https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.342

铁基阴离子黏土改性材料在地热水处理中的应用

曹耀武[1],唐保春[2,3*]

1.湖北大学资源环境学院,湖北武汉 430062
2.青海省水文地质工程地质环境地质调查院,青海西宁 810008
3.青海省水文地质及地热地质重点实验室,青海西宁 810008

摘 要: 地热水常富集多种有害组分,以热泉形式非集中排泄时将威胁周边居民饮用水安全.本文制备了5种铁基阴离子黏土(Fe-LDH)改性材料,用于云南典型地热区热泉的处理中.结果显示Fe-LDH对砷的去除最佳,氟、钨次之,对锑、硼的去除受共存离子影响较大;而改性材料可有效缩小不同有害组分间的竞争吸附差距,表现为乳酸根插层的Fe-LDH能显著提高离子交换能力,对氟、硼的去除提升较大,而分层的Fe-LDH因暴露更多活性位点、增加层间接触面积,对与铁络合为主的砷、钨去除和离子交换为主的氟、硼去除均有明显提升;最后静态吸附表现最佳的吸附剂——L-天冬酰胺分层的Fe-LDH,作为小型水处理装置填充材料能动态、有效地去除热泉中多种有害组分.为地热水污染修复提供了切实可行的方法.

关键词: 地热水处理;铁基阴离子黏土;分层处理;动态吸附;竞争吸附;水污染控制;环境保护.

中图分类号: P314 **文章编号:** 1000-2383(2023)03-1146-10 **收稿日期:** 2022-08-20

Application of Modified Iron-Based LDH Materials in Geothermal Water Treatment

Cao Yaowu[1], Tang Baochun[2,3*]

1. *Faculty of Resources and Environmental Science, Hubei University, Wuhan* 430062, *China*
2. *Qinghai Institute of Hydrogeology, Engineering Geology and Environmental Geology, Xining* 810008, *China*
3. *Key Laboratory of Hydrogeology and Geothermal Geology of Qinghai Province, Xining* 810008, *China*

Abstract: Geothermal waters are generally enriched in multiple groups of harmful components, which threaten the safety of drinking water for the surrounding residents when non-concentrated discharged in the form of hot springs. In this paper, five iron-based LDH (Fe-LDH) modified materials were prepared and used in the treatment of hot springs in typical geothermal areas of Yunnan. The results show that Fe-LDH has the best removal of arsenic, followed by fluoride and tungsten, and the removal of antimony and boron was influenced by coexisting ions; whereas, the modified materials effectively narrow the gap of competitive sorption between different harmful components, which shows that ion exchange capacity of the lactate intercalated Fe-LDH was significantly improved and the removal of fluorine and boron was enhanced, while the delaminated Fe-LDHs exposed more active sites and increased the interlayer contact, thus it had a greater enhancement on the removal of arsenic and tungsten, which are primarily complexed with iron, along with the removal of fluoride and boron by ion exchange. Finally, the best sorbent in static

基金项目: 青海省基础研究计划项目(No. 2021-ZJ-740).
作者简介: 曹耀武(1991-),女,博士,主要从事地热水有害组分去除的研究工作. ORCID: 0000-0003-2089-0816. E-mail: caoyaowu0105@126.com
* **通讯作者:** 唐保春, E-mail: 158823317@qq.com

引用格式: 曹耀武,唐保春,2023.铁基阴离子黏土改性材料在地热水处理中的应用.地球科学,48(3):1146-1155.
Citation: Cao Yaowu, Tang Baochun, 2023. Application of Modified Iron-Based LDH Materials in Geothermal Water Treatment. *Earth Science*, 48(3): 1146-1155.

sorption performance, L-asparagine delaminated Fe-LDH, could dynamically and effectively remove multiple groups of harmful components from hot springs as a filling material for small water treatment devices, which provides a practical method for the remediation of geothermal waters.

Key words: geothermal water treatment; iron-based LDH; delamination; dynamic sorption; competitive sorption; water pollution control; environmental protection.

0 引言

当前全球气候变化日益加剧，能源形势紧张，世界各国均在努力寻求新的替代能源，缓解生态环境的不断恶化. 地热能作为一种可再生新能源日渐受到关注，其开发利用正成为全球热点. 然而，地热能并非绝对的清洁能源，在其开发利用过程中可能产生不同程度的环境问题. 例如，目前主要开发利用的水热型地热能，因受岩浆输入或强烈水-岩相互作用的影响，地热水中通常富集氟、硼、砷、锑、钨、钼、汞等多种有害组分（Brown and Simmons, 2003; Aksoy *et al.*, 2009; Landrum *et al.*, 2009; Wilson *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2019），且其中若干组分的含量同时超过地热水有害组分排放限值或饮用水标准，当其以热泉形式排泄时常不可避免地对其他类型天然水体造成污染，引发不同程度的负面环境效应.

