

水滑石材料处理工业废水的研究进展

于喜洋, 顾贵洲, 李 政

(辽宁石油化工大学 环境与安全工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘 要: 工业废水主要由工业生产过程中产生的污水和废液组成, 具有成分复杂、种类繁多、差异性大、难以处理等特点。主要综述了水滑石常用的制备方法, 利用壳聚糖法、等离子体法、农业废弃物法进行改性制备复合材料。水滑石材料在吸附过程中多呈粉末状, 难以回收, 且工业化应用较少。针对以上问题, 可采用引入Fe离子产生磁性, 利于回收; 通过开发更低廉的合成材料、简单快捷的制备方法、稳定的理化性质使水滑石材料得以工业化应用。水滑石复合材料在层板中引入磁性物质有助于回收, 随着水滑石技术的深入研究和新工艺的发展, 处理有毒污染物的前景必定会更广阔。

关键词: 水滑石; 印染废水; 吸附

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1006-396X.2021.06.003

Research Progress of Industrial Wastewater Treatment by Hydrotalcite

Yu Xiyang, Gu Guizhou, Li Zheng

(School of Environmental and Safety Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun Liaoning 113001, China)

Abstract: Industrial wastewater is mainly composed of sewage and waste liquid produced in industrial production process, which has been characterized by its complex composition, wide variety, large difference and difficulty in treatment. The commonly used methods for preparation of hydrotalcite were reviewed, such as chitosan method, plasma method and agricultural waste method. Hydrotalcite materials in the adsorption process are mostly in powder, which is difficult to be recycled, and rarely used in industry applications. In view of the above problems, Fe ions can be introduced in hydrotalcite materials to generate magnetism, which is beneficial to recovery. By developing cheaper synthetic materials, simple and fast preparation methods, stable physical and chemical properties of hydrotalcite materials, industrial applications could be achieved. The introduction of magnetic materials into hydrotalcite composites can help to recycle. With the in-depth study of hydrotalcite preparation technology, the prospect of dealing with toxic pollutants will be better.

Keywords: Hydrotalcite; Printing and dyeing wastewater; Adsorbent

随着经济的快速发展,我国废水排放总量与日俱增,其中工业废水约占20%~30%。工业废水中含有挥发性酚类、重金属、石油类、氰化物等有毒有害物质,工业废水造成的环境问题日益严重。工业污染已逐渐成为阻碍工业发展进步的因素之一,也是损害人类身体健康的重要因素。同时,我国不断出台系列关于工业废水处理办法,其在水资源循环利用、可持续发展方面具有重大意义,有利于进一步贯彻落实可持续发展战略。

印染废水,如丝光废水、整理废水等,都是从印染加工预处理阶段及染色、印花、整理等工序排放的,数量巨大,对水资源的损耗严重^[1-2]。印染废水90%以上未得到有效处理,当作废水排放,处理印染废水刻不容缓。

层状双金属氢氧化物(LDHs)包括水滑石和类水滑石化合物,也称为水滑石类化合物^[3-4]。LDHs的化学组成为: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{r+}[(A^n)_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}]^{r-}$,其中 M^{2+} 为二价金属阳离子,如 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、

收稿日期:2020-09-22 修回日期:2021-11-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41701364);辽宁省教育厅科学研究经费项目(L2019034)。

作者简介:于喜洋(1996-),男,硕士研究生,从事工业废水处理方面研究;E-mail:1174667480@qq.com。

通信联系人:李政(1983-),女,博士,副教授,从事工业废水污染控制及其资源化方面研究;E-mail:lizheng.zz@163.com。

Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 等; M^{3+} 为三价金属阳离子,如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等; A^{-} 则代表无机或有机离子,比如 Cl^{-} 、 NO_3^{-} 、 CO_3^{2-} 、 OH^{-} 、 PO_4^{3-} 等。由于其具有良好的热稳定性、层间阴离子可交换性、层板组成可调控性和独特的记忆效应^[5-6],可用作吸附剂吸附有机污染物。众多研究表明其吸附效果优异,一直受到学者的广泛关注^[7-8]。

