

# 即时合成 Cu/Mg/Al 层状双氢氧化物处理含 Cu<sup>2+</sup> 废水实验研究

樊明德<sup>1, 2</sup>, 陈天虎<sup>2</sup>, 彭书传<sup>2</sup>

(1. 内蒙古大学 环境与资源学院, 内蒙古 呼和浩特 010021; 2. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 在模拟含 Cu<sup>2+</sup> 废水中加入 Mg<sup>2+</sup> 和 Al<sup>3+</sup>, 以 NaOH 为沉淀剂, 研究金属盐水解即时合成层状双氢氧化物去除 Cu<sup>2+</sup> 的可行性, 同时考察了体系终点 pH 值、配料中 Mg/Cu 摩尔比值及反应温度和时间对 Cu<sup>2+</sup> 去除率的影响, 探讨了 Cu<sup>2+</sup> 去除机理及层状双氢氧化物形成过程。结果表明, 实验条件下体系终点 pH 值显著影响 Cu<sup>2+</sup> 去除率, 在 pH 值 8.0~11.0 范围内去除效果较好, 达 99% 以上。通过 X 射线衍射分析结合即时合成法特点, 废水中 Cu<sup>2+</sup> 主要是在晶核生成阶段以 Cu/Mg/Al 三元层状双氢氧化物形式被去除; 三元层状双氢氧化物的形成由反应体系中 Al<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 分步水解导致, 最适 pH 值约为 9.0。

**关键词:** 层状双氢氧化物; Cu<sup>2+</sup>; 废水; 去除率

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)03-0447-07

## Removing copper ions from wastewater by Cu/Mg/Al-LDH prepared in-situ

FAN Ming-de<sup>1, 2</sup>, CHEN Tian-hu<sup>2</sup> and PENG Shu-chuan<sup>2</sup>

(1. College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** The layered double hydroxides (LDHs) were in-situ prepared by hydrolyses of copper, magnesium, and aluminium ions with sodium hydroxide solutions for removing copper ions from wastewater. The effects of medium pH, magnesium/copper molar ratio, reaction temperature and time on the removal efficiencies of copper ions were investigated. The results show that the removal efficiencies are significantly affected by the medium pH, and the removal efficiencies are more than 99% in the range of pH 8.0~11.0. Other factors have slight effects on the removal efficiencies. X-ray diffraction analyses of these prepared LDHs indicate that their layers are composed of copper, magnesium, and aluminium ions, and the copper ions are removed at the crystal formation stage of these LDHs. These Cu/Mg/Al-LDHs are formed by stepwise hydrolyses from aluminium to copper to magnesium ions, with the suitable pH value being 9.0.

**Key words:** layered double hydroxide; copper ion; wastewater; removal efficiency

铜是用途很广的有色金属, 不仅广泛应用于工业领域, 也是生命所必需的微量元素, 但超过一定浓度则会产生毒性。较低剂量的铜即可引起人明显的胃肠道黏膜刺激症状, 较高剂量时甚至引起溶血性

贫血、肝衰竭、肾衰竭、休克、昏迷甚至死亡 (Araya *et al.*, 2001)。此外, 过量的铜可阻碍鱼类发育 (蔡文超等, 2009), 抑制蔬菜生长 (宋玉芳等, 2003), 破坏水体和土壤生态平衡 (Sarioglu *et al.*, 2009; Zhang

*et al.*, 2011)。含铜废水主要来源于电镀、电子、矿山及有色金属冶炼、机械加工等行业的生产过程 (Ferrah *et al.*, 2011), 其处理涉及沉淀和沉渣的处置, 常用方法有中和沉淀法 (Jiang *et al.*, 2008) 离子交换法 (Marshall and Wartelle, 2006) 液膜分离法 (Venkateswaran *et al.*, 2007) 电渗析法 (Ottosen *et al.*, 2006) 反渗透法 (陈明等, 2008) 及萃取法 (陈海平等, 2009) 等, 此外也有研究使用生物法处理含铜废水 (Watanabe *et al.*, 2001)。这些方法对含铜废水的处理都有一定成效, 但在经济技术方面还不同程度地存在着各种问题, 经济高效的含铜废水处理方法和技术仍值得进一步研究。

