



LDHs及其复合材料处理重金属废水的研究进展

罗相萍¹, 游少鸿^{1,2}, 刘崇敏^{1,2}, 黄永香¹, 何慧军^{1,2}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西桂林 541006;

2. 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西桂林 541006)

[摘要] 面对水体中威胁人类健康的重金属污染, 研制吸附效率高、成本低、绿色无污染且对多种重金属离子具有吸附效果的吸附剂是国内外学者共同努力的一个重要方向。层状双氢氧化物(LDHs)是一类具有较大比表面积和较高阴离子交换容量的层状结构化合物, 在重金属废水处理方面具有潜在吸附优势。基于前人的研究, 分别综述了部分层状双氢氧化物及其复合材料在处理废水中重金属阳离子、重金属阴离子及类金属离子方面的研究进展; 在此基础上, 总结了层状双氢氧化物及其复合材料在处理重金属废水过程中的作用机理。对开发研制高效、经济、可再生的用于处理含多种重金属离子废水的层状双氢氧化物类吸附剂具有参考价值。

[关键词] 层状双氢氧化物; 吸附; 重金属; 废水

[中图分类号] X52 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)02-0051-09

Research progress on treatment of heavy metal wastewater by layered double hydroxides and their composites

LUO Xiangping¹, YOU Shaohong^{1,2}, LIU Chongmin^{1,2}, HUANG Yongxiang¹, HE Huijun^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Control Theory and Technology, Guilin 541006, China)

Abstract: Facing the high threatens to human health causing by water heavy metal pollution, it is necessary to design high adsorption efficiency, low cost and environmental adsorbents applied on removal of various heavy metal ions. Meanwhile, it should be one of the important direction for internal and external scholars. Layered double hydroxides(LDHs)are a kind of layered compounds with large specific surface area and high anion exchange capacity, which have potential advantages in the treatment of heavy metal wastewater. Based on the previous studies, the research progress of some LDHs and their composites applied on treating heavy metal cations, heavy metal anions and metalloid ions in wastewater were reviewed, respectively. In addition, the mechanisms of LDHs and their composites in treating heavy metal wastewater were summarized. In all, the review could provide a useful reference for developing efficient, economical and renewable adsorbents of layered double hydroxides used in the field of treating wastewater containing multiple heavy metal ions.

Key words: layered double hydroxides; adsorption; heavy metals; wastewater

重金属废水主要指矿山开采、机械制造、化学工业、印染、电子、医疗等生产过程中产生的含重金属的废水。重金属在自然界中很难被降解, 并且会随着人类活动和食物链进入人体和动物体内^[1], 对其健康造成危害^[2]。目前, 重金属废水的处理方法主

要有化学沉淀法^[3]、离子交换法^[4]、吸附法^[5]、生物法^[6]等, 其中吸附法因成本低、操作简单、效率高等优点被广泛应用于重金属废水的处理^[7-8]。常见的吸附剂有活性炭、硅胶材料、黏土矿物等无机吸附材料和纤维素基、壳聚糖基、木质素基、淀粉基等天然

[基金项目] 广西科技基地和人才专项(桂科 AD19110007, 桂科 AD19110105); 广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA138202); 广西重点实验室研究基金(桂科能 1801K010); 桂林市科学研究与技术开发计划课题(20190219-3); 桂林理工大学科研启动基金(GUTQDJJ201808, GUTQDJJ2017072)

高分子吸附材料,还包括细菌、藻类在内的生物吸附材料。此外,飞灰、炉渣等工业废弃物也可作为吸附材料应用于重金属废水的处理^[9]。相比之下,层状双氢氧化物(Layered double hydroxides, LDHs)具有化学组分多变、易结晶和合成、结构正电荷密度大、对各种化学组分具有包容性等特点,且具有较大的比表面积和较高的阴离子交换容量,是理想的污染物储存载体和阴离子交换吸附材料^[10],可作为吸附剂去除废水中重金属离子。

笔者首先综述了LDHs的组成、性质及其复合材料的制备方法;其次,对LDHs及其复合材料在重金属废水中的研究应用进行了介绍,在此基础上分别总结了LDHs及其复合材料在吸附废水中重金属阳离子、重金属阴离子及共存重金属阴阳离子过程中存在的作用机理;最后,对LDHs及其复合材料在处理重金属废水领域的应用前景进行了分析与展望。

1 LDHs及其复合材料概述

1.1 LDHs的组成

层状双氢氧化物(LDHs),又称水滑石、类水滑石或阴离子黏土,是一种具有层状结构的阴离子多金属化合物。结构与层状水镁石类似,通式可表示为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A_{x/n}]^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, M^{2+} 、 M^{3+} 分别代表二价(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 等)以及三价(Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 等)金属阳离子, A^{n-} 表示可交换的层间阴离子(如 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 等), x 的范围为0.17~0.33^[11], m 为层间结晶水数,其值可由 $m=1-Nx/n$ 计算得到, N 为阴离子占据的位置数目, n 为阴离子的电荷数。空间结构^[10]如图1所示。

1.2 LDHs的性质

LDHs的结构特征使其具有特殊的物理化学特性:(1)酸碱性。酸性与金属氢氧化物及层间阴离子种类有关^[12],碱性与阳离子种类及 $M-O$ 键的性质有关,LDHs可作为碱催化剂,同时又是酸吸附剂^[13]。(2)层间阴离子可交换性。LDHs具有客体阴离子可插层性,主体层板与层间客体阴离子间存在静电、氢键等分子间作用力,很多功能性阴离子可通过分子间作用力被引入LDHs层间,形成一类新型LDHs基复合材料^[14]。(3)热稳定性^[15]。金属离子与羟基通过配位键形成的层板有序结构使LDHs具有一定的稳定性。加热过程中,LDHs依次脱去层间