1 水滑石的制备

水滑石的制备方法在不断改进,并且反应机理也日趋完善。早期,多采用共沉淀法和水热合成法。近年来,科学技术的不断发展,出现离子交换法、焙烧复原法等^[9-12]。

共沉淀法是最常用的方法,是将可溶性金属盐与碱溶液混合,水滑石经沉淀、晶化、洗涤、干燥等步骤得到,具有操作方便、合成时间短、产率高等优点^[13]。根据操作过程pH的不同,又分为高过饱和法和低过饱和法。

水热合成法是将水滑石层板制成含有金属离子的氧化物或氢氧化物,再与盐溶液混合,在聚四氟乙烯反应釜中加热反应得到晶体。其具有制备成本较低、水滑石粒径均匀、纯度高等优点^[14]。

离子交换方法是将合成的前驱体与目标阴离子溶液充分混合,利用水滑石层间阴离子的可交换性得到新的水滑石。离子粒径、溶液pH、层板溶胀性均会对离子交换程度产生影响^[15]。

焙烧复原法是将水滑石放入马弗炉高温焙烧得到复合金属氧化物(LDO),在含有目标阴离子的溶液中加入LDO,通过其独特的记忆效应恢复层状结构,得到新的含有目标阴离子的水滑石。该方法可以制备特殊插层水滑石,但是具有操作复杂、容易生成杂质等缺点^[16]。

2 水滑石材料的改性方法

由于水滑石材料特殊的片层结构,其表面吸附位点较少,仅采用单一的水滑石材料难以达到较好的处理结果。因此,对其进行改性十分必要,可以获得更大的比表面积和提高对废水中重金属和有机污染物的吸附性能。

2.1 等离子体法

等离子体技术在电晕放电反应器、介质阻挡放电反应器或微波放电反应器中产生羟基自由基,利用自由基氧化有机物,使其矿化^[17]。

研究表明,利用介质阻挡放电等离子体技术处理模拟印染废水中含有的聚乙烯醇和三原色溶液,介质阻挡放电等离子体技术可以有效地降解污染

物,随着处理时间的增长,染料分子中偶氮基团和芳香类共轭基团逐渐被降解^[18]。

孙玉^[19]利用低温等离子体技术对印染废水降解的可行性研究,重点研究了介质阻挡放电体系对活性艳蓝(RB-19)模拟印染废水的降解效果。介质阻挡放电体系对活性艳蓝溶液具有良好的脱色效果,经过10 min放电处理,溶液脱色率可达90%以上。

宋世炜等^[20]介绍了低温等离子体处理印染废水的现状。阐述了等离子体处理印染废水反应器原理及操作步骤。研究了等离子体处理印染废水影响参数:反应类型、电源、电极、温度、载气、污染物、pH等。

等离子体技术作为新型高级氧化技术的一种,具有处理效果好、无需添加化学药剂的优点。同时,由于能量利用率低、能耗高等因素又使得该技术难以工业化应用。

2.2 壳聚糖法

壳聚糖溶于盐酸和醋酸溶液中,使其带正电,可以促进酸进行催化水解反应。目前已应用于医药、食品、化工、农业、环保等领域。采用交联法、接枝共聚法改性的壳聚糖在吸附重金属离子方面取得了良好的效果^[21]。

吕飞燕^[22]利用壳聚糖改性水滑石材料,采用乳化学交联法合成CS-LDH纳米复合材料。Pb(II)在10 min内快速达到吸附平衡,Cd(II)在60 min后达到吸附平衡。CS-LDH对Pb(II)和Cd(II)的吸附能力明显强于CS和MgAl-LDH。

壳聚糖分子富含—OH和—NH₂等特殊结构,Cu²⁺、Zn²⁺离子可与其发生螯合反应,有利于金属离子的去除。其缺点十分显著,壳聚糖分子难以直接溶于水,极大地限制了该有机材料在水处理领域中的应用。

2.3 农业废弃物法

农业废弃物中农作物秸秆主要由氮、磷、钾等无机物和纤维素类有机物组成。纤维素具有亲水性和可降解性等,纤维素及其改性产物可以吸附苯、苯酚等化合物,该吸附剂具有较好的吸附效果^[23]。

