第8卷 第1期 环境工程学报 Vol. 8, No. 1
2014年1月 Chinese Journal of Environmental Engineering Jan. 2014

Zn/Al双金属氧化物对水中硫酸根离子的吸附性能

程珺煜 岳秀萍* 曹 岳 张 悦
(太原理工大学环境科学与工程学院,太原 030024)

摘 要 研究了用Zn/Al水滑石制得的Zn/Al双金属氧化物(Zn/Al-300)吸附剂对水中硫酸根离子的吸附,考查了吸附剂投加量、初始pH等因素对硫酸根离子吸附的影响。结果表明,Zn/Al-300对水中硫酸根离子的吸附符合Langmuir吸附等温方程,理论最大吸附量为62.5 mg/g。运用动力学方程进行拟合,吸附过程符合准二级动力学方程;溶液的pH影响吸附剂对硫酸根的吸附,在pH = 5.5时硫酸根的去除率最大;X射线衍射结果显示,水滑石经过焙烧后丧失了原有的构形,并在吸附硫酸根离子后重新恢复水滑石的部分层状结构。吸附机制主要为Zn/Al-300从溶液中获取阴离子以重建水滑石的晶体结构,即"记忆效应"。对吸附后的双金属氧化循环应用4此后,吸附容量几乎不变,说明双金属氧化物具有可循环型。通过将Zn/Al-300与其他几种吸附剂的经济性分析,表明此吸附剂在使用过程中具有一定优势。

关键词 双金属氧化物 硫酸根 吸附机理 经济性分析

中图分类号 X523 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2014)01-0131-07

Adsorptive removal of sulfate from water by Zn/Al layered double oxide

Cheng Junyu Yue Xiuping Cao Yue Zhang Yue
(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract The adsorption characteristics of sulfate from aqueous solution by the Zn/Al layered double oxide (Zn/Al-300) and its influencing factors, such as the pH of aqueous solution, dosage of Zn/Al-300, equilibrium isotherm and adsorption kinetic were studied. The results showed that the adsorption of sulfate on Zn/Al-300 was conformed to the Langmuir isotherm equation and the maximum adsorption capacity of Zn /Al-300 for sulfate was 62.5mg/g which was close to the stoichiometric adsorption. Three kinetic models were used to fit the experimental data, indicating that the pseudo-second-order kinetics model could better describe the adsorption process. The adsorption of sulfate with the maximum removal rate was found at pH = 5.5. The results by X-ray diffraction (XRD) showed that the reconstruction of its original layered structure in the presence of appropriate anions is mainly attributed to the removal sulfate mechanism of Zn/Al-300. Zn/Al-300 has a good desorption and it can be regenerated by calcination. Through the economical analysis and comparison, it was found that the Zn/Al-300 could be used to remove sulfate at the lowest costs.

Key words Zn/Al-300; sulfate; adsorption mechanism; economical analysis

作为饮用水的地下水,具有水质相对稳定、处理工艺简单等优势,但大部分地区,尤其是北方地区的地下饮用水含有过量的硫酸盐,严重影响了当地人民的生活。饮用水中硫酸盐含量高会引起腹泻、降低家畜产业生产率等一系列问题[1],水中硫酸盐的去除至关重要。

去除硫酸根离子的传统方法有钡法[2]、冷冻法[3]、生物方法[4]及吸附法[5,6],其中吸附法因其操作简单、效果优良、成本低、环境污染少等优点而不断受到重视。吸附法的核心是选择性能优异、选择性好的吸附剂。目前,常用吸附剂有天然铁矿石[7]、柱撑蒙脱石[8]、沸石[9]和铝酸钙粉[10]等,其吸附容量分别为40、35、21和50 mg/L,其吸附容量较小,从而限制了应用。近年来,大量研究表明,水滑石可用作吸附剂,并且经过焙烧后,所得产物双金

基金项目:山西省科技攻关项目(20120311008-01);山西省高等学校教学改革项目(2011年)
收稿日期:2012-11-20;修订日期:2013-01-17
作者简介:程珺煜(1987~),女,硕士研究生,主要研究地下饮用水的净化方法。E-mail: D13758250705@126.com
* 通讯联系人,E-mail: yuexiuping1990@126.com

