级动力学模型线性拟合，表 3 为 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的动力学模型拟合参数。由表 3 可知，LDHs-C 吸附 TC 的动力学模型相关系数 R^2 均大于 0.93，两种模型都可以用来描述该过程。相比较而言，准二级动力学的相关系数 ($R^2=0.99$) 更高且准二级动力学模型计算的吸附量值与实验值接近。LDHs-H 吸附 TC 亦是如此。准二级动力学模型以化学吸附为基础^[34]，表明类水滑石吸附 TC 的过程是化学吸附过程。XIAO 等^[35]采用氧化铜吸附四环素，结果表明该过程也符合基于化学吸附的准二级动力学模型。

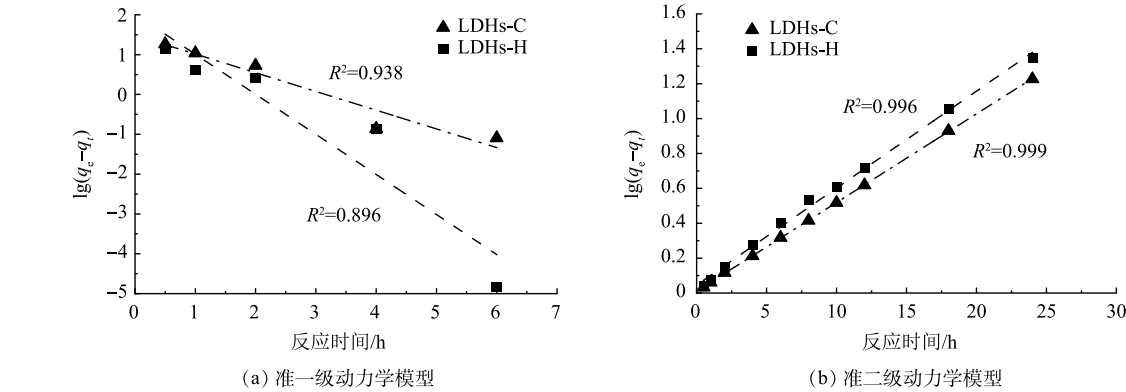


图 8 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的动力学拟合
Fig. 8 Kinetic fitting of TC adsorption on LDHs-C and LDHs-H

表 3 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的动力学模型参数
Table 3 Kinetic model parameters of TC adsorption on LDHs-C and LDHs-H

吸附剂	准一级动力学模型				准二级动力学模型		
	q_e 实验值	q_e 计算值	K_1	R^2	q_e 计算值	K_2	R^2
LDHs-H	14.934	7.492	1.005	0.896	17.995	0.067	0.996
LDHs-C	19.237	4.415	0.471	0.938	19.677	0.247	0.999

图 9 为 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的颗粒内扩散模型拟合，TC 在水滑石上的吸附分 2 个阶段：第 1 阶段是吸附剂表面吸附；第 2 阶段是孔道缓慢扩散。表 4 反映了 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的颗粒内扩散参数，其中常数 C 的值不等于 0，表明颗粒内扩散不是控制 TC 在水滑石上的吸附速率的唯一步骤^[36]。

2) 吸附等温线。图 10 显示了 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 吸附等温线，表 5 为 TC 在 LDHs-C 和 LDHs-H 的吸附等温线模型拟合参数。由表 5 可知，TC 在 LDHs-C 和 LDHs-H 的吸附等温线符合 Langmuir 和 Freundlich 模型，相关系数均大于 0.95。LDHs-C 吸附 TC 更符合 Langmuir 等温吸附模型，表

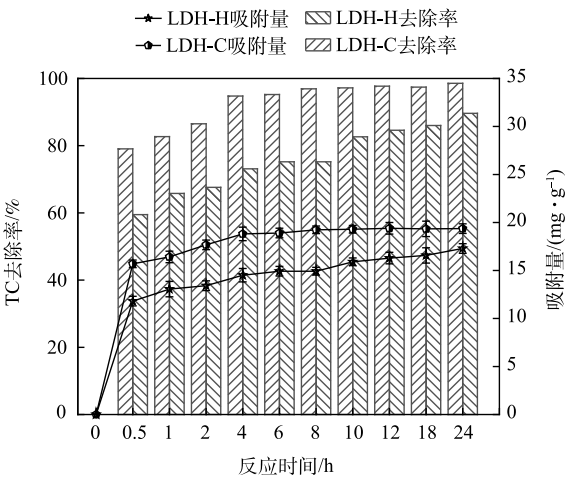


图 7 LDHs-C 和 LDHs-H 对 TC 的吸附动力学
Fig. 7 The adsorption kinetics of TC on LDHs-C and LDHs-H