王岩^[24]利用酒石酸、氢氧化钠、柠檬酸铵改性稻壳,研究改性材料对六价铬的吸附性能,结果表明改性稻壳吸附剂比水浸泡处理稻壳吸附剂的吸附能力增强。

王丹^[25]研究表明,通过化学改性的核桃壳吸附水中Cd²⁺和Pb²⁺,其吸附能力达到改性前的10倍以上,吸附能力大大提高。

以农业废弃物为吸附材料,一方面可以解决重金属等污染问题;另一方面具有无污染、来源广泛的优点。

3 水滑石在水污染治理中的应用

3.1 处理印染废水

印染废水具有水量变化大、成分复杂、色度高、COD高、可生化性差等特点,可对环境造成严重污染。近年来,印染废水主要采用物理法和化学法处理,缺点主要是成本高且产生二次污染。水滑石材料具有比表面积大、对水中阴离子的吸附效率高、污染小等优点。

采用共沉淀法制备性能优良的锌铬水滑石,考察各种因素对吸附酸性红 14(AR14)的影响,结果表明,吸附剂 $Zn_3Cr-LDHs$ 比表面积为 $101\text{ m}^2/\text{g}$,对 AR14 的最大吸附容量为 484.63 mg/g 。同时,降低 pH 和提高溶液温度可以促进 AR14 的吸附。该吸附过程分别符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型^[26]。

L.Ridha 等^[27]采用共沉淀法在恒定 $\text{pH}=9.0$ 的条件下制备了镁铝水滑石,并用来吸附刚果红。研究发现,制备的水滑石在 pH 为 $2.7\sim 10.2$ 对刚果红的去除率都在 90% 以上。结果证明,镁铝水滑石对刚果红具有良好的吸附性能。

亚甲基蓝(MB)是印染废水中常见的一种具有发色基团的物质,目前处理含亚甲基蓝废水研究主要突破点是破坏发色基团和降低 COD。现阶段主要是通过吸附方法达到脱色和降解废水中的有机物,如采用活性炭、天然无机吸附剂吸附等。结果表明^[28], $MgFe-LDH$ 和 $MnMgFe-LDH$ 可作为多相催化剂,在中性 pH 条件下可以去除和降解 MB 等阳离子染料。传统 Fenton 类体系,有机化合物只能在酸性条件下降解。

3.2 处理放射性元素

截至 2016 年底,全球约有 500 座核反应堆在运行,核电给人们带来巨大利益的同时,放射性废物也危害着生物的生存。放射性废水可分为高、中、低三级废水。主要处理方法有离子交换法、膜处理法和吸附法。水滑石因其吸附性良好、比表面积大、独特的阴离子可交换性受到广大学者的关注。

超声共沉淀法制备亚铁铝类水滑石可用于处理含铀 U(VI)废水。研究表明,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 pH 为 6.0 时,吸附效果最佳,对 U(VI)的去除率达到 95% 以上。该吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型。热力学分析表明,该水滑石对 U(VI)的吸附是自发的放热反应。吸附剂再生实验

结果证明,亚铁铝类水滑石是可重复利用的^[29]。

潘涛^[30]采用传统的水热合成法制备了 Ni/Al 物质的量比为 3:1 的丙三醇改性 Ni/Al 型水滑石(G-LDH)吸附剂,选三价铜系元素和镧系元素模拟替代物铕 Eu(III),以及 U(VI)为目标污染物。研究发现, $\text{pH}=8.0$ 时,对溶液中 Eu(III)的去除率可达 99%, $\text{pH}=6.5$ 时,对溶液中的 U(VI)的吸附率达 84.64%。通过吸附动力学分析表明,G-LDH 对 Eu(III)、U(VI)的吸附反应均符合准二级动力学模型,反应主要受化学吸附控制。G-LDH 对水溶液中 Eu(III)、U(VI)展现出较好的吸附效果。