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

属氧化物具有结构均匀、比表面大以及“记忆效应”[11]等特点,以上特点使其广泛应用于治理阴离子型水体环境污染。

本研究以 Zn/Al 类水滑石(Zn/Al-LDHs)为前体,制备 Zn /Al 双金属氧化物,并考察其对水体中硫酸根离子的去除。

1 实验部分

1.1 样品制备

Zn/Al-LDHs 采用共沉淀法合成[12]。按 $n(Zn):n(Al)=3$ 的比例,称取硝酸铝、硝酸锌溶于去离子水中,制得混合盐溶液。称取氢氧化钠和碳酸钠,并将其溶于去离子水中,制得共沉淀剂。将混合盐溶液与共沉淀剂同时滴加于盛有去离子水的烧杯中,搅拌一定时间。在 pH = 10 ± 0.3 的条件下,于65 ℃下晶化 12 h,抽滤,水洗至中性。将所得滤饼于 70 ℃干燥 12 h,即制得 Zn/Al-LDHs。将 Zn/Al-LDHs 于马弗炉中 300 ℃下焙烧 4 h,后研磨并过 100 目筛,可得 Zn/Al-300。

SO_4^{2-} 储备液由 Na_2SO_4 配制而成:将 7.40 g 在 110 ℃下干燥过的 Na_2SO_4 溶于 500 mL 蒸馏水中,即可制得 SO_4^{2-} 浓度为 1 000 mg/L 的储备液。实验中可根据所需浓度,用蒸馏水对其进行稀释。

1.2 样品表征

Zn/Al-LDHs 以及吸附 SO_4^{2-} 前后的 Zn/Al-300 晶体结构采用 D/max-RB 旋转阳极 X 射线衍射仪进行测定。测定条件为:铜阳极,石墨单色器,Cu k(波长 1.5418 nm,狭缝 DS 1°,SS 1°,RS 0.15 mm,扫描速度 5 °/min,步长 0.02°。

样品的红外吸收光谱用 Nicolet Nexus-670 型傅里叶转变红外光谱仪测试,试样为 KBr 压片,分辨率为 $1 cm^{-1}$。

1.3 时间对 SO_4^{2-} 吸附的影响实验

称取 50 mg 的 Zn/Al-300,加入 50 mL SO_4^{2-} 浓度为 500 mg/L 的溶液中。在室温下,分别匀速振荡 10、15、20、30、60、90、120、150、300、420、540、720 和 1 440 min,取样,用 $BaCrO_4$ 分光光度法测定 SO_4^{2-} 的含量。后以吸附量为纵坐标,吸附时间为横坐标,绘制动力学曲线,并用动力学模型对实验结果进行拟合,计算动力学参数。

1.4 溶液 pH 对 SO_4^{2-} 吸附的影响实验

配制浓度为 50 mg/L 的 SO_4^{2-} 溶液 50 mL,用盐酸或 NaOH 溶液调节溶液的 pH 分别为 1.97、3.06、3.99、5.01、6.06、7.02、8.04 和 9.03。固定 Zn/Al-300 的加入量为 50 mg,在室温下以 150 r/min 匀速振荡 3 h,后测定滤液中 SO_4^{2-} 的浓度。

1.5 吸附剂的投加量对 SO_4^{2-} 吸附的影响实验

分别称取 20、40、60、100、140、200 和 220 mg/L 的 Zn/Al-300 样品,加入 50 mL SO_4^{2-} 浓度为 500 mg/L、pH = 9 的溶液,在室温下以 150 r/min 匀速振荡 3 h,后测定滤液中 SO_4^{2-} 的浓度。

1.6 不同温度下的吸附等温实验

配制 SO_4^{2-} 的初始浓度(C_0)分别为 100、200、400、500、600、800、900 和 1 000 mg/L 的溶液 500 mL,固定 Zn/Al-300 投加量为 100 mg/L,分别在水温为 288、298 和 303 K 下匀速振荡 3 h,抽滤,取滤液,测定 SO_4^{2-} 含量(C_e)。然后按式(1)计算 Zn/Al-300 对 SO_4^{2-} 的吸附量(Q_e)。

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times 0.5 \quad (1)$$

式中:Q_e 为吸附剂的最大单位吸附量(mg/g);C_0 为 SO_4^{2-} 初始浓度(mg/L);C_e 为滤液中 SO_4^{2-} 的含量(mg/L);0.5 为 SO_4^{2-} 的溶液的体积(L)。

绘制等温吸附曲线时,以 Zn/Al-300 的平衡吸附量(Q_e)为纵坐标,SO_4^{2-} 的初始浓度(C_0)为横坐标,分别用 F 型、L 型曲线予以拟合。