近年来，人们对于地热水中多种有害组分的同时去除日趋重视，具体处理方法与工业废水的处理类似，包括混凝沉淀法（李永利等, 2021）、吸附法（Sasaki *et al.*, 2018; 王睿智等, 2019）、膜过滤技术（Tomaszewska *et al.*, 2021; Tyszer *et al.*, 2021; Jarma *et al.*, 2022）、反渗透法（Bunani *et al.*, 2018; 杨天明, 2018）等. 然而，不同于工业废水有害组分严重超标、可集中处理的情况，当地热水以热泉形式非集中排泄时，因热泉区及其周边地区居民常分散居住，通过小型水处理装置进行多种有害组分同时处理更加实用可行；更重要的是上述研究鲜少考虑地热水中多种有害组分并存的特点. 经调查，地热水中典型有害组分（如氟、砷、锑、钨、硼等）常以单原子阴离子或含氧络阴离子形式存在（郭清海, 2022; 严克涛等, 2022），为笔者利用阴离子黏土处理地热水奠定了现实基础. 阴离子黏土，又称为层状双羟基复合金属氧化物（layered double hydroxides, 简称LDH），作为小型水处理装置的填充材料，已在地热系统来源典型有害组分的综合处理研究中取得了良好的效果（余正艳等, 2018; Cao *et al.*, 2021）. 其化学通式为$[M^{2+}{}_{1-x}M^{3+}{}_{x}(OH)_2](A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$，其中$M^{2+}$和$M^{3+}$分别为二价和三价阳离子，$A^{n-}$为层间阴离子（Rives and Ulibarri, 1999）. 特殊的层状结构使得阴离子黏土拥有较大的表面积、较高的阴离子交换能力和良好的热稳定性（Zaneva and Stanimirova, 2004; Wang *et al.*, 2018），且容易制备、价格低廉，对于大多数以阴离子形式存在的有害组分的去除具有普适性. 其中层板含铁的阴离子黏土材料（Fe-LDH）已被用于水中亚硒酸根离子（Das *et al.*, 2007）、亚砷酸根\砷酸根离子（Jiang *et al.*, 2015; Cao *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2017; Hudcová *et al.*, 2017）、氟离子（Mandal and Mayadevi, 2008; Kang *et al.*, 2013）、磷酸根离子（Ashekuzzaman and Jiang, 2017）、钨酸根离子（Cao *et al.*, 2019; Luo *et al.*, 2019）和有机染料（Abdelkader *et al.*, 2011）的有效去除. 然而，上述研究中使用的铁基阴离子黏土在实际应用中仍有不足之处. 例如，共沉淀法合成产物的晶化程度较低、颗粒尺寸不易控制，颗粒间的微量水分子通过氢键作用将颗粒两两联结，使大部分的层间区域无法与外来阴离子直接接触，一定程度上影响了阴离子黏土的离子交换能力. 为了保持阴离子黏土较高的分散性，并充分利用层间的离子交换性能，研究人员提出了阴离子黏土的改性材料，即合成结构中掺杂功能基团或分层处理获得单层或少层结构的阴离子黏土纳米片材料（图 1），层板打开后层间阴离子可直接与外来阴离子发生交换，减小了扩散阻力和空间效应的影响，从而大大提高了反应速度和去除性能，在水污染控制领域具有较大的应用潜力. 然而，目前铁基阴离子黏土改性材料在地热水处理中的应用仍缺乏深入报道.

在此基础上，本文合成了 5 种铁基阴离子黏土材料，包括传统共沉淀法的合成产物、乳酸根插层的铁基阴离子黏土改性材料和分层的铁基阴离子黏土纳米材料，进一步增大吸附材料的比表面积，开发材料中铁原子的最大吸附贡献，探究改性后铁基阴离子黏土材料对地热

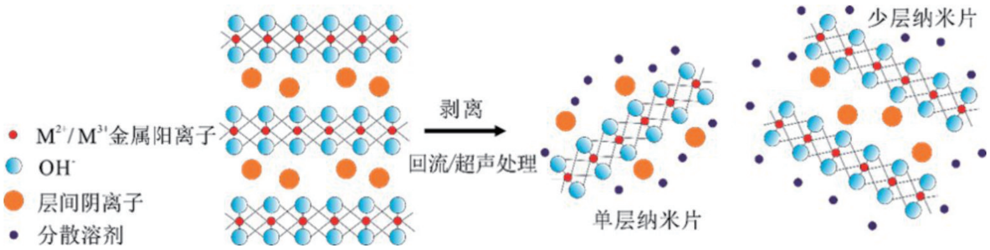

图1　阴离子黏土纳米片结构

Fig.1　Structure of LDH nanosheets

水中多种有害成分的吸附行为和实际效果．

1　采样及实验方法

1.1　五种铁基阴离子黏土改性材料的制备

采用快速沉淀联合水热处理合成Mg/Fe摩尔比为3的铁基阴离子黏土：将含有$Mg(NO_3)_2$和$Fe(NO_3)_3$的混合盐溶液快速倒入NaOH溶液中，同时剧烈搅拌至充分反应，悬浮液置于80℃晶化4h后，经反复离心、洗涤、干燥、研磨过筛得到粉末样品即为NO_3^-插层的铁基阴离子黏土，记为Fe-LDH1．

在共沉淀法合成铁基阴离子黏土的基础上，通过离子交换法将弱酸根插入层间位置，增大铁基阴离子黏土的层间距：取5mol/L的乳酸溶液置于三孔烧瓶中，通N_2搅拌，用2.5mol/L的NaOH溶液调节pH至10左右，加入同体积的Fe-LDH1样品晶化后的悬浮液（保证乳酸化学计量数为合成黏土的20倍以上），搅拌24h，经离心、洗涤、干燥、研磨过筛得到乳酸根插层的铁基阴离子黏土，记为Fe-LDH2．

为得到分层的铁基阴离子黏土，从挥发性、极性、普适性等方面进行考虑，综合选取了甲酰胺、丙酮和L-天冬酰胺等有机溶剂对铁基阴离子黏土进行分层处理：将Fe-LDH1样品晶化离心后的沉淀物分别分散于甲酰胺、丙酮及L-天冬酰胺（50g/L）的溶剂中，通入足量N_2，超声处理30min后，机械振荡48h，离心、利用原有机溶剂洗涤．甲酰胺和丙酮分别处理后的沉淀物经55℃干燥研磨得到对应的铁基阴离子黏土Fe-LDH3和Fe-LDH4，L-天冬酰胺处理后的沉淀物经冷冻干燥得到铁基阴离子黏土粉末Fe-LDH5．

1.2　表征方法

采用X′Pert PRO DY2198型号的X射线衍射仪（XRD）在45kV和0.8mA下用CuKα辐射（λ=0.154nm）记录不同合成条件下的5种铁基阴离子黏土XRD图谱；5种铁基阴离子黏土的比表面积则通过使用Micromeritics ASAP2460仪的氮气吸附分析获得，利用BET法检测样品比表面积，采用BJH方法对合成产物孔容、孔径等孔结构进行表征．

1.3　地热水采样及有害组分的识别

本文涉及的地热水均采自中国云南西部3个典型地热区：腾冲热海、龙陵邦腊掌和施甸酒房地热区．所有样品均在现场过滤，并储存于高密度聚乙烯瓶中．水温、pH和电导率等指标由便携仪现场测定，并在取样前校准．