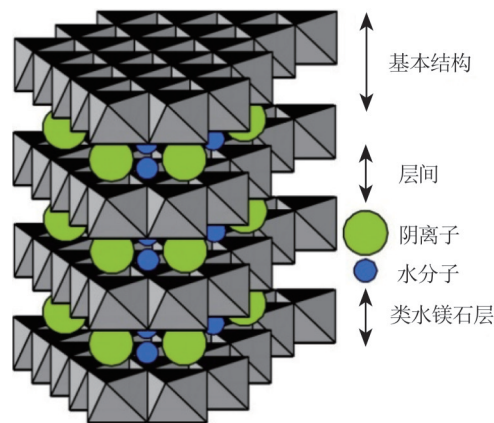


图1 LDHs的空间结构

Fig. 1 Hierarchical structure of LDHs

水、阴离子和层板羟基。一般情况下,当温度升至500℃以上时,LDHs才转变为具备尖晶石结构的双金属氧化物(Layered double oxides, LDOs)。(4)记忆效应。LDHs煅烧温度在500℃以内时,LDOs在溶液中可能恢复为LDHs。(5)晶体尺寸、分布的可调控性。通过在LDHs合成过程中改变晶化温度、时间和晶体成核速率可控制晶体生长速度^[16]。(6)阻燃性。LDHs以脱除层间水分子及阴离子、羟基的形式吸热隔氧^[17],达到阻燃的目的。

1.3 LDHs及其复合材料的制备方法

目前,LDHs的制备研究已经很成熟,可根据需求用不同路线合成各种LDHs,常用的合成法包括:(1)共沉淀法。即在一定条件下,通过金属离子混合溶液与碱溶液发生共沉淀反应制得LDHs。刘奕祯等^[18]利用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制的金属混合溶液与 NaOH 和 Na_2CO_3 配制的混合碱液,在pH为9.0、温度为70℃时反应,经过离心、洗涤、干燥、研磨后得Mg/Al-LDH,再经煅烧后得Mg/Al-LDO用于吸附Cr(VI)。(2)水热合成法^[19]。该方法通常在高压反应釜中进行,采用尿素、六次亚甲基四胺等作为碱源,得到的LDHs结构非常规整且尺寸较大^[20]。曾晨等^[21]采用尿素-水热法合成了晶相单一、结构完整的片层状NiCr-LDHs,并总结了不同制备条件对LDHs结构和形貌的影响。

单一LDHs因官能团较少、耐酸碱性较差、重复使用率低且易聚集等缺点,难以推广到环境修复领域的实际应用中^[22]。为增加LDHs材料的层间距离、比表面积和表面官能团,继而增加其与重金属离

子的作用位点,提升吸附性能,研究人员常采用煅烧^[23]、插层^[24]、表面修饰^[25]和合成复合材料^[26]等方法对LDHs进行表面改性。

LDHs复合材料的制备方法主要有:(1)插层法。崔哲^[27]用溶液插层的方法合成聚丙烯(PP)/MgAl-LDH纳米复合材料,结果表明LDH片层含量会改变PP的成核机理,当LDH片层质量分数超过5%,成核方式由均相成核变为异相成核。(2)重构法。黄火秀^[28]通过重构法合成了镁铝层状双金属氢氧化物/*N*,*O*-羧甲基壳聚糖(Mg-Al-LDH/CMCS)纳米复合物,当温度高于最大分解温度(280℃)时,Mg-Al-LDH/CMCS纳米复合物的热稳定性显著提高,与纯CMCS相比,硬度和模量分别增加41%和30%。(3)层离/自装配法。通过层层组装^[29]的方法,以Zn-Cr-NO₃⁻-LDH、Zn-Al-NO₃⁻-LDH、Zn-Ti-NO₃⁻-LDH为前驱体,合成基于剥离的锌铬、锌铝、锌钛LDH单层和典型的Dawson型多金属氧酸盐阴离子 α -P₂W₁₈O₆₂⁶⁻(P₂W₁₈)静电作用的新型超薄膜(UTFs),即Zn-Cr-P₂W₁₈UTFs、Zn-Al-P₂W₁₈UTFs和Zn-Ti-P₂W₁₈UTFs。结果表明,材料性能的提高是由于多金属氧酸盐阴离子和LDH单层(剥离)的强化学键作用,层板和层间存在协同作用。(4)原位聚合法。V. N. PRIYA等^[30]采用简单的水热原位聚合法,制备壳聚糖辅助Fe-Al双层氢氧化物/还原氧化石墨烯复合材料(FAH-rGO/CS)用于去除废水中As(V),Fe-Al双层

氢氧化物和壳聚糖通过基体表面与复合材料的相互作用激发了氧化石墨烯的吸附能力,使As(V)去除率高达97%。(5)原位生成法。张启彦等^[31]通过水热合成原位生长法制备出二氧化钛-氧化石墨烯/镁铝层状双金属氢氧化物(TiO₂-GO/LDHs)复合材料,GO的加入使TiO₂颗粒分散更均匀,不易团聚,从而能更好地去除污染物。

2 LDHs及其复合材料处理重金属废水的应用及机理研究

2.1 LDHs及其复合材料处理重金属废水的应用

相比于传统吸附剂,LDHs及其复合材料因其特殊的二维层状结构,具有较大的比表面积和较高的阴离子交换容量,对重金属离子具有很好的吸附性能,且可通过改性使其具有磁性或通过原位生长法使其生长在生物质炭等材料上,从而实现吸附剂与废水的固液分离^[32],避免二次污染。此外,大多数LDHs材料吸附重金属后可通过解吸实现材料的再生,是一类新型环保吸附剂。

LDHs及其复合材料对废水中重金属离子的去除效果明显,部分重金属在LDHs基材料上的吸附行为见表1。改性LDHs材料可实现对重金属离子的特异性和高效去除^[33],可能是因为改性后LDHs具有更强的稳定性、更多的表面活性位点和官能基团。