1.7 吸附剂的脱附、再生实验

称取 50 mg 完成吸附的 Zn/Al-300,加入盛有 20 mL 脱附剂锥形瓶中(脱附剂分别采用 0.1 和 0.5 mol/L 的 $NaNO_3$、0.1 和 0.5 mol/L 的 Na_2CO_3),然后将其放入恒温振荡器中振荡一定时间,抽滤,取滤液,测定 SO_4^{2-} 含量,根据脱附前后 SO_4^{2-} 浓度的变化计算脱附量。

Zn/Al-300 完成脱附后,于 300 ℃下焙烧 3 h,所得产物再次用于吸附硫酸根离子,并计算吸附容量。多次重复“吸附-脱附-再生”过程,记录吸附次数以及相应的吸附容量,直至吸附量低于初次吸附容量的一半。

2 结果分析与讨论

2.1 样品的 XRD 及 IR 表征结果

Zn/Al-LDHs 及吸附水中 SO_4^{2-} 前后的 Zn/Al-300 的 XRD 表征结果如图 1 所示。由图可知,Zn/Al-LDHs 的衍射峰与标准 JCPDS 卡(JCPDS22-700)的结果基本一致[13],且峰形尖锐,表明共沉淀法可制得结晶高度、具有层状结构的 Zn/Al-LDHs。此外,由 Zn/Al-LDHs 样品 d(003)晶面的衍射峰值

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0.782 nm、层板厚度约为 0.48 nm，算得晶面的层间距为 0.302 nm。Zn/Al-300 的衍射峰与 Zn/Al-LDHs 差别较大，出现锌铝复合氧化物的特征峰[10]，这是由于焙烧使得 Zn/Al-LDHs 的层状结构发生坍塌的缘故。

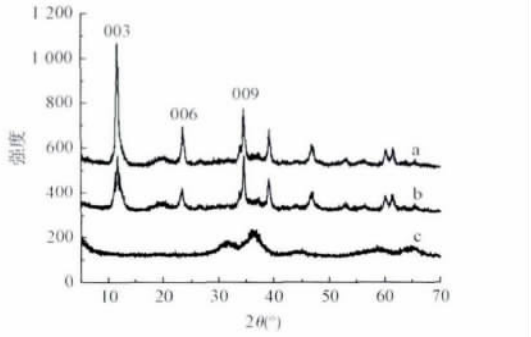

图 1　Zn/A-LDHs 和吸附水中 SO_4^{2-} 前后的 Zn/Al-300 的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD patterns of Zn/A-LDHs(a) , Zn/Al-300(c) and Zn/Al-300 after sulfate adsorbed(b)

由图 1 还可以看出，Zn/Al-300 吸附水中 SO_4^{2-} 后，其 XRD 谱图与 Zn/Al-LDHs 较为一致，表明该吸附过程是 Zn/Al-300 重新组装、并恢复水滑石层状结构的过程。但图 1(b) 较(a) 的 d (003) 和 d (006) 的衍射峰向小角度方向发生较小的偏移，且由 Zn/Al-300 的 d (003) ，算得层间距为 0.551 nm，较 Zn/Al-LDHs 的 0.302 nm 有所增加，这表明 Zn/Al-300 吸附水中 SO_4^{2-} 重组装的过程中，SO_4^{2-} 插入了层间[14]。

表 1　Zn/A-LDHs 和吸附 SO_4^{2-} 原字符串前后的 Zn/Al-300 的红外吸收峰

Table 1　IR Data of Zn/A-LDHs, Zn/Al-300 and Zn/Al-300 after sulfate adsorbed

	峰值(cm^{-1})		
	Zn/Al-LDHs	Zn/Al-300	吸附后 Zn/Al-300
层间 V_{O-H}	3 442	3 443	4 327
δ_{O-H}	1 630		1 618
V_{O-C-O}	1 364	1 397	
V_{O-S-O}			1 164
$V_{Zn-O-Al}$	783		793
$\delta_{Zn-O-Al}$	449		442

吸附 SO_4^{2-} 前后的 Zn/Al-300 及 Zn/Al-LDHs 的红外吸收谱图如图 2 所示，相应的分析结果列于表 1。通过对比可知: 吸附 SO_4^{2-} 后的 Zn/Al-300 只有 SO_4^{2-} 的伸缩振动峰，却没有出现 CO_3^{2-} 的特征峰，说明 SO_4^{2-} 参与了 Zn/Al-300 的结构重建，并且在层状结构中代替了原有 CO_3^{2-} 在层间的作用; Zn/Al-300 没有出现层状结构的特征峰，但是吸附 SO_4^{2-} 后，出现水滑石特有的 Zn-O-Al 的弯曲振动峰，说明 Zn/Al-300 吸附水中 SO_4^{2-} 后，层状结构得到恢复。因此，红外谱图的分析结果再次证明 Zn/Al-300 吸附水中 SO_4^{2-} 过程的同时，层状结构也得以恢复。