3.3 处理磷酸盐

磷是引起水体富营养化的主要因素之一,在水中主要以磷酸盐的形式存在。常用的除磷方法有化学沉淀法、离子交换法和结晶法。

采用共沉淀法制备 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDH}$,并用单因素法探究复合材料吸附磷酸盐的影响因素^[31]。结果表明, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDH}$ 对磷酸盐的吸附量受 pH 影响较大,最佳 pH 为 1.5,吸附量随 pH 增大而减小。磁性 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDH}$ 对磷酸盐的吸附动力学符合准二级动力学模型,吸附等温线符合 Langmuir 等温吸附模型,理论最大吸附容量为 105.37 mg/g ,吸附过程是自发的吸热过程。

黄博文等^[32]采用共沉淀法合成了镁铝水滑石。结果表明,在 Mg/Al 物质的量比为 3:1、反应时间为 3 h 的最佳制备条件下,水中磷的吸附率可达到 100%。 $\text{Mg}/\text{Al-LDH}$ 对水中的磷具有良好的吸附作用。

3.4 处理含酚废水

化工废水中常见的酚类化合物有苯酚、双酚 A(BPA)、2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)。含酚废水污染范围广泛,对人体健康影响严重,危害水体环境及生态系统。

淀粉对许多有机和无机化合物具有良好的吸附性能,使得淀粉-水滑石复合材料吸附酚类化合物更具有优势。采用共沉淀法制备 ZnMgAl-LDHs ,利用淀粉改性,煅烧温度 $450\text{ }^\circ\text{C}$,煅烧时间 5 h,可使吸附量达 $1\ 555.00\text{ mg/g}$,水滑石的吸附性能得到显著提高。吸附动力学和吸附等温线分别符合二级动力学方程和 Langmuir 方程。实验证明, ZnMgAl-LDHs 对苯酚具有良好的吸附作用^[33]。

采用低饱和共沉淀法制备了新型壳聚糖基 Ni-Fe 水滑石复合材料(CS/NiFe-LDHs)和 Ni-Fe 水滑石(NiFe-LDHs),最佳条件下 CS/NiFe-LDHs 对酚类化合物(BPA、2,4-DCP 和苯酚, 100 mg/L)的去

除率分别为40.4%、38.4%和17.9%,NiFe-LDHs对酚类化合物(BPA、2,4-DCP和苯酚,100 mg/L)的去除率分别为30.2%、28.4%和11.5%^[34]。实验证明,二者对酚类化合物具有良好的去除效果。

3.5 处理阿莫西林

Y.J.Zhu等^[35]介绍了LDHs的多功能性及其在医学、光电化学氧化、农业和废水处理等领域的应用潜力。LDHs用于原位生成羟基自由基(HO)的过程,称为高级氧化过程(AOPs)^[36]。有两种或两种以上二价阳离子的LDHs,如CuNiFe-LDH^[37]、CuMgFe-LDH^[38]和CoCuAl-LDH^[39]已被用作生成的羟基自由基的过程。LDHs独特的正电荷结构使阴离子(A⁻)在中间层成为可能,为乳酸脱氢酶提供参与阴离子交换反应的可能性^[40]。表面积较大、高热稳定性和高孔隙率等优点使LDHs成为理想医药废水处理中的吸附剂。

研究表明,长期接触阿莫西林(AMX)可能导致肝损伤,影响人类健康和生态系统。C.Yang等^[41]采用共沉淀法合成了MgAl-LDH,并用间歇法在水中吸附阿莫西林,最大吸附容量为138.30 mg/g。所有的抗生素治理方法中,吸附法最为突出,具有成本低、效果好、易操作等优点,可从水中吸附目标物质的同时,避免直接使用无机物造成二次污染^[42]。因此,采用水滑石材料移除和减少AMX对人类健康的影响具有很好的前景。

3.6 吸附高氯酸盐

高氯酸盐在火箭推进剂、烟花制造、军械工业、汽车安全气囊和其他民用领域中用作氧化剂和爆炸物。它作为饮用水和地表水的无机污染物受到越来越多的关注。由于高氯酸盐的高迁移率,极低的水浓度以及对传统水处理技术的强大抵抗力,已成为水行业最大的挑战之一。除水外,最近在土壤、植被、食物和唾液中也发现了高氯酸盐,尤其是多叶植物蔬菜和牛乳,表明正在出现的污染物已进入人类和环境食物链。表面活性剂修饰的活性炭、生物处理和离子交换系统都是目前可用于修复高氯酸盐污染水的技术^[43]。

