

三元 LDH 的改性及去除酸性橙 II 的光谱分析研究

姜双城¹, 范丹阳², 刘 玥², 王家斌³, 吕海霞^{2*}

1. 福建省水产研究所, 福建 厦门 361013
2. 福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350108
3. 福州大学生物科学与工程学院, 福建 福州 350108

摘 要 吸附法由于具有效率高、成本低、无毒、简单等优点, 为最常见的废水处理方法。采用吸附法的关键是吸附剂的选择和制备。层状氢氧化物(LDH)作为一类新型吸附剂, 拥有特殊的层状结构、层板元素的可调变性、层间阴离子的可交换性, 近期备受关注, 但其吸附能力的提升仍是亟需研究的问题。利用均苯四甲酸(PA)对三元层状氢氧化物(Ca-Mg-Al-LDH)进行插层改性, 制备出新型的芳香酸阴离子改性层状氢氧化物(PA-LDH), 对其进行煅烧得到煅烧产物(PA-LDO), 并结合紫外分光光度法(UV-Vis)研究其对酸性橙 II 的吸附性能。通过红外光谱(FTIR)和氮气吸附-脱附实验对其进行结构表征。结果发现, PA-LDH 相比 LDH 在 $1\ 717\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了一个新的峰, 归属为 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 且相对 PA 的 $\text{C}=\text{O}$ 峰($1\ 668\ \text{cm}^{-1}$)向高频方向移动, 这可能是由于 PA 之间形成的缔合体被破坏, 表明 PA 可能插层进入了 LDH 的层间。相比 PA-LDH 的红外光谱谱图, 可以发现 PA-LDO 在 $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 附近的弱峰消失了, 表明层间阴离子在煅烧过程中被破坏, 但是在 875 和 $723\ \text{cm}^{-1}$ 处与 M—O 和 M—OH(M=Ca, Mg 和 Al)振动相对应的峰仍然存在, 表明煅烧处理后其相似的结构依然得到了保持。通过氮气吸附-脱附实验测得 PA-LDH 和 PA-LDO 的比表面积分别为 $15.934\ 1$ 和 $119.401\ 0\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 说明在煅烧后, 其比表面积增大, 因此 PA-LDO 可能具有更好的吸附效果。以阴离子染料酸性橙 II 为目标污染物, 在 pH 7.0, 吸附剂用量 5 mg, 波长为 484 nm 的条件下, 通过 UV-Vis 分析手段, 分别考察了吸附时间、染料初始浓度等对 PA-LDH、PA-LDO 吸附性能的影响。结果表明, PA-LDH 和 PA-LDO 对酸性橙 II 的 Q_{max} 分别为 561.322 和 $1\ 401.639\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于目前文献所报道的 Q_{max} 值。通过吸附等温实验, 发现 PA-LDH 和 PA-LDO 对酸性橙 II 的吸附基本符合 Langmuir 模型, 即单分子层吸附为该吸附过程的主导过程, 且理论最大吸附容量分别可为 588.235 和 $1\ 428.571\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 与上述实验值相接近, 这说明制备的芳香酸阴离子改性层状氢氧化物对阴离子染料具有较好的吸附性能, 在治理染料废水中具有一定的应用前景。

关键词 三元层状氢氧化物; 均苯四甲酸; 酸性橙 II

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3957-06

引 言

层状氢氧化物(LDH)是一类最具代表性的阴离子型粘土成分, 一般由两种金属的氢氧化物构成其主体层板。由于其大的比表面积, 层间离子的可交换能力和记忆效应等, 已被报道为潜在的废水处理吸附剂材料。鉴于天然或人工合成的无机 LDH 表面通常是亲水性的, 同水分子等极性分子更

容易结合, 而对一些有机分子的脱色效果却不是很理想。利用芳香酸对 LDH 进行插层改性, 可以大大增强其与水体中染料分子的亲和力^[1]。

三元 LDH 虽然具有相似二元 LDH 的微观结构, 但由于其复杂的元素组成及掺杂离子诱导的协同效应表现出更好的应用潜力^[2]。Das 等制备了 Mg-Al-Fe-LDH 并用于污水中孔雀石绿的去, 最大去除率为 99.94%^[3]。Zhou 等通过共沉淀法制备了 Fe-Mn-Mg-LDH 并用于水中 Cu(II) 的吸附, 最

