齐 鲁,陈思哲,丁素莹,等.NiFe LDHs 的制备及其吸附去除废水中硝酸盐的性能和机理分析 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):6068-6078.
Qi L, Chen S Z, Ding S Y, et al. Preparation of NiFe LDHs and its adsorption performance and mechanism analyses of removing nitrate from wastewater [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):6068-6078.

NiFe LDHs 的制备及其吸附去除废水中硝酸盐的性能和机理分析

齐 鲁[1],陈思哲[1],丁素莹[1],秦 杨[1],王小军[2],史玉乾[2],周光伟[2],刘国华[1*] (1.中国人民大学化学与生命资源学院,低碳水环境技术研究中心,北京 100872；2.甘肃银光化学工业集团有限公司,甘肃 白银 730900)

摘要：硝酸盐废水对人类及生态环境造成潜在威胁,吸附法因高效率、低成本在硝酸盐去除领域具有良好的应用前景.而层状金属氢氧化物的层间距特性,有利于对硝酸盐的吸附.采用共沉淀-水热法制备了镍铁层状双金属氢氧化物(NiFe LDHs),通过正交试验确定材料最佳制备条件为镍铁摩尔比为 4:1,水热时间为 12h,水热温度为 120℃.NiFe LDHs 对于硝酸盐的吸附量能够达到 37.48mg/g.吸附动力学曲线符合准二级动力学方程,且吸附过程符合 Langmuir 模型,预测的最大吸附容量为 38.88mg/g.NiFe LDHs 在 pH 值 3~10 时保持良好的硝酸盐吸附效率,高浓度阴离子共存条件下仍然有较高的硝酸盐吸附容量,其中 HCO_3^-对硝酸盐的吸附影响最大.使用 0.1mol/L 的 NaCl 溶液进行吸附剂的解吸最佳,5 次循环吸附实验后能保持 87.1%的硝酸盐去除率.表征结果表明,在吸附前后 NiFe LDHs 基本层状双金属氢氧化物结构保持不变,吸附机理主要为静电引力、表面络合与离子交换.

关键词：镍铁层状双金属氢氧化物；硝酸盐；吸附性能；吸附机理
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)11-6068-11

Preparation of NiFe LDHs and its adsorption performance and mechanism analyses of removing nitrate from wastewater.

QI Lu[1], CHEN Si-zhe[1], DING Su-ying[1], QIN Yang[1], WANG Xiao-jun[2], SHI Yu-qian[2], ZHOU Guang-wei[2], LIU Guo-hua[1*] (1.Research Center for Low Carbon Technology of Water Environment, School of Chemistry and Life Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China；2.Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd, Baiyin 730900, China). *China Environmental Science*, 2025,45(11)：6068~6078

Abstract：Nitrate wastewater was considered a potential threat to human health and the ecological environment. The adsorption method was regarded as promising for nitrate removal due to its high efficiency and low cost. The interlayer spacing characteristics of layered metal hydroxides were found to be favorable for nitrate adsorption. Nickel-iron layered double hydroxides (NiFe LDHs) was prepared by coprecipitation-hydrothermal method. The optimal preparation conditions were determined through orthogonal experiments as follows: nickel-to-iron molar ratio of 4:1, hydrothermal time of 12hours, and hydrothermal temperature of 120°C. The adsorption capacity of NiFe LDHs for nitrate can reach 37.48mg/g. The adsorption kinetics curve conforms to the quasi second order kinetic equation, and the adsorption process conforms to the Langmuir model. The predicted maximum adsorption capacity is 38.88mg/g. High nitrate adsorption efficiency was maintained by NiFe LDHs within the pH range of 3~10, and a considerable nitrate adsorption capacity was observed even in the presence of high concentrations of coexisting anions, with HCO_3^- identified as having the most significant impact. The optimal desorption of the adsorbent was achieved using 0.1mol/L NaCl solution, and after five consecutive adsorption-desorption cycles, a nitrate removal rate of 87.1% was retained. Characterization results indicated that the layered structure of NiFe LDHs was essentially maintained before and after adsorption, and the primary adsorption mechanisms were determined to be electrostatic attraction, surface complexation, and ion exchange.

Key words：nickel-iron layered double hydroxide；nitrate；adsorption property；adsorption mechanism

硝酸盐(NO_3^-)是水体中常见的污染物之一,当浓度严重超标时,人体的消化系统会将硝酸盐还原为具有毒性的亚硝酸盐,对人体健康造成危害,诱发蓝婴综合征[1]、神经骨骼、皮肤和肠道等肿瘤疾病[2].此外,硝酸盐在水体中不断累积,容易造成水体富营养化,浮游微生物和藻类的不断泛滥,引发水华和赤潮等环境污染现象[3],对人类的饮水安全造成威胁[4].因此,为了保障健康和饮用水安全,保护水体生态环境,寻找经济有效的硝酸盐污染控制方法具有十分重要的意义.

硝酸盐具有可溶性和化学稳定性,因此通过混

收稿日期：2025-03-16
基金项目：国防科工局基础产品创新科研项目(2024020056)
* 责任作者, 教授, lgh@ruc.edu.cn

凝、沉淀、过滤等传统的方法很难将其去除.目前常用的水处理技术有生物反硝化法[5]、电化学还原法[6]、反渗透法[7]和吸附法[8]等,吸附法因其具有去除效率高、工艺简单、适用范围广和成本低廉等优点被广泛研究用于废水中硝酸盐的去除.研究表明,硝酸盐的主要吸附机制包括静电吸附、离子交换、络合、氢键作用等,且吸附机制由吸附剂的结构、组成、表面性质和吸附条件决定[9].然而,常见的吸附材料存在分离与回收损耗大、对水中阴离子特异性吸附能力弱和硝酸盐吸附容量有限等缺点.MOFs[10]虽然具有高的比表面积,但其选择性高度依赖孔道与功能基团匹配,目前常用于吸附抗生素、染料等有机污染物,对于硝酸盐的吸附存在局限性.活性炭[11]受限于非定向孔结构,未改性的活性炭吸附容量通常不高,并且其吸附缺乏靶向性,需要经过功能化改性来提高其吸附性能,进而增加处理成本,离子交换树脂[12]虽对特定阴离子吸附量可观,但再生难题与共存离子干扰问题突出.这些现存的问题限制了吸附法在硝酸盐废水处理中的应用,因此开发能够定向吸附硝酸盐的吸附剂十分必要.

层状双金属氢氧化物(LDHs)是一种阴离子型纳米吸附材料,具有良好的热稳定性[13]、可调节性[14]、较高的表面电荷[15],在硝酸盐的吸附去除领域具有巨大的应用前景.已有的研究表明 LDHs 对有机物、无机物以及硝酸盐均表现出良好的吸附性能[16-19],由此可见,LDHs 在硝酸盐吸附领域具有较高的研究前景.

LDHs 的层间间距会随着金属离子层板的不同而改变,使得不同金属离子层板组成的 LDHs 对不同的氧阴离子的亲和力有差异[20],NiFe 型 LDHs (NiFe(HT))对硝酸盐离子的亲和力最大,主要原因为 NiFe(HT)的基底间距为 0.81nm,计算得其层间间距约为 0.33nm,与硝酸盐的离子直径(0.33nm)相似,使得 NiFe(HT)能够通过离子交换作用稳定吸附硝酸盐离子,表现出较好的硝酸盐吸附效果.