研究结果表明,将水镁石样层中含有Mg(II)、Al(III)和Fe(III)且在550℃时Mg/Al/Fe物质的量比不同的煅烧产物用作吸附剂以去除水溶液中的高氯酸盐,同时在恒定pH下通过共沉淀法合成Mg/(Al-Fe)水滑石化合物。发现煅烧的Mg/(Al-Fe)水滑石化合物(CHMAF)中存在的三价铁,有利于从水中去除高氯酸盐,Mg/Al/Fe的最佳物质的量比为3:0.8:0.2(CHMAF5%)^[44]。Mg/(Al-Fe)类

水滑石化合物的煅烧产物是很有前途的水中高氯酸盐污染的吸附剂。

3.7 去除全氟辛酸

全氟化合物(PFCs)由于其出色的化学特性而被广泛用于各种行业。PFCs对动物和人类具有潜在的肝、肾、淋巴、血液和各种致癌性毒性,因此它们与普通物质的作用机理以及如何使用新型物质将其清除,引起了研究者的高度关注^[45-47]。

P.H.Chang^[48]等对煅烧的水滑石(HT)可能从水中去除全氟辛酸(PFOA)的潜力进行了评估。HT对PFOA的吸收可能高达1 587.00 mg/g(约3.8 mmol/g),略大于水滑石(HT)的阴离子交换容量(AEC)。如此高的去除速度不依赖于pH,这表明HT的用途广泛。由于HT的结构记忆效应,HT的去除涉及到HT回收过程中PFOA的吸附和在低浓度和高浓度下PFOA嵌入重组HT中间层。受到比表面积和AEC的限制,插入的PFOA将形成垂直双层或胶束构象。因此,插入有PFOA的HT变成了单层堆叠,其基底间距为2.04 nm,而3R复型的HT的层厚为0.78 nm,通过X射线衍射、热重分析和红外分析确认这一点。由于其高的PFOA去除能力和大的分配系数、HT的使用量,可以降低含PFOA的固体的处理量。研究旨在评价HT对PFOA的去除效果,并探讨HT去除PFOA的机理。通过对比,发现HT在低浓度和高浓度下对PFOA的吸收效率较高,这对HT去除天然水体和饮用水中PFCs的应用有一定的指导意义。