表1 重金属在LDHs基材料上的吸附

Table 1 The adsorption of heavy metals on LDH-based materials

吸附剂	重金属离子	BET/ (m ² ·g ⁻¹)	pH	重金属离子初始 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	最大吸附容量/ (mg·g ⁻¹)	动力学模型	等温线 模型	参考 文献
MgAl-LDH	Pb(Ⅱ)	48.82	6	—	—	Elovich	Freundlich	[34]
CuMgFe-LDH	As(V)	—	6	2	15.60	准二级动力学	Langmuir	[35]
Ca-Mg-Al/LDH	Cr(VI)	87.98	2	20	19.0	准二级动力学	Langmuir	[36]
MgAlFe-NO ₃ -LDHs	Cr(VI)	6.61	5	—	69	准二级动力学	Langmuir	[37]
FeMnNi-LDHs	As(Ⅲ)	—	2~9	10/20/50	240.86	准二级动力学	Freundlich	[38]
FAH-rGO/CS (FeAl-LDH)	As(V)	122.57	7	10~70	137.14	准二级动力学	Langmuir	[30]
磁性生物炭/ MgFe-LDH(LMBC)	Pb(Ⅱ)	86.795	3~6	50/100/200	476.247	准二级动力学	Langmuir	[11]
Ni-Fe-CO ₃ -LDH-NGO	Pb(Ⅱ)、 Cd(Ⅱ)	—	5~11	—	1 000	准二级动力学	Langmuir	[39]

2.1.1 LDHs及其复合材料吸附重金属阳离子

张树芹^[34]制备了MgAl-LDH,其对Pb²⁺有很强的吸附作用,XPS结果表明,MgAl-LDH对Pb²⁺的吸

附属于非特定吸附。M. SHAFIQ等^[40]采用共沉淀法制备了镍-锌-铁层状双氢氧化物(NiZnFe-LDH)及其与单壁碳纳米管(CNTs)、香蕉生物炭(Bb)的复合

材料(LDH/CNT、LDH/Bb),并研究了3种材料对 Cu^{2+} 的吸附性能。实验表明,当最佳接触时间为30 min,初始 Cu^{2+} 质量浓度为20 mg/L时,LDH/Bb对 Cu^{2+} 的去除效率最高(95%)。在最佳pH为5.0时,3种材料对 Cu^{2+} 的去除率都有所提升,其中LDH/Bb比NiZnFe-LDH和LDH/CNT具有更高的 Cu^{2+} 去除效率。SIP等温模型表明LDH/Bb比其他2种吸附剂表现出更高的吸附能量和非均质性。因此,生物炭复合NiZnFe-LDH可以作为去除废水中 Cu^{2+} 的有效吸附剂。Meiqing CHEN等^[41]采用MgMn-LDH煅烧制备MgMn-LDO,并对比了改性前后材料对 Cd^{2+} 的吸附性能。在单一体系中,当吸附剂投加量为0.1 g/L, pH为5.0, Cd^{2+} 初始浓度为0.05 mmol/L时, Cd^{2+} 在MgMn-LDO上的吸附平衡时间远少于MgMn-LDH,且MgMn-LDO对 Cd^{2+} 的最大吸附量为8.234 mmol/g,高于MgMn-LDH,这归因于MgMn-LDO活性位点增多。此外, MgMn-LDO可重复使用5个循环而无任何显著的效率损失。因此,煅烧后的MgMn-LDO是一种很好的Cd固定化可回收材料。

2.1.2 LDHs及其复合材料吸附重金属含氧阴离子

A. JAISWAL等^[42]通过尿素水解法合成Co/Bi-LDH,研究其对Cr(VI)的吸附行为。在最佳条件(吸附剂剂量为0.1 g,接触时间为120 min, pH为7,温度为283 K)下,Co/Bi-LDH对Cr(VI)的最大吸附容量为277.7 mg/g。热力学研究显示,Cr(VI)吸附是自然发生的,并且是放热的。0.1 mol/L的 NaHCO_3 能轻松再生Co/Bi-LDH。Co/Bi-LDH是一种可有效用于从液相中去除重金属物质的可再生新材料。Huabin WANG等^[43]通过制备层状双氢氧化物功能化生物炭MgAl-LDH/BC去除电镀废水中 CrO_4^{2-} , CrO_4^{2-} 通过官能团还原成 Cr^{3+} , Cr^{3+} 通过取代 Al^{3+} 形成MgCr-LDH结构得以去除。MgAl-LDH/BC对 CrO_4^{2-} 的吸附量为330.8 mg/g,比BC高416%。该功能化MgAl-LDH纳米片制备的生物炭实现了高效去除重金属离子的目的,为工业废水净化提供了可行性。

2.1.3 LDHs及其复合材料吸附类金属离子

王宁宁^[44]通过“盐-(羟)氧化物法”合成的CaAl-LDH可将矿坑废水中锑离子由1 360 $\mu\text{g/L}$ 降至32 $\mu\text{g/L}$; CaAl-LDH与聚合氯化铝铁絮凝剂组合可将总锑降至24.4 $\mu\text{g/L}$,且出水pH在8.5~9.0之间,处理后废水中剩余锑离子远低于《锡、锑、汞工业污染

物排放标准》(GB 30770—2014)的限值(0.3 mg/L),该法找到一种性能优良的能使矿坑废水中锑达标排放的潜在絮凝-吸附剂。梁杜鹃等^[45]制备了硝酸根型层状双金属氢氧化物($\text{MgAl-NO}_3\text{-LDH}$), $\text{MgAl-NO}_3\text{-LDH}$ 通过离子交换作用达到去除微量目标离子As(III)、As(V)的目的。使用酸盐法对吸附后材料脱附再生后, $\text{MgAl-NO}_3\text{-LDH}$ 对As(III)、As(V)仍有较好的吸附效果。Xiaofeng SHI等^[46]采用两性离子甘氨酸对Fe/Mg-LDH进行改性,制备了一种对As(V)、P(V)、Cr(VI)等含氧阴离子具有高吸附能力的G-Fe/Mg-LDH吸附剂。实验表明,当Fe、Mg物质的量比为0.02 mol/0.02 mol时, G-Fe/Mg-LDH具有良好的吸附性能。G-Fe/Mg-LDH对含氧阴离子的最佳吸附pH为6,且As(V)的最大吸附量高达830 mg/g,优于以往报道的大多数高效吸附剂。