表1列出了3个地热区及地热水的详细信息．其中，眼镜泉（YJQ）位于腾冲典型岩浆型水热系统热海地热区，因受到地下热水和围岩之间强烈的水岩相互作用以及岩浆流体输入的影响，YJQ水样中同时富集5种有害成分（氟、硼、砷、锑和钨），其中氟、硼和砷的含量较高，分别高达16.25mg/L、9.551mg/L和998.9μg/L．大沸泉（DFQ）位于龙陵邦腊掌地热区，虽不受岩浆流体的输入影响，但高温下储层围岩的浸出导致DFQ样品中的氟、硼和钨浓度也相对较高，分别为19.40mg/L、3.661mg/L和383.6μg/L．郭家寨（GJZ）热泉位于云南施甸地热活动强烈的酒房水热区．GJZ热泉的水化学特征与DFQ类似，含有139.4μg/L的钨和3.109mg/L的氟．此外，笔者在3种地热水中均检测出浓度非常高的Cl^-和HCO_3^-（表1），是其他受污染的天然水体所不具备的．

这里，笔者确定了本次去除地热水的目标有害成分为氟、硼、砷、锑和钨，识别方法与Cao *et al.*(2021)报道一致，参考地热水最高允许排放水平及样品中潜在有害成分的饮用水标准．其中，1986年中国地质矿产部仅限制了地热水中氟和砷的最高允许排放水平分别为10mg/L和500μg/L（DZ40-85标准），是当时饮用水标准中限定氟和砷含量（分别为1mg/L和50μg/L）的10倍．但由于我国关于饮用水标准中砷的最高含量已降至10μg/L，因此DZ40-85标准对于砷最高允许排放含量并不谨慎．

表 1　三种地热水的地球化学性质和主要有害成分特征

Table 1　Geochemical properties and characteristics of the main harmful components of three geothermal waters

编号	采样位置	地热区	热源	温度(℃)	pH	EC (μs/cm)	F (mg/L)	B (mg/L)
YJQ	眼镜泉	热海	岩浆	72.5	8.81	3 231	16.25	9.551
DFQ	大沸泉	邦腊掌	非岩浆	96	8.48	1 040	19.40	3.661
GJZ	郭家寨	酒房	非岩浆	77	7.08	1 557	3.109	1.899
编号	As (μg/L)	Sb (μg/L)	W (μg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	HCO_3^- (mg/L)	CO_3^{2-} (mg/L)	
YJQ	998.9	70.8	100.6	814.2	30.29	1 069	5.28	
DFQ	164.6	5.678	383.6	16.6	73.0	414	24.8	
GJZ	0.435	7.236	139.4	6.07	33.1	849	0.624	

此外，关于地热水排放规定中并没有硼、锑和钨的最大允许排放含量.这里，将硼、砷和锑的最大允许排放水平定义为其当前饮用水标准的10倍，分别为5 mg/L、100 μg/L和50 μg/L.对于钨，尽管其对健康的负面影响已被频繁报道(Koutsospyros *et al.*, 2011; Witten *et al.*, 2012; Kelly *et al.*, 2013)，但目前仍没有饮用水标准对其含量进行限制.因此，将钨的最大允许排放水平限定为50 μg/L，与锑相同.综上，笔者将地热水排放中氟、硼、砷、锑和钨的最大允许排放含量分别设定为10 mg/L、5 mg/L、100 μg/L、50 μg/L和50 μg/L.在动态吸附柱实验中，这些值将作为阈值来评价地热水中氟、硼、砷、锑和钨的去除效果.

1.4　铁基阴离子黏土改性材料去除地热水中典型有害组分的实验研究

1.4.1　静态实验　将5种不同合成条件下制备的铁基阴离子黏土改性材料用于处理3个地热区采集的地热水，获得铁基阴离子黏土同时去除地热水中典型有害成分的有效信息.分别取1 g不同合成条件下的铁基阴离子黏土，投入100 mL地热水中，混合，于样品瓶中充分反应，平衡后，将上清液取样并通过0.22 μm滤膜过滤，检测上清液中各组分含量.

1.4.2　动态吸附柱实验　通过静态吸附实验，可以确定5种铁基阴离子黏土改性材料中去除地热水中典型有害组分的最佳吸附剂，并将其用于动态吸附柱实验.选用内径为2 cm、长度为50 cm的有机玻璃柱，将8 g黏土吸附材料和150 g石英砂(能有效增大吸附柱的渗透性)均匀混合装入高度约为35 cm、吸附床体积为110 cm^3的柱中.其中，石英砂的粒度约为0.8～1.0 mm，使用前检测其对地热水中所有组分不具备吸附能力；吸附柱两端用脱脂棉填充，以防止黏土材料的流失；地热水通过蠕动泵以5 mL/min匀速向上流动通过吸附柱.于一定间隔时间取吸附柱的渗滤液，过滤，检测其中各组分的含量.

将动态吸附柱的实验数据与Thomas模型拟合，该模型用于描述连续流动条件下固定柱的动态吸附行为及吸附穿透曲线(Chen *et al.*, 2012; İpek *et al.*, 2013; Recepoğlu *et al.*, 2018)，数学表达式如下：

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right)=\frac{k_{\mathrm{Th}}q_0W}{Q}-k_{\mathrm{Th}}C_0t, \tag{1}$$

其中，k_{Th}(mL/(min·μg))为Thomas模型常数，q_0(μg/L)为吸附剂在平衡时的吸附容量，C_0(μg/L)为目标组分的初始浓度，C_t(μg/L)为时间t时渗滤液中目标组分浓度，W(g)为吸附剂的质量，Q(mL/min)为流速.

1.5　样品组分分析

水样中砷、锑、钨和硼的含量通过电感耦合等离子体质谱(iCAP RQ，Thermo Scientific)测定.水样中F^-、Cl^-、SO_4^{2-}含量通过离子色谱(ICS900，Dionex)测定.HCO_3^-和CO_3^{2-}的含量则通过碱度滴定，并结合PHREEQC软件计算得出.