基于以上研究,本文旨在通过共沉淀-水热法制备结晶度良好的 NiFe LDHs,利用其层间间距的“离子筛”特性,将其作为对硝酸盐具有特异性吸附效果的高效硝酸盐吸附剂,探究其吸附性能,分析其吸附机理,为硝酸盐的高效去除提供更多选择.

1　材料与方法

1.1　NiFe LDHs 的制备

本研究采用共沉淀-水热法制备镍铁水滑石材料[21],具体步骤如下:准确称量 5mmol 的 $FeCl_3·6H_2O$ 与 20mmol 的 $NiCl_2·6H_2O$ 溶于 100mL 去离子水中,记为 A 溶液.再配置 100mL 浓度 1.5mol/L 的 NaOH 溶液,记为 B 溶液.将 A 和 B 溶液同时缓慢加入盛有 100mL 去离子水的烧杯中,使 pH 值控制在 9~10 之间,然后磁力搅拌 30min,将悬浊液转移入反应釜的聚四氟乙烯内衬中,在 120℃的烘箱中反应 12h 后取出,用去离子水将产物洗涤至中性后离心分离,在 60℃下烘干 5h,用研钵研磨成粉末状保存.

1.2　材料的表征

采用日立 SU8020 扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)观察样品微观形貌信息,包括样品的表面特征与尺寸大小等;采用德国布鲁克公司 D8ADVANCE X 射线衍射仪(X-ray diffraction,XRD)分析得到样品的物质结构信息,包括其特定晶体结构与晶面间距等;采用美国尼高力公司 iS10FTIR spectrometer 傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer,FTIR)对样品进行扫描分析,扫描波数范围为 400~4000cm^{-1},根据红外谱图中的峰位置及其变化情况,分析材料所含官能团与化学键;采用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy XPS)(赛默飞 EscaLab 250Xi)分析样品中元素的化学状态.采用全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)(美国 Micromeritics ASAP 2020HD88)分析样品的比表面积、孔体积和孔径.

1.3　试验用水来源

以 100mg/L KNO_3 模拟硝酸盐污染废水评估材料的吸附性能,实验所用水源均为超纯水配水,利用紫外分光光度法测定波长 220nm 与 275nm 处的吸光值,进行硝酸盐浓度、吸附剂对硝酸盐的吸附容量及硝酸盐去除率的计算,公式如下:

(1)硝酸盐浓度计算:

根据 $A_{测}=A_{220}-2A_{275}$ 计算样品吸光度,以 A 测为横坐标,硝酸盐氮浓度为纵坐标绘制硝酸盐氮标准曲线[22].如图 1 所示,得到曲线拟合方程为

$$y = 4.1804x - 0.0323,\ R^2 = 0.999 \quad (1)$$

式中:x 为吸光值,y 为硝酸盐浓度(mg/L).

(2)硝酸盐去除率通过下式计算:

$$R_e(\%)=(C_0-C_e)/C_0\times100\% \quad (2)$$

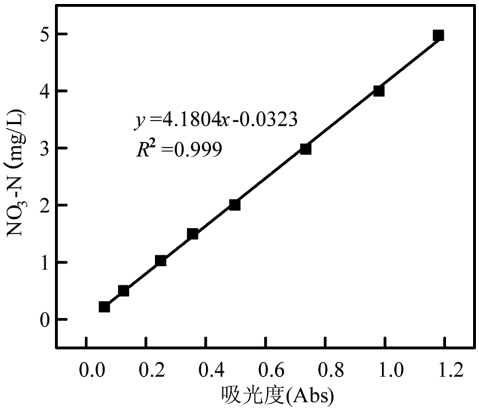


图 1 NO_3^-N 标准曲线

Fig.1 NO_3^-N standard curve

式中:C_0(mg/L)为初始硝酸盐浓度,C_e 为吸附平衡时硝酸盐浓度.

(3)硝酸盐吸附容量通过下式进行计算:

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \tag{3}$$

式中:Q_e(mg/g)为吸附平衡吸附量,m(g)为吸附剂质量,V(L)为溶液体积.

1.4 静态吸附实验

1.4.1 吸附动力学实验 取 100mL 浓度为 100mg/L 的硝酸盐溶液至锥形瓶中,加入 100mg 吸附剂后,将锥形瓶放入恒温振荡器中,并在 25℃下以 120r/min 的速率恒温震荡.分别在 5min、15min、30min、45min、60min、90min、120min 和 150min 时在锥形瓶中取上清液,用 0.45μm 滤头过滤,使用紫外分光光度计测量硝酸盐吸光度并计算分析.

选用准一级和准二级动力学方程对硝酸盐的吸附过程进行拟合,以探究吸附剂对硝酸盐的吸附动力学特性并确定合适的吸附动力学方程[23].采用颗粒内扩散方程研究硝酸盐在吸附剂内的扩散行为[23].吸附方程如下所示.

准一级吸附动力学方程:

$$q_t = q_e[1 - e^{-\frac{k_1}{2.303}t}] \tag{2}$$

准二级吸附动力学方程:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \tag{3}$$

式中:q_e 为平衡时的吸附量,mg/g;q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g;k_1(min^{-1})和 k_2[mg/(g·min)]分别为准一级和准二级动力学方程的吸附速率常数.

颗粒内扩散方程:

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \tag{6}$$

式中:k_i 为颗粒内扩散速率常数(g/(mg·$min^{0.5}$));C 为与边界层厚度有关的参数;t 为吸附时间(min).

1.4.2 吸附等温实验 量取 100mL 浓度为 25,50,75,100,150,200,300mg/L 的硝酸盐溶液至锥形瓶中,分别加入 100mg 吸附剂,将锥形瓶置于 25℃恒温震荡箱中,并以 120r/min 的转速震荡 24h.反应完毕后取上清液,用 0.45μm 的滤头过滤,并测量反应后溶液的吸光度,计算吸附剂的硝酸盐吸附容量.

本实验采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附方程对硝酸盐的吸附过程进行拟合[24].拟合公式分别如下所示:

$$q_e = \frac{K_L q_m}{1 + K_L C_e} C_e \tag{7}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{8}$$

式中:C_e 为吸附平衡浓度,mg/L;q_m 饱和吸附量,mg/g;q_e 是平衡吸附量,mg/g;K_F 为吸附量的常数,L/g;K_L 是 Langmuir 常数,L/mg;n 是吸附趋势常数.

1.4.3 pH 值对吸附效果的影响 选择 100mg/L 的硝酸盐溶液,探究了 pH 值对于吸附剂吸附性能的影响.其中 pH 值用稀盐酸(0.1mol/L)与氢氧化钠(0.1mol/L)溶液调节,分别为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 和 10.0.后续实验及步骤同 1.4.1.在不同时刻取上清液,

1.4.4 共存阴离子对吸附效果的影响 将 Cl^-、SO_4^{2-}、$H_2PO_4^-$作为共存阴离子,研究其对硝酸盐吸附过程的影响,探究吸附剂在复杂环境中对硝酸盐的选择性吸附能力.其中 Cl^-、SO_4^{2-}、$H_2PO_4^-$的浓度分别控制为 100mg/L 和 200mg/L.后续实验及测试步骤同 1.4.1.