收稿日期: 2020-10-29, 修订日期: 2021-03-05

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31771893), 福建省海洋与渔业结构调整专项(2020HYJG05)和福建省海洋发展补助资金专项(ZH-HY-2019-4, FJHJF-L-2020-8)资助

作者简介: 姜双城, 1980 年生, 福建省水产研究所助理研究员 e-mail: 2001082011@163.com

* 通讯作者 e-mail: hx_lv@163.com

大吸附容量为 $204.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ [4]。此外, 煅烧处理也是一种有效改性 LDH 的方法, 不仅可以增强 LDH 衍生物表面缺陷, 利于内部反应[5], 而且煅烧产物(LDO)在水溶液中能保持“记忆效应”, 其吸附能力高于 LDH[6]。Lei 等采用水热法合成了 Ni-Mg-Al-LDH 并对其进行了煅烧, 结果发现对刚果红和 Cr(VI) 的吸附容量分别从 $262 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增长到 $466 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $32.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增长到 $85.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ [7]。目前还没有使用 Ca-Mg-Al 层状氢氧化物吸附酸性橙 II 的报道。

本研究利用均苯四甲酸(PA)对三元 Ca-Mg-Al-LDH 进行插层改性, 并将改性材料(PA-LDH)及其煅烧产物(PA-LDO)用于阴离子染料酸性橙 II 的吸附。通过 FTIR 和 BET 对制备材料进行了结构表征。以阴离子染料酸性橙 II 为目标污染物, 在波长为 484 nm 的条件下, 通过 UV-Vis 分析检测手段, 考察了吸附时间和染料初始浓度等条件对 PA-LDH 和 PA-LDO 的吸附性能的影响。另外, 对 PA-LDH 及 PA-LDO 吸附酸性橙 II 的等温曲线和热力学进行探究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet-5700 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪(美国热电公司); 2450 型紫外分光光度计(日本岛津公司); 3Flex 全自动气体吸附仪(美国麦克仪器公司)。

盐酸、氢氧化钠(天津市福晨化学试剂厂); 六水合硝酸镁、九水合硝酸铝、四水合硝酸钙、乙醇、尿素(国药集团化学试剂有限公司); 酸性橙 II、均苯四甲酸(上海阿拉丁试剂有限公司)。无特殊说明, 试剂纯度为分析纯。

1.2 制备芳香酸阴离子改性层状氢氧化物

向 40 mL 去离子水中缓慢加入 19.2 g 尿素, 4.5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 4.1 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.9 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 3.0 g PA, 搅拌 3 h 至其充分溶解; 所得溶液于 80 mL 密封的水热釜中加热至 140°C , 保温 36 h, 置于 80°C 下结晶 8 h, 所得产品用水和乙醇交替洗涤数次, 离心, 于 60°C 真空干燥一夜制得 PA-LDH。LDH 则是不加入 PA 在同等条件下制得。将所得产品分别于马弗炉中 500°C 煅烧 3 h 制得 PA-LDO 和 LDO。

1.3 聚合物的静态吸附

在 30 mL 样品瓶中分别加入一定质量 PA-LDH 和 PA-LDO, 再加入 10 mL 酸性橙 II 溶液, 向体系中滴加适量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液以调节 pH 至目标值, 在 25°C 条件下, 磁力搅拌, 使 PA-LDH, PA-LDO 与酸性橙 II 充分结合。待吸附平衡, 离心, 用胶头滴管吸取上层清液, 加水定容。采用紫外分光光度法在 $\lambda = 484 \text{ nm}$ 处测定吸附前后溶液中酸性橙 II 的浓度。吸附率及吸附容量的计算见式(1)和式(2)

$$E = 100\% \cdot (c_0 - c_e) / c_0 \quad (1)$$

$$Q = (c_0 - c_e) V / m \quad (2)$$

式中, E 为吸附率(%), Q 为吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), V 为溶液的体积(mL), c_0 为溶液的初始浓度($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e 为溶液的平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), m 为吸附剂的用量(g)。