层状双氢氧化物 (Layered double hydroxide, LDH) 是一种应用广泛的固体功能材料 (陈天虎等, 2005), 在消除污染的同时可实现废物资源化利用。LDH 具有类似水镁石的层状结构, 基本结构式为:  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{n+}[A_{x/n}^{n-}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (Brown *et al.*, 1967), 其中  $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$  分别代表层上二价和三价阳离子,  $A^{n-}$  为层间阴离子,  $x$  指  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$  摩尔比, 层板由于部分  $M^{2+}$  被  $M^{3+}$  同晶置换产生结构正电荷, 由层间阴离子加以平衡。LDH 层板阳离子具有可调控性, 一定条件下可将多种金属阳离子引入其层板结构, 为利用 LDH 处理金属阳离子污染物提供了可能。已有研究从材料学角度合成了含铜 LDH, 但制备条件较为严格, 且由于  $\text{Cu}^{2+}$  在羟基配位八面体结构中 Jahn-Teller 效应严重, 形成的 LDH 晶型完整性及稳定性较差 (Cavani *et al.*, 1991)。

本研究以模拟含  $\text{Cu}^{2+}$  废水为处理对象, 研究在废水处理过程中利用  $\text{Cu}^{2+}$  即时合成 LDH 消除污染、实现废物资源化的可行性, 并考察优化了处理工艺条件, 探讨了废水中  $\text{Cu}^{2+}$  去除机理及 LDH 形成过程。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

实验仪器有 PHS-3B 精密 pH 计、HJ-3 数显恒温磁力搅拌器、SHY-2 水浴恒温振荡器、LD4-2 低速离心机 (最大转速 4 000 r/min) 722E 可见分光光度计和 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪。X 射线衍射仪的工作条件为  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ), 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速度  $4^\circ/2\theta/\text{min}$ 。含  $\text{Cu}^{2+}$  废水用  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  配制, 实验所用试剂均为分析纯,

用水为二次蒸馏水。

### 1.2 实验方法

采用即时合成法在合成 LDH 的同时去除废水中  $\text{Cu}^{2+}$ , 主要是向含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  的混合盐溶液中滴加碱液, 导致 3 种离子水解共沉淀形成 LDH, 同时去除  $\text{Cu}^{2+}$ 。这种方法省去了 LDH 合成生产中复杂的固液分离和干燥操作, 使 LDH 合成与废水处理两个分立的工业过程在一个系统中完成 (陈天虎等, 2003)。具体操作为: 将一定量的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  以硝酸盐形式加入含一定量  $\text{Cu}^{2+}$  的模拟废水中, 定容至 500 mL, 开放条件下强烈电磁搅拌, 以 10% NaOH (质量分数, 下同) 快速调至所需终点 pH 值, 保温反应一定时间后离心分离, 用分光光度法测定上清液中  $\text{Cu}^{2+}$  (陈红等, 2005)、 $\text{Mg}^{2+}$  (卢泽等, 1999)、 $\text{Al}^{3+}$  (陈伟光等, 2000) 含量, 固体洗涤多次后于  $70^\circ\text{C}$  干燥 24 h, 用于 X 射线衍射 (XRD) 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺条件考察与优化

#### 2.1.1 体系终点 pH 值对 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率的影响

实际工业废水中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度范围很广, 平均约为 100 mg/L (汪大翠等, 2000)。以此为参考, 固定废水中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 100 mg/L, 加  $\text{Mg}^{2+}$  6.4 mmol、 $\text{Al}^{3+}$  3.2 mmol,  $25^\circ\text{C}$  反应 2 h, 在 8.0~12.0 范围内考察了 pH 值对  $\text{Cu}^{2+}$  去除率的影响。

实验条件下体系终点 pH 值显著影响废水中  $\text{Cu}^{2+}$  去除率, 随着 pH 值的增大  $\text{Cu}^{2+}$  去除率明显提高, 在 pH 值 9.0~11.0 范围内稳定, 达到最大值  $99.97\% \pm 0.0029\%$  (图 1)。在 pH 值 9.0~11.0 范围内  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  利用率也较高, 分别达到  $98.09\% \pm 1.64\%$  和  $87.81\% \pm 8.38\%$ , 利于 LDH 的生成, 可以推测废水中  $\text{Cu}^{2+}$  的去除可能与 LDH 的生成相关。XRD 分析进一步证实了这一推测, 不同 pH 条件下的产物均出现了相对衍射强度较大的 LDH (003) (006) (012) (015) (018) 和 (110) 晶面特征衍射峰, 部分产物出现较弱的三水铝石杂峰, 而没有出现任何与铜相关的衍射峰 (图 2), 表明所得产物为 LDH, 部分产物伴有少量的三水铝石杂质。三水铝石对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除不起作用, 废水中大量  $\text{Cu}^{2+}$  的去除是即时合成 LDH 的结果。随着 pH 值的进一步增大, pH 值 12.0 时  $\text{Cu}^{2+}$  去除率明显降低 (图 1), 这是因为强碱条件下 LDH 结构受到破坏释放了部分

