镍钴共掺杂水滑石修复矿区含锑地下水应用潜力与机制

杨　迪[1],宁　平[1,2],任美洁[1,2],黄一敏[1,2],刘繁松[1,2]

(1.昆明理工大学 环境科学与工程学院,云南 昆明　650000;
2.冶金及化工行业废气资源化国家地方联合工程研究中心,云南 昆明　650000)

摘要:为满足矿区地下水中 Sb(Ⅴ)污染治理需求,克服传统水滑石吸附容量低等问题,研究采用尿素水热法,通过镍钴共掺杂对镁铝层状双金属氢氧化物(MgAl-LDHs)进行改性,制备了 Ni/Co 物质的量比为 2∶1 的纳米片材料(N_2C_1)并用于吸附 Sb(Ⅴ)。结果表明:常温下,N_2C_1 对 Sb(Ⅴ)的最大理论吸附容量达 60.04 mg/g,实际吸附容量由传统 LDH 的 11.6 mg/g 显著提升至 41.7 mg/g;吸附行为符合 Freundlich 等温模型和准二级动力学模型,在前 20 min 内迅速升高,于 120 min 左右达到平衡。柱试验与共存离子干扰试验结果表明:该材料在复杂地下水环境中具有良好的动态去除性能和抗干扰能力。环境友好性评估显示,在 pH=4～12范围内,Ni、Co、Al 溶出量低于检测限,仅 Mg 在酸性条件下有少量释放,环境风险较低。结合 Zeta 电位、FT-IR 及 XPS 分析,确认 Sb(Ⅴ)去除性能的提升源于静电吸引增强、表面配合作用强化及层间阴离子交换的协同效应。研究结果可为镍钴共掺杂水滑石在矿区含锑地下水原位修复中的应用提供理论依据与材料支撑。

关键词:镍钴共掺杂;水滑石;锑;吸附;去除;地下水修复;协同去除机制

中图分类号:TF818;TV211.1+2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)05-0753-10

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.05.015

锑(Sb)是一种具有潜在毒性和环境风险的典型污染元素[1-2],在矿产开采、冶炼及其废物堆存等过程中易进入地下水环境[3],其浓度有可能超出自然背景值与国家地表水限制值[4-6]。地下水中的锑经过长期累积,具有易迁移和隐蔽特性,极易诱发地下水、土壤等区域性面源污染,严重威胁周边生态安全[7-8],因此,研发高效含锑地下水修复技术具有重要意义。相较于异位技术(即从地下抽至地表处理),原位修复技术在处理低浓度污染时具有成本低、环境干扰小等显著优势[9]。原位渗透反应墙(PRB)与原位反应带(IRZ)是两类典型的地下水原位修复技术[10-12],其核心在于开发高效阻断修复材料,这也是当前矿区重金属地下水修复领域的研究热点之一[13]。目前,多种铁基材料已被广泛用于含重金属地下水的原位修复研究[14-15],如复合改性的零价铁(XG-S-mZVI)对Cr(Ⅵ)的去除速率常数为 0.038 min^{-1},具有快速固定能力[16];具有小粒径和大比表面积($r\approx$ 20 nm,$S=2.49$ m^2/g)的 FeS 对 Cr(Ⅵ)的去除突破体积达 902 PV(HA 预处理),且固定床上 FeS 脱落率低于 0.3%,具有较好的稳定性和重金属的固定能力[17]。但铁基材料在实际应用中仍面临一些问题,如在缺氧环境易钝化,其活性位点被腐殖酸、碳酸盐等占据后可能导致已固定的重金属二次释放[18];此外,纳米铁颗粒易堵塞含水层孔隙,且地下迁移扩散能力较弱,长期修复效果受限[19]。

层状双金属氢氧化物(LDHs)是天然矿物,因具有较大的比表面积、可调控的层板组成,以及良好的阴离子交换性能[20],在阴离子型重金属污染物去除方面表现出良好应用潜力。但传统 MgAl-LDHs 在复杂地下水环境中的吸附性能有

收稿日期:2026-05-08;**修订日期**:2026-06-11

基金项目:云南省基础研究专项面上项目(202501CF070173);2025 年度昆明理工大学分析测试基金(2025T20230205)。

第一作者简介:杨迪(2000—),女,硕士研究生,主要研究方向为重金属污染防治。

通信作者简介:刘繁松(1993—),男,博士,讲师,主要研究方向为重金属污染防治。E-mail:lfson@kust.edu.cn。

限，难以满足高效吸附的需求，因此过渡金属改性已成为提升其吸附性能的重要方向[21]。研究表明，Ni、Co 和 Mn 因具有较高的离子电荷密度，可通过构建金属氧化物的八面体单元结构增强氧化活性并赋予材料正电性，如采用该策略，可使 As(Ⅲ)最大吸附容量达 407.23 mg/g[22]。其中，Co 的引入有助于增强层状结构稳定性，而 Ni 则更有利于提升表面电子活性与界面反应能力[23-24]。此外，功能化 LDHs 的相关研究还表明，通过调控金属组成和层间结构，可进一步提升材料的选择性、稳定性及循环性能[25-26]。但目前，关于 Sb(Ⅴ)吸附的研究仍以单金属改性体系为主[27-28]，而对于 Ni、Co 双金属协同作用机制及其在复杂地下水环境中的稳定性研究相对不足。因此，构建 Ni-Co 共改性 LDHs 材料，有望充分发挥 Ni 在层间离子交换方面的优势和 Co 在表面活性增强方面的优势，实现对地下水中 Sb(Ⅴ)更高效、更稳定的去除。

试验研究制备了镍钴共掺杂 MgAl-LDHs 材料，系统考察了其对地下水中 Sb(Ⅴ)的吸附性能、动力学行为、pH 适应范围、共存离子干扰及环境安全性，旨在阐明镍钴共掺杂对材料除锑性能的强化机制，筛选适用于地下水修复的高效脱锑材料，以期为矿区地下水中 Sb(Ⅴ)污染的原位治理提供理论指导。

1 试验部分

1.1 试验试剂

试验用试剂：焦锑酸钾($K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$)、氯化镁、氯化铝、氯化镍、氯化钴、氯化锰、尿素、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙醇、氯化钠，分析纯，麦克林有限公司；盐酸、浓硝酸，分析纯，重庆川东化工(集团)有限公司；氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；水合氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)、六水合氯化铝($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)，分析纯，阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 材料的制备