1.5 吸附再生性能

首先选择稀盐酸、氢氧化钠和氯化钠作为解吸剂,研究它们的解吸性能,然后选择最佳的解吸剂来研究吸附剂的再生利用性能.取 3 个 100mL 的锥形瓶,分别加入浓度为 0.1mol/L 稀盐酸、0.1mol/L 氢氧化钠和 0.1mol/L 的氯化钠溶液 100mL,将 1g 吸附硝酸盐饱和后的吸附剂于锥形瓶中进行解吸处理 120min,过滤后于 60℃鼓风干燥机中烘干 12h,将烘干吸附剂置于硝酸盐溶液中进行饱和吸附,后重复上述循环吸附实验 5 次,计算每次循环吸附实验过程中吸附剂的硝酸盐去除效率与硝酸盐吸附容量,

研究吸附剂的再生利用性能.

2　结果与讨论

2.1　NiFe LDHs 合成及表征结果分析

2.1.1　NiFe LDHs 合成　采用正交实验对 NiFe LDHs 的制备条件进行优化,分别以水热温度、水热时间与镍铁物质的量比作为考察因素,设计正交实验,NiFe LDHs 投加量为 1g/L,硝酸盐浓度为 100mg/L 时,25℃下 120r/min 振荡吸附 24h 后计算 NiFe LDHs 的硝酸盐吸附量.具体正交实验设计参数及实验结果如下表:

由表 1 可知,在吸附剂的制备过程中,水热温度对于吸附性能具有较大的影响,其次是镍铁物质的量比,水热时间影响较小.当镍铁物质的量比为 4:1,水热时间为 12h,水热温度为 120℃时,NiFe LDHs 吸附剂对硝酸盐具有最佳的吸附性能.选择该吸附剂进行硝酸盐吸附实验,在最佳反应条件下测得硝酸盐吸附量为 37.48mg/g(初始硝酸盐浓度为 100mg/L,吸附剂加入量为 1g/L,反应温度为 25℃,转速为 120r/min,反应时间为 120min).后续实验研究过程中均使用该条件下制备的 NiFe LDHs 材料进行硝酸盐吸附实验以及物化结构表征分析.

表 1　NiFe LDHs 正交试验表

Table 1　NiFe LDHs orthogonal experiment table

项目	镍铁物质的量比	水热时间(h)	水热温度(℃)	吸附量(mg/g)
	2:1	4	120	16.81
	2:1	8	150	20.48
	2:1	12	180	12.94
	3:1	4	150	28.22
	3:1	8	180	9.79
	3:1	12	120	33.00
	4:1	4	180	27.61
	4:1	8	120	35.65
	4:1	12	150	30.56
K_1	50.24	72.64	85.47	
K_2	71.01	65.92	79.26	
K_3	93.82	76.51	50.34	
k_1	16.75	24.21	28.49	
k_2	23.67	21.97	26.42	
k_3	31.27	25.50	16.78	
R	7.60	3.53	11.71	

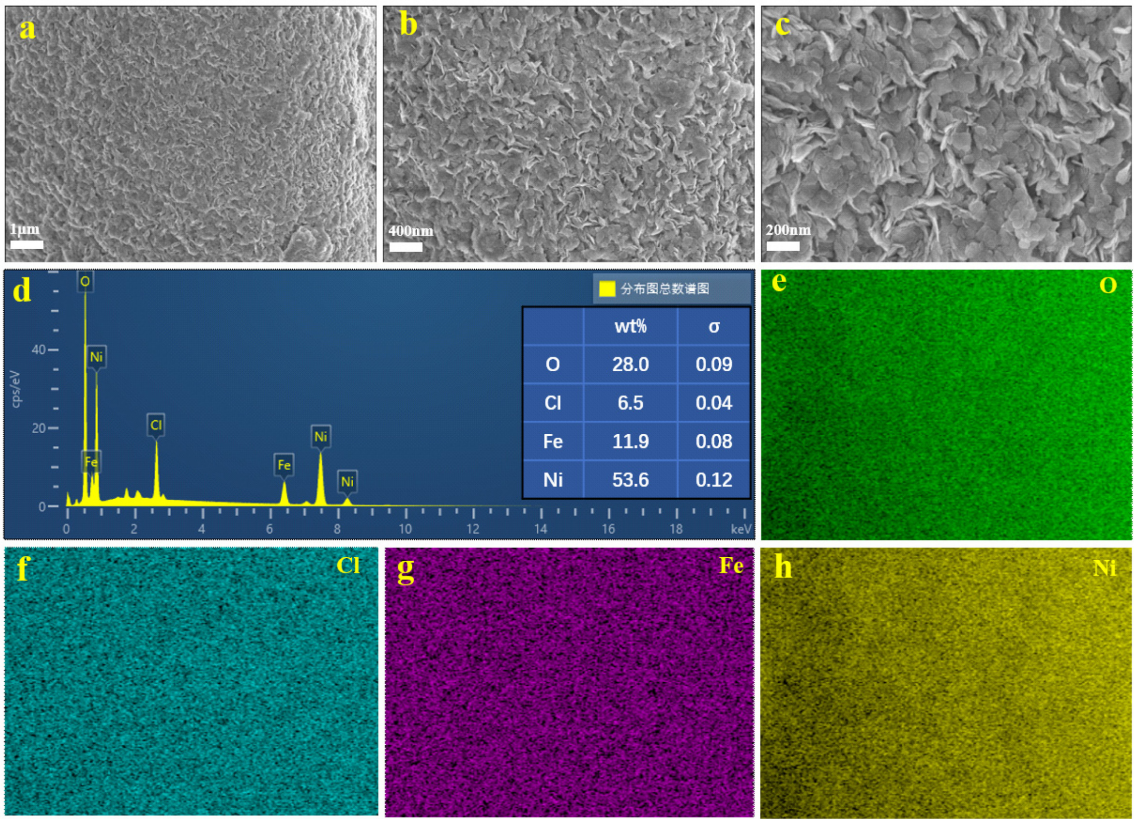


图 2　NiFe LDHs 的 SEM 图、EDS 能谱图及元素分布

Fig.2　SEM, EDS energy spectra and the corresponding element maps of NiFe LDHs

2.1.2　SEM 表征　使用扫描电子显微镜对在最佳条件下制备的 NiFe LDHs 微观形貌进行分析,如图

2(a~c)所示,通过共沉淀−水热法制备的 NiFe LDHs 表面呈现规则的纳米层片结构,晶体大小均匀,表现出明显的 LDHs 结构与良好的结晶性.表面的层状叠加结构有利于扩大吸附剂比表面积,增加暴露的活性位点,提高吸附效率.通过 EDS 表面扫描进一步观察了元素的分布特征,如图 2(d~h)所示.可以发现,各元素分布均匀,Fe 元素与 Ni 元素呈现出约 1:4 的比例,与材料制备前期加入的比例相符.

2.1.3 XRD 表征 采用 XRD 对 NiFe LDHs 的晶型结构进行分析,如图 3 所示,在 2θ 分别为 11.0°、22.2°、34.3°、38.7°、45.8°、60.0°和 61.2°上出现明显峰值,与 FeNi−LDH 标准卡片(PDF#40−0215)的(003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)和(113)晶面相对应,表现出典型的 LDH 材料结构[25−26],意味着 NiFe LDHs 的成功制备.

2.1.4 BET 表征 使用全自动比表面积和孔隙率分析仪对 NiFe LDHs 进行了 N_2 吸附/解吸测试(BET),以分析样品的比表面积及孔径分布,如图 4 所示.NiFe LDHs 属于 IV 型吸附等温线并表现出 H3 型回滞环,表明其具有介孔结构[27].其比表面积达到 114.87m^2/g,孔径大小为 3~8nm.通常情况下吸附剂的比表面积与其吸附性能呈现正相关,该材料较大的比表面积使其在吸附法水处理中表现出较大的应用前景.