目前改性水滑石的应用主要处于实验室研究阶段,多停留在对单一污染物的去除上,而实际废水中污染成分复杂,需要进一步开展在实际工程中的应用研究。

4 结 论

本文对水滑石合成方法、改性方法以及应用领域进行概述。尽管水滑石在制备和应用等方面有很多进展,但是仍存在一些问题。比如,共沉淀法是最常用的方法,制备条件的优化还有待进一步研究;水滑石材料在吸附过程中多呈粉末状,难以回收;目前水滑石材料在工业中的规模化应用较少,技术有待提高。针对以上问题,可采用引入Fe离子产生磁性,利于回收;为了使其吸附效果更好,可与其他工艺联合处理污染物,如光催化氧化技术;确定更低廉的合成材料、简单快捷的制备方法、稳定的理化性质是水滑石材料工业化应用的必经之路。随着新技术的进一步研究和开发,水滑石材料在有毒有害污染物治理方面将有更广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 孔舒宸. 印染废水处理研究方法研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(1): 70-73.
Kong S C. Progress research on treatment method of printing and dyeing wastewater[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019, 37(1): 70-73.
- [2] 邵华帆. 印染废水处理技术[J]. 现代盐化工, 2019, 46(2): 66-67.
Shao H F. Printing and dyeing wastewater treatment technology[J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2019, 46(2): 66-67.
- [3] 李靖. 复合金属氧化物/介孔杭锦²#土负载金催化剂的制备及其催化CO氧化反应研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2019.
- [4] 刘志朋. 镁铁水滑石制备及其废水中铈吸附性能研究[D]. 上海: 东华理工大学, 2019.
- [5] 钱大鹏. 生物模板类水滑石的制备及其对NO₃⁻-N的吸附[D]. 西安: 西安科技大学, 2019.
- [6] 刘德璐. 水滑石的控制合成、改性及其吸附性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- [7] Setti N D, Jouini N, Derriche Z. Sorption study of an anionic dye-benzopurpurine 4B-on calcined and uncalcined Mg-Al layered double hydroxides [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71(4): 556-559.
- [8] 牛向楠, 赵毅, 朱洪涛. Mg-Al 水滑石对偶氮染料活性艳红 X-3B 的脱色性能研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(12): 2813-2819.
Niu X N, Zhao Y, Zhu H T. Study on decoloration of wastewater containing active red X-3B by Mg-Al layered double hydroxides[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(12): 2813-2819.
- [9] 韩媛媛. 水滑石类光催化剂的制备及其印染废水处理性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [10] 张骄俊, 田森林, 周键. 镁铝水滑石的合成与应用研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(7): 144-148.
Zhang J J, Tian S L, Zhou J. Study on synthesis and application of Mg-Al hydrotalcite[J]. Materials Reports, 2013, 27(7): 144-148.
- [11] 高艳丽. 改性水滑石LDHs光催化剂的制备、表征及应用[D]. 齐齐哈尔: 齐齐哈尔大学, 2012.
- [12] 徐坚, 潘玉妹, 陈强, 等. 水滑石的制备及应用进展[J]. 中国塑料, 2016, 30(4): 23-29.
Xu J, Pan Y M, Chen Q, et al. Research progress of preparation and applications of layered double hydroxides[J]. China Plastics, 2016, 30(4): 23-29.
- [13] 周立峰, 王义松, 未艺超. 水滑石及其复合材料处理染料废水的研究现状[J]. 冶金能源, 2017, 36(S2): 108-110.
Zhou L F, Wang Y S, Wei Y C. Research status of treatment of dye wastewater by hydrotalcite and its composites[J]. Energy for Metallurgical Industry, 2017, 36(S2): 108-110.
- [14] 陈海军. 水滑石化合物改性碳纳米管复合材料构筑并应用于铈吸附研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2018.
- [15] Yue C, Chen H, Xu S, et al. Controlled synthesis and investigation of the mechanism of formation of hollow hemispherical protrusions on laurate anion-intercalated Zn/Al layered double hydroxide hybrid films[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 385(1): 268-273.
- [16] Valente J S, Hernandez C J, Cantu M S, et al. Calcined layered double hydroxides Mg-Me-Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts[J]. Catalysis Today, 2010, 150(3-4): 340-345.
- [17] 张旋, 王启山. 高级氧化技术在废水处理中的应用[J]. 水处理技术, 2009, 35(3): 18-22.
Zhang X, Wang Q S. Application of advanced oxidation technologies in wastewater treatment[J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(3): 18-22.
- [18] 文凤. 大气压介电质阻挡放电等离子体处理印染废水的研究[D]. 上海: 东华大学, 2013.
- [19] 孙玉. 低温等离子体处理印染废水的效能及机理研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
- [20] 宋世炜, 陈浩卓, 巩向杰, 等. 低温等离子体处理印染废水[J]. 广东化工, 2019, 46(7): 165-170.
Song S W, Chen H Z, Gong X J, et al. Low temperature plasma treatment of printing and dyeing wastewater[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(7): 165-170.
- [21] 杜鹃. 壳聚糖重金属离子选择性吸附剂的制备及其应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [22] 吕飞燕. 壳聚糖改性水滑石吸附水中重金属的性能研究[D]. 济南: 济南大学, 2019.
- [23] 张楠. 天然纤维素和水滑石的改性及其对重金属和磷酸根的吸附研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
- [24] 王岩. 稻秆改性及其对六价铬离子吸附性能的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
- [25] 王丹. 核桃壳对废水中Cd²⁺和Pb²⁺的吸附性能研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2015.
- [26] 刘凤仙, 邵蒙蒙, 夏盛杰. ZnCr 双金属层状材料对废水中酸性红 14 的吸附性能[J]. 无机化学学报, 2015, 31(7): 1342-1350.
Liu F X, Shao M M, Xia S J. Adsorption to acid red 14 in wastewater by ZnCr bimetal layered materials[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 31(7): 1342-1350.