2.1.4 LDHs及其复合材料的再生性

Hui ZHANG等^[47]通过化学自组装法制备了具有良好吸附性能,且易分离、环保、可重复使用的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C@MgAl-LDH}$ 新型磁性复合材料。在40 °C和pH为6.0条件下, Cr(VI)的最大吸附量为152.0 mg/g,且循环6次后吸附量仍达120.0 mg/g。施周等^[48]合成了磁性 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnAl-LDH}$ 材料,在 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnAl-LDH}$ 投加量为4 g/L、pH为2、Cr(VI)质量浓度为50 mg/L条件下, Cr(VI)去除率达89.5%,且在外加磁场作用下能实现与水溶液的快速分离,0.1 mol/L的 Na_2CO_3 可使 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnAl-LDH}$ 轻松再生(经4次再生后去除率仍达83.1%)。因此 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnAl-LDH}$ 可作为去除水中Cr(VI)的良好吸附剂。A. BARUAH等^[39]合成了镍-铁层状双氢氧化物/氮掺杂氧化石墨烯纳米复合材料($\text{NiFe-CO}_3\text{-LDH-NGO}$),该纳米复合材料对水中 Pb^{2+} 表现出非常高的吸附效率,最大吸附量为986 mg/g,吸附金属离子后的吸附剂用稀盐酸溶液提取再生,3个吸附周期后,纳米复合材料保留了超过70%的原始效率,是一种可再生的吸附剂。 $\text{NiFe-CO}_3\text{-LDH-NGO}$ 复合材料在处理重金属污染废水方面具有很大的应用潜力。

2.2 LDHs及其复合材料处理重金属废水的机理研究

2.2.1 重金属阳离子的去除机理

Xuwen LUO等^[49]提出了一种结合污泥水热碳化和LDHs原位制备的工艺,得到水热碳/LDHs(HL)

复合材料。与碳结合后,结晶良好的LDHs切片更薄,可用作去除水中 Pb^{2+} 的高效吸附剂。吸附实验结果表明, Pb^{2+} 在HL复合材料上的吸附行为可通过拟二级动力学模型和Langmuir等温线很好地表达,最大吸附容量为62.441 mg/g。X射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)表明,HL复合材料对 Pb^{2+} 的吸附机理主要包括静电作用和表面共沉淀。谢沅沅^[50]制备的磁性碳/镁铁水滑石纳米复合材料对 Pb^{2+} 的最大吸附量可达到758.35 mg/g,对该复合材料的吸附机理进行分析后发现,它对 Pb^{2+} 的吸附包括表面络合作用、沉淀作用、同晶替代、静电吸引和物理吸附综合作用。魏英民^[51]用体积分数为15%的甘油液改性镁铝LDH得到纯度较高、表面积大、分散度好的G-LDH,研究了其对水中 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附效果。改性后的G-LDH对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的饱和吸附量高达875.0 mg/g,较未改性的LDH, $\text{Cd}(\text{II})$ 去除率提高了17.0%。经过煅烧后的G-LDO具有更大的比表面积和更丰富的孔隙结构,因此更易发生吸附并能更好地发挥“记忆效应”,促进 $\text{Cd}(\text{II})$ 的化学沉淀,G-LDO对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附效果更好。G-LDO是通过表面物理吸附、表面络合、化学沉淀,特别是重构引导促进吸附来去除 $\text{Cd}(\text{II})$ 的。黄祺祺^[52]采用溶剂热法合成了磁性氧化石墨烯/水滑石纳米复合材料(MGL),比表面积高达78.07 m^2/g , Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 在该材料上的最大吸附量分别为23.04、192.3、45.05 mg/g。3种离子在该复合材料上吸附机理主要是:(1)与MGL复合材料表面含氧官能团的络合;(2)在MGL复合材料表面形成重金属氢氧化物或碳氧化物沉淀;(3) Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 对 Mg^{2+} 的同构置换。

LDHs及其复合材料对重金属阳离子的去除机制主要如下:(1)重金属阳离子与材料表面羟基、金属-氧(M—O)等含氧官能团发生络合作用,将重金属阳离子固定在材料表面;(2)重金属阳离子与LDHs层间释放出的 CO_3^{2-} 、 OH^- 等阴离子发生反应,以碳酸盐或氢氧化物沉淀的形式得以去除;(3)在吸附过程中,重金属阳离子与LDHs中同价态金属阳离子发生同晶取代,将污染物金属阳离子固定在材料中形成新的LDHs;(4)带负电的材料与重金属阳离子之间存在静电引力,有利于吸附反应的进行。

2.2.2 重金属含氧阴离子的去除机理

王敦球等^[53]制备了蔗渣炭/镁铝双金属氧化物

(LDO),并研究了其对 $\text{As}(\text{V})$ 的吸附性能。实验表明,吸附 $\text{As}(\text{V})$ 后,LDH层间出现 AsO_4^{3-} ,其反应机理主要是 AsO_4^{3-} 通过LDO“记忆效应”嵌入层间。Yanwei GUO等^[35]合成了含碳酸盐插层的介孔 $\text{Cu}/\text{Mg}/\text{Fe}$ -LDH,研究其对砷酸盐的吸附性能。结果表明,砷酸盐在 $\text{Cu}/\text{Mg}/\text{Fe}$ -LDH上的吸附行为可以通过Langmuir等温线和准二级动力学模型很好地表达,共存离子(如 HPO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^-)可与砷酸盐竞争 $\text{Cu}/\text{Mg}/\text{Fe}$ -LDH的吸附位点。该吸附剂可使砷酸盐质量浓度低于10 $\mu\text{g}/\text{L}$,砷酸盐在吸附剂上的吸附主要归因于离子交换过程。J. MATUSIK等^[54]合成了埃洛石-MgAl-LDH,研究其对水中 $\text{As}(\text{V})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除效率和机理。实验表明,在较宽的pH(3~7)范围内,溶液中 $\text{As}(\text{V})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 均表现出较高的去除率。材料中埃洛石的存在对 $\text{As}(\text{V})$ 的去除起到积极作用, $\text{As}(\text{V})$ 通过阴离子交换和化学吸附去除。XPS结果表明在pH为7时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 被部分还原为 $\text{Cr}(\text{III})$,低pH下除阴离子交换机制外, $\text{Cr}(\text{VI})$ 还通过与LDH中释放出来的 Mg^{2+} 形成 MgCrO_4 而被去除。