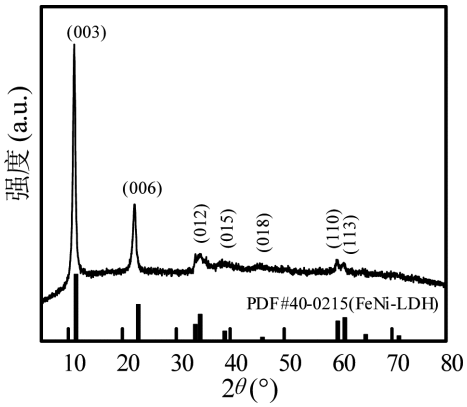


图 3 NiFe LDHs 的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of NiFe LDHs

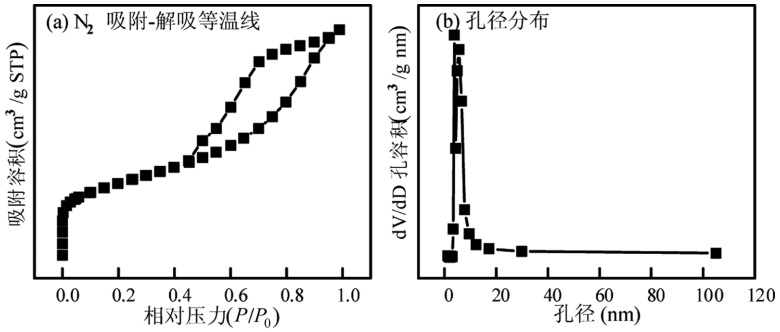


图 4 NiFe LDHs 的 N_2 吸附−解吸等温线和孔径分布

Fig.4 N_2 adsorption−desorption isotherms and pore size distribution of NiFe LDHs

2.2 吸附动力学拟合结果分析

对在最佳条件下制备的 NiFe LDHs 进行吸附动力学实验,取 NiFe LDHs 的投加量为 1g/L,硝酸盐浓度为 100mg/L,并分别使用准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对数据进行拟合,结果如图 5 所示.NiFe LDHs 在前 30min 内可以快速吸附硝酸盐,随着吸附时间的增加,NiFe LDHs 的吸附速度不断降低,在 90min 左右达到吸附平衡,溶液中的硝酸盐浓度趋于不变,吸附剂在水中处于吸附−解吸的动态平衡状态.由表 2 可知,经过拟合后,得出相关动力学拟合参数中,准一级动力学模型的拟合度(R^2>0.97)低于准二级动力学模型的拟合度(R^2>0.99),由此可知,相比准一级动力学模型,使用准二级动力学模型来描述 NiFe LDHs 的吸附过程最佳,NiFe LDHs 的吸附过程主要为化学吸附[28].

对 NiFe LDHs 吸附硝酸盐的吸附动力学结果进行颗粒内扩散模型拟合,如图 6 所示,NiFe LDHs 吸附硝酸盐的过程主要分为 3 个连续的阶段.第一阶段反应速度较快,为硝酸盐在 NiFe LDHs 的外表面扩散过程.第二阶段是硝酸盐逐渐扩散到 NiFe LDHs 的内孔中,为孔内扩散过程,该过程反应速率下降,硝酸盐向材料内部扩散受到阻碍.第三阶段 NiFe LDHs 吸附硝酸盐逐渐达到平衡,硝酸盐基本占据 NiFe LDHs 上的活性吸附位点,反应速率最小.

由图 5 可知,在 3 个阶段分别拟合的直线都未经过原点,表明除内扩散过程外还存在其他硝酸盐吸附限速步骤[29].

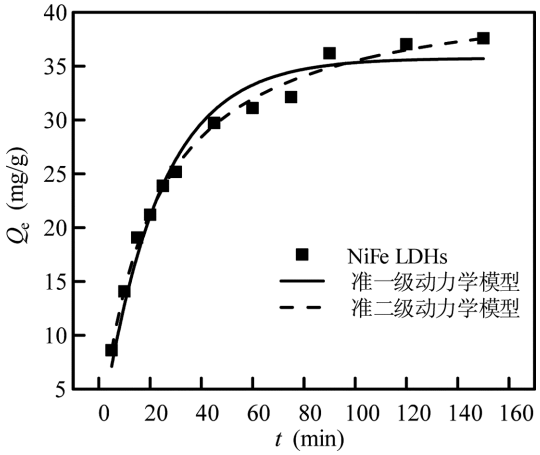


图 5　NiFe LDHs 吸附硝酸盐的吸附动力学

Fig.5　Adsorption kinetics of nitrate by NiFe LDHs

表 2　NiFe LDHs 吸附硝酸盐的吸附动力学拟合参数

Table 2　Adsorption kinetics fitting parameters of NiFe LDHs for nitrate adsorption

初始硝酸盐浓度 (mg/L)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	Q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	Q_e (mg/g)	k_2 (g/(mg·min))	R^2
100	35.74	0.04	0.97	42.57	0.001	0.99

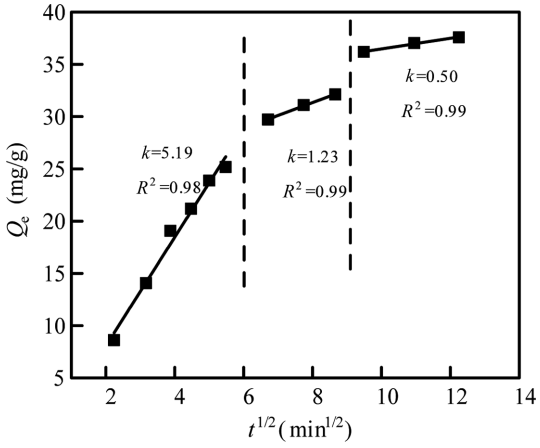


图 6　NiFe LDHs 吸附硝酸盐的颗粒内扩散

Fig.6　Intra particle diffusion of nitrate adsorption by NiFe LDHs

2.3　吸附等温线拟合结果分析

分别使用 25~300mg/L 浓度的硝酸盐溶液对 NiFe LDHs 进行吸附实验,并使用 Langmuir 与 Freundlich 吸附等温模型对结果进行拟合,如图 7 所示,随着硝酸盐溶液浓度的不断提高,NiFe LDHs 的硝酸盐吸附容量也在逐渐上升.由表 3 可知,Langmuir 模型所预测的 NiFe LDHs 硝酸盐最大吸附容量为 38.88mg/g.Langmuir 吸附等温模型的 R^2 为 0.99,Freundlich 吸附等温模型的 R^2 为 0.80,Langmuir 吸附等温模型具有更高的相关系数,所以使用 Langmuir 吸附等温模型来描述 NiFe LDHs 的吸附过程更好,NiFe LDHs 对硝酸盐的吸附过程可以看作单分子层吸附[30].