试验采用尿素辅助水热法制备 MgAl-LDHs 及 Ni_xCo_y-MgAl-LDHs。首先，将六水合氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)和六水合氯化铝($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)按 $n(Mg^{2+})∶n(Al^{3+})=2∶1$ 溶于 70 mL 去离子水中，并加入尿素和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)混合均匀；再将混合液在搅拌转速为 300 r/min 下磁力搅拌 30 min；之后转移至 100 mL 聚四氟乙烯衬里反应釜中，于 150 ℃下水热反应 12 h；反应结束后，将产物抽滤，并分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次；最后于 60 ℃下干燥 24 h，研磨，得 MgAl-LDHs 材料。

按照 MgAl-LDHs 材料制备方法制备 Ni_xCo_y-MgAl-LDHs材料，仅将部分 Mg^{2+} 替换为 Ni^{2+} 和 Co^{2+}。其中，$n(Ni^{2+})∶n(Co^{2+})$分别设定为2∶1、1∶2、1∶1 和 3∶5，同时保持金属间物质的量比 $n(M^{2+})∶n(M^{3+})=2∶1$。所得材料样品分别记作：Ni_2Co_1-MgAl-LDHs(N_2C_1)、Ni_1Co_2-MgAl-LDHs(N_1C_2)、Ni_1Co_1-MgAl-LDHs(N_1C_1)和 Ni_3Co_5-MgAl-LDHs(N_3C_5)。

1.3 试验方法

1.3.1 静态吸附试验

采用焦锑酸钾制备 Sb(Ⅴ)模拟溶液，其主要水相形式为 $Sb(OH)_6^-$。将配制好的 50 mg/L 的 Sb(Ⅴ)模拟溶液置于 100 mL 聚乙烯瓶中，加入材料后置于恒温振荡箱中，温度分别设为 10、25、40 ℃，摇速 180 r/min，反应时间 3 h。反应结束后，取样，使用 0.22 μm 滤膜过滤，并加入稀硝酸保存，参考《锑的测定—火焰原子吸收分光光度法》(HJ 1046—2019)[29]，用火焰原子吸收光谱仪(AAS)测定 Sb(Ⅴ)浓度，并计算 Sb(Ⅴ)吸附容量。试验中 Sb(Ⅴ)浓度均采用该方法测定，重复 3 次，取平均值，计算标准偏差。所有试验均采用单因素法进行，其他条件相同。

1.3.2 吸附柱试验

柱试验采用 Sb(Ⅴ)模拟溶液，在由 N_2C_1 与石英砂构成的混合填料体系中进行连续流吸附试验。试验装置(图 1)为玻璃柱(长度 30 cm，内径 2.0 cm)，柱体自下而上依次填充：底部为 5 cm 厚的粗石英砂(粒径 3～5 mm)，其上为 5 cm 厚的细石英砂(粒径 0.7～1.0 mm)，中部为 10 cm 厚的吸附层，该吸附层由 N_2C_1 与石英砂按质量比 1∶20均匀混合组成，其中 N_2C_1 投加量为 1 g。

为防止粉末状 LDH 在运行过程中流失并避免堵塞，在填料顶部设置约 3 cm 厚的海绵层，并以石英砂压实固定[30]。试验采用升流式进水方式，通过小型蠕动泵控制进水流量为 3 mL/min。进水中 Sb(Ⅴ)初始质量浓度设定为 5 mg/L。出水样品经 0.22 μm 水系滤膜过滤后，采用原子吸收光谱仪(AAS)测定 Sb(Ⅴ)浓度。

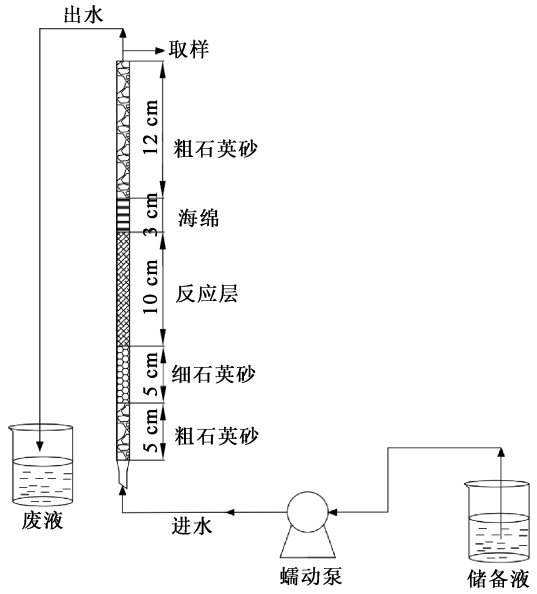


图 1　吸附柱装置示意

Fig. 1　Schematic diagram of adsorption column setup

吸附柱床层体积 V 按式(1)计算：

$$V=\frac{V_a}{V_b} \tag{1}$$

式中：V—吸附柱床层体积，BV；V_a—累计处理溶液体积，mL；V_b—吸附柱吸附层体积，mL。

1.4　分析方法

使用 X 射线衍射仪(XRD，德国 Bruker-AXS D8 Advance，)分析材料物相，采用 Cu Kα 辐射，工作电压 40 kV，电流 450 mA；采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR，Nicolet iS10 型，Thermo Scientific)分析材料结构组成，扫描范围为 4 000～400 cm^{-1}，样品与干燥的光谱级 KBr 混合后压片测量；用 X 射线光电子能谱仪(XPS，K-Alpha＋型，Thermo Fisher Scientific)分析材料表面成键变化，单色化的 Al Kα 源(Mono Al Kα)能量为 1 486.6 eV，6 mA×12 kV；通过透射电子显微镜(TEM，Thermo Scientific Talos F200X)观察材料形貌；溶液中 Sb(Ⅴ)浓度由 novAA 800F 原子吸收光谱仪(AAS)测定。

2　试验结果与讨论

2.1　Ni 和 Co 掺杂比例调控

在温度 25 ℃、脱除时间 3 h、Sb(Ⅴ)初始质量浓度 100 mg/L 条件下，考察 N_2C_1、N_1C_2、N_1C_1 和 N_3C_5 材料对 Sb(Ⅴ)的吸附性能。经计算可知，4 种材料对 Sb(Ⅴ)的吸附容量排序分别为 N_2C_1 (41.71±0.21 mg/g) ＞ N_3C_5 (37.54± 0.44 mg/g) ＞ N_1C_2 (35.21±0.25 mg/g)≈N_1C_1 (35.18±0.07 mg/g)。因此，确定最优的 Ni 和 Co 共掺杂物质的量比为 2∶1。