2　分析与讨论

2.1　铁基阴离子黏土改性材料的表征

不同合成条件下Fe基阴离子黏土改性材料的XRD图谱如图2所示.其中Fe-LDH1、Fe-LDH2和Fe-LDH3样品具有7个特征峰，分别对应于(003)(006)(012)(015)(018)(110)和(113)晶面，与文献中报道的铁基阴离子黏土的XRD衍射峰位置相近(Luo *et al.*, 2019; Cao *et al.*, 2020).同时(003)(006)和(012)晶面的衍射峰尖锐对称，对应的2θ分别为11.59°、23.31°、34.63°，呈线性增长，表明上述3个样品具有良好的层状结构，是典型的3R对称晶体构造.尽管Fe-LDH3样品的特征峰强度有所降低，但仍能显示与Fe-LDH1和Fe-LDH2相似的衍射特征，表明甲酰胺对铁基阴离子黏土的分层效果

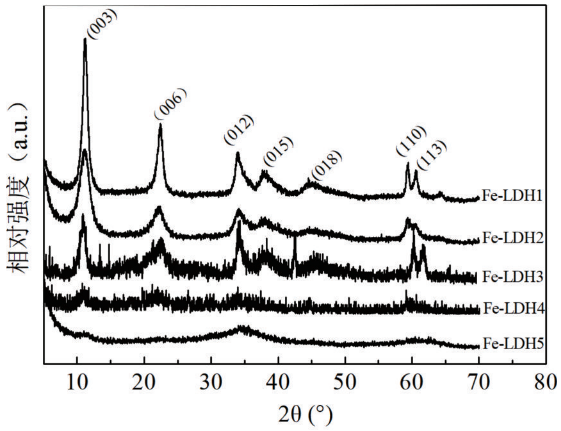

图2 铁基阴离子黏土改性材料的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of modified iron-based LDH materials

并不显著,未完全打破其层状结构.

而对于Fe-LDH4和Fe-LDH5两个样品,XRD图谱显示衍射峰强度显著降低、甚至消失,尤其是Fe-LDH5样品的图谱中指示层板基底反射的(003)晶面的衍射峰消失,仅在2θ为35°左右处观察到一个微弱的宽衍射峰.表明Fe-LDH4和Fe-LDH5样品整体结晶度下降,即铁基阴离子黏土在丙酮和L-天冬酰胺溶剂中具有更好的溶胀行为,处理后片层结构崩塌,形成单层或少层的铁基阴离子黏土颗粒,从而暴露更多的吸附活性位点.

同时,笔者对比了5种铁基阴离子黏土改性材料比表面积、孔容和孔径等结构参数.如表2所示,弱酸插层的铁基阴离子黏土Fe-LDH2的比表面积仅38.59 m^2/g,快速沉淀法合成的NO_3^-插层的铁基阴离子黏土Fe-LDH1比表面积可达80.35 m^2/g,利用甲酰胺、丙酮、L-天冬酰胺分层处理后的样品(Fe-LDH3、Fe-LDH4和Fe-LDH5)比表面积依次增大,其中Fe-LDH5样品比表面积最大,高达199.9 m^2/g.相较于初始的铁基阴离子黏土Fe-LDH1,有机溶剂的分层处理打破层间原本的氢键网络,有机分子进入层间位置,取代层间水分子,进而在外部机械能作用下达到不同程度的分层效果,与XRD分析结果一致.显然比表面积更高的Fe-LDH5样品的分层程度更高,暴露出层板上更多的活性位点,同时氢键网络破坏的过程中,层板相应形成不饱和的金属中心,有利于后续污染组分去除时稳定化学键的形成.

2.2 铁基阴离子黏土改性材料对地热水的静态吸附结果

将5种铁基阴离子黏土改性材料用于云南YJQ、DFQ和GJZ热泉的静态吸附实验,结果如图3~5所示.总体上,铁基阴离子黏土对于地热水中各个有害组分的去除效率有较大差异:其中,对砷的去除率最高,5种铁基阴离子黏土在处理初始砷浓度分别为998.9 μg/L和164.6 μg/L的YJQ和DFQ地热水时,几乎可以将地热水中的砷完全去除,去除率均为99%以上;钨和氟的去除率次之,基本在50%以上;对锑和硼的去除效果稍显逊色.

从去除结果来看,显然铁基阴离子黏土与砷有更高的亲和力,当然这也在意料之中,铁基阴离子黏土对砷的高效去除性能已在笔者之前的研究中被报道,可以归因于铁与砷的强键合能力,在成分复杂的地热水中,无论初始砷浓度的高低,铁基阴离子黏土都会优先吸附地热水中的砷组分.锑与砷同族,但锑的去除效果远不及砷,对于YJQ热泉样品,锑初始浓度(70.8 μg/L)甚至远低于砷浓度(998.9 μg/L),但5种铁基阴离子黏土处理后地热水中剩余砷含量却均低于锑含量.进一步分析锑的赋存形态后,发现YJQ热泉样品中锑主要以5价锑($Sb(OH)_6^-$)形式存在,而根据Cao *et al*.(2020)的研究显示,铁基阴离子黏土对Sb(V)的去除以离子交换机理为主,铁与5价锑的络合能力较为有限,仅在高温下对5价锑具有较高的吸附容量,因此对Sb(V)的去除一定程度上受到电负性更强、离子半径更小的共存阴离子影响.同理,3组地热水静态吸附实验的结果表明铁基阴离子黏土对钨的去除能力介于砷和锑之间,而相较于常见共存阴离子(Cl^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}等),钨酸根离子的被交换能力并不优异,因此可以推测离子交换作用并非唯一的吸附机理,其还能与铁基阴离子黏土生成更稳定的化学键

表2 五种铁基阴离子黏土改性材料的比表面积

Table 2 Specific surface areas of five modified iron-based LDH materials

参数	样品编号				
	Fe-LDH1	Fe-LDH2	Fe-LDH3	Fe-LDH4	Fe-LDH5
BET比表面积(m^2/g)	80.35	38.59	88.32	90.72	199.90
孔容(cm^3/g)	0.137 7	0.296 9	0.262 8	0.265 8	0.129 4
孔径(Å)	68.53	307.80	97.03	115.3	25.88

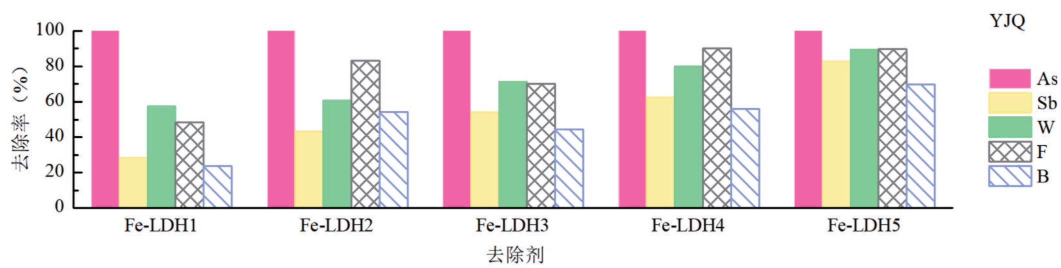

图 3　五种铁基阴离子黏土改性材料对 YJQ 热泉中有害组分的去除结果

Fig.3　Removal of harmful components from YJQ hot spring by five modified iron-based LDH materials