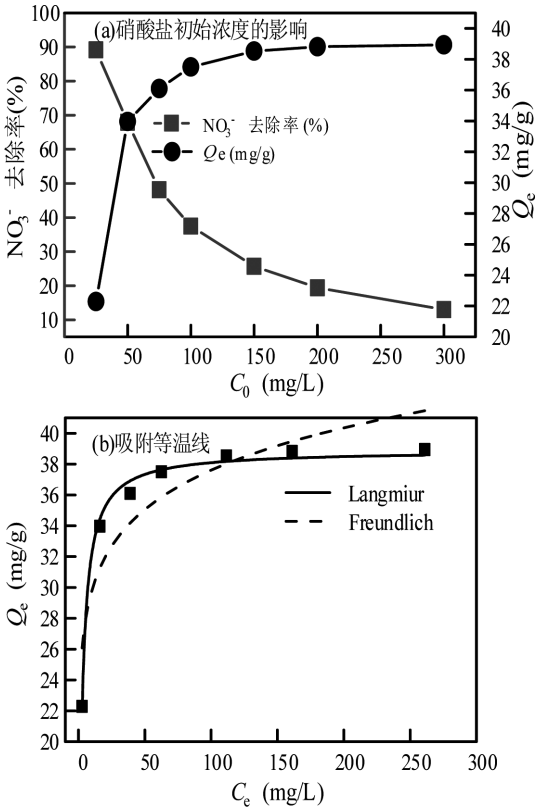


图 7　硝酸盐初始浓度影响及 NiFe LDHs 对硝酸盐的吸附等温线

Fig.7　The influence of initial nitrate concentration and the adsorption isotherm of NiFe LDHs on nitrate

表 3　吸附等温线拟合参数

Table 3　Adsorption isotherm fitting parameters

Langmuir			Freundlich		
Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	$1/n$	K_F (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$	R^2
38.88	0.48	0.99	9.85	23.56	0.80

2.4　NiFe LDHs 对硝酸盐的吸附性能评价

2.4.1　pH 值对硝酸盐吸附性能的影响　分别使用

稀盐酸与氢氧化钠将浓度为100mg/L的硝酸盐溶液的pH调节为3~10,使用NiFe LDHs进行硝酸盐吸附实验,实验结果如图8所示,当溶液pH值在3~10之间逐渐增大时,NiFe LDHs的硝酸盐最大吸附量呈现先增加后下降的趋势.在溶液pH值为3~6时,NiFe LDHs的硝酸盐最大吸附量不断增加,在pH值为6时NiFe LDHs的硝酸盐吸附容量最高为38.42mg/g,原因在于溶液pH值较低时,会破坏NiFe LDHs的层状结构,导致NiFe LDHs的硝酸盐吸附活性位点减少,使得NiFe LDHs的硝酸盐吸附效率下降[31].在溶液pH值为6~10时,NiFe LDHs的硝酸盐最大吸附量不断下降,这是由于随着溶液pH值的增加,溶液中羟基浓度不断提高,使得NiFe LDHs表面电荷下降,降低了NiFe LDHs通过静电引力吸附硝酸盐的能力,导致NiFe LDHs的硝酸盐吸附效率下降[32].

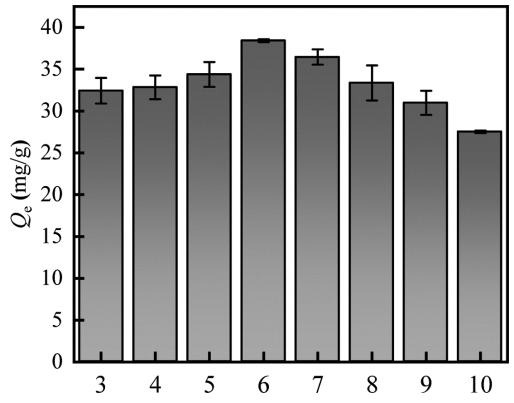


图8 不同pH值条件下NiFe LDHs的硝酸盐最大吸附量

Fig.8 Maximum nitrate adsorption capacity of NiFe LDHs under different pH conditions

2.4.2 溶液共存阴离子对硝酸盐吸附性能的影响 在实际水体中存在的多种阴离子会对NiFe LDHs吸附硝酸盐产生不同程度的干扰,在100mg/L硝酸盐溶液中,分别加入浓度为100mg/L与200mg/L的Cl^-、SO_4^{2-}、$H_2PO_4^-$及HCO_3^-来研究其干扰,如图9所示,四种阴离子的加入均降低了NiFe LDHs的硝酸盐吸附效率,随着共存阴离子浓度的增加,NiFe LDHs的硝酸盐吸附容量进一步下降.HCO_3^-的加入对硝酸盐的吸附具有明显的抑制作用,当HCO_3^-的投加浓度从100mg/L增加到200mg/L时,硝酸盐吸附容量分别下降了45%及56%,这可能是由于HCO^-与NO_3^-的离子半径相近,二者在吸附位点上存在强烈的竞争作用.由此推断,该吸附体系不适用于处理含有较高浓度HCO_3^-的水体,为后续工艺优化提供了重要依据.在其余高浓度的共存阴离子存在下,NiFe LDHs仍然保持较高的硝酸盐吸附容量,原因是NiFe LDHs的层间间距与硝酸根离子大小相近,在同时吸附多种阴离子时对硝酸盐亲和力较高,具有良好的吸附选择性[20].对NiFe LDHs吸附硝酸盐干扰程度由大到小分别为:HCO_3^->SO_4^{2-}>$H_2PO_4^-$>Cl^-.

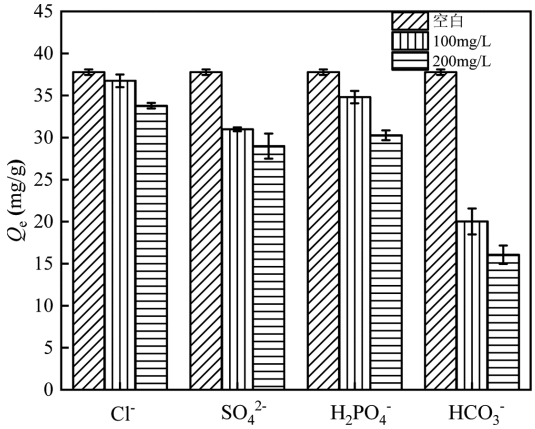


图9 溶液共存阴离子对硝酸盐吸附效果的影响

Fig.9 Influence of coexisting anions in solution on nitrate adsorption efficiency

2.5 解吸再生试验结果分析

2.5.1 解吸药剂的选择 分别使用0.1mol/L的稀HCl、0.1mol/L NaCl和0.1mol/L NaOH作为解吸药剂,将吸附硝酸盐饱和的NiFe LDHs投入上述溶液中进行解吸24h,将解吸后的NiFe LDHs使用去离子水清洗至中性,过滤后于60℃烘箱中干燥,将干燥后的NiFe LDHs加入100mg/L的硝酸盐溶液中,分别测量其最大硝酸盐吸附容量,以未进行解吸的NiFe LDHs的硝酸盐吸附容量作为对照,如图10所示,对于不同解吸药剂,解吸后NiFe LDHs的最大硝酸盐吸附容量由大到小为NaCl>HCl>NaOH,由此可知使用0.1mol/L的NaCl溶液作为NiFe LDHs的解吸药剂最佳.

2.5.2 循环再生实验 吸附剂的循环再生能力具有重要意义,利用0.1mol/L的NaCl溶液作为解吸试剂,控制NiFe LDHs的浓度为1g/L,硝酸盐溶液为30mg/L,探究了吸附剂的可重复利用性,共进行5次循环实验.如图11所示,经过5次循环吸附实验

后,NiFe LDHs 对硝酸盐的吸附容量从 29.26mg/g 下降到 26.12mg/g,硝酸盐去除效率从 97.5%下降到 87.1%,吸附能力维持在较高水平,可重复利用能力较强.