1.4 标准曲线及相关系数

配制 1, 5, 10, 15, 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准酸性橙 II 溶液, 用 UV-Vis 分光光度计在最大吸收波长 484 nm 处测定吸光度, 以酸性橙 II 浓度 c 作为横坐标, 所测吸光度 A 为纵坐标, 绘制标准工作曲线。所得的酸性橙 II 的线性回归方程为: $A = 0.0463c - 0.0011$, 相关系数 $R^2 = 0.9996$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

LDH, PA-LDH 与 PA-LDO 的 FTIR 光谱图谱如图 1 所示。由图可知, LDH 和 PA-LDH 的图谱在 3447 , ~ 3000 , $1538 \sim 1384$, 979 , 855 , 760 , 633 和 480 cm^{-1} 处存在明显的特征红外光谱谱峰。 3447 cm^{-1} 处的谱峰, 因—OH 的伸缩振动引起, 3000 cm^{-1} 附近处较弱的谱峰, 对应于 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 可能因层间的 NO_3^- 和 H_2O 氢键杂化($\text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$)引起的, 位于 $1538 \sim 1384 \text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰, 为 $\nu(\text{NO}_3^-)$ 引起的, 979 , 855 , 760 , 633 和 480 cm^{-1} 的一系列特征峰为 M—O 的晶格振动和 M—O—H 的弯曲振动引起的[8] (M = Ca, Al 和 Mg)。对比 LDH 与 PA-LDH 的红外光谱谱图, 可以发现 PA-LDH 在 1717 cm^{-1} 处出现了一个新的峰, 归属为 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 且相对 PA 的 C=O 峰(1668 cm^{-1})向高频方向移动, 这可能是由于 PA 之间形成的缔合体被破坏, 表明 PA 可能插层进入了 LDH 的间层[9]。此外, 相比 PA-LDH 的红外光谱, 可以发现 PA-LDO 在 3000 cm^{-1} 附近的弱峰消失了, 表明层间阴离子在煅烧过程中被破坏[2]。PA-LDO 在 875 和 723 cm^{-1} 的峰与 M—O 和 M—OH (M = Ca, Mg 和 Al) 振动相对应, 相似的峰在 PA-LDH 的 FTIR 光谱中也能够观察到。此结果表明, 煅烧处理后其相似的结构依然得到了保持。

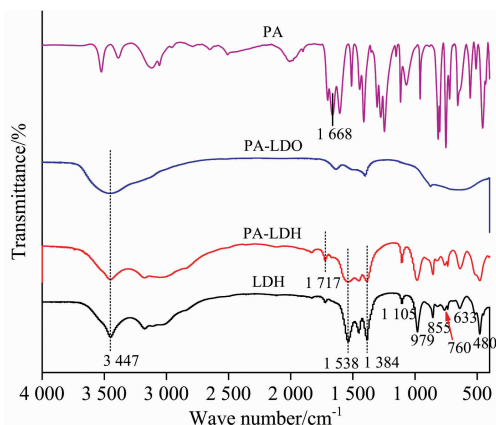


图 1 红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra

制备合成吸附材料的 N_2 吸附-脱附测试结果如表 1 所示。从表中可以看出, 与 LDH 的 S_{BET} ($13.5925 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 相比, PA-LDH 的 S_{BET} ($15.9341 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 有些许上升, 表明均苯四甲酸的插入, 增大了吸附剂材料的孔容, 比表面积有所提高, 这可能与芳香酸的加入使得层状金属氢氧化物的层

间距稍有增加有关。此外,与 PA-LDH 的 S_{BET} ($15.934 \text{ 1 m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 相比,PA-LDO 的 S_{BET} ($119.401 \text{ 0 m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 也有较大的提升,说明在煅烧后,其比表面积增大。因此 PA-LDO 可能具有更好的吸附效果。

表 1 不同材料的结构性质

Table 1 Textual properties of different materials

Adsorbents	BET surface / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter/nm
LDH	13.592 5	0.008 3	24.3711
PA-LDH	15.934 1	0.011 3	28.483 8
LDO	90.712 4	0.175 0	77.171 5
PA-LDO	119.401 0	0.302 3	101.270 5