明 LDHs-C 对 TC 的吸附过程为单分子层吸附,材料表面的活性位点均匀。Freundlich 等温线拟合中, $1/n$ 为 1.04 低于 2 表示容易吸附。而 LDHs-H 吸附 TC 更符合 Freundlich 吸附等温模型。

3) 吸附热力学。LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的热力学参数如表 6 所示,不同温度下 ΔG 为负值表示 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的过程是自发进行的。随着温度升高时 ΔG 绝对值增大,这表明该过程随着温度的升高反应过程的推动力增大。 ΔH 为正值表明该吸附反应过程为吸热过程,升高温度有利于该反应过程的进行。通常物理吸附的 ΔH 变化在小于 $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的范围内;化学吸附 ΔH 变化在 $50\sim 80\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[37]。LDHs-C 吸附 TC 时 $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}<\Delta H<50\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明 LDHs-C 吸附 TC 是物理吸附与化学吸附相结合。LDHs-H 吸附 TC 时 $\Delta H<40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明 LDHs-H 吸附 TC 是物理吸附。

4) 机理分析。综上所述,LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的机理如图 11 所示。首先水滑石表面具有大量活性位点,TC 由液面分子扩散到达水滑石表面与活性位点结合通过范德华力吸附到水滑石表面。其次,在中性或偏碱性条件下,四环素以胺

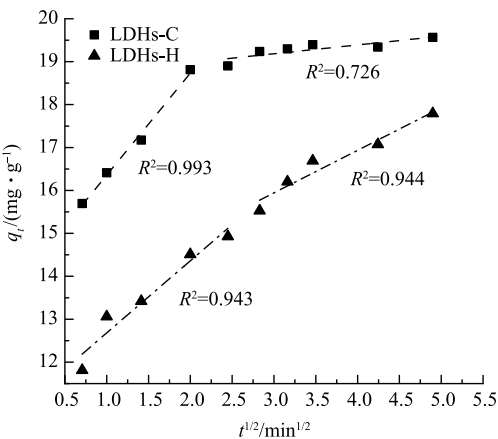


图 9 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的颗粒内扩散拟合
Fig. 9 Intraparticle diffusion kinetic model of TC adsorption on LDHs-C and LDHs-H

表 4 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的颗粒内扩散参数
Table 4 Parameters of the intraparticle diffusion model of TC adsorption on LDHs-C and LDHs-H

吸附剂	第1阶段			第2阶段		
	C	K _{di}	R²	C	K _{di}	R²
LDHs-C	13.980	2.376	0.993	18.569	0.205	0.726
LDHs-H	10.999	1.681	0.943	12.972	6.9906	0.944

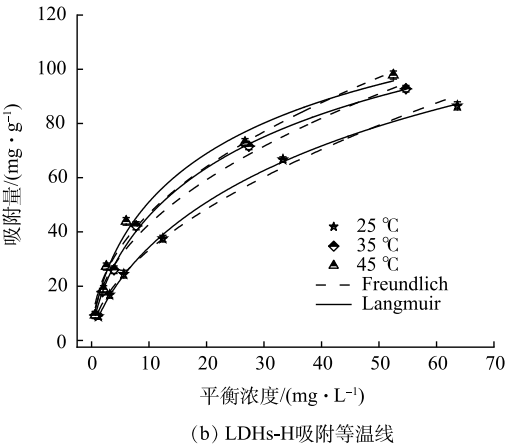
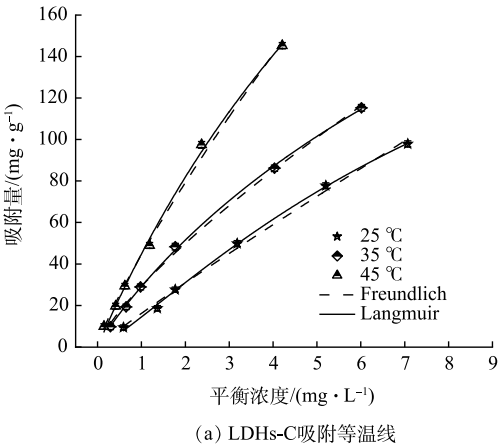