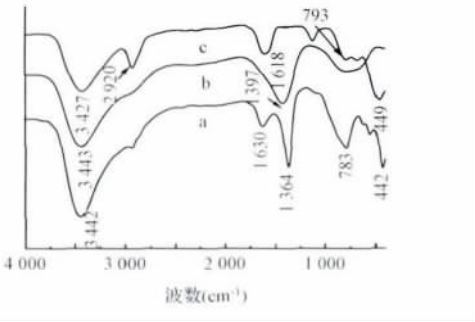

图 2　Zn/A-LDHs 和吸附 SO_4^{2-} 前后的 Zn/Al-300 的红外吸收图

Fig. 2　IR of Zn/A-LDHs(a) , Zn/Al-300(c) and Zn/Al-300 after sulfate adsorbed(b)

2.2　操作参数对 SO_4^{2-} 吸附的影响

2.2.1　时间对吸附的影响

Zn/Al-300 及 Zn/A-LDHs 对 SO_4^{2-} 的吸附量随时间的变化趋势如图 3 所示。由图可以看出，Zn/Al-300 和 Zn/Al-LDHs 对 SO_4^{2-} 的吸附量随时间的延长而增加。当吸附时间为 1 h 时，Zn/Al-300 的吸附量为 44.19 mg/g，而 Zn/Al-LDHs 的吸附量仅为 29.10 mg/g; 吸附 3 h 时，Zn/Al-300 的吸附量为 60.06 mg/g，大于 3 h 时，吸附量几乎不变，表明吸

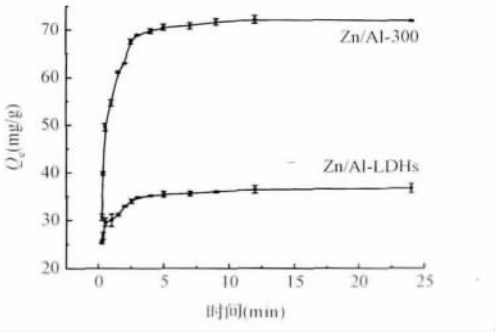

图 3　时间对 Zn/Al-300 以 Zn/A-LDHs 吸附 SO_4^{2-} 的效果影响

Fig. 3　Effect of contact time on removal of SO_4^{2-} by Zn/Al-300, Zn/Al-LDHs

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

附达到了平衡,因此选择 3 h 为 Zn/Al-300 的最佳时间。同理,选择 5 h 为 Zn/Al-LDHs 的最佳吸附时间,此时其吸附量为 35.05 mg/g。

将 Zn/Al-300 与 Zn/Al-LDHs 的吸附过程对比:Zn/Al-300 的平衡吸附量较大,这是因为 Zn/Al-300 与 Zn/Al-LDHs 相比,比表面积和微孔孔径均大幅度增加,表面吸附作用增强[15];Zn/Al-LDHs 的吸附达到平衡需较长时间,是因为 Zn/Al-300 对 SO_4^{2-} 的吸附主要依靠层状结构的恢复,Zn/Al-LDHs 对 SO_4^{2-} 的吸附主要依靠离子交换,离子交换的过程是 SO_4^{2-} 在层间孔隙扩散的过程,需要克服较大的内扩散阻力。

用准一级动力学方程、准二级动力学方程以及颗粒扩散模型对 Zn/Al-300 吸附 SO_4^{2-} 的过程进行描述所用方程分别如式(2)、(3)和(4)所示,拟合结果如表 2 所示。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

$$Q_t = K_p t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中:t 为反应时间(h);Q_t 为在 t 时刻 SO_4^{2-} 的吸附量(mg/g);Q_e 为平衡时 SO_4^{2-} 吸附量(mg/g);k_1(min^{-1})和 k_2(mg/(g·min))为准一级和准二级速率参数;K_p(mg/(g·$min^{0.5}$))为颗粒扩散速率参数;C 为边界层效应的程度。

由表 2 可以看出,Zn/Al-300 吸附 SO_4^{2-} 的过程用颗粒扩散方程较好;准二级动力学方程次之。但是针对 Zn/Al-LDHs,准二级动力学方程拟合效果最好。