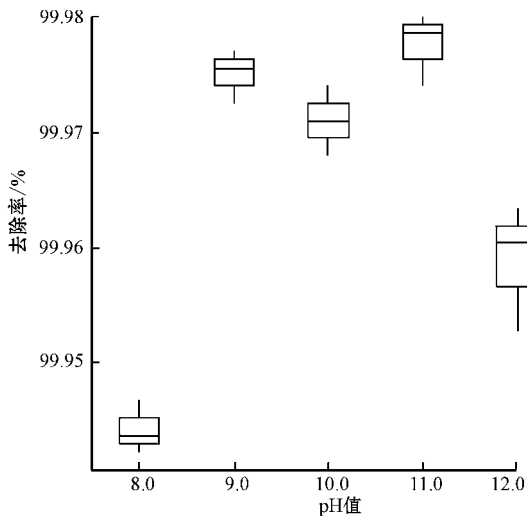
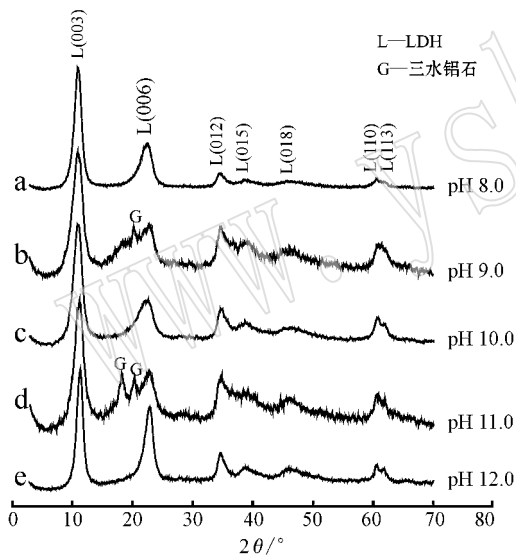
图1 pH值对废水中  $\text{Cu}^{2+}$  去除率的影响Fig. 1 Effects of pH value on  $\text{Cu}^{2+}$  removal efficiency图2 不同 pH 值下即时合成 LDH 处理含  $\text{Cu}^{2+}$  废水沉淀固体 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of LDHs prepared in-situ at different pH values

$\text{Cu}^{2+}$ 、三水铝石特征衍射峰也随之消失(图 2e), 和 pH 值 8.0 相比, 统计学意义上 pH 值 9.0~11.0 范围内  $\text{Cu}^{2+}$  去除率更高, 但 pH 值 8.0 条件下,  $\text{Cu}^{2+}$  去除率也高达 99% 以上, 为了在实际应用中使 pH 值控制更为简便, 可将 pH 值设定于 8.0~11.0 宽泛范围内。此外, 较之 pH 值 8.0(图 2a), pH 值 9.0、10.0、11.0 条件下产物结晶状况稍差(表现为 XRD

衍射峰宽化弥散、基线不平稳、杂峰较多)(图 2b~d), 从材料性能角度考虑, 宜将 pH 值设定为 8.0, 但会在实际应用中增大控制 pH 值的难度。综合考虑, 将 pH 值设定于 8.0~11.0 范围内较为适宜。

### 2.1.2 配料 Mg/Cu 摩尔比值对 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率的影响

晶体组成中离子配比影响 LDH 的合成, 一般, 当  $x$  值在 0.2~0.4 之间时能得到晶相单一、结构完整的 LDH(Refait *et al.*, 1997)。固定 (Mg + Cu)/Al 摩尔比值为 2,  $\text{Al}^{3+}$  量为 3.2 mmol, pH=9.0, 25°C 反应 2 h, 在 1~4 范围内考察了配料中 Mg/Cu 摩尔比值对  $\text{Cu}^{2+}$  去除率的影响。实验条件下 Mg/Cu 摩尔比值对废水中  $\text{Cu}^{2+}$  去除率无显著影响, 在 1~4 比值范围内,  $\text{Cu}^{2+}$  去除率较高, 稳定于 99.98% ± 0.003 6%。晶体组成中离子配比主要受配料中离子配比影响, 配料中 (Mg<sup>2+</sup> + Cu<sup>2+</sup>)/Al<sup>3+</sup> 摩尔比值固定为 2, 对应的  $x$  值约为 0.33, 介于 0.2~0.4 之间, 较利于 LDH 的合成, 相应的  $\text{Cu}^{2+}$  去除率也就较高。XRD 分析显示, 不同比值条件下的产物均为 LDH, 伴有三水铝石杂质, 而没有与铜相关的物相(图 3), 表明  $\text{Cu}^{2+}$  是通过进入 LDH 层板得以去除。值得注意的是, 不同 LDH 产物的 XRD 衍射峰均出现一定程度的宽化弥散, 且基线不平稳(图 3), 指示产物结晶度较差。这可能是由  $\text{Cu}^{2+}$  进入 LDH 层板产生 Jahn-Teller 效应引起的。 $\text{Cu}^{2+}$  价电子排布为 3d<sup>9</sup>, 当与其它金属离子组成 LDH 层板时, 易形成变形拉长的层板结构, 使得 LDH 对称性降低, 晶体结构规整性变差(Cavani *et al.*, 1991)。考虑产物结构性能, 在不影响  $\text{Cu}^{2+}$  去除效果的同时, 应尽量提高配料中 Mg/Cu 摩尔比值, 以减少  $\text{Cu}^{2+}$  量, 增大 Mg<sup>2+</sup> 量, 借此减弱 Jahn-Teller 效应的影响, 提高 LDH 晶体结构规整性, 同时可适当降低 Al<sup>3+</sup> 投加量以减少或避免三水铝石杂质的生成。