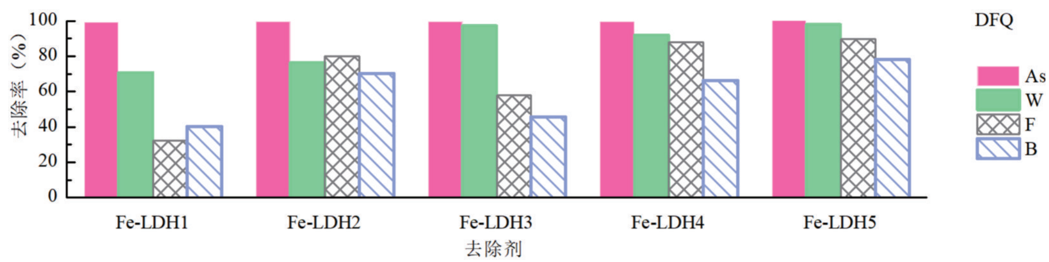

图 4　五种铁基阴离子黏土改性材料对 DFQ 热泉中有害组分的去除结果

Fig.4　Removal of harmful components from DFQ hot spring by five modified iron-based LDH materials

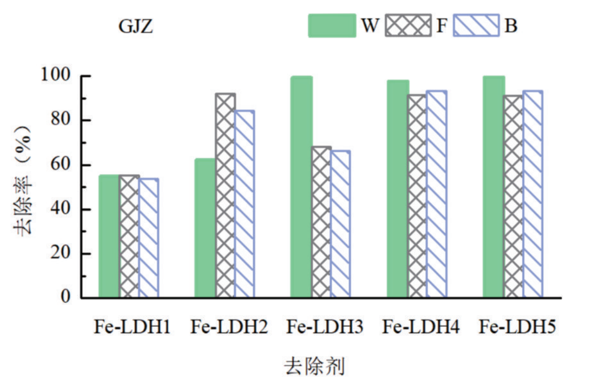

图 5　五种铁基阴离子黏土改性材料对 GJZ 热泉中有害组分的去除结果

Fig.5　Removal of harmful components from GJZ hot spring by five modified iron-based LDH materials

以固定地热水中的钨组分，这与文献（Cao *et al.*，2019）中报道生成Fe-O-W内圈络合物的结论一致．而对于地热水中的氟和硼组分，其初始含量几乎是其他有害组分的10倍以上，吸附平衡时吸附容量更高，然而目前尚未发现铁基阴离子黏土与氟或硼发生内圈络合反应的证据，推测铁基阴离子黏土对氟和硼的去除机理与Sb(V)类似，主要为离子交换作用，由于氟具有更小的离子半径，在阴离子交换过程中具有更强的竞争力，去除效果也优于Sb(V)和硼．基于此，笔者列出了铁基阴离子黏土对于地热水中典型有害组分可能的吸附机理，如表3所示．

尽管铁基阴离子黏土对于地热水中典型有害组分的去除机理各有侧重，但材料合成方法的改进、化学结构的优化不断缩小了各类有害组分去除性能的差距：以处理YJQ地热水为例（图3），改性后的铁基阴离子黏土材料对氟、硼、砷、锑、钨等地热水中有害组分的去除均有显著提高，尤其是分层处理后的Fe-LDH5样品，除了保持对砷组分99%以上的去除率以外，对锑、钨和氟的去除率也提升至80%～90%，此外对硼的去除率也从23.7%提升至70%左右．具体来说，和传统共沉淀法制备的普通铁基阴离子黏土（Fe-LDH1）相比，Fe-LDH2样品由于乳酸根离子的插入，扩展了铁基阴离子黏土的层间廊道，削弱了层板之间的作用力，从而增强了材料的离子交换性能，在去除地热水中以离子交换作

表 3　铁基阴离子黏土对有害组分的去除机理

Table 3　Removal mechanism of harmful components by iron-based LDH

典型有害组分	As	W	Sb(V)	F	B
吸附机理	Fe-As络合	Fe-W络合	以离子交换作用为主，高温下可能形成Fe-O-Sb键	离子交换作用	离子交换作用

注：据Cao *et al.* (2019, 2020)、Guo *et al.* (2017)和Luo *et al.* (2019).

用为主的氟和硼组分时,去除效率有显著提升,在5种铁基阴离子黏土中效果靠前,而对于与铁元素络合为主的砷和钨组分的去除却未有明显的提升,表明乳酸根插层后的铁基阴离子黏土并未暴露更多的活性位点,仅提高了其离子交换能力.与之相反的是Fe-LDH3样品,甲酰胺处理后铁基阴离子黏土对钨和锑的去除率有较大升高,对氟和硼的去除效果则次于Fe-LDH2样品,证明Fe-LDH3样品相对于普通铁基阴离子黏土吸附性能的提升主要是甲酰胺分层处理后生成了更多的活性吸附位点,对钨和锑的去除具有更大的贡献,而非提高了铁基阴离子黏土的离子交换能力.同时,从5类吸附剂对地热水中有害组分的去除结果可以判断出,丙酮和L-天冬酰胺处理后的铁基阴离子黏土无论对于以表面络合为主的砷、钨组分的去除,还是以离子交换作用为主的氟和硼组分的去除,均表现优异,从晶体结构来看,Fe-LDH4和Fe-LDH5的分层程度更高,可以提供更多的吸附活性位点,同时分层后材料由初始团聚的多层块状颗粒最终生成单层或少层的纳米材料,使得材料的离子交换能力也大大提升,尤其是XRD显示为无定型态的Fe-LDH5样品,对于地热水中5种有害组分的去除颇具优势.

2.3 分层的Fe基阴离子黏土改性材料对地热水的动态吸附结果

通过对比5种铁基阴离子黏土改性材料对地热水静态吸附的结果,可以确定L-天冬酰胺分层处理后的铁基阴离子黏土Fe-LDH5样品的去除效果最佳,因此在本节中进一步利用Fe-LDH5材料填充的固定柱实验来评价分层的铁基阴离子黏土对地热水中有害组分的动态吸附效率,实验结果如图6所示.