为验证上述制备方法是否将 Ni 和 Co 成功引入 MgAl-LDHs 材料中，利用 TEM、EDS 和 XRD 对 N_2C_1 进行分析，结果如图 2(a)～(i)所示。由图 2(a)～(c)看出：N_2C_1 材料呈规整的层状片结构，粒径为 0.3～0.6 μm，颗粒之间存在一定程度的堆叠与团聚；由图 2(d)～(h)看出：Mg、Al、Ni、Co 和 O 颗粒分布均匀，说明 Ni 和 Co 成功引入至传统水滑石结构。此外，EDS 半定量分析结果表明，材料中二价与三价金属原子比接近 2∶1，与理论设计配比基本一致。由图 2(i)看出：N_2C_1 和 MgAl-LDHs 在 11.6°、23.4°、34.2°、39.4°和 46.9°处出现的衍射峰，分别归属于典型水滑石结构的(003)、(006)、(101)、(015)和(018)晶面(PDF＃89-0460)，表明引入 Ni 和 Co 后并未改变原水滑石的物相。

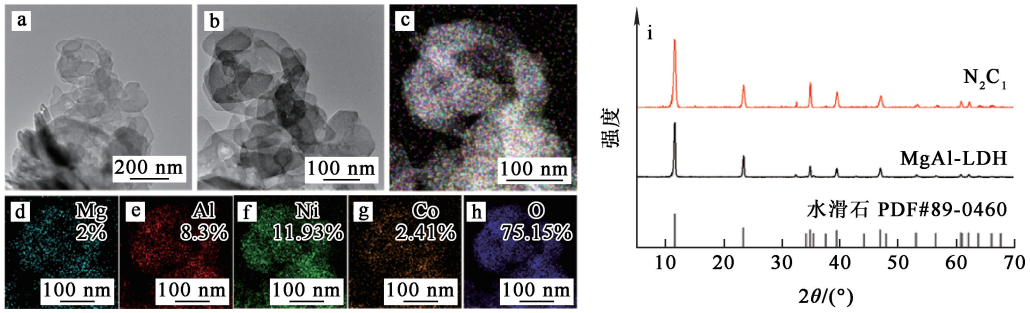


图 2　N_2C_1 的 TEM(a～h)和 XRD(i)分析结果

Fig. 2　Analysis results of TEM (a－h) and XRD (i) of N_2C_1

2.2 吸附等温线

在不同 Sb(Ⅴ)浓度下，分别研究 N_2C_1 在 10、25 和 40 ℃条件下的吸附等温线，以评估温度对其吸附性能的影响，结果如图 3 所示。可以看出：N_2C_1 对 Sb(Ⅴ)的吸附容量随 Sb(Ⅴ)平衡浓度升高而迅速增加，并逐渐达到平衡，在同一平衡浓度下，不同温度的 Sb(Ⅴ)吸附容量排序为 10 ℃＞25 ℃＞40 ℃，可见升温会导致 N_2C_1 对 Sb(Ⅴ)的饱和吸附容量逐步下降，证实该吸附过程为放热反应。鉴于地下水环境温度通常在 15 ℃左右，N_2C_1 具备在低温地下水环境中有效去除 Sb(Ⅴ)的潜力。

试验采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对试验数据进行拟合，拟合曲线如图 3 所示，拟合参数见表 1。

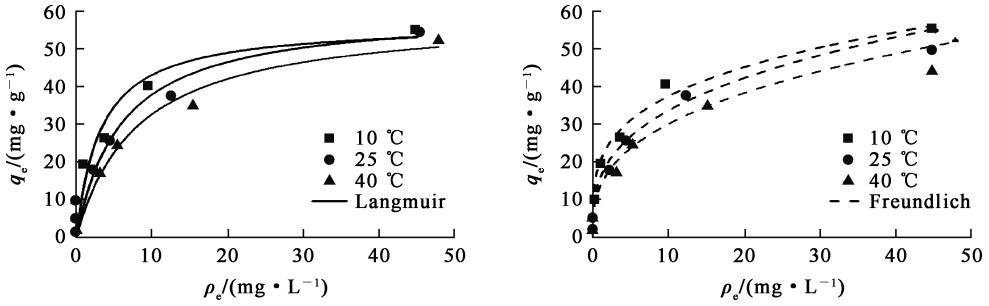


图 3 N_2C_1 在不同温度下对 Sb(Ⅴ)的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of Sb(Ⅴ) on N_2C_1 at different temperatures

表 1 N_2C_1 吸附 Sb(Ⅴ)的等温吸附拟合参数

Table 1 Fitting parameters of isotherm adsorption of Sb(Ⅴ) onto N_2C_1

温度/℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_m/(mg·g^{-1})	k_L/(L·mg^{-1})	R^2	k_F/(mg$^{1-1/n}$·L$^{1/n}$·g^{-1})	n	R^2
10	56.52	0.32	0.866	19.98	0.27	0.975
25	60.04	0.17	0.911	15.59	0.33	0.978
40	58.76	0.12	0.882	13.34	0.35	0.970

由表 1 看出，Langmuir 模型的拟合最大吸附容量分别为 56.52 mg/g(10 ℃)、60.04 mg/g(25 ℃)和 58.76 mg/g(40 ℃)；不同温度下，Freundlich模型的拟合相关系数在 0.970～0.978 之间，均高于 Langmuir 模型的拟合相关系数(0.866～0.911)，说明 N_2C_1 与 Sb(Ⅴ)相互作用过程符合非均相特征，受多重机制共同作用。

2.3 吸附动力学

在 Sb(Ⅴ)质量浓度为 50 mg/L、温度为 25 ℃条件下进行吸附试验，并绘制动力学吸附曲线，结果如图 4 所示。可以看出：Sb(Ⅴ)吸附容量在前 20 min 内迅速升高，之后升幅减缓，并于 120 min左右达到稳定值 41.7 mg/g；相比之下，MgAl-LDHs 在整个反应过程中对 Sb(Ⅴ)的吸附容量基本稳定在 11.6 mg/g，明显低于 N_2C_1，说明镍钴共掺杂可有效提升材料对 Sb(Ⅴ)的吸附性能。

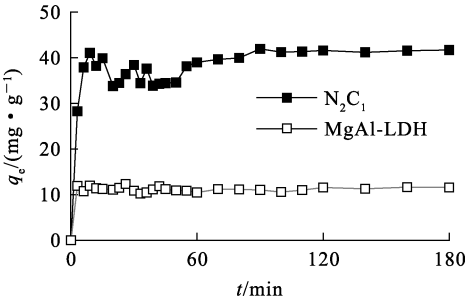


图 4 N_2C_1 对 Sb(Ⅴ)的吸附动力学曲线

Fig. 4 Adsorption kinetics curves of Sb(Ⅴ) by N_2C_1

通过准一级和准二级动力学模型对试验数据进行拟合，以探讨 N_2C_1 对 Sb(Ⅴ)的吸附速率控制机制及动力学特征，拟合参数见表 2。可以看出：准一级动力学模型的理论平衡吸附容量为 38.34 mg/g，拟合相关系数 R^2 为 0.868；准二级动力学模型的理论平衡吸附容量为 42.61 mg/g，比准一级动力学模型更接近试验平衡吸附容量，且相关系数 R^2 为 0.996，明显高于准一级动力学