有关研究表明,当拟合过程中 Q_t 与 $t^{0.5}$ 通过原点、且线性拟合度较好时,吸附速率的惟一控制步骤为颗粒内扩散过程[16]。由表 2 可知,用颗粒内扩散方程拟合的 R^2 为 0.998、且 C 不为零,这表明 Zn/Al-300 吸附 SO_4^{2-} 的颗粒内扩散过程是该吸附速率的控制步骤,但并不是惟一的速率控制步骤,吸附速率同时还可能受颗粒外扩散过程(如表面吸附和液膜扩散)的控制。

表 2 不同动力学方程对 Zn/Al-300 吸附水中 SO_4^{2-} 的拟合结果

Table 2 Data of sulfate adsorption fitting to different kinetic models

类水滑石	准一级动力学			准二级动力学			颗粒内扩散		
	Q_e	K_1	R^2	Q_e	K_2	R^2	K_P	C	R^2
Zn/Al-300	13.18	0.4737	0.751	63.4	0.128	0.996	3.33	1.86×10^{-4}	0.998
Zn/Al-LDHs	24.58	0.8810	0.819	34.4	0.605	0.992	1.58	0.5476	0.873

2.2.2 溶液的初始 pH 对吸附的影响

实验测得 pH 的影响曲线见图 4。由图 4 看出,pH 对 Zn/Al-300 吸附 SO_4^{2-} 的影响并不明显。当 pH 在 2~4 时,Zn/Al-300 的吸附量随着 pH 的升高略有下降,当 pH 在 5~7 时,Zn/Al-300 的吸附量趋于平衡。当 pH 大于 8 时,Zn/Al-300 的吸附量下降。

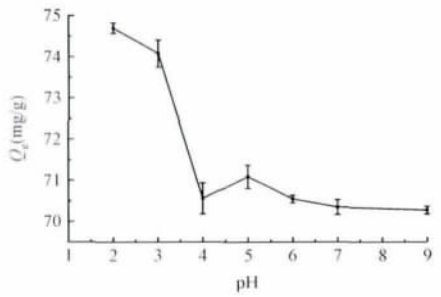

图 4 初始 pH 对 Zn/Al-300 硫吸附性能的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on removal of SO_4^{2-} by ZnAl-300

Zn/Al-300 的吸附过程首先为水中 SO_4^{2-} 和 OH^- 将同时参与 Zn/Al-300 的结构重组,其次为水中 SO_4^{2-} 与层间的部分 OH^- 发生离子交换的过程。当 pH 在 2~4 时,水中的阴离子只剩 SO_4^{2-},因此,此时的去除效果较好;当溶液 pH 大于 8 时,Zn/Al-300 表面带正电荷的 H^+ 被带负电荷的 OH^- 代替,一方面,H^+ 的静电吸附作用减弱;另一方面,OH^- 浓度的升高会与 SO_4^{2-} 产生竞争吸附,抑制 Zn/Al-300 吸附 SO_4^{2-} 的过程。因此,Zn/Al-300 吸附 SO_4^{2-} 的能力下降。

2.2.3 Zn/Al-300 投加量对吸附的影响

Zn/Al-300 的投加量是吸附剂表面吸附点位数量的宏观表现,而吸附点位的数量会影响 Zn/Al-300 吸附能力的大小,因此,实验考察 Zn/Al-300 投加量对 SO_4^{2-} 去除效果的影响,实验结果如图 5 所示。