图 10 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的吸附等温线
Fig. 10 Adsorption isotherm of TC adsorption on LDHs-C and LDHs-H

表 5 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的 Langmuir、Freundlich 等温线模型参数
Table 5 Langmuir, Freundlich isothermal model parameters of TC adsorption on LDHs-C and LDHs-H

吸附剂	Langmuir模型			Freundlich模型		
	q _m	b	R²	1/n	K _F	R²
LDHs-C	232.55	0.07	0.984	1.04	13.77	0.957
LDHs-H	68.03	0.12	0.986	0.58	8.44	0.995

表 6 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的热力学参数
Table 6 Thermodynamic parameters for TC adsorption on LDHs-C and LDHs-H

吸附剂	T/K	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1})$
LDHs-H	298	-21.52	16.98	0.13
	308	-22.81		
	318	-24.10		
LDHs-C	298	-23.69	49.28	0.24
	308	-26.14		
	318	-28.59		

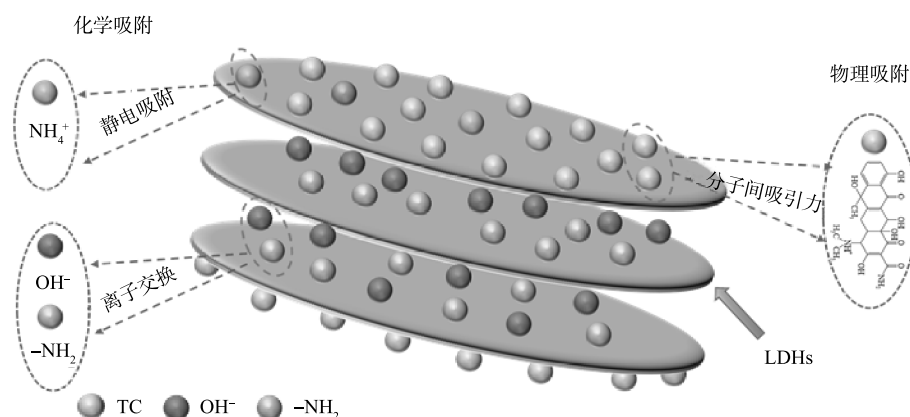


图 11 LDHs-C 和 LDHs-H 吸附 TC 的机理图

Fig. 11 Schematic illustration of TC adsorption on LDHs-C and LDHs-H

化阴离子 (TC^-) 或二价阴离子 (TC^{2-}) 形式存在, 可与水滑石层间阴离子进行离子交换进入水滑石层间。此外, 水滑石还可以通过表面暴露的电子与四环素裸漏的 NH^+ 相结合。TC 通过物理吸附、离子交换、化学吸附作用吸附到 LDHs-C 和 LDHs-H 水滑石表面。

3 结论

1) 分别用共沉淀法和水热法制备了 Cu-Mg-Al 类水滑石, 水热法制备的 LDHs-H 晶体尺寸小、结晶形态好、片层结构聚集, 比表面积为 $23.938 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 对 TC 去除率为 75.2%; 共沉淀法制备的 LDHs-C 结晶度差, 晶体尺寸大, 呈花簇状结构, 比表面积为 $51.245 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在中性条件下荷正电, 对 TC 去除率为 95.2%。

2) 在 pH 为 7, 温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下 LDHs-C 对 TC 的饱和吸附量可达 $19.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附饱和的 LDHs-C 在紫外线下光照半小时即可实现再生, 经 4 次循环后, LDHs-C 对 TC 的吸附量仍能保持原有的 90% 以上。