### 2.1.3 反应温度和时间对 $\text{Cu}^{2+}$ 去除率的影响

固定废水中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 100 mg/L, 加 Mg<sup>2+</sup> 6.4 mmol, Al<sup>3+</sup> 3.2 mmol, 使反应在 pH 值 9.0 下进行, 分别考察了反应温度和时间的影响。实验条件下二者对废水中  $\text{Cu}^{2+}$  去除率均无显著影响, 反应 2 h 在 25~80°C 温度范围内  $\text{Cu}^{2+}$  去除率达到 99.95% ± 0.002 8%, 25°C 下在 1~24 h 时间范围内  $\text{Cu}^{2+}$  去除率达到 99.96% ± 0.003 1%, 效果均较理想。

XRD 分析表明, 不同温度下的产物均为 LDH(图 4)。25°C 下 LDH 产物 XRD 特征衍射峰尖锐对

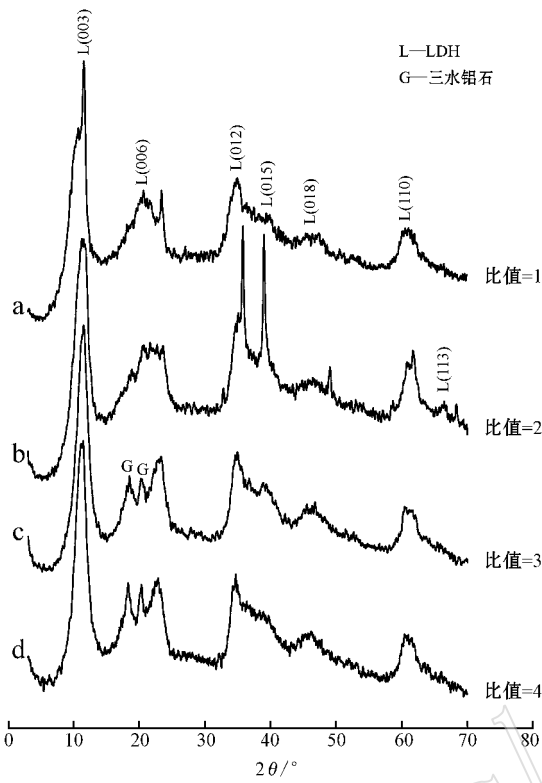


图 3 不同 Mg/Cu 摩尔比值下即时合成 LDH 处理含  $\text{Cu}^{2+}$  废水沉淀固体 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of LDHs prepared in-situ at different Mg/Cu molar ratios

称,基线低且平稳,无杂峰出现(图 4a),表明结晶较好。随着反应温度升高,LDH 产物 XRD 特征衍射峰宽化弥散,基线抬升,出现三水铝石杂峰(图 4b~d),表明结晶状况变差。这可能是因为较高温度下共沉淀时构晶离子相互碰撞机会加大,有较多  $\text{Cu}^{2+}$  进入 LDH 层板, Jahn-Teller 效应加强,影响了 LDH 产物的结晶性能。不同反应时间下产物均出现了明显的 LDH 特征衍射峰(图 5),反应 1 h 产物 XRD 特征衍射峰尖锐对称,基线平稳,无杂峰出现(图 5a),表明结晶状况较好;随着反应时间延长,产物 XRD 特征衍射峰峰形变差(113)晶面高级衍射峰强度逐渐减弱(图 5b~e),表明结晶状况逐渐变差。这可能是较长的反应时间导致结晶过程复杂化所致。为合成结晶状况较好的 LDH,同时使实际应用更为简便经济,25℃ 条件下反应 1 h 较为适宜。