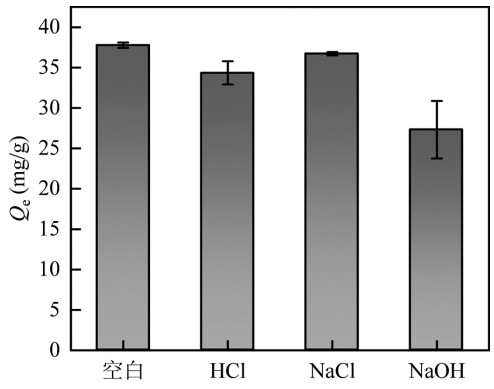


图 10　不同解吸药剂对 NiFe LDHs 吸附再生效果的影响

Fig.10　Effects of different desorption agents on the adsorption and regeneration efficiency of NiFe LDHs

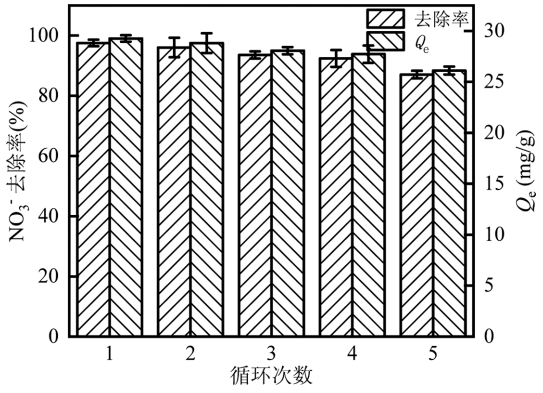


图 11　NiFe LDHs 的硝酸盐吸附循环再生

Fig.11　Nitrate adsorption cycle regeneration of NiFe LDHs

2.6　吸附机理分析

NiFe LDHs 在吸附硝酸盐饱和前后的 XRD 如图 12 所示,NiFe LDHs 在吸附硝酸盐饱和后结晶度有所上升,但峰值位置与吸附前相比基本不变,可见 NiFe LDHs 吸附硝酸盐后不会改变其基本层状结构,吸附后结晶度的提高与 NiFe LDHs 吸附硝酸盐后金属层板结构堆积变化有关[33].根据计算得 NiFe LDHs 的层间距为 0.804nm,NiFe LDHs 的层板间距约为 0.48nm,可知 NiFe LDHs 的层间高度约为 0.324nm,与硝酸根离子大小相近,有利于在水中吸附去除硝酸盐[34].NiFe LDHs 在吸附硝酸盐饱和后层间间距较吸附前减小,从 0.804nm 减小到 0.796nm,由此可知 NiFe LDHs 材料吸附硝酸盐的过程中发生了离子交换,硝酸盐离子进入 NiFe LDHs 的金属层板间与氯离子发生交换,导致其层间间距发生变化[35].

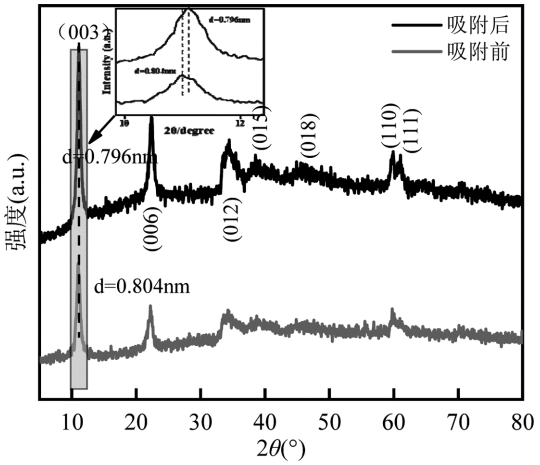


图 12　NiFe LDHs 吸附硝酸盐前后 XRD 图

Fig.12　XRD patterns of NiFe LDHs before and after nitrate adsorption

NiFe LDHs 吸附硝酸盐前后的 FTIR 如图 13 所示,在 3420cm^{-1} 处的吸收峰归因于 NiFe LDHs 金属层板表面−OH 伸缩振动[36],1622cm^{-1} 处的吸收峰为 NiFe LDHs 层间水分子的弯曲振动峰[37],1357cm^{-1} 处吸收峰归因于硝酸盐的反对称振动[38],634cm^{-1} 和 493cm^{-1} 的吸收峰归因于 M−O 或 M−O−M(M 为 Fe、Ni)的拉伸振动导致[40,39].吸附硝酸盐后,3420cm^{-1} 处的吸收峰强度明显增大,这是由于吸附硝酸盐后原本 NiFe LDHs 游离的羟基没有缔合,说明 NiFe LDHs 的硝酸盐吸附过程可能是静电引力驱动的[41]. 634cm^{-1} 处的吸收峰强度变化,表明金属层板上的 M−O 基团参与了吸附硝酸盐的过程,说明硝酸盐离子在 NiFe LDHs 的表面发生络合作用[42].又采用 Zeta 电位对吸附机理进一步解释,如图 14 所示,pH=6 时,NiFe LDHs 的 Zeta 电位为+4.89mV,吸附硝酸盐后降至−4.73mV.NiFe LDHs 表面因金属羟基(−OH)的质子化而带正电,Zeta 电位为正值.带负电的 NO_3^- 通过静电引力吸附到带正电的 NiFe LDHs 表面,中和部分表面正电荷,削弱氢键缔合,游离−OH 比例增加,Zeta 电位转变为负值.同时 FTIR 表征结果显示吸附后羟基(−OH)峰强度增大,与 Zeta 电位的变化相对应,表明硝酸盐的吸附是通过静电引力驱动.