LDHs及其复合材料对阴离子的去除机制主要如下:(1)LDHs层间有大量可交换的阴离子,在反应过程中LDHs层间 CO_3^{2-} 等阴离子可与污染物阴离子发生交换,使得污染物阴离子进入LDHs层间得以吸附锁定;(2)LDHs表面及进入层间的污染物阴离子通过与LDHs表面及层板羟基、金属-氧(M—O)等含氧基团发生作用形成络合物得以去除;(3)LDOs具有重构“记忆效应”,在重构过程中污染物阴离子可进入LDHs层间得以固定;(4)在吸附过程中,污染物阴离子还可通过与LDHs中具有氧化或还原性的金属阳离子发生氧化还原反应,转化为更易去除的其他价态阴离子得以去除。

2.2.3 共存阴、阳重金属离子的去除机理

Xianyang YUE等^[55]通过共沉淀法制备了 Mg - Al - Cl 层状双氢氧化物(Cl -LDH),用于同时去除水溶液中的 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。与单一体系 $\text{Cu}(\text{II})$ 或 $\text{Cr}(\text{VI})$ 相比,当 Cl -LDH投加量为2.0 g/L时, Cl -LDH在30 min内就能将共存的 $\text{Cu}(\text{II})$ (20 mg/L)和 $\text{Cr}(\text{VI})$ (40 mg/L)完全去除, Cl -LDH对 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附量分别提高81.05%和49.56%。吸附过程包括 $\text{Cr}(\text{VI})$ 与 Cl^- 在 Cl -LDH夹层中的阴离子交换、 Mg^{2+}

与 Cu^{2+} 同构取代、 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 沉淀的形成及 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附。Junqin LIU 等^[56]通过煅烧制备 $\text{MgZnFe}-\text{CO}_3$ 层状双氢氧化物(CMZF),在低质量浓度($1\ 000\ \mu\text{g/L}$)及光照条件下,研究了 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 在水/CMZF 界面上的去除机理和相互作用。实验表明,光氧化作用和吸附耦合过程是去除 $\text{As}(\text{III})$ 的重要原因, $\text{Cd}(\text{II})$ 的去除归因于沉淀作用和吸附耦合过程。在光氧化过程中, $\text{As}(\text{III})$ 首先被吸附到 CMZF 表面,被空穴(h^+)或 $\text{ROS}(\cdot\text{O}_2, \text{O}_2^-)$ 夺走 2 个电子,从而被氧化成毒性较小的 $\text{As}(\text{V})$,根据固-液界面上的浓度差,氧化后的 $\text{As}(\text{V})$ 会停留在 CMZF 表面或进入本体溶液。在沉淀过程中, $\text{Cd}(\text{II})$ 被带负电荷的 CO_3^{2-} 吸引,在 CMZF 表面或层间迅速析出 CdCO_3 晶体。插层的 $\text{As}(\text{III})$ 或 $\text{As}(\text{V})$ 可将团聚的大块 CdCO_3 调节成纳米 CdCO_3 并固定在 CMZF 的夹层中。在吸附过程中,CMZF 吸附剂对 $\text{As}(\text{III})$ 、氧化生成的 $\text{As}(\text{V})$ 和残留的 $\text{Cd}(\text{II})$ 进行特殊吸附,并由 $-\text{OH}$ 基团配位,形成复合三元络合物,其中氧化形成的带负电荷的 $\text{As}(\text{V})$ 能中和 $\text{Cd}(\text{II})$ 阳离子间的静电斥力,起到阴离子架桥作用,从而使 CMZF 与 $\text{Cd}(\text{II})$ 之间产生更强的吸引力。而 $\text{Cd}(\text{II})$ 则通过表面络合或配位以及增强氢键来提高对 $\text{As}(\text{III})$ 的吸附。 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的去除机理及相互作用如图 2 所示。

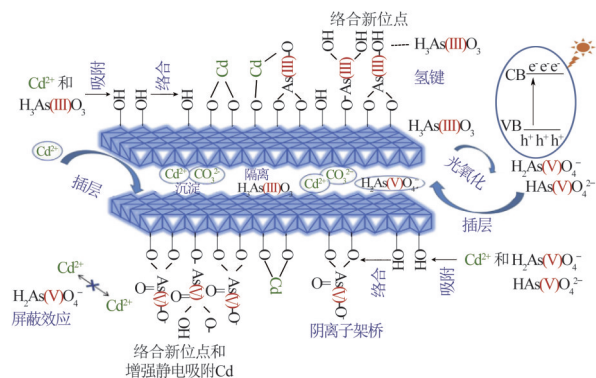


图2 CMZF吸附剂去除砷和镉的机理示意

Fig. 2 Schematic diagram of the arsenic and cadmium removal mechanism by CMZF adsorbent

LDHs及其复合材料对共存重金属阴、阳离子的去除机制主要如下:(1)LDHs层间 CO_3^{2-} 等阴离子与污染物阴离子的离子交换作用;(2)层间释放的 CO_3^{2-} 、 OH^- 等与污染物阳离子之间的沉淀作用;(3)溶

液中共存污染物重金属阴、阳离子与材料表面 $-\text{OH}$ 、 $\text{M}-\text{O}$ 等官能团之间通过络合作用形成三元络合物,促进LDHs对共存重金属阴、阳离子的协同吸附作用;(4)污染液中共存的重金属阴、阳离子间的静电作用力可大幅度增强吸附剂对彼此共存异电荷离子的去除效果。

3 结语与展望

吸附法是目前处理重金属废水的重要方法,工业废水中存在的典型有毒重金属阳离子或含氧阴离子,如 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 和 CrO_4^{2-} 等,已成为研究的热点^[57]。开发成本低廉、去除效果好、无污染的吸附材料是目前研究的重点。国内外学者在LDHs去除废水中重金属方面做了不少研究,也取得了可喜的进展,但仍需进一步深入探究,主要体现在以下几个方面:

(1)LDHs及其复合材料在去除重金属离子方面应用广泛,但大多都是针对单一重金属污染治理,对于含共存阴、阳重金属离子、重金属-有机物复合型污染治理的研究却很少。因此,对于LDHs及其复合材料选择性吸附特定重金属离子或协同吸附重金属复合型污染物的研究还需深入。

(2)目前,LDHs及其复合材料对于重金属废水的去除机制研究大多集中在材料本身与污染物离子的相互作用方面,对于污染物离子与LDHs发生同晶取代后生成的新LDHs的研究较少。了解发生同晶取代后材料的性质对研究LDHs去除重金属的特性是非常重要的,这将为开发低成本的LDHs类吸附剂提供一个新的视角。

(3)目前,LDHs及其复合材料在实际废水处理中的应用研究不够成熟,对重金属废水的研究大多停留在实验室阶段,不能大规模使用。因此,开发合理的制备方法以研制高效、低成本的LDHs及其复合材料,并研究其在实际重金属废水中的应用是各位学者需要共同努力的一个重要方向。

参考文献

- [1] CHU Zhujie, FAN Xiuhua, WANG Wenna, et al. Quantitative evaluation of heavy metals' pollution hazards and estimation of heavy metals' environmental costs in leachate during food waste composting[J]. Waste Management, 2019, 84: 119-128.
- [2] RAMÍREZ M L, TETTAMANTI C S, GUTIERREZ F A, et al. Cysteine functionalized bio-nanomaterial for the affinity sensing of $\text{Pb}(\text{II})$

- as an indicator of environmental damage[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 141: 271-278.
- [3] 楼江鹏. 探究化学沉淀法处理含重金属废水[J]. *冶金与材料*, 2019, 39(5): 40.
- LOU Jiangpeng. Exploring the treatment of wastewater containing heavy metals by chemical precipitation method[J]. *Metallurgy and Materials*, 2019, 39(5): 40.
- [4] MATYSKIN A V, BROWN P L, CHRISTIAN E. Weak barium and radium hydrolysis using an ion exchange method and its uncertainty assessment[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, 128: 362-371.
- [5] 刘金燕, 刘立华, 薛建荣, 等. 重金属废水吸附处理的研究进展[J]. *环境化学*, 2018, 37(9): 2016-2024.
- LIU Jinyan, LIU Lihua, XUE Jianrong, et al. Research progress on treatment of heavy metal wastewater by adsorption[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(9): 2016-2024.
- [6] 赵艳. 生物法去除水中重金属离子的研究[J]. *化工设计通讯*, 2018, 44(11): 222.
- ZHAO Yan. Study on removal of heavy metal ions in water by biological method[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2018, 44(11): 222.
- [7] 马立群, 李爽, 王雅珍, 等. 污水中重金属离子吸附材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(10): 290-293.
- MA Liqun, LI Shuang, WANG Yazhen, et al. Research progress on adsorption material of heavy metal ions in sewage[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(10): 290-293.
- [8] 邹成龙. 磁性膨润土材料制备及吸附重金属离子与再生研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2019.
- ZOU Chenglong. Study on the preparation of magnetic bentonite material and its adsorption of heavy metal ions and regeneration[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2019.
- [9] 牛耀岚, 吴曼菲, 胡湛波. 吸附法处理水体重金属污染的研究进展[J]. *华北水利水电大学学报: 自然科学版*, 2019, 40(2): 46-51.
- NIU Yaolan, WU Manfei, HU Zhanbo. Research progress on the treatment of heavy metal pollution in water by adsorption[J]. *Journal of North China University of Water Resources and Electric Power: Natural Science Edition*, 2019, 40(2): 46-51.
- [10] 黄柱坚. 层状双氢氧化物(LDHs)复合材料的构建及光催化性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- HUANG Zhujian. Fabrication of layered double hydroxides(LDHs) composites and photocatalytic properties study[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [11] JIA Yang, ZHANG Yingshuang, FU Jiangang, et al. A novel magnetic biochar/MgFe-layered double hydroxides composite removing Pb^{2+} from aqueous solution: Isotherms, kinetics and thermodynamics[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2019, 567: 278-287.
- [12] 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, 63(5): 20-24.
- DU Yibo, EVANS D G, SUN Peng, et al. Research progress of anionic layered double hydroxides(LDHs)[J]. *Chemistry*, 2000, 63(5): 20-24.
- [13] 据丽婷. 富勒烯/阴离子粘土复合材料的构建及其催化降解双酚A的反应机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- JU Liting. Fabrication of fullerene/layered double hydroxides composites and their application in catalytic degradation of bisphenol A[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [14] 倪哲明, 胥倩, 潘国祥, 等. 层状双金属氢氧化物微观结构与性质的理论研究进展[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(4): 792-805.
- NI Zheming, XU Qian, PAN Guoxiang, et al. Theoretical processing in understanding the structures and properties of layered double hydroxides[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(4): 792-805.
- [15] 黎雯. 类水滑石/碳纳米管复合材料的构建及其对双酚A的催化降解研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- LI Wen. Fabrication of hydrotalcite/carbon nanotube composites and its application in catalytic degradation of BPA[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [16] 杨静, 马辉, 马淑兰, 等. 镁锰双金属氢氧化物共沉淀法合成和离子交换[J]. *北京师范大学学报: 自然科学版*, 2008, 44(6): 602-604.
- YANG Jing, MA Hui, MA Shulan, et al. Precipitation synthesis and anionexchange of magnesium-manganese layered double hydroxides[J]. *Journal of Beijing Normal University: Natural Science*, 2008, 44(6): 602-604.
- [17] LI Wen, WU Pingxiao, ZHU Yajie, et al. Catalytic degradation of bisphenol A by CoMnAl mixed metal oxides catalyzed peroxymonosulfate: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 93-102.
- [18] 刘奕楠, 段天欣, 邓仟, 等. 焙烧水滑石的制备及其吸附Cr(VI)的研究[J]. *广州化工*, 2020, 48(15): 109-112.
- LIU Yizhen, DUAN Tianxin, DENG Qian, et al. Preparation of calcined hydrotalcite and adsorption of Cr(VI)[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2020, 48(15): 109-112.
- [19] 杨凯. MgAl-LDH基材料的制备及表征[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2018.
- YANG Kai. The preparation and properties for Mg/Al-LDHs based composites[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2018.
- [20] 樊发英, 邓小川, 唐志雷, 等. 镁基水滑石的应用及制备研究进展[J]. *盐湖研究*, 2020, 28(3): 18-27.
- FAN Faying, DENG Xiaochuan, TANG Zhilei, et al. The preparation and application of Mg-based layered double hydroxides[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2020, 28(3): 18-27.
- [21] 曾晨, 袁东, 廖琴瑶, 等. 镍铬水滑石的制备与表征[J]. *现代化工*, 2020, 40(10): 96-99.