注: S_{BET}^a : 比表面积; V^b : BJH 总孔体积; D^c : BJH 平均孔直径

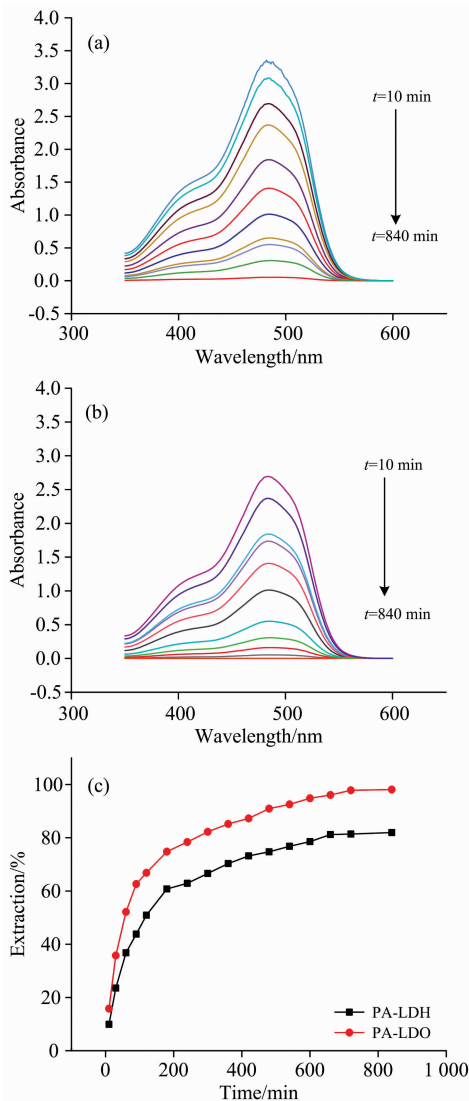


图 2 不同吸附时间吸附后的紫外可见光谱 (a) PA-LDH; (b) PA-LDO; (c) 吸附时间对吸附率的影响
Fig. 2 The UV-Vis of (a) PA-LDH and (b) PA-LDO after adsorption under different time; (c) Influence of adsorption time on the extraction

2.2 吸附性能

2.2.1 吸附时间

吸附时间是影响吸附是否达到平衡的重要参数。对 PA-LDH 和 PA-LDO 吸附阴离子染料酸性橙 II 的平衡时间进行了探究,实验结果如图 2(a,b) 所示。可以看出酸性橙 II 的吸光度随吸附时间的延长而降低。从图 2(c) 中可以看出在 180 min 前,PA-LDH 和 PA-LDO 对酸性橙 II 的吸附去除率随时间延长急速增长;在 180~720 min 时,去除率缓慢上升。当吸附时间达到 720 min 后,PA-LDH 和 PA-LDO 对酸性橙 II 的去除率变化不大,都在 95% 以上。因此,酸性橙 II 在 720 min 内达到吸附平衡,在后续吸附实验中 840 min 足以使 PA-LDH 和 PA-LDO 对酸性橙 II 的吸附达到平衡。

2.2.2 初始染料浓度

对 PA-LDH 和 PA-LDO 的改性效果进行探究并计算 Q_{max} 。在 $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7.0 的条件下,分别取 5 mg PA-LDH 和 PA-LDO,加入 10 mL 酸性橙 II 中,吸附 840 min,结果如图 3 所示。PA-LDH 和 PA-LDO 对酸性橙 II 的平衡吸附量均随着酸性橙 II 初始浓度的增大而升高,并最终趋于饱和,分别为 561.322 和 1 401.639 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,相比部分吸附酸性橙 II 的文献报道较高(见表 2)。PA-LDO 较 PA-LDH 有更高的吸附容量,这可能是由于煅烧带来更多的吸附位点所致。