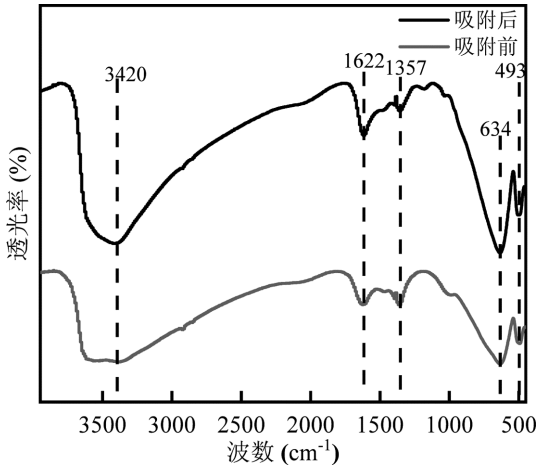


图 13 NiFe LDHs 吸附硝酸盐前后傅里叶变换红外光谱

Fig.13 FTIR of NiFe LDHs before and after nitrate adsorption

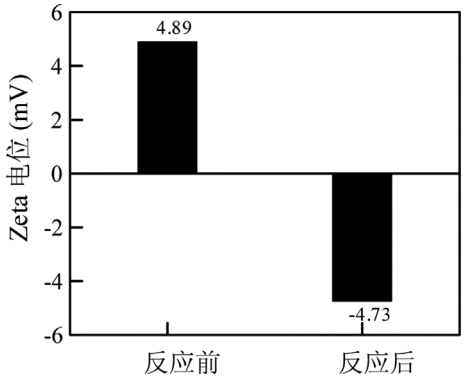


图 14 NiFe LDHs 吸附硝酸盐前后 Zeta 电位

Fig.14 Zeta potential of NiFe LDHs before and after nitrate adsorption

对 NiFe LDHs 吸附硝酸盐前后的 XPS 进行分析,以进一步证明吸附硝酸盐机理.由图 15(a)的 XPS 总谱可知,所制备材料中主要包含 Ni、Fe、O 和 Cl 等元素,在材料吸附硝酸盐后,Cl 元素峰面积明显下降,且吸附后的 XPS 总谱上新出现 N 元素峰,表明材料在吸附硝酸盐的过程中,水中的硝酸根离子与 NiFe LDHs 层间氯离子发生了离子交换导致吸附硝酸盐后 NiFe LDHs 的氯元素含量明显下降.由图 15(b)可知,吸附前 NiFe LDHs 的 Ni $2p_{3/2}$ 和 Ni $2p_{1/2}$ 的峰位值分别为 855.4eV 和 873.0eV,卫星峰分别为 861.1eV 和 879.1eV[42],在吸附后 Ni $2p_{3/2}$ 峰位置向较高能级偏移了 1.03eV.图 15(c)中 Fe 2p 的 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 的峰位值分别为 712.3eV 和 725.1eV,卫星峰为 717.8eV[43],在吸附后 Fe $2p_{3/2}$ 向较高能级偏移了 1.1eV,说明 NiFe LDHs 表面金属离子基团参与了吸附反应.由图 15(d)可知,NiFe LDHs 在吸附硝酸盐后结合能为 532.5eV 位置出现新峰,代表水中的羟基,表明在吸附后部分水分子与 NiFe LDHs 表面结合.M−OH(M 为 Fe、Ni)在 O 1s 中结合能 531.0eV 位置对应的峰在吸附前后,峰面积比由 85.65%下降为 40.12%,由此可知在 NiFe LDHs 吸附硝酸盐的过程中,不仅发生了离子交换作用,硝酸根离子还会与 NiFe LDHs 表面金属基团发生络合[44].

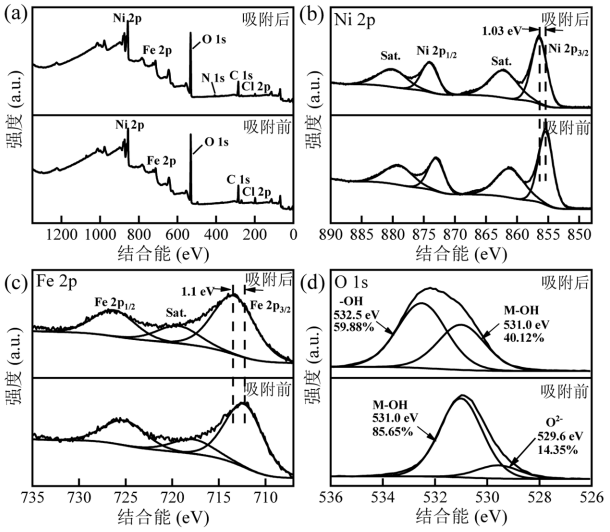


图 15 NiFe LDHs 吸附硝酸盐前后 X 射线光电子能谱图

Fig.15 XPS of NiFe LDHs before and after nitrate adsorption

本研究主要在实验室模拟条件下进行,未来可针对实际污水成分复杂、干扰因素多的特点,开展 NiFe LDHs 在实际废水处理中的应用研究,分析多种污染物共存时对其吸附硝酸盐的影响,为实际工程应用提供更可靠的数据支持.

3 结论

3.1 正交实验结果表明,镍铁摩尔比为 4:1,水热时间为 12h,水热温度为 120℃时,吸附剂 NiFe LDHs 对于硝酸盐具有最佳的吸附性能,吸附量可达到 37.48mg/g.根据 XRD、FTIR 和 XPS 对吸附硝酸盐前后的 NiFe LDHs 表征结果可知,NiFe LDHs 吸附硝酸盐的机理主要包括静电引力、表面络合与离子交换作用.

3.2 NiFe LDHs 对的硝酸盐吸附符合准二级动力学模型,采用 Langmuir 模型所预测的 NiFe LDHs 硝酸盐最大吸附容量为 38.88mg/g.

3.3　在 pH 为 3~10 之间 NiFe LDHs 保持良好的硝酸盐吸附效率,在 pH 为 6 时 NiFe LDHs 的硝酸盐吸附容量最高.由于 NiFe LDHs 的层间间距与硝酸根离子大小相近,在高浓度共存阴离子条件下仍然有较高的硝酸盐吸附容量,对硝酸盐吸附具有良好的选择性,水中共存阴离子对吸附效率的干扰由大到小为 HCO_3^-> SO_4^{2-}>$H_2PO_4^-$>Cl^-.

3.4　使用 0.1mol/L 的 NaCl 溶液作为 NiFe LDHs 的解吸药剂最佳,经过 5 次吸附−解吸实验后,NiFe LDHs 仍然能够保持对硝酸盐溶液 87.1%的吸附去除率,吸附能力维持在较高水平,可重复利用能力较强.

参考文献：

[1] Martínez J, Ortiz A, Ortiz I. State−of−the−art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates [J]. Applied Catalysis B, Environmental, 2017,207:42–59.

[2] 赵亚男.聚吡咯负载活性炭去除水中硝酸盐的研究 [D]. 北京:中国地质大学, 2017.
Zhao Y N. Nitrate removal from aqueous solution using activatedcarbon modified by conducting polypyrrole (PPy−AC) [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2017.

[3] Huang Y, Chen X, Li P, et al. *Pressurized Microcystis* can help to remove nitrate from eutrophic water [J]. Bioresource Technology, 2018,248:140–145.

[4] Islam M, Patel R. Physicochemical characterization and adsorption behavior of Ca/Al chloride hydrotalcite−like compound towards removal of nitrate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,190(1–3): 659–668.

[5] Han Y, Qian J, Guo J, et al. Feasibility of partial denitrification and anammox for removing nitrate and ammonia simultaneously in situ through synergetic interactions [J]. Bioresource Technology, 2021,320 (PB):124390.

[6] 黄天荣,王凯冲,李子滨,等.基于光电化学还原的硝酸盐去除技术研究进展 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1878–1888.
Huang T R, Wang K C, Li Z B. Research progress of nitrate removal technologies based on photoelectrochemical reduction [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1878−1888.

[7] Richards L A, Vuachère M, Schäfer A I. Impact of pH on the removal of fluoride,nitrate and boron by nano filtration/reverse osmosis [J]. Desalination, 2010,261(3):331–337.

[8] Rahdar S, Pal K, Mohammadi L, et al. Response surface methodology for the removal of nitrate ions by adsorption onto copper oxide nanoparticles [J]. Journal of Molecular Structure, 2021,1231:129686.

[9] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents−A review [J]. Journal of Environmental Management, 2013,131:363–374.

[10] Jiang S, Xu L, Lyu Y, et al. Adsorption mechanism of Rhodamine wastewater in the MOFs materials: Effect of metal center and organic ligand [J]. Separation and Purification Technology, 2025,363 (November 2024):132056.

[11] 孙　凤,吴　磊,叶　硕,等.活性炭对铜绿微囊藻胞外有机物的吸附规律 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1546–1555.
Sun F, Wu L, Ye S, et al. Adsorption properties of extracellular organic matters from Microcystis aeruginosa by activated carbon [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1546−1555.

[12] Yan B, Kato K, Shimoda S, et al. Rapid removal and catalytic decomposition of nitrate in anion−exchange resin containing gold nanoparticles toward purification of groundwater [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,498(August):155721.