YJQ地热水中有害组分的穿透时间约为296 min,即渗滤液中氟、硼、砷、锑和钨其中之一超过其各自的排放限值(氟≥10 mg/L,硼≥5 mg/L,砷≥100 μg/L,锑≥50 μg/L,钨≥50 μg/L)之前,铁基阴离子黏土填充柱已成功过滤了1 480 mL的YJQ地热水.然而,任一组分的穿透时间不仅受吸附剂性能的控制,而且在一定程度上受排放限值和初始浓度的影响.相比之下,耗尽时间(C_t/C_0=0.95时的渗滤时间)可以更好地指示吸附剂的动态吸附性能以及同时去除共存有害成分时与吸附剂的亲和性强弱.硼最先达到吸附饱和,耗尽时间(C_t/C_0=0.95)约为540 min,此时氟、锑和钨的C_t/C_0值分别

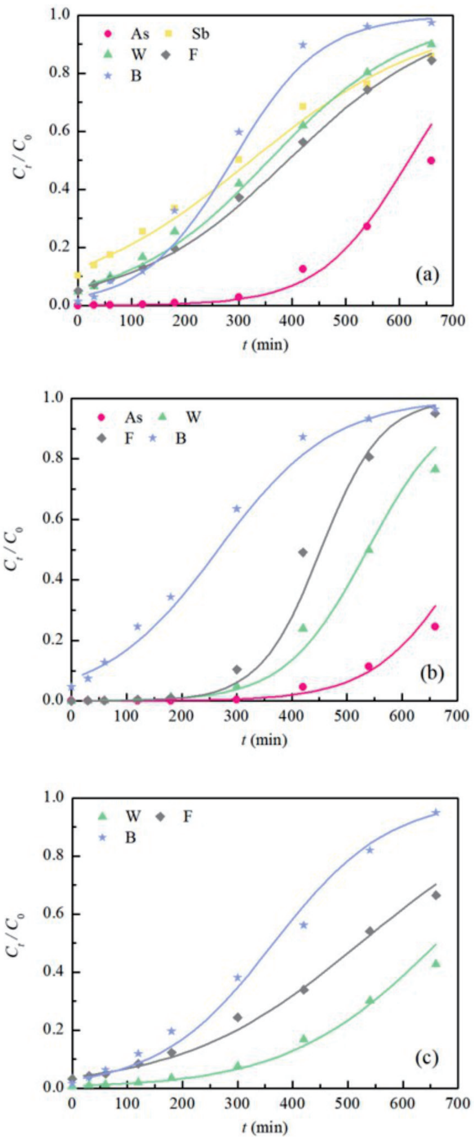

图6 分层的铁基阴离子黏土(Fe-LDH5)吸附柱同时吸附YJQ(a)、DFQ(b)、GJZ(c)热泉中砷、锑、钨、氟和硼的穿透曲线

Fig.6 Penetration curves for simultaneous sorption of arsenic, antimony, tungsten, fluoride and boron from YJQ (a), DFQ (b) and GJZ (c) hot springs by delaminated iron-based LDH (Fe-LDH5) sorption columns

点表示实验结果;线为Thomas模型拟合结果

为0.74、0.76和0.80,接近吸附饱和,而砷组分的C_t/C_0值仅为0.27,表明Fe-LDH5填充的吸附柱在运行540 min后,仍保留对砷极高的吸附容量,远未达到饱和吸附平衡,Fe-O-As络合的吸附机理具有显著优势,在多组污染组分共存的动态吸附过程中表现出极强的竞争吸附性能.

DFQ样品的初始钨浓度为383.6 μg/L,是3种地热水中钨含量最高的热泉样品,同时在该样品的

表4 动态吸附柱实验数据与Thomas模型的拟合参数

Table 4 Fitting parameters of dynamic sorption column experimental data to Thomas model

地热水样品	有害组分	Thomas模型参数		
		R^2	q_0 (μg/g)	k_{Th}((mL/(μg·min))
YJQ	As	0.982 2	385.50	0.012 010
	Sb	0.985 7	14.30	0.083 330
	W	0.991 1	22.43	0.075 550
	F	0.995 7	4 042.00	0.000 424
	B	0.963 2	1 720.00	0.001 267
DFQ	As	0.980 7	74.57	0.072 900
	W	0.985 7	128.90	0.035 190
	F	0.966 1	5 492.00	0.000 928
	B	0.978 6	608.80	0.002 622
GJZ	W	0.989 9	57.73	0.052 370
	F	0.990 3	1 014.00	0.001 994
	B	0.979 4	433.70	0.005 055

有害组分中钨组分在397 min首次穿透其排放限值,相当于过滤了1 985 mL的渗滤液.氟离子含量在420 min(相当于过滤了2 100 mL渗滤液)左右穿透其排放限值,因砷、硼含量较低,在整个动态吸附过程中(660 min)其含量均未穿透其排放限值.如图6b所示,硼和氟是最先达到吸附饱和的组分,尽管只能通过离子交换作用被铁基阴离子黏土固定,但由于分层的Fe-LDH5层状结构坍塌,更容易结合阴离子重建原有的层状结构,因而比砷和钨的吸附更快.而当Fe-LDH5的离子交换位点被地热水中的阴离子完全占据后,地热水中的钨和砷仍可通过内圈络合作用被吸附,吸附平衡相对滞后.

GJZ热泉中含有钨、氟、硼3种有害成分,Fe-LDH5材料对GJZ热泉的动态吸附行为与DFQ热泉相似.由于GJZ热泉中有害组分的初始浓度较低,动态吸附实验的穿透时间和耗尽时间均有所延迟,几乎在吸附柱运行时间内,产生的3 300 mL渗滤液的有害组分均在排放限值以内,在动态吸附的前300 min产生的渗滤液的氟、硼浓度满足饮用水标准(1 mg/L和0.5 mg/L).