当 Zn/Al-300 的投加量为 200~1 000 mg/L 时,SO_4^{2-} 的去除率迅速升高,而吸附剂的单位吸附量却

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

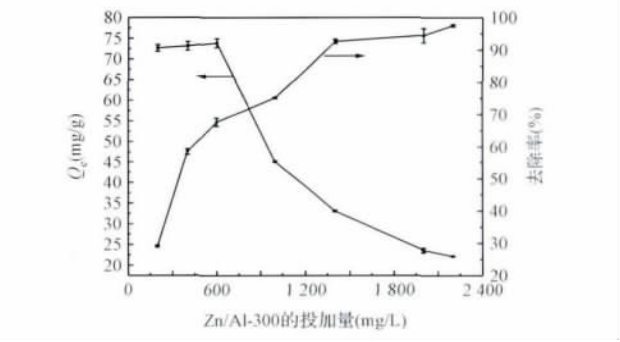

图 5　Zn/Al-300 投加量对吸附的影响

Fig. 5　Effect of amount of absorbed SO_4^{2-} on removal of sulfate by Zn/Al-300

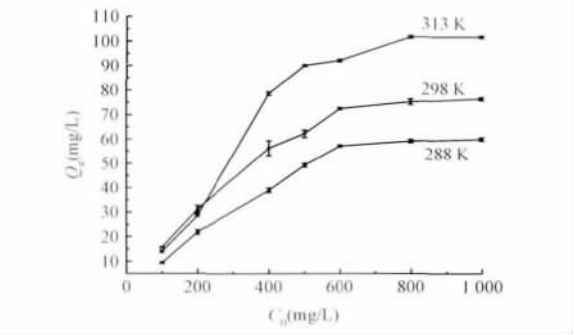

图 6　Zn/Al-300 吸附 SO_4^{2-} 的等温曲线

Fig. 6　Isotherms of SO_4^{2-} adsorption from sludge filtrate on ZnAl-300

变化不大。这是因为低投加量时，Zn/Al-300 的吸附点位数多于 SO_4^{2-} 的含量，因此，Zn/Al-300 能快速与水中的 SO_4^{2-} 结合；当 Zn/Al-300 投加量为 1 000 ~ 1 400 mg/L 时，SO_4^{2-} 的去除率继续升高，而吸附剂的单位吸附量开始下降。说明此刻 Zn/Al-300 的吸附点与水中 SO_4^{2-} 的量持平；Zn/Al-300 投加量为 1 400 ~ 2 000 mg/L 时，SO_4^{2-} 的吸附去除率达 96%，并趋于平衡，而吸附剂的饱和吸附量逐级减少。这是由于水中 SO_4^{2-} 的量是一定的，吸附点位的增加并没有使 Zn/Al-300 的单位吸附升高反而下降。因此，在实际废水处理的过程中，应根据水中 SO_4^{2-} 的浓度等具体情况确定的 Zn/Al-300 投加入量。

2.3　不同温度下的吸附等温曲线

图 6 为 Zn/Al-300 的吸附等温曲线。由图可知，各等温曲线的趋势均一致。以水温为 298 K 为例，当溶液中 SO_4^{2-} 浓度为 0 ~ 200 mg/L，Zn/Al-300 对 SO_4^{2-} 的吸附量随 SO_4^{2-} 浓度的升高由 15.09 mg/g 升至 63.14 mg/g，但是，当 SO_4^{2-} 浓度大于 200 mg/L 时，Zn/Al-300 对 SO_4^{2-} 的吸附量趋于平衡，达到饱和吸附量 76.13 mg/g。

利用 Langmuir、Freundlich 吸附等温方程对数据进行拟合，拟合结果如表 3 所示。

Langmuir 吸附等温方程式为:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$$

Freundlich 吸附等温方程式为:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n}$$

式中: Q_m 为吸附剂的最大吸附量(mg/g); C_e 为溶液中溶质的平衡浓度(mg/L); Q_e 为吸附剂的吸附量(mg/g); K_L、K_F 分别为 Langmuir 型、Freundlich 型方程的系数。

由表 3 可以看出，用 Langmuir 方程拟合时，; 同时，可决系数 R^2 均大于 0.99，因此，Langmuir 方程更适描述 Zn/Al-300 的吸附过程，即 Zn/Al-300 的吸附过程接近于单层吸附行为; 同时，可以看出温度的升高有助于 Zn/Al-300 吸附容量的增大，可以说明此吸附过程为吸热反应。用 Freundlich 等温方程拟合时，结果表明，其不能较好地描述 Zn/Al-300 的吸附过程，但通过 n 值在 1 ~ 10 之间[17]，可以说明 Zn/Al-300 吸附 SO_4^{2-} 的过程具有选择性的。

2.4　吸附剂的脱附、再生实验

吸附剂的广泛应用与其可再生性有密切的关系。因此，本实验对吸附剂进行了脱附再生实验。

表 3　不同等温曲线方程对吸附的拟合结果

Table 3　Data of phosphate adsorption fitting to different kinetic models

Zn/Al-300	Langmuir			Freundlich		
	Q_m(mg/g)	K_L	R^2	K_F	n	R^2
288 K	58.61	0.073	0.999	2.665	3.122	0.921
298 K	66.10	0.033	0.999	6.432	2.665	0.958
303 K	112.36	0.017	0.996	7.345	1.868	0.914