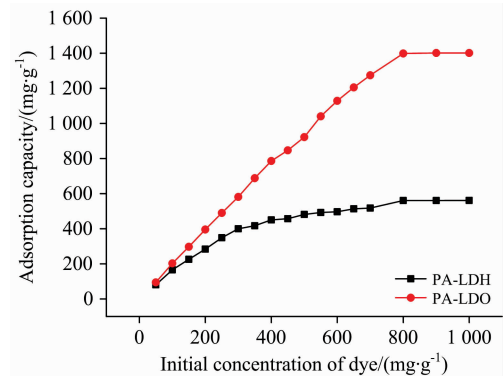


图 3 初始浓度对吸附容量的影响
Fig. 3 Influence of initial concentration on adsorption capacity

表 2 不同吸附剂吸附酸性橙 II 的 Q_{max} Table 2 Q_{max} of different adsorbents on Orange II

吸附剂	$Q_{\text{max}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	参考文献
SA	350	[10]
AC	404	[11]
HT500	328.94	[12]
$\text{NH}_2\text{-MCM-41}$	278.38	[13]
SBG	30.5	[14]
AC-2	389	[15]
PA-LDH	561.322	本工作
PA-LDO	1 401.639	本工作

2.3 吸附动力学

在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 溶液 pH 7.0, $0.500 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 吸附剂用量和 240 mL $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸性橙 II 溶液的条件下,考察吸附剂吸附

酸性橙 II 的吸附动力学。分别测定吸附时间为 10~840 min 的废液中含酸性橙 II 的浓度, 计算吸附量, 通过准一级动力学和准二级动力学模型对实验数据进行拟合分析, 拟合结果如图 4(a,b) 和表 3 所示。由图表可知, 分别比较 PA-LDH 和

PA-LDO 的两种模型的相关系数 R^2 , 发现二者的准二级动力学模型的 R^2 都在 0.998 以上, 且拟合计算得到的平衡吸附量 Q_e 与实验平衡吸附量 Q 较接近。因此二者吸附酸性橙 II 的过程可以用准二级动力学方程更好地描述。

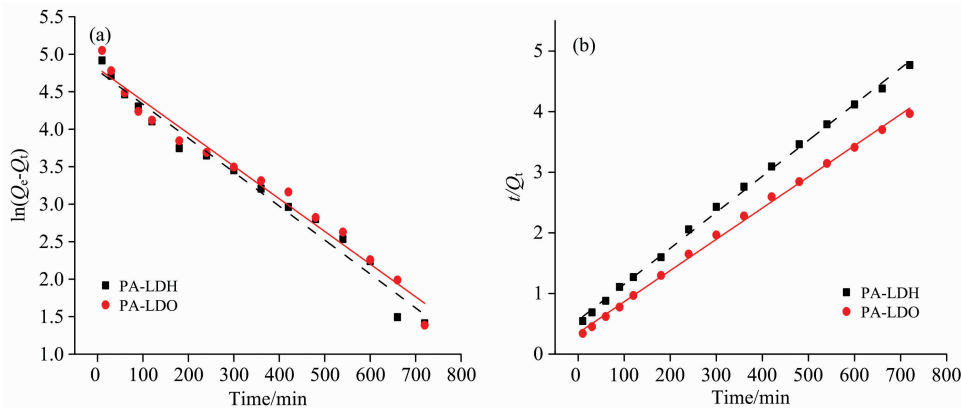


图 4 PA-LDH 和 PA-LDO 吸附酸性橙 II 的 (a) 准一级动力学模型; (b) 准二级动力学模型

Fig. 4 (a) Pseudo-first-order kinetics; (b) Pseudo-second-order kinetics for removing Orange II by PA-LDH and PA-LDO

表 3 吸附酸性橙 II 的动力学参数

Table 3 Parameters of kinetic models for orange II adsorption

样品	$Q_{exp}/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		R^2	$Q_{cal}/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$k_1/$ (min^{-1})	R^2	$Q_{cal}/$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$k_2 \times 10^4/$ [$g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$]
PA-LDH	150.991	0.980 2	119.677	0.004 5	0.998 4	169.492	0.623
PA-LDO	181.495	0.977	123.273	0.004 4	0.998	192.308	0.775