模型，表明准二级动力学模型能更准确描述 N_2C_1 对 Sb(Ⅴ)的吸附过程，也说明 N_2C_1 对 Sb(Ⅴ)表现出快速且高效的吸附特征，其吸附过程主要受化学吸附控制。

表 2　N_2C_1 的吸附动力学拟合参数

Table 2　Fitting parameters of adsorption kinetics for N_2C_1

准一级动力学模型			准二级动力学模型		
k_1/ min^{-1}	q_e/ (mg·g^{-1})	R^2	k_2/ (min·g^{-1}·min^{-1})	q_e/ (mg·g^{-1})	R^2
0.49	38.34	0.868	0.005	42.61	0.996

2.4　pH 与共存离子影响

为评估材料在真实地下水化学条件下的适用性，配制质量浓度 50 mg/L、pH 为 2～12 的 Sb(Ⅴ)模拟溶液，考察 pH 对 Sb(Ⅴ)吸附容量的影响，结果如图 5(a)所示。可以看出，pH 对 N_2C_1 吸附 Sb(Ⅴ)分为 3 个阶段：第 1 阶段为 pH≤4时，材料表面羟基质子化程度高，正电荷密度大，对阴离子态 Sb(Ⅴ)的静电吸引增强，吸附容量可达 42.7 mg/g[31]；第 2 阶段为5≤pH≤11时，吸附容量虽有波动，但整体稳定在30 mg/g左右，表明在此区间 H^+/OH^- 竞争作用较弱，材料对Sb(Ⅴ)的吸附作用受 pH 影响较小，适配地下水常见 pH 环境[32]；第 3 阶段为pH＞11时，材料表面电荷由正转负，与阴离子态 Sb(Ⅴ)产生静电排斥，同时高浓度OH^-竞争活性位点，致使吸附容量骤降至 15 mg/g 左右。总体而言，N_2C_1 在酸性至中性条件下对 Sb(Ⅴ)的吸附容量最高可达 42.7 mg/g，而在地下水常见 pH 范围(4.97～9.32，平均值＝7.15)内[33]，N_2C_1 对 Sb(Ⅴ)的吸附性能保持稳定，充分体现了其良好的适用性和可靠性。

为探究实际地下水环境中典型共存离子对 N_2C_1 去除 Sb(Ⅴ)性能的影响，参考文献[33]的方法，制备质量浓度为 500 mg/L 的 Sb(Ⅴ)模拟溶液，并分别加入 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、CO_3^{2-}、K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}，作为干扰离子。各溶液中Sb(Ⅴ)初始质量浓度均设定为 50 mg/L，之后在温度 25 ℃、吸附时间 3 h 条件下，考察不同共存离子对 Sb(Ⅴ)吸附容量的影响，结果如图 5(b)所示。可以看出：Cl^- 对 Sb(Ⅴ)的吸附容量几乎无影响，吸附容量保持在 36 mg/g 左右；SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 的存在使 Sb(Ⅴ)吸附容量下降至 22～23 mg/g，而 CO_3^{2-} 抑制作用最强，Sb(Ⅴ)吸附容量降至 20 mg/g 左右，这是由于这些阴离子会竞争材料表面活性位点[34]；而对于阳离子，K^+ 对 Sb(Ⅴ)吸附容量影响较小(34 mg/g)，Na^+ 稍有抑制 Sb(Ⅴ)吸附(27 mg/g)，而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 则明显降低材料对 Sb(Ⅴ)的吸附能力(24 mg/g)，这可能与阳离子占据材料负电性位点或与 Sb(Ⅴ)形成配合物有关[35]。综合来看，Cl^- 和 K^+ 对 N_2C_1 吸附 Sb(Ⅴ)的影响最小，而 CO_3^{2-}、Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 明显抑制 Sb(Ⅴ)吸附。因此在实际水处理应用中，应关注这些离子的存在，以确保 N_2C_1 材料能够维持高效除锑性能。

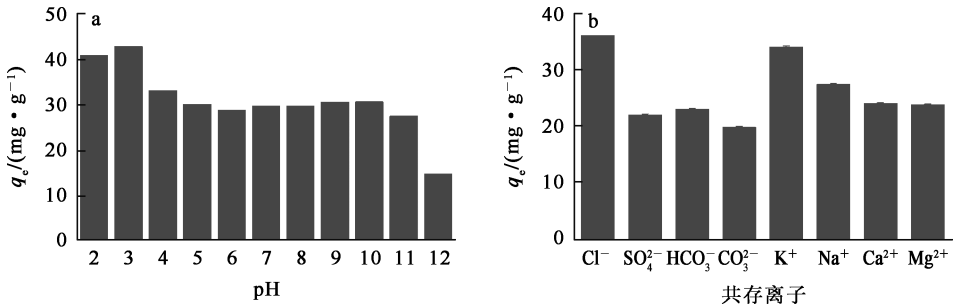


图 5　pH(a)和共存离子(b)对 N_2C_1 吸附 Sb(Ⅴ)的影响

Fig. 5　Effects of pH (a) and coexisting ions (b) on the adsorption of Sb(Ⅴ) onto N_2C_1

2.5　Sb(Ⅴ)在 LDHs/石英砂吸附柱中的动态穿透行为

为准确评价 LDHs/石英砂吸附柱对 Sb(Ⅴ)的动态吸附性能及床层利用效率[36]，以床体积为横坐标绘制动态穿透曲线，结果如图 6 所示。可以看出：在吸附初始阶段(床体积＜25 BV)时，出水浓度较低，ρ_t/ρ_0 接近于 0，说明吸附柱中 LDHs 活性位点充足，Sb(Ⅴ)能被有效吸附去除，此时传质区主要位于床层下部；随床体积不断增大，吸附位点逐渐被 Sb(Ⅴ)占据，ρ_t/ρ_0 开始缓慢增大；