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

脱附结果如图 7 所示，对应脱附剂种类与浓度见表 4。

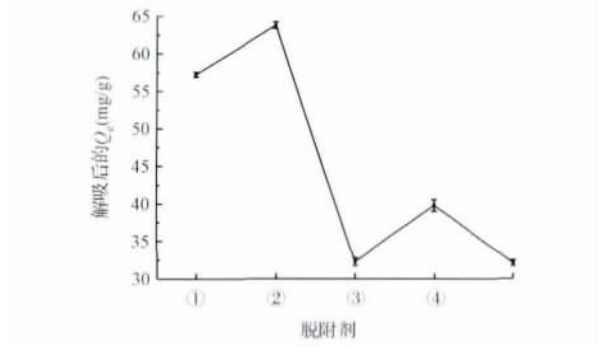

图 7 脱附剂种类对脱附的影响

Fig. 7 Effect of kind of desorbent on SO_4^{2-} desorbetion

表 4 脱附剂种类及浓度与编号对照表

Table 4 Contrast from kinds and density of desorbents to number

编 号	1	2	3	4	5
脱附剂	Na_2CO_3	Na_2CO_3	$NaNO_3$	$NaNO_3$	蒸馏水
浓度(mg/L)	0.1	0.5	0.1	0.1	

由图可知，脱附效果同时受脱附剂的种类和浓度的影响。当脱附剂选择 $NaNO_3$ 时，脱附效果与采用蒸馏水时较为相近。当用 Na_2CO_3 代替 $NaNO_3$ 时，脱附效果明显改善，而且随着 Na_2CO_3 浓度由 0.1 mol/L 升为 0.5 mol/L，脱附量由 57.23 mg/g 升高为 63.75 mg/g。因此，选择 0.5 mol/L 的 Na_2CO_3 作为脱附剂较为理想。当采用蒸馏水作为脱附剂处理吸附材料时，具有一定的脱附效果，但是效果不太理想。

确定脱附剂后，重复“脱附-再生-吸附”过程。再生实验的再生次数和相应的饱和吸附量的关系为：再生 4 次之前，饱和吸附量几乎保持在 60 mg/g。说明此吸附剂具有较好的重复使用性。当继续重复使用时，饱和吸附量开始逐渐降低，直至再生 12 次时，吸附剂的吸附容量仅为 31.2 mg/g。这可能是由于多次的焙烧破坏了吸附剂的“记忆效应”，而且结构的重组过程使得吸附剂的结晶度下降而造成的。

2.5 经济性分析

目前，应用吸附法净化地下水中硫酸盐的重点是选择经济性较高的吸附剂。结合目前各种吸附剂的价格，处理 1 m^3 的地下饮用水(以硫酸盐的质量浓度为 750 mg/L 计)以及净化后质量浓度低于 250 mg/L 等条件，比较 5 种吸附剂的成本，并将成本列于表 5。

表 5 吸附剂成本分析

Table 5 Cost analysis of adsorbents

吸附剂种类	吸附剂投加量(g/L)	吸附剂单价(元/t)	费 用(元/t 水)
方沸石	25.0(文献[9])	680	17.00
铁矿石	12.5(文献[7])	1485	18.56
蒙脱石	14.2(文献[8])	660	9.37
铝酸钙	5.0(文献[10])	2 000	10.00
Zn/Al-300	7.6	7 500	5.70

由表 5 可以看出，Zn/Al-300 净化硫酸盐的费用为 5.7 元/t。与其他几种吸附剂相比，费用较低。因此，将 Zn/Al-300 应用于脱除地下饮用水中的硫酸盐是具有一定优势的。

4 结 论

(1) 通过对吸附后 Zn/Al-300 及 Zn/Al-LDHs 的 X 射线衍射图对比表明，Zn/Al-300 在吸附 SO_4^{2-} 的过程中存在“记忆效应”。

(2) 动力学方程拟合结果显示，Zn/Al-300 的吸附过程符合准二级动力学，室温下吸附量 3 h 已趋于平衡，其饱和吸附量为 63.4 mg/g。颗粒内扩散方程拟合结果表明，颗粒内部扩散不是惟一的控速阶段。初始 pH 对 Zn/Al-300 吸附 SO_4^{2-} 的影响较小，溶液初始 pH 在 2 时吸附量最大；Zn/Al-300 的投加量越低时，其饱和吸附量越大。

(3) 通过对比不同温度下等温曲线可得，温度的升高有利于吸附的进行。等温曲线的拟合表明，Zn/Al-300 对 SO_4^{2-} 吸附过程为吸热反应。用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式拟合，Langmuir 更加适合描述其吸附过程。