注: Q_{exp} : 吸附容量实验值; Q_{cal} : 吸附容量理论值

2.4 吸附等温曲线

通过 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对实验结果进行拟合。

Langmuir 吸附等温方程及其分离因子 R_L , 见式(3)和式(4)

$$c_{eq}/Q_{eq} = c_{eq}/Q_{max} + 1/(bQ_{max}) \quad (3)$$

$$R_L = 1/(1 + bc_0) \quad (4)$$

Freundlich 吸附等温方程, 见式(5)

$$\lg Q_{eq} = (1/n)\lg c_{eq} + \lg K \quad (5)$$

式中, c_{eq} 为吸附平衡时溶液中剩余染料的浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), Q_{eq} 为吸附平衡时的吸附容量 ($mg \cdot g^{-1}$), b 为吸附平衡常数, Q_{max} 为饱和吸附容量 ($mg \cdot g^{-1}$), R_L 为分离因子, c_0 为染料的初始浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), K 和 $1/n$ 分别为 Freundlich 常数。

在 $T=20\text{ }^\circ\text{C}$, pH 7.0 的条件下, 分别取 5 mg PA-LDH 和 PA-LDO, 加入 10 mL 酸性橙 II 中, 吸附 840 min, 对不同染料浓度对吸附材料吸附染料的影响进行探究, 结果如图 5 所示。Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果如表 4 所示。结合图表, 比较 R^2 值, 发现 Langmuir 模型拟合效果更好, 即 PA-LDH 和 PA-LDO 对酸性橙 II 的吸附更符合 Langmuir 模型, 单分子层吸附为该吸附过程的主导过程, 理论最大吸附容量分别可达 588.235 和 1 428.571 $mg \cdot g^{-1}$, 与实验值 (561.322 和 1 401.639 $mg \cdot g^{-1}$) 相近。

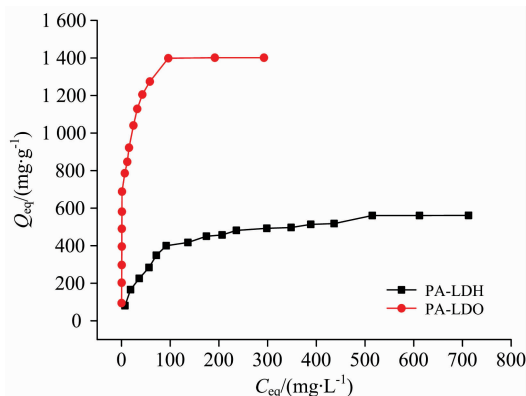


图 5 PA-LDH 和 PA-LDO 吸附酸性橙 II 的吸附等温曲线 pH 7.0, 5 mg PA-LDH, 5 mg PA-LDO, 10 mL 酸性橙 II 溶液, 吸附 14 h

Fig. 5 Adsorption isotherm of removing Orange II by PA-LDH and PA-LDO

pH 7.0, 5 mg of PA-LDH, 5 mg of PA-LDO, 10 mL of Orange II solution and 14 h of contact time

2.5 吸附热力学

为探究吸附材料吸附酸性橙 II 的吸附热力学, 在 $T=293, 303$ 和 313 K , pH 7.0 的条件下, 分别取 5 mg PA-LDH 和 PA-LDO, 加入 500 $mg \cdot g^{-1}$ 酸性橙 II 中, 吸附 840 min。结果表明 Q 随 T 的升高而增大, 可知 PA-LDH 和 PA-LDO

对酸性橙 II 的吸附是高温更有利。结合 Gibbs 方程分析结果, 见式(6)。焓变 ΔH 和熵变 ΔS 可用式(8)通过 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作图, 从拟合曲线的斜率和截距计算得到。式(8)中的 K_d 是式(7)中在 $T=293, 303$ 和 313 K 下 Q_{eq} 和 c_{eq} 的比值。 ΔG 通过式(9)计算得到。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

$$K_d = Q_{eq}/c_{eq} \quad (7)$$

$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/(RT) \quad (8)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (9)$$

式中: ΔG 为吉布斯自由能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔS 为熵变 [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$], ΔH 为焓变 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), K_d 为吸附平衡常数, R 为理想气体常数, 取值为 8.314 [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$], T