- ZENG Chen, YUAN Dong, LIAO Qinyao, et al. Preparation and characterization of Ni-Cr hydrotalcite [J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(10): 96-99.
- [22] 肖江, 周书葵, 刘星, 等. 层状双金属氢氧化物及其复合材料去除水体中重金属离子的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(5): 5023-5031.
- XIAO Jiang, ZHOU Shukui, LIU Xing, et al. Research progress on removal of metal ions from water by layered double hydroxides and its composites[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(5): 5023-5031.
- [23] IQBAL M A, FEDEL M. Ordering and disordering of in situ grown MgAl-layered double hydroxide and its effect on the structural and corrosion resistance properties [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2019, 26(12): 1570-1577.
- [24] 张波. 层状双金属氢氧化物基杂化复合材料的制备及其吸附性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- ZHANG Bo. Study on the preparation and adsorption properties of layered double hydroxides-based hybrid composites[D]. Ji'nan: Shandong University, 2019.
- [25] 冯春瑶, 矫庆泽, 李蕾, 等. 双(羟基)金属复合氧化物的表面改性[J]. *应用化学*, 2001, 18(2): 140-142.
- FENG Chunyao, JIAO Qingze, LI Lei, et al. Surface modification of layered double hydroxide[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2001, 18(2): 140-142.
- [26] LAIPAN Minwang, ZHU Jianxi, XU Yin, et al. Fabrication of layered double hydroxide/carbon nanomaterial for heavy metals removal[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 199: 105867.
- [27] 崔哲. 聚丙烯/三元乙丙橡胶/膨胀阻燃剂/层状双氢氧化物纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009.
- CUI Zhe. Preparation and properties of polypropylene/EPDM/intumescent flame retardant/layered double hydroxide nanocomposites [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2009.
- [28] 黄火秀. 生物高分子和层状双氢氧化物纳米复合物: 制备、结构和性能[D]. 福州: 福建师范大学, 2010.
- HUANG Huoxiu. Biopolymer/layered double hydroxide nanocomposites: Preparation, structure and properties[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2010.
- [29] 王金萍. 多金属氧酸盐-层状双氢氧化物超薄膜的合成与性质研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- WANG Jinping. Preparation and properties of polyoxometalates-layered double hydroxides ultrathin films [D]. Tianjin: Tianjin University, 2015.
- [30] PRIYA V N, RAJKUMAR M, MAGESH G, et al. Chitosan assisted Fe-Al double layered hydroxide/reduced graphene oxide composites for As(V) removal[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 251: 123108.
- [31] 张启彦, 王路瑶, 郑凯, 等. TiO_2 -GO/LDHs 复合光催化剂的制备和表征[J]. *工业催化*, 2019, 27(8): 60-64.
- ZHANG Qiyao, WANG Luyao, ZHENG Kai, et al. Preparation and characterization of TiO_2 -GO/LDHs composite photocatalyst[J]. *Industrial Catalysis*, 2019, 27(8): 60-64.
- [32] 胡锋平, 罗文栋, 彭小明, 等. 层状双金属氢氧化物去除水中污染物研究进展[J]. *水处理技术*, 2019, 45(1): 17-22.
- HU Fengping, LUO Wendong, PENG Xiaoming, et al. Research progress in layered double hydroxides for the pollutants removal in wastewater [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(1): 17-22.
- [33] 王璐瑶. 改性粘土矿物对重金属吸附的研究进展[J]. *农业与技术*, 2020, 40(12): 18-19.
- WANG Luyao. Research progress on adsorption of heavy metals by modified clay minerals[J]. *Agriculture and Technology*, 2020, 40(12): 18-19.
- [34] 张树芹. Mg-Al层状双金属氢氧化物及其焙烧产物对 Pb^{2+} 的吸附研究[J]. *山东农业大学学报: 自然科学版*, 2020, 51(3): 470-474.
- ZHANG Shuqin. Study on adsorption of Mg-Al layered double hydroxide and its calcined product to Pb^{2+} [J]. *Journal of Shandong Agricultural University: Natural Science Edition*, 2020, 51(3): 470-474.
- [35] GUO Yanwei, ZHU Zhiliang, QIU Yanling, et al. Synthesis of mesoporous Cu/Mg/Fe layered double hydroxide and its adsorption performance for arsenate in aqueous solutions[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(5): 944-953.
- [36] 陶茂林, 何志兰, 杨敬一, 等. 高炉渣制备 Ca-Mg-Al 类水滑石吸附水中 Cr(VI) [J]. *水处理技术*, 2020, 46(3): 66-70.
- TAO Maolin, HE Zhilan, YANG Jingyi, et al. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution on Ca/Mg/Al hydrotalcite prepared by blast furnace slag[J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(3): 66-70.
- [37] 张凤荣. 层状双氢氧化物基吸附剂制备及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2015.
- ZHANG Fengrong. Synthesis and properties of layered double hydroxide-based adsorbents[D]. Ji'nan: Shandong University, 2015.
- [38] 廖玉梅, 余杰, 魏世强, 等. FeMnNi-LDHs 对水中 As(III) 的吸附性能与机制[J]. *环境科学*, 2021, 42(1): 293-304.
- LIAO Yumei, YU Jie, WEI Shiqiang, et al. Adsorption effect and mechanism of aqueous arsenic on FeMnNi-LDHs [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(1): 293-304.
- [39] BARUAH A, MONDAL S, SAHOO L, et al. Ni-Fe-layered double hydroxide/N-doped graphene oxide nanocomposite for the highly efficient removal of Pb(II) and Cd(II) ions from water[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 280: 120963.
- [40] SHAFIQ M, ALAZBA A A, AMIN M T. Adsorption of divalent copper ions from synthetic wastewater using layered double hydroxides(NiZnFe) and its composites with banana biochar and carbon nanotubes[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231: 346. DOI:10.1007/s11270-020-04732-6.
- [41] CHEN Meiqing, WU Pingxiao, HUANG Zhiyan, et al. Environ-