3) LDHs-C 对 TC 的吸附符合准二级吸附动力学模型、Langmuir 等温线模型。LDHs-C 通过物理吸附、离子交换、化学吸附作用吸附 TC。

参考文献

- [1] 朱建宇, 党清平, 杨帆, 等. MnFeCu-LDHs活化PMS降解氯四环素的效能及机制[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 3895-3905.
- [2] XU L, ZHANG H, XIONG P, et al. Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review[J]. Science of the Total Environment, 2020, 753: 141975.
- [3] ZHU Z R, XIA H W, LI H. Boosting photocatalytic degradation efficiency of tetracycline by a visible-light-activated $\text{NiMoO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction photocatalyst in the water environment[J]. Solid State Sciences, 2023, 139: 107164.
- [4] 张宏, 朱振亚, 姜英宇, 等. 壳聚糖和FeS改性生物炭吸附四环素: 吸附机制与位能分布[J]. 环境科学学报, 2020, 40(12): 4306-4317.
- [5] HU P, SHAO J Y, QIAN G S, et al. Removal of tetracycline by aerobic granular sludge from marine aquaculture wastewater: A molecular dynamics investigation[J]. Bioresource Technology, 2022, 355: 127286.
- [6] LI Y H, LIN D Y, LI Y F, et al. Nonradical-dominated peroxymonosulfate activation through bimetallic Fe/Mn-loaded hydroxyl-rich biochar for efficient degradation of tetracycline[J]. Nano Research, 2023, 16(1): 155-165.
- [7] XUE Y S, TANG W H, GU H X, et al. Flexible $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{N}$ -doped carbon nanofiber membrane enables tetracycline photocatalysis for environmentally safe growth of vigna radiata[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 902: 154-167.
- [8] 李亚娟, 赵传起, 洪沛东, 等. 磁性还原石墨烯的制备及其对抗生素的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2018, 12(1): 15-24.
- [9] WANG Z H, ZHANG W, LI C Q, et al. Recent progress of hydrogenation and hydrogenolysis catalysts derived from layered double hydroxides[J]. Catalysts, 2022, 12(11): 1125-1133.
- [10] LOZANO-LUNAR A, ALVAREZ J I, NAVARRO-BLASCO I, et al. Optimisation of mortar with Mg-Al-Hydrotalcite as sustainable management strategy lead waste[J]. Applied Clay Science, 2021, 212: 336-378.
- [11] VU V N, PHAM T H T, CHANTHAVONG M, et al. Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine-B under led light using CuZnAl Hydrotalcite synthesized by co-precipitation technique[J]. Inorganics, 2022, 10(7): 567-678.
- [12] MAEGAWA K, ZHANG F, JOHNSON Q, et al. Control of micro- and nanostructures of layered double hydroxides by hydrothermal treatment[J]. Crystal