此外,笔者将3个地热水动态吸附的穿透曲线与Thomas模型拟合,以探究Fe-LDH5填充柱对其中有害组分的吸附动力学过程(图6拟合线),拟合参数列于表4.三个热泉中4种有害组分穿透曲线拟合的相关系数均大于0.96,能较好地描述动态吸附过程,这表明4种有害组分的同时吸附不受内外扩散的限制(Chen *et al.*, 2012; Khatibikamal *et al.*, 2019).同时,在YJQ地热水的动态吸附柱实验中铁基阴离子黏土对砷和硼的最大吸附容量分别为385.5和1 720 μg/g.对DFQ地热水动态实验结果的拟合计算显示钨和氟的吸附容量最高,分别为128.9和5 492 μg/g.因3组地热水中锑的初始浓度较低,在YJQ地热水的动态吸附柱实验中,拟合的锑吸附容量为14.3 μg/g.

3 结论

(1)本研究合成了5种铁基阴离子黏土及其改性材料,包括NO_3^-插层的铁基阴离子黏土、乳酸根插层的铁基阴离子黏土和3种有机溶剂处理的分层的铁基阴离子黏土改性材料,分层处理后的改性材料层状结构被破坏,比表面积升高,暴露了更多的吸附活性位点,增大了层间与污染物的接触面积.

(2)铁基阴离子黏土对地热水中砷的去除性能最佳,氟、钨次之,对锑和硼的去除受共存阴离子的影响较大.

(3)乳酸根插层后的铁基阴离子黏土显著提高离子交换能力,对氟和硼的去除有显著提高;分层的铁基阴离子黏土改性材料对于与铁元素络合为主的砷、钨组分的去除和离子交换作用为主的氟、硼的去除均有明显的提升.

(4)L-天冬酰胺分层处理的铁基阴离子黏土分层程度最高,XRD图谱表现为无定形态,在静态地热水处理中表现最佳,同时作为小型水处理装置填充材料也能同时、动态去除地热水中多种有害组分,渗滤液满足地热水排放标准,为地热水的污染修复提供了切实可行的方法.

Reference

Aksoy, N., Şimşek, C., Gunduz, O., 2009. Groundwater Contamination Mechanism in a Geothermal Field: A Case Study of Balcova, Turkey. *Journal of Contaminant Hydrology*, 103(1-2): 13-28. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.08.006

Ashekuzzaman, S. M., Jiang, J. Q., 2017. Strategic Phosphate Removal/Recovery by a Re-Usable Mg-Fe-Cl Layered Double Hydroxide. *Process Safety and Environmental Protection*, 107: 454-462. https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.009

Abdelkader, N. B. H., Bentouami, A., Derriche, Z., et al., 2011. Synthesis and Characterization of Mg-Fe Layer

Double Hydroxides and Its Application on Adsorption of Orange G from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, 169(1−3): 231−238. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.019

Brown, K. L., Simmons, S. F., 2003. Precious Metals in High‐Temperature Geothermal Systems in New Zealand. *Geothermics*, 32(4−6): 619−625. https://doi.org/10.1016/S0375-6505(03)00049-X

Bunani, S., Arda, M., Kabay, N., 2018. Effect of Operational Conditions on Post-Treatment of RO Permeate of Geothermal Water by Using Electrodeionization (EDI) Method. *Desalination*, 431: 100−105. https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.032

Cao, Y. W., Guo, Q. H., Liang, M. S., et al., 2020. Sb(III) and Sb(V) Removal from Water by a Hydroxyl-Intercalated, Mechanochemically Synthesized Mg‐Fe‐LDH. *Applied Clay Science*, 196: 105766. https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105766

Cao, Y. W., Guo, Q. H., Shu, Z., et al., 2019. Tungstate Removal from Aqueous Solution by Nanocrystalline Iowaite: An Iron-Bearing Layered Double Hydroxide. *Environmental Pollution*, 247: 118−127. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.021

Cao, Y. W., Guo, Q. H., Shu, Z., et al., 2016. Application of Calcined Iowaite in Arsenic Removal from Aqueous Solution. *Applied Clay Science*, 126: 313−321. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.002

Cao, Y. W., Guo, Q. H., Sun, W. H., et al., 2021. Simultaneous Removal of Harmful Anions from Geothermal Waters Using OH^- Intercalated Mg-Fe-LDH: Batch and Field Column Studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(29): 39345−39356. https://doi.org/10.1007/s11356-021-12939-1

Chen, S. H., Yue, Q. Y., Gao, B. Y., et al., 2012. Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Modified Corn Stalk: A Fixed-Bed Column Study. *Bioresource Technology*, 113: 114−120. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.110

Das, J., Sairam, P. B., Baliarsingh, N., et al., 2007. Calcined Mg-Fe-CO(3) LDH as an Adsorbent for the Removal of Selenite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2): 216−223. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.082

Guo, Q. H., 2022. Environmental Effects of Harmful Constituents Derived from Geothermal Systems and Their Treatments. *Acta Geologica Sinica*, 96(5): 1767−1773 (in Chinese with English abstract).

Guo, Q. H., Cao, Y. W., Yin, Z. W., et al., 2017. Enhanced Removal of Arsenic from Water by Synthetic Nanocrystalline Iowaite. *Scientific Reports*, 7: 17546. https://doi.org/10.1038/s41598-017-17903-z

Guo, Q. H., Li, Y. M., Luo, L., 2019. Tungsten from Typical Magmatic Hydrothermal Systems in China and Its Environmental Transport. *Science of the Total Environment*, 657: 1523−1534. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.146

Hudcová, B., Veselská, V., Filip, J., et al., 2017. Sorption Mechanisms of Arsenate on Mg-Fe Layered Double Hydroxides: A Combination of Adsorption Modeling and Solid State Analysis. *Chemosphere*, 168: 539−548. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.031

Jarma, Y. A., Karaoğlu, A., Tekin, Ö., et al., 2022. Integrated Pressure-Driven Membrane Separation Processes for the Production of Agricultural Irrigation Water from Spent Geothermal Water. *Desalination*, 523: 115428. https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115428

Jiang, J. Q., Ashekuzzaman, S. M., Hargreaves, J. S. J., et al., 2015. Removal of Arsenic (III) from Groundwater Applying a Reusable Mg-Fe-Cl Layered Double Hydroxide. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(6): 1160−1166. https://doi.org/10.1002/jctb.4607

Kang, D. J., Yu, X. L., Tong, S. R., et al., 2013. Performance and Mechanism of Mg/Fe Layered Double Hydroxides for Fluoride and Arsenate Removal from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, 228: 731−740. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.041