当床体积在 30～35 BV 之间时，ρ_t/ρ_0 明显增大，表明吸附柱开始出现穿透现象，传质区逐渐向床层上游迁移；当床体积在 40～60 BV之间时，穿透曲线快速上升，说明吸附柱进入快速穿透阶段，有效吸附位点迅速减少，导致出水中Sb(Ⅴ)浓度显著增加；当床体积超过 65 BV 后，ρ_t/ρ_0 接近于 1.0，表明吸附柱趋于饱和，LDHs 对 Sb(Ⅴ)的吸附性能明显下降。上述结果表明，LDHs/石英砂混合吸附柱对 Sb(Ⅴ)具有较好的动态吸附性能，能够在较长运行时间内保持较高的吸附效率，且穿透曲线呈现典型“S”型特征，说明该体系具备较稳定的动态吸附行为。

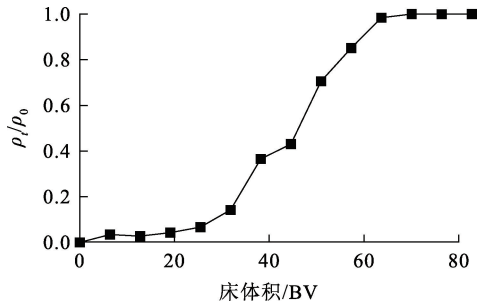


图 6 Sb(Ⅴ)在 LDHs/石英砂吸附柱中的动态穿透曲线

Fig. 6 Dynamic breakthrough curve of Sb(Ⅴ) in LDHs/quartz sand adsorption column

2.6 环境友好性评估

为评估材料在真实地下水化学条件下的适用性及其环境安全性，调节 50 mg/L 的 Sb(Ⅴ)模拟溶液 pH 在 2～12 范围内，考察 N_2C_1 中 Ni、Co、Mg 和 Al 金属元素在吸附 Sb(Ⅴ)过程中的释放量，结果如图 7 所示。可以看出：Ni、Co 和 Al 在吸附 Sb(Ⅴ)过程中的溶出规律基本一致，均仅在 pH≤2的强酸性条件下出现少量释放，释放量在 0.5～1.5 mg/L 范围内，当 pH 升至 4 以上，其释放量均迅速降至检测限以下，并在 pH＝4～12 范围内保持近零释放状态，说明 Ni、Co 和 Al 在 LDHs 中较为稳定；Mg 在 pH＝2～4 的酸性条件下释放量较高，峰值接近 4 mg/L，在 pH＝4～10 的中性至弱碱性条件下虽有一定程度释放，但释放量较低，仅为 1.5 mg/L，当 pH＝12 时趋近于零。地下水常见 pH 在 4.97～9.32 之间[37]，根据上述结果可知，在该 pH 条件下，Ni、Co 和 Al 基本不释放，符合《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中Ⅲ类水标准。综上说明，所制备 Ni 和 Co 共掺杂的 LDHs 不仅对地下水中的Sb(Ⅴ)表现出良好的吸附去除能力，且在中性至碱性条件下几乎不发生 Ni、Co 和 Al 释放，仅有少量 Mg 溶出，整体环境风险较低，具备作为地下水 Sb(Ⅴ)污染修复材料的应用潜力。

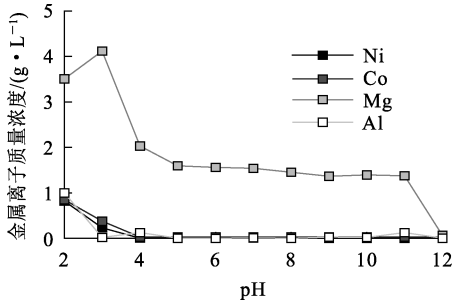


图 7 Sb(Ⅴ)模拟溶液 pH 对 N_2C_1 中 Ni、Co、Mg 和 Al 释放的影响

Fig. 7 Effect of Sb(Ⅴ) simulated solution pH on release of Ni, Co, Mg, and Al from N_2C_1

2.7 N_2C_1 吸附去除 Sb(Ⅴ)的机制

N_2C_1 吸附去除 Sb(Ⅴ)前、后的 XRD 图谱如图 8(a)所示。可以看出：吸附去除 Sb(Ⅴ)后 N_2C_1 的主要特征衍射峰位置基本保持不变，且未检测到明显的新杂相峰，表明 N_2C_1 在吸附 Sb(Ⅴ)过程中未造成 LDHs 层状结构发生显著坍塌或晶相转变。

为揭示 N_2C_1 强化 Sb(Ⅴ)脱除机制，对吸附去除 Sb(Ⅴ)前、后的 N_2C_1 进行 FT-IR 表征，结果如图 8(b)所示。可知：吸附去除 Sb(Ⅴ)前、后，N_2C_1 在 1 600～1 800、3 000～3 550 cm^{-1} 处均出现了收缩峰，这 2 个峰分别归于 LDHs 结构中 H_2O 和—OH 的振动[37]；吸附 Sb(Ⅴ)后，—OH峰发生负移，说明 Sb(Ⅴ)的结合改变了吸附材料表面羟基和金属配位环境，这可能是氢键效应和表面配合机制共同作用的结果；此外，层间水相关振动峰的响应也表明，吸附过程中层间微环境同样受到了影响[38]。

为深入理解 Sb(Ⅴ)在 N_2C_1 表面相互作用方式及其强化机制，对 N_2C_1 和 MgAl-LDHs 进行 Zeta 电位分析，结果如图 9(a)所示。可以看出，在 pH 考察范围内，N_2C_1 的 Zeta 电位基本高于 MgAl-LDHs 的 Zeta 电位，这说明引入 Ni 和 Co 会提升水滑石表面正电性，从而提升材料对 Sb(Ⅴ)的静电吸引力。

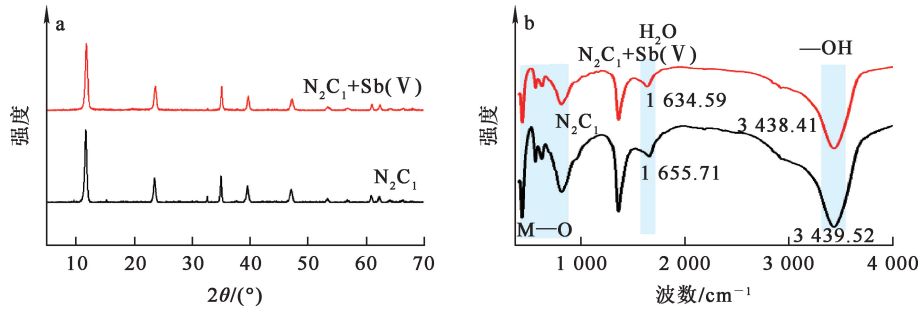


图 8　N_2C_1 吸附 Sb(Ⅴ)前、后的 XRD 图谱(a)和 FT-IR 图谱(b)

Fig. 8　XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of N_2C_1 before and after Sb(Ⅴ) adsorption