- Growth & Design, 2023, 23(4): 2128-2137.
- [13] GAO F, XU X R, YANG J Y. Removal of p-nitrophenol from simulated sewage using MgCo-3D hydrotalcite nanospheres: Capability and mechanism[J]. *Rsc Advances*, 2022, 12(41): 27044-27054.
- [14] COSANO D, ESQUIVEL D, ROMERO-SALGUERO F J, et al. Efficient removal of nonylphenol isomers from water by use of organo-hydrotalcites[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(12): 1117-1122.
- [15] CHEN Y, SHI J, DU Q, et al. Antibiotic removal by agricultural waste biochars with different forms of iron oxide[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(25): 14143-14153.
- [16] CHEN R, CHEN T, ZHU C, et al. Effect of coprecipitation method on Mg-Al hydrotalcite properties: application in the synthesis of diethylene glycol di-(methyl carbonate) [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2020, 17(10): 2507-2513.
- [17] OGATA F, UETA E, KAWASAKI N. Characteristics of a novel adsorbent Fe-Mg-type hydrotalcite and its adsorption capability of As (III) and Cr (VI) from aqueous solution[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 59: 56-63.
- [18] 潘国祥 钱萍萍 曹枫, 等. 镁铁水滑石衍生复合氧化物制备、表征与吸附六价铬性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(s3): 41.
- [19] 吴永娟, 王晓兰, 闫俊英. Fe_3O_4 /镁铁类水滑石复合物的制备及吸附性能[J]. *工业水处理*, 2019, 39(11): 49-53.
- [20] LU Y, JIANG B, FANG L, et al. High performance NiFe layered double hydroxide for methyl orange dye and Cr (VI) adsorption[J]. *Chemosphere*, 2016, 152: 415-422.
- [21] 曹根庭, 薛继龙, 夏盛杰, 等. 不同阴离子插层铝水滑石对亚甲基蓝的光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(5): 726-732.
- [22] MAO N, JIAO Y. CuAl hydrotalcite formed CuAl-Mixed metal oxides for photocatalytic removal of rhodamine B and Cr (VI) [J]. *Chemistryselect*, 2018, 3(44): 12676-12681.
- [23] 徐敏虹, 潘国祥, 汪小华, 等. Zn-M-Cr三元类水滑石的合成及其光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(8): 1175-1182.
- [24] CHATLA A, ALMANASSRA I W, KOCHKODAN V, et al. Efficient removal of eriochrome black T (EBT) dye and chromium (Cr) by hydrotalcite-derived Mg-Ca-Al mixed metal oxide composite[J]. *Catalysts*, 2022, 12(10): 1247.
- [25] 刘定鹏, 军泰, 吕晴等. 以粉煤灰为原料制备镁铝水滑石[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(08): 1341-1347.
- [26] XU Z, FAN J, ZHENG S, et al. On the adsorption of tetracycline by calcined magnesium-aluminum hydrotalcites[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38(3): 1302-1310.
- [27] ZIYAT H, BENNANI M N, DEHMANI Y, et al. Adsorptive performance of a synthesized Mg-Al Hydrotalcite compound for removal of malachite green: Kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2022, 306: 1-20.
- [28] HUANG P, LIANG Z, ZHAO Z, et al. Synthesis of hydrotalcite-like compounds with drinking water treatment residuals for phosphorus recovery from wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 301: 126976.
- [29] LIU N, WANG M X, LIU M M, et al. Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 225: 28-35.
- [30] SHAN R-R, YAN L-G, YANG Y-M, et al. Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg-Al-layered double hydroxide[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 561-568.
- [31] SONG Z Z, GAO H Y, LIAO G Y, et al. A novel slag-based Ce/TiO₂@LDH catalyst for visible light driven degradation of tetracycline: performance and mechanism[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 901: 163525.
- [32] 柴琴琴, 呼世斌, 刘建伟, 等. 有机改性凹凸棒黏土吸附四环素类抗生素的影响[J]. *中国环境监测*, 2018, 34(5): 95-103.
- [33] 杨伟伟, 高晓红, 张鑫, 等. 四环素在矿化垃圾上的吸附特性及动态过程[J]. *环境化学*, 2022, 41(5): 1726-1735.
- [34] ZIYAT H, ELMZIOUI S, NACIRI BENNANI M, et al. Kinetic, isotherm, and mechanism investigations of the removal of nitrate and nitrite from water by the synthesized hydrotalcite Mg-Al[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2021, 47(6): 2605-2627.
- [35] XIAO Q, ZHAO Y, LIAO Y. The adsorption performance of tetracycline over copper oxide[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(11): 3190.
- [36] OZCAN A, OMEROGU C, ERDOGAN Y, et al. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 140(1-2): 173-179.
- [37] KWIKIMA M M, CHEBUDE Y, MESHESHA B T. Kinetics, adsorption isotherms, thermodynamics, and desorption studies of cadmium removal from aqueous solutions using bamboo sawdust/rice husk biochar[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, 32: 1-13.

(责任编辑: 曲娜)

Effect of preparation method on adsorption properties of Cu-Mg-Al hydrotalcite-like compounds

CHENG Aihua^{1,*}, LI Zhi^{1,2}, LIU Xiaohe¹, QIAO Liang²

1. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Shenmu Energy Bureau of Shanxi Province, Shenmu 719300, China

*Corresponding author, E-mail: cah_cheng@126.com

Abstract In order to investigate the influence of synthesis methods on the crystal morphology and adsorption performance of hydrotalcite, and solve the problem of difficult regeneration of adsorbent and easily causing secondary pollution, Cu-Mg-Al hydrotalcite-like compounds (LDHs) with photocatalysis were synthesized by the coprecipitation method and the hydrothermal method, respectively, and the prepared materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and other methods, the adsorption of tetracycline hydrochloride (TC) was investigated. The saturated hydrotalcite-like compounds were regenerated under UV light. The results show that the adsorption performance of LDHs-C synthesized by the coprecipitation method was better than that of LDHs-H synthesized by the hydrothermal method, their removal rates of TC were 95.2% and 75.2%, respectively. The adsorption process of Cu-Mg-Al hydrotalcite-like compounds conformed to the quasi second order kinetic equation and Langmuir adsorption isotherm model. The saturated adsorbent could be regenerated by 30min UV irradiation. After 4 cycles, the adsorption capacity of TC on LDHs-C could still maintain over 90% of the original.

Keywords hydrotalcite-like compounds; adsorption; tetracycline hydrochloride; hydrothermal method; coprecipitation method