Kelly, A. D. R., Lemaire, M., Young, Y. K., et al., 2013. In Vivo Tungsten Exposure Alters B-Cell Development and Increases DNA Damage in Murine Bone Marrow. *Toxicological Sciences: An Official Journal of the Society of Toxicology*, 131(2): 434−446. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfs324

Khatibikamal, V., Torabian, A., Ahmad, P. H., et al., 2019. Stabilizing of Poly(Amidoamine) Dendrimer on the Surface of Sand for the Removal of Nonylphenol from Water: Batch and Column Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 367: 357−364. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.106

Koutsospyros, A. D., Strigul, N., Braida, W., et al., 2011. Tungsten: Environmental Pollution and Health Effects. Encyclopedia of Environmental Health. Amsterdam: Elsevier, 418−426. https://doi.org/10.1016/b978‐0‐444-52272-6.00650-4

Landrum, J. T., Bennett, P. C., Engel, A. S., et al., 2009. Partitioning Geochemistry of Arsenic and Antimony, El Tatio Geyser Field, Chile. *Applied Geochemistry*, 24(4): 664−676. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.12.024

Li, Y. L., Yu, C. S., Jiang, Z. C., et al., 2021. An Experimental Study of Heating Tail Water Treatment of the Lindian Geothermal Fields in the Northern Songnen Basin. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 48(1): 188−194 (in Chinese with English abstract).

Luo, L., Guo, Q. H., Cao, Y. W., 2019. Uptake of Aqueous Tungsten and Molybdenum by a Nitrate Intercalated, Pyroaurite-Like Anion Exchangeable Clay. *Applied Clay Science*, 180: 105179. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105179

Mandal, S., Mayadevi, S., 2008. Cellulose Supported Layered Double Hydroxides for the Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution. *Chemosphere*, 72(6): 995−998. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.03.053

Recepoğlu, Y. K., Kabay, N., Ipek, I. Y., et al., 2018. Packed Bed Column Dynamic Study for Boron Removal from Geothermal Brine by a Chelating Fiber and Breakthrough Curve Analysis by Using Mathematical Models. *Desalination*, 437: 1−6. https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.022

Rives, V., Ulibarri, M. A., 1999. Layered Double Hydroxides (LDH) Intercalated with Metal Coordination Compounds and Oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*, 181(1): 61−120. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00216-1

Sasaki, K., Hayashi, Y., Toshiyuki, K., et al., 2018. Simultaneous Immobilization of Borate, Arsenate, and Silicate from Geothermal Water Derived from Mining Activity by Co-Precipitation with Hydroxyapatite. *Chemosphere*, 207: 139−146. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.074

Tomaszewska, B., Akkurt, G. G., Kaczmarczyk, M., et al., 2021. Utilization of Renewable Energy Sources in Desalination of Geothermal Water for Agriculture. *Desalination*, 513: 115151. https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115151

Tyszer, M., Tomaszewska, B., Kabay, N., 2021. Desalination of Geothermal Wastewaters by Membrane Processes: Strategies for Environmentally Friendly Use of Retentate Streams. *Desalination*, 520: 115330. https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115330

Wang, R. Z., Liu, J., Wu, J. H., et al., 2019. Preparation of Magnetic Nanocomposite and Their Removal Properties of F and As in Geothermal Water. *The Journal of New Industrialization*, 9(6): 82−85 (in Chinese with English abstract).

Wang, X. X., Yu, S. Q., Wu, Y. H., et al., 2018. The Synergistic Elimination of Uranium (VI) Species from Aqueous Solution Using Bi-Functional Nanocomposite of Carbon Sphere and Layered Double Hydroxide. *Chemical Engineering Journal*, 342: 321−330. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.102

Wilson, N., Webster-Brown, J., Brown, K., 2012. The Behaviour of Antimony Released from Surface Geothermal Features in New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 247−248: 158−167. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2012.08.009

Witten, M. L., Sheppard, P. R., Witten, B. L., 2012. Tungsten Toxicity. *Chemico-Biological Interactions*, 196(3): 87−88. https://doi.org/10.1016/j.cbi.2011.12.002

Yan, K. T., Guo, Q. H., Luo, L., 2022. Methylation and Thiolation of Arsenic in Tengchong Hot Springs. *Earth Science*, 47(2): 622−632 (in Chinese with English abstract).

Yang, T. M., 2018. Test Engineering of Heat-Supply System Using Geothermal Tail Water Treated by Reverse Osmosis Method as Secondary Network Make-Up Water. *Guangdong Chemical Industry*, 45(1): 61−62, 68 (in Chinese with English abstract).

İpek, İ. Y., Kabay, N., Yüksel, M., 2013. Modeling of Fixed Bed Column Studies for Removal of Boron from Geothermal Water by Selective Chelating Ion Exchange Resins. *Desalination*, 310: 151−157. https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.10.009

Yu, Z. Y., Cao, Y. W., Guo, Q. H., 2018. Removing Harmful Constituents from Geothermal Water Using Selected Anion Clays. *Environmental Science & Technology*, 41(3): 109−117 (in Chinese with English abstract).

Zaneva, S., Stanimirova, T., 2004. Crystal Chemistry, Classification Position and Nomenclature of Layered Double Hydroxydes. Bulgarian Geological Society, Annual Scientific Conference “Geology 2004”, Sofia.

附中文参考文献

郭清海，2022. 地热系统来源有害组分的环境效应及其处理. 地质学报，96(5): 1767−1773.

李永利，于长生，姜智超，等，2021. 松嫩盆地北部林甸地热田供暖尾水处理试验. 水文地质工程地质，48(1): 188−194.

王睿智，刘建，吴金辉，等，2019. 磁性纳米复合物的制备及其在地热水中F和As的去除性能研究. 新型工业化，9(6): 82−85.

严克涛，郭清海，罗黎，2022. 腾冲热泉中砷的甲基化和巯基化过程. 地球科学，47(2): 622−632.

杨天明，2018. 反渗透法处理地热尾水作为采暖二次网补水试验工程. 广东化工，45(1): 61−62，68.

余正艳，曹耀武，郭清海，2018. 基于阴离子粘土去除地热水中多种有害组分. 环境科学与技术，41(3): 109−117.