[13] Zhou W, Chen G, Yu B, et al. Efficient selective oxidation of benzyl alcohol with oxygen in a continuous fixed bed reactor over NiGa hydrotalcite derived catalyst [J]. Applied Catalysis A, General, 2020, 592(January):117417.

[14] Ai N, Yan Q, Lai C, et al. Improving the adsorption capacity of amino−modified Mg−Al LDH using a combined DFT and experiment [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2023,71(December 2022):102454.

[15] Xu H, Zhu S, Xia M, et al. Rapid and efficient removal of diclofenac sodium from aqueous solution via ternary core−shell CS@PANI@LDH composite: Experimental and adsorption mechanism study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,402(June 2020):123815.

[16] Bian J, Wang A, Sun Y, et al. Adsorption of nitrate from water by core−shell chitosan wrinkled microspheres@LDH composite: Electrostatic interaction,hydrogen bonding and surface complexation [J]. Applied Clay Science, 2022,225(May):106550.

[17] Yuan M, Qiu S, Li M, et al. Enhancing phosphate removal performance in water using La–Ca/Fe–LDH: La loading alleviates ineffective stacking of laminates and increases the number of active adsorption sites [J]. Journal of Cleaner Production, 2023,388 (September 2022):135857.

[18] Li J, Cui H, Song X, et al. Adsorption and intercalation of organic pollutants and heavy metal ions into MgAl−LDHs nanosheets with high capacity [J]. RSC Advances, 2016,6:92402–92410.

[19] Eniola J O, Kumar R, Al−rashdi A A, et al. Hydrothermal synthesis of structurally variable binary CuAl, MnAl and ternary CuMnAl hydroxides for oxytetracycline antibiotic adsorption [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020,8(2):103535.

[20] Tezuka S, Chitrakar R, Sonoda A, et al. Studies on selective adsorbents for oxo−anions. Nitrate ion−exchange properties of layered double hydroxides with different metal atoms [J]. Green Chemistry, 2004,6:104–109.

[21] 龚聪远.改性镁铝层状双金属氢氧化物对磷的吸附 [D]. 南昌:华东交通大学, 2023.
Gong C Y. Study on phosphate adsorption of modified magnesium aluminum layered double hydroxide [D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2023.

[22] Gentle B S, Ellis P S, Grace M R, et al. Flow analysis methods for the direct ultra−violet spectrophotometric measurement of nitrate and total nitrogen in freshwaters [J]. Analytica Chimica Acta, 2011,704(1/2): 116–122.

[23] Nkuigue P, Bouazizi N, Djoufac E, et al. Investigation of chromate

and nitrate removal by adsorption at the surface of an amine−modified cocoa shell adsorbent [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(1):104618.

[24] He H, Huang Y, Yan M, et al. Synergistic effect of electrostatic adsorption and ion exchange for efficient removal of nitrate [J]. Colloids and Surfaces A, 2020,584(123973).

[25] Liu Y, Zhao H, Wu D, et al. Single Co atoms incorporated on Fe−Ni−LDH with enriched oxygen vacancies for efficient peroxymonosulfate activation: Investigation of electron transfer mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(February):113723.

[26] Nguyen H, Thanh D, Truong G, et al. Adsorption mechanism of hexavalent chromium onto layered double hydroxides−based adsorbents: A systematic in−depth review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,373(February):258–270.

[27] Chen R, Ding S, Fu N, et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Preparation of a g−C_3N_4/Ag_3PO_4 composite Z−type photocatalyst and photocatalytic degradation of Ofloxacin: Degradation performance, reaction mechanism, degradation pathway and toxicity evaluation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023,11(2):109440.

[28] Yu Z, Wu Z, Sheng R, et al. Ultra−high adsorption of CR from aqueous solution using LDHs decorated magnetic hydrochar:Selectivity and anti−interference exploration [J]. Separation and Purification Technology, 2023,313(January):123438.

[29] Ren G, Wang X, Huang P, et al. Chromium (VI) adsorption from wastewater using porous magnetite nanoparticles prepared from titanium residue by a novel solid−phase reduction method [J]. Science of the Total Environment, 2017,607–608:900–910.

[30] Wang Y, Huo T, Wang Y, et al. Constructing mesoporous biochar derived from waste carton:Improving multi−site adsorption of dye wastewater and investigating mechanism [J]. Environmental Research, 2024,242(July 2023):117775.

[31] Tang Q, Shi C, Shi W, et al. Preferable phosphate removal by nano−La (III) hydroxides modified mesoporous rice husk biochars:Role of the host pore structure and point of zero charge [J]. Science of the Total Environment, 2019,662:511–520.

[32] Thanh M, Hoan X, Phong T, et al. Lychee peels−derived biochar−supported $CaFe_2O_4$ magnetic nanocomposite as an excellent adsorbent for effective removal of nitrate and phosphate from wastewater [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023,11(5):110991.

[33] Vu C T, Wu T. MgAl−layered double hydroxides/sodium alginate beads for nitrate adsorption from groundwater and potential use as a slow−release fertilizer [J]. Journal of Cleaner Production, 2022,379 (P1):134508.

[34] Xue L, Gao B, Wan Y, et al. High efficiency and selectivity of MgFe−LDH modified wheat−straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016,63:312–317.

[35] Sasai R, Norimatsu W, Matsumoto Y. Nitrate−ion−selective exchange ability of layered double hydroxide consisting of MgII and FeIII [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012,216:311–314.

[36] Halajnia A, Oustan S, Naja N, et al. Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide [J]. Applied Clay Science, 2013,81:305–312.

[37] 张冠腾.氯离子插层 LDHs 的高效制备及对水中硝酸盐的去除 [D]. 保定:河北大学, 2021.
Zhang G T. Efficient preparation of chloride ionintercalation LDHs for the nitrateremoval from water [D]. Baoding: Hebei University, 2021.

[38] Hu W, Wang L, Zhu K, et al. Facile copolymerization synthesis of vinylimidazole/dibromodecane/vinylpyridine polymer with high capacity for selective adsorption of nitrate from water [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022,49(March):103052.

[39] Ma L, Qiang Y, Zhao W. Designing novel organic inhibitor loaded MgAl−LDHs nanocontainer for enhanced corrosion resistance [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,408(October 2020):127367.

[40] Karthikeyan P, Meenakshi S. Enhanced removal of phosphate and nitrate ions by a novel Zn−Fe LDHs−activated carbon composite [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2020,25:e00154.

[41] Silva A ´ F da, Duarte J L da S, Georgin J, et al. Mechanistic insights of nitrate removal by MgFe/layered double hydroxides prepared by different synthesis pathways [J]. Applied Surface Science Advances, 2023,18:100460.

[42] Cong T, Zhang Y, Huang H, et al. MOF−derived AuNS/LDH with high adsorption ability for surface enhanced Raman spectroscopy detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2022,1224(July):340201.

[43] Chen Q, Kang Z, Luo S, et al. Boosting NiFe−LDH by ruthenium dioxide for effective overall water splitting [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022,48(24):8888–8897.

[44] Yang F, Zhang S, Sun Y, et al. Assembling biochar with various layered double hydroxides for enhancement of phosphorus recovery [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,365(July 2018):665–673.

作者简介：齐 鲁(1982−),男,山东滨州人,副教授,博士,研究方向为水污染治理理论.发表论文 30 余篇.qilu@ruc.edu.cn.