(4) 吸附剂的脱附、再生实验表明，该吸附剂在地下水净化中可以重复使用，由此可以降低在实际应用中的处理成本。将 Zn/Al-300 与其他吸附剂相比较，Zn/Al-300 的处理成本相对较低。

参 考 文 献

[1] Ashref Darbi, Thiruenkatachari Viraraghavan, Yee-hung Jin, et al. Sulfate removal from water. Water Quality Research

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Journal of Canada,**2003**,38(1):169-182

[2] **顾秋香,苏庆平,刘丽,等. 吸附法脱除水中硫酸根技术进展. 无机盐工业,2008**,40(11):5-7
Gu Q. X.,Su Q. P.,Liu L,et al. Progress on removal technology of SO_4^{2-} from water by adsorption method. Inorganic Chemicals Industry,**2008**,40(11):5-7(in Chinese)

[3] Reis M. A. M.,Almeida J. S.,Lemos P. C.,et al. Effect of hydrogen sulfide on growth of sulfate reducing bacteria. Biotechnology an Bioengineering,**1992**,40(5):593-600

[4] Chol. E.,Rim J. M. Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment. Water Science Technology,**1994**,30(8):45-54

[5] Boualfa C. Sulfate removal from aqueous solutions by hydrous iron oxide in the presence of heavy metals and competitive anions. Desalination,**2010**,250(1):428-432

[6] Isa Z. Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion. Appliance Environmental Microbiology,**1986**,51(3):572-582

[7] **赵鹏,孙进,李龙海. 酸性矿井废水中硫酸根离子的矿物吸附特性研究. 黄金,2006**,27(4):54-56
Zhao P.,Sun J.,Li L. H. Characteristics of mineral adsorbent in adsorbing sulfate in acid mine drainage. Gold,**2006**,27(4):54-56(in Chinese)

[8] **刘桂荣,廖立兵. 柱撑蒙脱石吸附水中硫酸根离子的实验研究. 矿物学报,2001**,21(3):470-472
Liu G. R.,Liao L. B. Removal of sulfate from aqueous solutions by adsorption on pillared nimorillonite. Acta Minalogica Scinica,**2001**,21(3):470-472(in Chinese)

[9] **朱俊,王宁. 天然沸石在环保中的应用. 矿物学报,2003**,23(3):250-254
Zhu J.,Wang N. Applications of natueal zeblites to environmental protection. Acta Minalogica Scinica,**2003**,23(3):250-254(in Chinese)

[10] **贺琨. 铝酸钙粉对水中硫酸根的去除研究. 供水技术,2011**,5(3):23-25
He K. Removal of sulfate from water by calcium aluminate powder. Water Technology,**2011**,5(3):23-25(in Chinese)

[11] **孙媛媛,曾希柏,白玲玉. Mg/Al 双金属氧化物对 As(V) 吸附性能的研究. 环境科学学报,2011**,31(7):1377-1385
Sun Y. Y.,Zeng B. X.,Bai L. Y. Adsorption of arsenate from aqueous solution by Mg/Al layered double oxide. Acta Scientiae Circumstantiae,**2011**,31(7):1377-1385(in Chinese)

[12] You Y.,Zhao H.,Vance G. F. Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide. Apply Clay Science,**2002**,21(5):217-226

[13] Chang M. Y.,Juang R. S. Adsorption of tannic acid,humic acid and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. J. Colloid Interface SCI,**2004**,278(1):18-25

[14] Wang S. L.,Hseu R. J.,Chang R. R.,et al. Adsorption and thermal desorption of Cr(VI) on Li/Al layered double hydroxide. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects,**2006**,277(1):8-14

[15] **王立秋,王海增,李冬梅,等. 层状氢氧化镁铝对偶氮染料酸性黑 10B 的脱色性能研究. 环境污染治理技术与设备,2006**,7(9):41-47
Wang L. Q.,Wang H. Z.,Li D. M.,et al. Study on decolorization of wastewater containing acid black 10B by Mg/Al layer double hydroxides. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control,**2006**,7(9):41-47(in Chinese)

[16] Ho Y. S.,Mckay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solutions by wood. Transactions of the Institution of Chemical Engineers,**1998**,76(2):183-191

[17] **李明愉,曾庆轩,冯长根,等. 离子交换纤维吸附儿茶素的热力学. 化工学报,2005**,56(7):1164-1167
Li M. Y.,Ceng Q. X.,Feng C. G.,et al. Thermodynamic study of adsorption of catechin on ion exchange fiber. Journal of Chemical Industry and Engineering,**2005**,56(7):127-130(in Chinese)

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net