N_2C_1 去除 Sb(Ⅴ)后的 XPS 精细谱如图 9(b)～(f)所示。可以看出：在 O 2p 图谱中，M—O 键的结合能由 531.06 eV 负移至 529.86 eV，这说明在材料表面的 O 原子得电子，证明 N_2C_1 通过表面配合作用提升对 Sb(Ⅴ)捕捉；此外，N_2C_1 中的所有金属元素在吸附去除 Sb(Ⅴ)后均发生正移，化学位移量由小到大依次为：Mg (0.04 eV) < Al(0.16 eV)≈Co(0.16 eV) < Ni(0.20 eV)，可见，Co 和 Ni 可提供更多电子参与成键，从而促进对 Sb(Ⅴ)的表面配合作用。综上推断，N_2C_1 对 Sb(Ⅴ)的吸附去除是静电作用、表面配合与阴离子交换三者协同作用的结果。

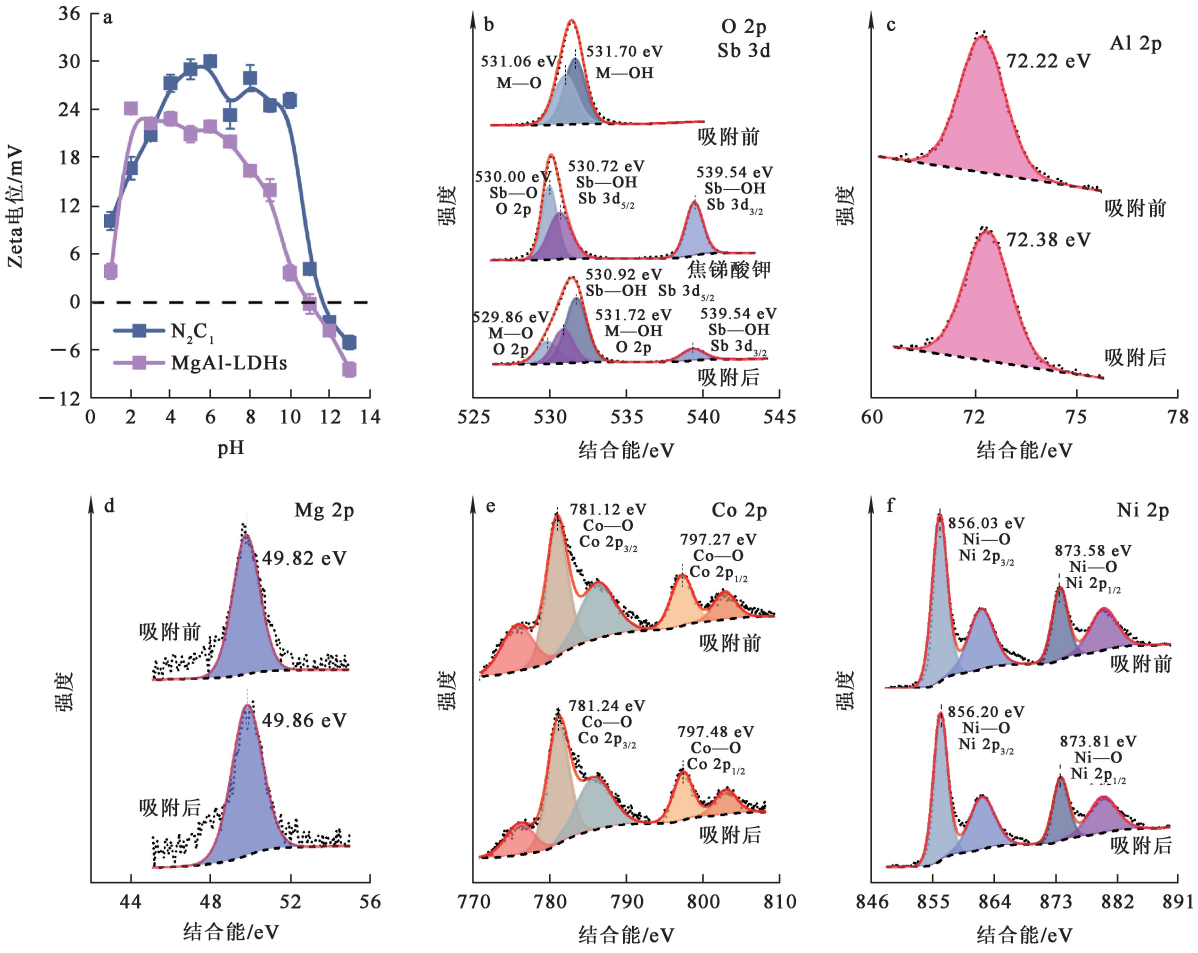


图 9　N_2C_1 和 MgAl-LDHs 的 Zeta 电位(a)及 N_2C_1 去除 Sb(Ⅴ)后的 XPS 精细谱(b～f)

Fig 9　Zeta potential of N_2C_1 and MgAl-LDHs (a) and XPS spectra of N_2C_1 before and after Sb(Ⅴ) adsorption (b－f)

3 结论

为满足矿区含 Sb(Ⅴ)地下水治理修复需求，克服传统水滑石吸附容量低等问题，研究了采用尿素水热法制备 Ni/Co 物质的量比为 2∶1 的 MgAl-LDHs 纳米片材料(N_2C_1)，以实现矿区含 Sb(Ⅴ)地下水原位修复。该材料具有快速高效净化能力，同时具备宽 pH 稳定性、抗干扰离子和动态吸附去除能力。较传统水滑石结构，Ni 和 Co 共掺杂后的新材料对 Sb(Ⅴ)的吸附容量从 11.6 mg/g 提升至 41.7 mg/g，其过程适合用 Freundlich 等温吸附模型和准二级动力学模型描述。基于谱学数据推断，N_2C_1 吸附去除 Sb(Ⅴ)主要是静电吸附、表面配合与离子交换的协同作用的结果。

本研究主要聚焦于水滑石吸附性能提升及其对 Sb(Ⅴ)相互作用机制，但在放大中试与工程化应用上仍存在一定局限。此外，Co 和 Ni 较 Fe 而言不具成本优势，加之矿区地下水力环境复杂、地质层对可渗透反应墙(PRB)成墙质量要求高等因素，均是该技术进行实际应用亟待解决的难点。基于此，降低阻控材料合成成本、明确水文地质条件，是推动该技术从小试向工业化应用转化的关键所在。

参考文献：

[1] 冯军，彭秀连，彭帅. 锑矿区周围土壤重金属污染特征与生态潜在风险评价研究[J]. 环境科学与管理，2026，51(2)：189-194.
Feng Jun，Peng Xiulian，Peng Shuai. Study on heavy metal pollution characteristics and ecological potential risk assessment of soils around antimony mining area[J]. Environmental Science & Management，2026，51(2)：189-194.