为绝对温度(K), 结果如表 5 所示。

分析结果表明: $\Delta H > 0$, 说明该吸附过程是吸热过程, 这与样品对酸性橙 II 的吸附能力随温度升高而增加的结果相一致。升高温度, 能够使污染物分子在外边界层和吸附剂内部孔隙的扩散速率增大, 溶液的粘度降低, 并且通过在活性位点的表面附近形成了一些内部键, 增加活性位点的数量。 ΔG 为 $-1.754 \sim -17.050$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明该吸附过程是自发进行的物理吸附过程 ($0 > \Delta G > -20$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 且随着温度的升高, ΔG 变小, PA-LDH, PA-LDO 与酸性橙 II 之间越容易结合。 $\Delta S > 0$, 熵增, 随着吸附的进行, 体系混乱度变大, 即吸附剂吸附酸性橙 II 是一个高温有利的, 自发的吸热熵增过程。

表 4 吸附等温参数

Table 4 Adsorption isotherm parameters

吸附剂	$Q_{exp}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$Q_{cal}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$B/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	n	K	R^2
PA-LDH	561.322	588.235	0.018	0.997 8	2.507	51.713	0.921 4
PA-LDO	1 401.639	1 428.571	0.241	0.998 5	3.4	404.110	0.842 6

表 5 热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters

吸附剂	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/[\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
			293 K	303 K	313 K
PA-LDH	4.832	22.476	-1.754	-1.979	-2.203
PA-LDO	99.092	371.06	-9.628	-10.252	-17.050

2.6 再生性能

吸附材料的循环使用能力是评价吸附材料性能的关键指标。将 10 mL 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸性橙 II 溶液在最佳吸附条件下吸附, 用乙醇作为洗脱剂对其进行脱附再生, 循环 3 次。实验结果表明, 在重复 3 次吸附-再生循环后, PA-LDH 和 PA-LDO 对酸性橙 II 的去除率均保持在 90% 以上, 说明 PA-LDH 和 PA-LDO 具有良好的可再生能力。

3 结论

采用均苯四甲酸(PA)对三元层状氢氧化物(Ca-Mg-Al-LDH)进行插层改性, 制备了均苯四甲酸改性三元层状金属氢氧化物(PA-LDH)及其煅烧产物(PA-LDO)。通过 FTIR 和 BET 对制备材料进行了结构表征。对比 LDH 与 PA-LDH 的红外光谱谱图, 可以发现 PA-LDH 在 $1 717$ cm^{-1} 处出现了

一个新的峰, 表明 PA 可能插层进入了 LDH 的间层。此外, PA-LDO 相比 PA-LDH 的红外光谱谱图, $3 000$ cm^{-1} 附近的弱峰消失, 但在 875 和 723 cm^{-1} 处仍存在与 M—O 和 M—OH(M=Ca, Mg 和 Al)振动相对应的峰, 表明煅烧处理后其相似的结构依然得到了保持。以阴离子染料酸性橙 II 为目标污染物, 在波长为 484 nm 的条件下, 通过 UV-Vis 分析检测手段, 考察了吸附时间和染料初始浓度等条件对 PA-LDH 和 PA-LDO 的吸附性能的影响。结果表明, 在最优实验条件下, PA-LDH 和 PA-LDO 对酸性橙 II 的 Q_{max} 分别为 561.322 和 $1 401.639$ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于目前所报道的 Q_{max} 值。吸附过程更符合 Langmuir 模型。此外, PA-LDH 和 PA-LDO 吸附酸性橙 II 是一个高温有利的, 自发的吸热熵增过程。因此, PA-LDH 和 PA-LDO 在染料废水的处理中具有潜在的应用价值。

References

- [1] Wang X, Tao S, Xing B. Environmental Science & Technology, 2009, 43(16): 6214.
- [2] Zou Y, Wang X, Wu F, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(1): 1173.
- [3] Das S, Dash S K, Parida K M. ACS Omega, 2018, 3(3): 2532.
- [4] Zhou H, Tan Y, Gao W, et al. Water, Air, & Soil Pollution, 2020, 231(7): 370.
- [5] Bálamo N, Mendieta S, Heredia A, et al. Molecular Catalysis, 2020, 481: 110290.
- [6] Morgana R, Leticia W S, Oscar W P-L, et al. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(4): 103991.