- mental application of MgMn-layered double oxide for simultaneous efficient removal of tetracycline and Cd pollution: Performance and mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 164–173.
- [42] JAISWAL A, MANI R, BANERJEE S, et al. Synthesis of novel nano-layered double hydroxide by urea hydrolysis method and their application in removal of chromium(VI) from aqueous solution: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 202(7): 52–61.
- [43] WANG Huabin, WANG Siqi, CHEN Zhulei, et al. Engineered biochar with anisotropic layered double hydroxide nanosheets to simultaneously and efficiently capture Pb^{2+} and CrO_4^{2-} from electroplating wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 306: 123118.
- [44] 王宁宁. Ca-Al LDHs 对水溶液中锑的去除作用研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- WANG Ningning. Study on the removal of antimony from aqueous solution by Ca-Al LDHs[D]. Guiyang: Guizhou University, 2018.
- [45] 梁杜娟, 邱忆南, 吴敏, 等. MgAl- NO_3 -LDH 对水中无机砷、氟的吸附/脱附性能研究[J]. *环境工程技术学报*, 2016, 6(1): 22–25.
- LIANG Dujuan, QIU Yinan, WU Min, et al. Adsorption of inorganic As(III), As(V) and F^- on MgAl- NO_3 -LDH in water[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2016, 6(1): 22–25.
- [46] SHI Xiaofeng, WANG Chao, ZHANG Jiaoxia, et al. Zwitterionic glycine modified Fe/Mg-layered double hydroxides for highly selective and efficient removal of oxyanions from polluted water[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 51: 8–15.
- [47] ZHANG Hui, HUANG Fei, LIU DeLei, et al. Highly efficient removal of Cr(VI) from wastewater via adsorption with novel magnetic $Fe_3O_4@C@MgAl$ -layered double-hydroxide[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2015, 26(9): 1137–1143.
- [48] 施周, 王莉, 邓林, 等. $NiFe_2O_4/ZnAl$ -LDH 吸附去除水中 Cr(VI)[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 4635–4642.
- SHI Zhou, WANG Li, DENG Lin, et al. Adsorption removal of Cr(VI) from aqueous solution using $NiFe_2O_4/ZnAl$ -LDH [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2016, 20(9): 4635–4642.
- [49] LUO Xuwen, HUANG Zhujiang, LIN Juanyan, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge and in-situ preparation of hydrochar/MgAl-layered double hydroxides composites for adsorption of Pb(II)[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 258: 120991.
- [50] 谢沉沉. 磁性碳/镁铁水滑石纳米材料选择性去除 Cu(II) 和 Pb(II) 的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- XIE Yuanyuan. Facile synthesis of Mg/Fe layered double hydroxide with Fe_3O_4 -carbon spheres for selective adsorption of Cu(II) and Pb(II) [D]. Changsha: Hunan University, 2019.
- [51] 魏英民. 镁铝水滑石对 Cd(II) 吸附及其吸附机理[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2013.
- WEI Yingmin. Adsorption and adsorption mechanism of Mg-Al hydrotalcite on Cd(II) [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2013.
- [52] 黄祺祺. 氧化石墨烯/层状双氢氧化物复合材料对水中重金属的去除研究[D]. 济南: 济南大学, 2019.
- HUANG Qiqi. Removal of heavy metals from water by grapheme oxide/layered double hydroxide composites[D]. Jinan: University of Jinan, 2019.
- [53] 王敦球, 张涛, 梁美娜, 等. 蔗渣炭/镁铝双金属氧化物的制备及其吸附 As(V) 的研究[J]. *环境污染与防治*, 2018, 40(8): 896–901.
- WANG Dunqiu, ZHANG Tao, LIANG Meina, et al. Preparation of bagasse charcoal/Mg-Al layered double oxide and its adsorption study of As(V) [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2018, 40(8): 896–901.
- [54] MATUSIK J, HYLA J, MAZIARZ P, et al. Performance of halloysite-Mg/Al LDH materials for aqueous As(V) and Cr(VI) removal[J]. *Materials*, 2019, 12(21): 3569–3585.
- [55] YUE Xianyang, LIU Weizhen, CHEN Zuliang, et al. Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) by Mg-Al-Cl layered double hydroxide and mechanism insight[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 53(3): 16–26.
- [56] LIU Junqin, WU Pingxiao, LI Shuaishuai, et al. Synergistic deep removal of As(III) and Cd(II) by a calcined multifunctional $MgZnFe-CO_3$ layered double hydroxide: Photooxidation, precipitation and adsorption[J]. *Chemosphere*, 2019, 225: 115–125.
- [57] WEI Liangliang, LI Jianju, XUE Mao, et al. Adsorption behaviors of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} onto proteins, humic acid, and polysaccharides extracted from sludge EPS: Sorption properties and mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 291: 121868.
- [作者简介] 罗相萍(1997—), 在读硕士。电话: 15775966339, E-mail: 1367496473@qq.com。通讯作者: 刘崇敏, 讲师, 博士。电话: 0773-2537332, E-mail: chongmin@glut.edu.cn。
- [收稿日期] 2021-12-02(修改稿)