### 2.2 即时合成 LDH 去除废水中 $\text{Cu}^{2+}$ 机理探讨

实验中 LDH 晶核生成控制在同样条件下完成,晶体生长条件的差异(不同的反应时间与温度)导致 LDH 产物结晶状况不同,而结晶状况的不同并未影

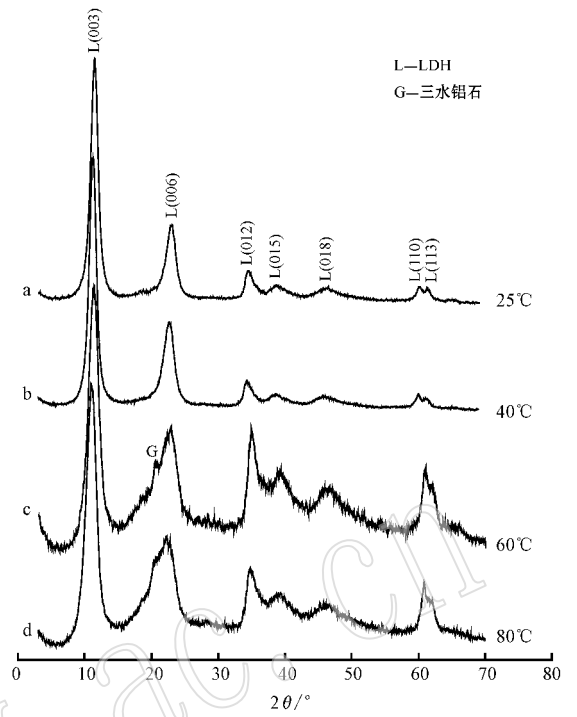


图 4 不同反应温度下即时合成 LDH 处理含  $\text{Cu}^{2+}$  废水沉淀固体 XRD 谱图(反应 2 h)

Fig. 4 XRD patterns of LDHs prepared in-situ at different reaction temperatures for 2 h

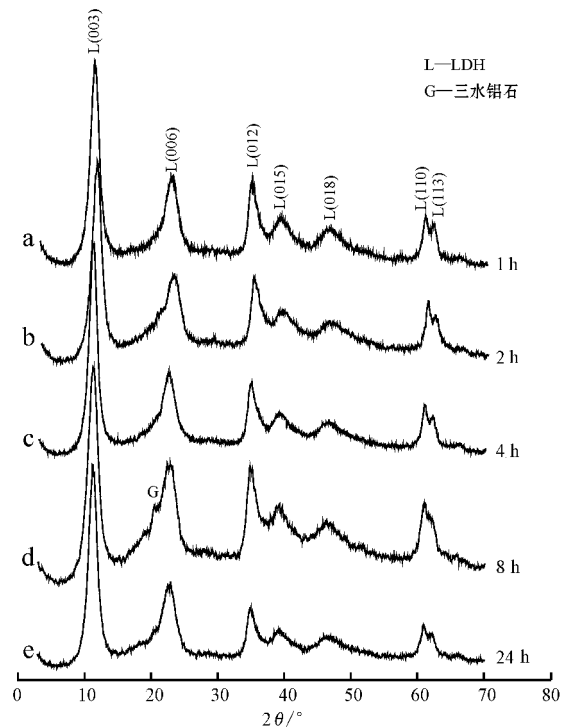


图 5 不同反应时间下即时合成 LDH 处理含  $\text{Cu}^{2+}$  废水沉淀固体 XRD 谱图(25℃)

Fig. 5 XRD patterns of LDHs prepared in-situ for different reaction time spans at 25℃

响  $\text{Cu}^{2+}$  去除率,可以推测废水中  $\text{Cu}^{2+}$  的去除主要发生在 LDH 晶核生成阶段而非晶体成长阶段。考察 pH 值影响时曾发现在 LDH 结晶状况较差情况下,  $\text{Cu}^{2+}$  去除率反而更高,进一步说明结晶状况基本不影响  $\text{Cu}^{2+}$  去除率,晶体成长阶段  $\text{Cu}^{2+}$  的去除不是主要的。结合即时合成法本身考虑,在强烈搅拌快速投加碱的条件下,大部分  $\text{Cu}^{2+}$  应通过快速成核被去除,晶体成长阶段不再继续加碱,其作用可以忽略。废水中  $\text{Cu}^{2+}$  的去除主要发生在 LDH 晶核生成阶段。