- [7] Lei C, Zhu X, Zhu B, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 801.
- [8] Sheng G, Hu J, Li H, et al. *Chemosphere*, 2016, 148: 227.
- [9] Mallakpour S, Dinari M. *RSC Advances*, 2015, 5(35): 28007.
- [10] Hsiumei C, Tingchien C, Sande P, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2~3): 1384.
- [11] Zhang G, Qu J, Liu H, et al. *Chemosphere*, 2007, 68(6): 1058.
- [12] Sadik R, Lahkale R, Hssaine N, et al. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 2014, 8(8): 2319.
- [13] Wu Y, Zhang M, Zhao H, et al. *RSC Advances*, 2014, 4(106): 61256.
- [14] Silva J P, Sousa S, Goncalves I, et al. *Separation & Purification Technology*, 2004, 40(2): 163.
- [15] Kong L, Su M, Peng Y, et al. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 168: 22.

Modification of Ternary Layered Hydroxide and Removing for Orange II With Spectroscopy

JIANG Shuang-cheng¹, FAN Dan-yang², LIU Yue², WANG Jia-bin³, LÜ Hai-xia^{2*}

1. Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361013, China

2. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

3. College of Biological Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

Abstract The adsorption method has become one of the most common wastewater treatment methods because of its high efficiency, low cost, non-toxicity, simple operation and so on. The key to the adsorption method is the selection and preparation of adsorbents. As a new type of adsorbent, the layered hydroxide (LDH) has attracted much attention due to its special layered structure, adjustable lamellar elements and exchangeable anions between layers. However, the improvement of LDH adsorption capacity is still an urgent problem. In this work, a novel pyromellitic acid modified layered hydroxide (PA-LDH) was prepared by intercalation modification of ternary Ca-Mg-Al-LDH with pyromellitic acid (PA), and its calcination product (PA-LDO) was obtained by calcining. UV Vis was applied to study their adsorption performance for Orange II. FTIR and BET were used to characterize the morphology and structure of the modified adsorbents. Comparing the FT-IR spectra of LDH and PA-LDH, a new peak of PA-LDH appeared at $1\ 717\ \text{cm}^{-1}$, which may be attributed to the C=O group in PA. Moreover, the peak moved towards the high frequency, which may be due to the destruction of the polymer formed between PA, indicating that PA was successfully intercalated into the interlayer of LDH. Compared with the FT-IR spectra of PA-LDH, it could be found that the weak peak of PA-LDO near $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ disappeared, implying that the interlayer anion was destroyed during the calcination process. However, the peaks corresponding to the vibration of M—O and M—OH (M=Ca, Mg and Al) at 875 and $723\ \text{cm}^{-1}$ still existed, indicating that the similar structure was still maintained after calcination. The specific surface areas of PA-LDH and PA-LDO measured by nitrogen adsorption-desorption experiments were $15.934\ 1$ and $119.401\ 0\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, indicating that the specific surface area increased after calcination, so that PA-LDO may have a better adsorption effect. With anionic dye, Orange II as the target pollutant, the effects of adsorption time, initial dye concentration and other factors on PA-LDH, PA-LDO adsorption performance were investigated by UV Vis under pH conditions 7.0, adsorbent dosage of 5 mg and wavelength of 484 nm. The Q_{max} of PA-LDH and PA-LDO for Orange II were 561.322 and $1\ 401.639\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, which were relatively higher than those reported in the literature. Through isothermal adsorption experiments, it was found that the adsorption of Orange II by PA-LDH and PA-LDO basically accorded with the Langmuir model, which showed monolayer adsorption was the dominant process of the adsorption process, the theoretical maximum adsorption capacities were 588.235 and $1\ 428.571\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively, which were close to the experimental values mentioned above. This indicated that the layered hydroxide modified by aromatic acid anions had good adsorption performance for anionic dyes and a certain application prospect in the treatment of dye wastewater.

Keywords Ternary layered double hydroxides; Pyromellitic acid; Orange II

* Corresponding author

(Received Oct. 29, 2020; accepted Mar. 5, 2021)