[2] 王文肖，张沛，李培，等. 地表水中金属锑污染现状及防治研究[J]. 清洗世界，2026，42(2)：135-137.
Wang Wenxiao，Zhang Pei，Li Pei，et al. Current status and prevention of antimony pollution in surface water[J]. Cleaning World，2026，42(2)：135-137.

[3] 贾艳丽，郝春明，彭寅高，等. 矿业活动影响下矿区周边分散式饮用水中砷时空演变规律研究：以湖南锡矿山锑矿区为例[C]//中国环境科学学会环境工程分会. 中国环境科学学会 2021 年科学技术年会：环境工程技术创新与应用分会场论文集(一). 北京：《工业建筑》杂志社有限公司，2021：187-193.

[4] 兰建梅，姜涛，梅金华，等. 典型锑矿区地下水中锑污染年际变化特征和成因分析[J]. 水文地质工程地质，2023，50(5)：192-202.
Lan Jianmei，Jiang Tao，Mei Jinhua，et al. Interannual variation and cause analysis of antimony pollution in groundwater of typical antimony mining areas[J]. Hydrogeology & Engineering Geology，2023，50(5)：192-202.

[5] 张龙，宋波，黄凤艳，等. 湖南锡矿山周边土壤-农作物系统锑迁移转换特征及污染评价[J]. 环境科学，2022，43(3)：1558-1566.
Zhang Long，Song Bo，Huang Fengyan，et al. Sb migration and transformation characteristics and pollution assessment in soil-crop system around Xikuangshan，Hunan[J]. Environmental Science，2022，43(3)：1558-1566.

[6] Nyirenda M T. 湖南锡矿山锑矿酸性矿山废水产生的地球化学过程及锑污染研究[D]. 武汉：中国地质大学，2016.

[7] 曾晓舵，王祥芹，涂新红，等. 农田土壤重金属污染阻控技术研究进展[J]. 生态环境学报，2019，28(9)：1900-1906.
Zeng Xiaoduo，Wang Xiangqin，Tu Xinhong，et al. Research progress on control technologies of heavy metal pollution in farmland soils[J]. Journal of Ecology and Environment，2019，28(9)：1900-1906.

[8] 杨忠兰，曾希柏，孙本华，等. 铁氧化物固定土壤重金属的研究进展[J]. 土壤通报，2021，52(3)：728-735.
Yang Zhonglan，Zeng Xibai，Sun Benhua，et al. Research progress on fixation of soil heavy metals by iron oxides[J]. Chinese Journal of Soil Science，2021，52(3)：728-735.

[9] 黄永军，徐从海，闫冬冬，等. 地下水污染及修复技术的研究浅析[J]. 技术与市场，2022，29(2)：124-130.
Huang Yongjun，Xu Conghai，Yan Dongdong，et al. A brief review of groundwater pollution and remediation technologies[J]. Technology and Market，2022，29(2)：124-130.

[10] 梁芳. PRB 组合材料处理煤矿酸性废水的实验分析[J]. 山西化工，2026，46(1)：98-100.
Liang Fang. Experimental analysis of PRB composite materials for treating acid mine drainage from coal mines[J]. Shanxi Chemical Industry，2026，46(1)：98-100.

[11] 吴澳，卫俊杰，曾贵禄，等. 生物炭负载纳米零价铁的制备及其在氯代烃污染地下水修复中的机理与应用研究进展[J]. 环境污染与防治，2026，48(4)：101-111.
Wu Ao，Wei Junjie，Zeng Guilu，et al. Preparation of biochar-supported nanoscale zero-valent iron and its mechanism and application in remediation of chlorinated hydrocarbon contaminated groundwater：a review[J]. Environmental Pollution & Control，2026，48(4)：101-111.

[12] 彭彤. 电解强化生物反硝化固定床去除地下水中硝酸盐的研究[D]. 北京：中国地质大学，2016.

[13] 王梦琪，陈云，杜培培，等. 地下水水化学条件影响下微纳层状双金属氢氧化物(LDHs)对全氟辛酸(PFOA)的吸附性能与机制[J]. 生态与农村环境学报，2026(4)：497-507.
Wang Mengqi，Chen Yun，Du Peipei，et al. Adsorption performance and mechanism of micro-nano layered double hydroxides (LDHs) for PFOA under varying hydrogeo-

chemical conditions[J]. Journal of Ecology and Rural Environment,2026(4):497-507.

[14] 刘伟，杨天足，周琼华. 碱性多羟基化合物体系在有色冶金中的应用研究进展[J]. 中国有色冶金，2012，31(1)：1-4.
Liu Wei, Yang Tianzu, Zhou Qionghua. Progress in application of alkaline polyhydroxy compound systems in nonferrous metallurgy [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012,31(1):1-4.

[15] 陈宗定，孔祥科，许春雪，等. 硫化纳米零价铁在地下水修复中的研究进展[J]. 中国环境科学，2024，44(7)：3682-3697.
Chen Zongding, Kong Xiangke, Xu Chunxue, et al. Research progress on sulfidated nanoscale zero-valent iron in groundwater remediation[J]. China Environmental Science,2024,44(7):3682-3697.

[16] Wang Yue, Liu Zhenglong, Huang Wenli, et al. Capture-reduction mechanism for promoting Cr(Ⅵ) removal by sulfidated microscale zerovalent iron/sulfur-doped graphene-like biochar composite[J]. Carbon Research,2023,2(1):446.

[17] Liu Zhenhai, Yang Qian, Zhu Peng, et al. Cr(Ⅵ) reduction and sequestration by FeS nanoparticles formed in situ as aquifer material coating to create a regenerable reactive zone[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(16):7186-7195.

[18] 王妍，刘宇轩，谷成阳，等. 腐殖酸可提高羧甲基纤维素钠改性的零价纳米铁在氧化铁包覆石英砂中的迁移[J]. 环境化学，2025，44(3)：1038-1045.
Wang Yan, Liu Yuxuan, Gu Chengyang, et al. Humic acid enhanced migration of CMC-modified nanoscale zero-valent iron in iron-coated quartz sand[J]. Environmental Chemistry,2025,44(3):1038-1045.

[19] 胡黎明，林丹彤，劳敏慈，等. 多孔介质中纳米零价铁运移行为的试验研究[J]. 岩土工程学报，2021，43(7)：1173-1181.
Hu Liming, Lin Dantong, Lao Minci, et al. Experimental study on transport behaviors of nanoscale zero-valent iron in porous media[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering,2021,43(7):1173-1181.