为判别所得 LDH(记为产物 LDH)类型,我们用相同方法在相同条件下分别合成了产物 LDH、Mg/Al-LDH 和 Cu/Al-LDH,通过 XRD 分析,这些样品晶面间距比较结果如表 1。 $d_{003}$  值反映 LDH 层间距,与层间阴离子电荷密度相关。3 种 LDH 层间阴离子相同(均为  $\text{NO}_3^-$ ),和  $\text{Mg}^{2+}$  相比, $\text{Cu}^{2+}$  半径较大,与层间阴离子相互作用较弱,导致 Cu/Al-LDH 层间距较大。产物 LDH 层间距介于 Mg/Al-LDH 和 Cu/Al-LDH 之间,可能是因为  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  共存于同一层板,与层间阴离子相互作用比  $\text{Cu}^{2+}$  的强,比  $\text{Mg}^{2+}$  的弱,介于二者之间所致。LDH 属六方晶系,其晶胞参数  $a$  ( $a = 2d_{110}$ ) 为相邻六方晶胞中金属离子的距离, $d_{110}$  值反映了层板原子排列密度,层板原子排列密度越大,晶胞参数  $a$  越小, $d_{110}$  值也就越小。与  $\text{Mg}^{2+}$  相比  $\text{Cu}^{2+}$  半径较大,Cu/Al-LDH 层板原子排列密度较小, $d_{110}$  值就较大。产物 LDH 的  $d_{110}$  值介于 Mg/Al-LDH 和 Cu/Al-LDH 之间,进一步表明  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  可能共存于同一层板。 $d_{006}$  值有着同样的趋势,介于 Mg/Al-LDH 和 Cu/Al-LDH 相应值之间。衍射数据  $d$  是晶体结构的必然反应,是鉴定物相的主要依据,根据产物 LDH 的  $d_{003}$ 、 $d_{006}$  和  $d_{110}$  面间距值特征,可以判断产物 LDH 不是 Mg/Al-LDH、Cu/Al-LDH 或二者的简单混合,而是  $\text{Cu}^{2+}$ 、

$\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  共存于同一层板的 Cu/Mg/Al 三元 LDH。

### 2.3 Cu/Mg/Al 三元 LDH 形成过程

为了解 Cu/Mg/Al 三元 LDH 形成过程,对不同盐溶液进行了碱滴定。分别配制浓度均为 6.4 mmol/L 的  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液和 Cu/Mg/Al = 6.4/6.4/6.4 mmol/L 的混合盐溶液各 500 mL,电磁搅拌下分别滴加 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液,同时测定溶液 pH 值随 NaOH 加入量的变化,绘制滴定曲线如图 6。实验条件下  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液滴定平台范围为 pH 值 10.0~10.6, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液滴定平台范围为 pH 值 5.1~5.4, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液滴定平台范围为 pH 值 4.1~4.6,分别对应  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀生成过程。混合溶液滴定曲线出现 4 个平台。第 1 平台范围为 pH 值 4.1~4.9,与  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀生成平台吻合,主要对应  $\text{Al}^{3+}$  的聚合与沉淀过程(谢鲜梅等,2003);第 2 平台范围为 pH 值 5.3~6.3,体系中  $\text{Cu}^{2+}$  开始水解并对  $\text{Al}^{3+}$  同晶置换,形成 Cu/Al 二元 LDH;第 3 平台范围在 pH 值 9.0 附近,体系中  $\text{Mg}^{2+}$  开始水解并进入 LDH 层板,形成 Cu/Mg/Al 三元 LDH,该平台 pH 值范围很窄,需严格控制 LDH 合成条件,否则容易产生杂质;第 4 平台出现在 pH 值 12.0 以上,LDH 结构分解,生成杂质。综合以上分析,Cu/Mg/Al 三元 LDH 形成过程为:随着 NaOH 溶液的不断加入,反应体系中  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  分步水解,较低 pH 值下  $\text{Al}^{3+}$  水解形成  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;随着 pH 值的升高, $\text{Cu}^{2+}$  开始水解并对  $\text{Al}^{3+}$  同晶置换,形成 Cu/Al 二元 LDH;

表 1 不同 LDH 样品晶面间距比较结果

Table 1 Interplanar distances of different LDHs obtained by XRD analyses

LDH 类型	$d_{003}/\text{nm}$	$d_{006}/\text{nm}$	$d_{110}/\text{nm}$
Mg/Al-LDH	0.768	0.382	0.152 0
产物 LDH	0.801	0.388	0.152 4
Cu/Al-LDH	0.814	0.434	0.153 2