- [27] Ridha L, Khaled C, Mohamed A D, et al. Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg-Al-layered double hydroxide [J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27(1): 232-237.
- [28] Rosembergue G L G, Hana M M, Sibebe L B, et al. Fenton-like degradation of methylene blue using Mg/Fe and MnMg/Fe layered double hydroxides as reusable catalysts[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 187: 356-367.
- [29] 刘星群. 亚铁铝类水滑石吸附 U(VI)、Cd²⁺ 的性能试验研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2016.
- [30] 潘涛. 改性类水滑石的制备及去除溶液中 Eu(III)、U(VI) 和甲基橙的性能研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2019.
- [31] 邓林, 施周, 彭晓旭, 等. 磁性 CoFe₂O₄/MgAl-LDH 去除水中的磷酸盐[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(2): 586-592.
Deng L, Shi Z, Peng X X, et al. Adsorption of phosphate in aqueous phase using magnetic CoFe₂O₄/MgAl-LDH[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(2): 586-592.
- [32] 黄博文, 吕荣宾, 陈建钧, 等. 镁铝水滑石的合成及其在废水脱磷中的应用研究[J]. *高校化学工程学报*, 2018, 32(3): 683-689.
Huang B W, Lü X B, Chen J J, et al. Synthesis of Mg-Al hydrotalcite compounds and their application in phosphorus removal from waste water[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, 32(3): 683-689.
- [33] Xu M Tao, De L L, Wen W C, et al. Controllable synthesis of starch-modified ZnMgAl-LDHs for adsorption property improvement[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 457: 105183-105189.
- [34] 刘骏. 新型壳聚糖基 Ni-Fe 类水滑石复合材料制备及其性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [35] Zhu Y J, Zhu R R, Wang, M, et al. Anti-metastatic and anti-angiogenic activities of core-shell SiO₂@LDH Loaded with etoposide in non-small cell lung cancer[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(11): 785-790.
- [36] Starukh H, Levytska, S. The simultaneous anionic and cationic dyes removal with Zn-Al layered double hydroxides[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 180: 465-470.
- [37] Wang H, Jing M M, Wu Y, et al. Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 353: 53-61.
- [38] Zhu J Y, Zhu Z L, Zhang H, et al. Efficient degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activated with MgCuFe-layered double hydroxide[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(4): 2284-2291.
- [39] Fahel J, Kim S, Durand P, et al. Enhanced catalytic oxidation ability of ternary layered double hydroxides for organic pollutants degradation[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45: 8224 - 8235.
- [40] Lin Y J, Fang Q L, Chen B L. Perchlorate uptake and molecular mechanisms by magnesium/aluminum carbonate layered double hydroxides and the calcined layered double hydroxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 237: 38-46.
- [41] Yang C, Wang L R, Yu Y Q, et al. Highly efficient removal of amoxicillin from water by Mg-Al layered double hydroxide/cellulose nanocomposite beads synthesized through in-situ coprecipitation method[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 149: 93-100.
- [42] Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(10): 2304-2347.
- [43] Rangesh S, George AS. Treatment of perchlorate in drinking water: A critical review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 69(1): 7-21.
- [44] Yang Y Q, Gao N Y, Chu W H, et al. Adsorption of perchlorate from aqueous solution by the calcination product of Mg/(Al-Fe) hydrotalcite-like compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209-210: 318-325.
- [45] Zareitalabad P, Siemens J, Hamer M, et al. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater - a review on concentrations and distribution coefficients[J]. *Chemosphere*, 2013, 91: 725 - 732.
- [46] Du Z W, Deng S B, Bei Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents - A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274: 443-454.
- [47] Andrea B, Riccardo M, Teresa G, et al. Perfluoroalkyl substances in human milk: A first survey in Italy[J]. *Environment International*, 2013, 51: 27-30.
- [48] Chang P H, Jiang W T, Li Z H. Removal of perfluorooctanoic acid from water using calcined hydrotalcite - A mechanistic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 487-495.