[20] 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.

[21] Li Qian, Liu Guihao, Wu Zhaohui, et al. Photo-assisted arsenic removal by MgFeAl-layered double hydroxide: understanding the activation of Al^{3+} by Fe^{3+} incorporation [J]. Chemical Engineering Journal,2024,496:154029.

[22] Li Kaizhong, Li Shuimei, Li Qingzhu, et al. Design of a high-performance ternary LDHs containing Ni,Co and Mn for arsenate removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,427:127865.

[23] Karásková K, Obalová L, Jirátová K, et al. Effect of promoters in Co-Mn-Al mixed oxide catalyst on N_2O decomposition[J]. Chemical Engineering Journal,2010,160(2):480-487.

[24] Kameda T, Kondo E, Yoshioka T. Treatment of Cr(Ⅵ) in aqueous solution by Ni-Al and Co-Al layered double hydroxides: equilibrium and kinetic studies[J]. Journal of Water Process Engineering,2015,8:75-80.

[25] Tang Zhen, Qiu Zedong, Lu Shuang, et al. Functionalized layered double hydroxide applied to heavy metal ions absorption: a review[J]. Nanotechnology Reviews,2020,9(1):800-819.

[26] Dong Yuecen, Kong Xiangrui, Luo Xingshen, et al. Adsorptive removal of heavy metal anions from water by layered double hydroxide: a review [J]. Chemosphere, 2022,303:134685.

[27] Fu Yan, Li Ye, Zhang Jun, et al. Chloride intercalated Ni-Al layered double hydroxide for effective adsorption removal of Sb(Ⅴ)[J]. Inorganic Chemistry Communications,2022,142:109651.

[28] Cao Di, Guo Tao, Zhao Xu. Treatment of Sb(Ⅴ) and Co(Ⅱ) containing wastewater by electrocoagulation and enhanced Sb(Ⅴ) removal with Co(Ⅱ) presence[J]. Separation and Purification Technology,2019,227:115649.

[29] HJ 1046—2019　水质锑的测定 火焰原子吸收分光光度法[S].

[30] Lu Hongtao, Zhu Zhiliang, Zhang Hua, et al. Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide[J]. Chemical Engineering Journal,2015, 276:365-375.

[31] 邓仁健，陈依琳，张俊，等. HCO-$(Fe_3O_4)_x$ 复合吸附剂吸附去除 Sb(Ⅲ)和 Sb(Ⅴ)的差异及机理[J]. 中国有色金属学报，2022，32(5)：1430-1443.
Deng Renjian, Chen Yilin, Zhang Jun, et al. Adsorption differences and mechanisms of HCO-$(Fe_3O_4)_x$ composite adsorbent for Sb(Ⅲ) and Sb(Ⅴ)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2022,32(5):1430-1443.

[32] 王华伟，李晓月，李卫华，等. pH 和配合剂对五价锑在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响[J]. 环境科学，2017，38(1)：180-187.
Wang Huawei, Li Xiaoyue, Li Weihua, et al. Effects of pH and complexing agents on adsorption behaviors of Sb(Ⅴ) on hydrous sodium manganese and hydrous iron minerals [J]. Environmental Science,2017,38(1):180-187.

[33] Sun Ximeng, Li Yi, Liu Chao, et al. Morphological distribution and formation mechanisms of antimony in the shallow groundwater of the Xikuangshan antimony mine in Hunan, China [J]. Frontiers in Environmental Science, 2022,10:950096.

[34] Goh K H, Lim T T, DongZhili. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review[J]. Water Research,2008,42(6):1343-1368.

[35] Zhu Huijie, Qiang Huang, Shuai Fu, et al. Removal of antimony(Ⅴ) from drinking water using nZVI/AC: optimization of batch and fixed-bed conditions[J]. Toxics, 2021, 9(10): 266.

[36] Patel H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review[J]. Applied Water Science, 2019, 9(3): 1-17.

[37] Xu Naicai, Wen Xun, Shi Dandan, et al. Facile synthesis of sodium dodecyl sulfate intercalated Mg-Al LDH and its excellent adsorption performances for Cu^{2+} from aqueous solution[J]. Chemistry Select, 2024, 9(14): e202305210.

[38] Al-Amin K, Kawsar M, Bhuiyan Mamun M T R, et al. Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: a review[J]. Nanoscale Advances, 2025, 7(21): 6677-6702.

Potential and Mechanism of Ni/Co Co-Doped Layered Double Hydroxides for In Situ Remediation of Antimony-Contaminated Groundwater in Mining Areas

YANG Di[1], NING Ping[1,2], REN Meijie[1,2], HUANG Yimin[1,2], LIU Fansong[1,2]

(1. *Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming* 650000, *China*;
2. *National-Regional Engineering Center for Recovery of Waste Gases from Metallurgical and Chemical Industries, Kunming* 650000, *China*)

Abstract: In response to the demand for Sb(Ⅴ) pollution remediation in groundwater of mining areas, and to overcome the low adsorption capacity of conventional layered double hydroxides (LDHs), a urea-assisted hydrothermal method was adopted to modify MgAl-LDHs via Ni/Co co-doping. The results show that a nanosheet material with a Ni/Co molar ratio of 2∶1 (denoted as N_2C_1) was prepared and applied to adsorb Sb(Ⅴ). At room temperature, N_2C_1 exhibited a maximum theoretical Sb(Ⅴ) adsorption capacity of 60.04 mg/g, while the actual adsorption capacity was significantly enhanced from 11.6 mg/g for pristine LDHs to 41.7 mg/g. The adsorption behavior conformed to the Freundlich isotherm model and the pseudo-second-order kinetic model, with rapid uptake occurring within the first 20 min and equilibrium being reached at approximately 120 min. Column tests and coexisting ion interference experiments demonstrate that the material possesses favorable dynamic removal performance and anti-interference capability in complex groundwater environments. Environmental compatibility assessment indicates that the leaching concentrations of Ni, Co, and Al remained below the detection limits within the pH range of 4-12, with only a minor release of Mg observed under acidic conditions, suggesting a low environmental risk. Combined Zeta potential, FT-IR, and XPS analyses confirm that the enhanced Sb(Ⅴ) removal performance was attributed to the synergistic effects of strengthened electrostatic attraction, enhanced surface complexation, and interlayer anion exchange. This study provides a theoretical basis and material support for the application of Ni/Co co-doped LDHs in the in situ remediation of antimony-contaminated groundwater in mining areas.

Key words: Ni/Co co-doping; layered double hydroxides (LDHs); antimony; adsorption; removal; groundwater remediation; synergistic removal mechanism