注:  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  摩尔比值 = 2, pH = 9.0, 25°C 反应 1 h, 硝酸盐体系。

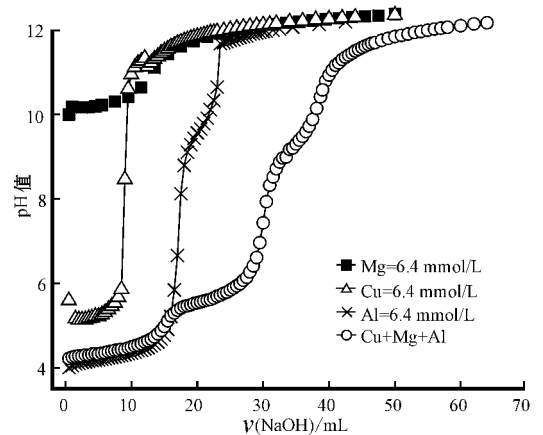


图 6 不同溶液的碱滴定曲线

Fig. 6 Titration curves of different solutions with 0.5 mol/L NaOH solution

pH 值进一步升高时,  $Mg^{2+}$  开始水解并进入 LDH 层板, 形成 Cu/Mg/Al 三元 LDH。

### 3 结论

(1) 即时合成 LDH 处理含  $Cu^{2+}$  废水在方法上具有可行性, 实验条件下,  $Cu^{2+}$  去除率受体系终点 pH 值影响显著, 在 pH 值 8.0~11.0 宽泛范围内都可取得理想效果。

(2) 废水中  $Cu^{2+}$  主要是在 LDH 晶核生成阶段以 Cu/Mg/Al 三元 LDH 形式被去除, 三元 LDH 的形成由反应体系中  $Al^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  分步水解导致, 最适 pH 值约为 9.0。

### References

- Araya M, McGoldrick M C, Klevay L M, *et al.* 2001. Determination of an acute no-observed-adverse-effect level (NOAEL) for copper in water [J]. *Regul Toxicol Pharmacol*, 34(2): 137~145.
- Brown G and Gastuche M C. 1967. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds-III [J]. *Clay Minerals*, 7: 193~201.
- Cai Wenchao and OU Youjun. 2009. Toxicity of  $Cu^{2+}$  to fish during early developmental stages: a review [J]. *South China Fisheries Science*, 5(5): 75~79 (in Chinese with English abstract).
- Cavani F, Trifiro F and Vaccari A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications [J]. *Catalysis Today*, 11(2): 173~301.
- Chen Haiping, Zhou Lixiang, Wang Shimei, *et al.* 2009. Recovery of copper from sewage sludge by bioleaching-solvent extraction-electrodeposition process [J]. *Environmental Science*, 30(11): 3364~3370 (in Chinese with English abstract).
- Chen Hong, Ge Changhua, Liang Huading, *et al.* 2005. Spectrophotometric determination of copper with 2,7-bis(5-carboxy-1,3,4-triazolylazo)-chromotropic acid [J]. *Metallurgical Analysis*, 25(3): 55~57 (in Chinese with English abstract).
- Chen Ming, Ni Wen and Huang Wanfu. 2008. An experimental study on using reverse osmosis to treat acid mine drainage of gold-copper mine [J]. *Membrane Science and Technology*, 28(3): 95~99 (in Chinese with English abstract).
- Chen Tianhu, Fan Mingde, Qing Chengsong, *et al.* 2005. Structural evolution of heating treatment of Mg/Al-LDH and preparation of mineral mesoporous material [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(6): 521~525 (in Chinese with English abstract).
- Chen Tianhu, Xu Hui Fang, Lu Anhuai, *et al.* 2003. Synthesis of Mg/Al LDH from wastewater of palygorskite clay activation: preparation and characterization [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 23(3): 199~204 (in Chinese with English abstract).
- Chen Weiguang, Yang Qi and Hu Guoyun. 2000. Determination of aluminium in drinking water by chromium azure S spectrophotometry with cetyl trimethylammonium bromide [J]. *Journal of Environment and Health*, 17(4): 234~236 (in Chinese with English abstract).
- Ferrah N, Abderrahim O, Didi M A, *et al.* 2011. Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: Polyethyleneiminemethylene phosphonic acid [J]. *Desalination*, 269(1~3): 17~24.
- Jiang S, Fu F, Qu J, *et al.* 2008. A simple method for removing chelated copper from wastewaters:  $Ca(OH)_2$ -based replacement-precipitation [J]. *Chemosphere*, 73(5): 785~790.
- Lu Ze, Gong Zidong, Xie Xin, *et al.* 1999. Determination of magnesium with  $Mg^{2+}$  beryllon II hexadecylpyridine bromide ternary complex by spectrophotometry [J]. *Chemical Researches*, 10(1): 51~54 (in Chinese with English abstract).
- Marshall W E and Wartelle L H. 2006. Chromate ( $CrO_4^{2-}$ ) and copper ( $Cu^{2+}$ ) adsorption by dual-functional ion exchange resins made from agricultural by-products [J]. *Water Research*, 40(13): 2541~2548.
- Ottosen L M, Lepkova K and Kubal M. 2006. Comparison of electrodialytic removal of Cu from spiked kaolinite, spiked soil and industrially polluted soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1): 113~120.
- Refait P, Drissi S H, Pytkiewicz J, *et al.* 1997. The anionic species competition in iron aqueous corrosion: Role of various green rust compound [J]. *Corrosion Science*, 39(9): 1699~1710.
- Sarioglu M, Güler U A and Beyazit N. 2009. Removal of copper from aqueous solutions using biosolid [J]. *Desalination*, 239(1~3): 167~174.
- Song Yufang, Xu Huaxia, Ren Liping, *et al.* 2003. Inhibition and ecotoxicity of heavy metals pollution on vegetable growth in soils [J]. *Journal of Agro-environmental Science*, 22(1): 13~15 (in Chinese with English abstract).
- Venkateswaran P, Gopalakrishnan A N and Palanivelu K. 2007. Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid-coconut oil supported liquid membrane for the separation of copper ions from copper plating wastewater [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 19(12): 1446~1453.
- Wang Dahui, Xu Xinhua and Song Shuang. 2000. Handbook of Treating Special Pollutants from Industrial Effluent [M]. Beijing: Chemical Industry Press (in Chinese).
- Watanabe T, Motoyama H and Kuroda M. 2001. Denitrification and

neutralization treatment by direct feeding of an acidic wastewater containing copper ion and high-strength nitrate to a bio-electrochemical reactor process[J]. *Water Research*, 35(17): 4102~4110.

Xie Xianmei, Liu Jiexiang, An Xia, *et al.* 2003. Study on the synthesis of NiMgAl hydrotalcite-like compounds[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 31(6): 620~623 (in Chinese with English abstract).

Zhang G, Lin Y and Wang M. 2011. Remediation of copper polluted red soils with clay materials[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 23(3): 461~467.

## 附中文参考文献

蔡文超, 区又君. 2009. 重金属离子铜对鱼类早期发育阶段的毒性[J]. *南方水产*, 5(5): 75~79.

陈海平, 周立祥, 王世梅, 等. 2009. 城市污泥中Cu回收研究: 生物沥浸-溶剂萃取-电积沉Cu技术[J]. *环境科学*, 30(11): 3364~3370.

陈红, 葛昌华, 梁华定, 等. 2005. 2,7-双(5-羧基-1,3,4-三氮唑偶氮)-变色酸分光光度法测定铜的研究[J]. *冶金分析*, 23(3): 55

~57.

陈明, 倪文, 黄万抚. 2008. 反渗透处理金铜矿酸性废水[J]. *膜科学与技术*, 28(3): 95~99.

陈天虎, 樊明德, 庆承松, 等. 2005. 热处理Mg/Al-LDH结构演化和矿物纳米孔材料制备[J]. *岩石矿物学杂志*, 24(6): 521~525.

陈天虎, 徐惠芳, 鲁安怀, 等. 2003. 凹凸棒石酸活化废液制备LDH实验研究 I: 合成方法和表征[J]. *矿物学报*, 23(3): 199~204.

陈伟光, 杨奇, 胡国云. 2000. 十六烷基溴化铵存在下铬天青S分光光度法测定饮用水中钼[J]. *环境与健康杂志*, 17(4): 234~236.

卢泽, 龚子东, 谢昕, 等. 1999. 铍试剂II-CPB三元络合物分光光度法测定镁[J]. *化学研究*, 10(1): 51~54.

宋玉芳, 许华夏, 任丽萍, 等. 2003. 土壤重金属污染对蔬菜生长的抑制作用及其生态毒性[J]. *农业环境科学学报*, 22(1): 13~15.

汪大翊, 徐新华, 宋爽. 2000. 工业废水中专项污染物处理手册[M]. 北京: 化学工业出版社.

谢鲜梅, 刘洁翔, 安霞, 等. 2003. NiMgAl三元类水滑石的制备研究[J]. *燃料化学学报*, 31(6): 620~623.