

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.1
第40卷 第1期

目次

2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警PM _{2.5} 成因分析及效果评估	吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦	(1)
长三角地区重点源减排对PM _{2.5} 浓度的影响	于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉	(11)
上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析	戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东	(24)
京津冀及周边地区PM _{2.5} 时空变化特征遥感监测分析	陈辉, 厉青, 李莹, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉	(33)
MODIS C006气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性	王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强	(44)
气象因素对香港地区臭氧污染的影响	赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳	(55)
天津夏季边界层低层大气中PAN和O ₃ 的输送特征分析	姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹	(67)
成都冬季PM _{2.5} 化学组分污染特征及来源解析	吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健	(76)
郑州市冬季PM _{2.5} 传输路径和潜在源分析	段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹	(86)
常州春季PM _{2.5} 中WSOC和WSN的污染特征与来源解析	李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东	(94)
天津隧道机动车VOCs污染特征与排放因子	孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧	(104)
机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征	梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻	(114)
超低排放路线下燃煤烟气可凝颗粒物在WFGD、WESP中的转化特性	杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义	(121)
超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性	阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋	(126)
北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放	张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀	(135)
SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除	任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军	(143)
古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义	桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟	(149)
夏季闽江CDOM的空间分布与降解特征	程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈葭, 杨丽阳	(157)
亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析	朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏	(164)
基于UV-vis及EEMs解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量DOM的光谱特征及来源	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓	(172)
分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性	李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双	(185)
重庆西部山区典型湖泊水-气界面CO ₂ 交换通量及其影响因素	罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦	(192)
基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用	李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠	(200)
巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征	李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉	(211)
特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例	丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚	(219)
黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量	李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文	(228)
重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源	苗迎, 孔祥胜, 李成展	(239)
沈抚新城地下水中PAHs的污染特征及健康风险评价	张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁根涛, 于晓华	(248)
多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险	付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭	(256)
原水性质对新型含Ca ²⁺ 复合混凝剂混凝过程的影响	曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升	(263)
水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用	李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国	(273)
MoS ₂ /BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能	张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐	(281)
纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星	倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖	(293)
不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能	张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋	(300)
单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能	邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意	(310)
新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化	唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设	(318)
不同外加电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应	胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌	(327)
碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响	崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶	(336)
进水C/P对SNEDPR系统脱氮除磷性能的影响	甄建园, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明	(343)
不同污泥龄(SRT)对SNEDPR系统脱氮除磷影响	王晓霞, 甄建园, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆	(352)
后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷	巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇	(360)
缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行	李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰	(369)
低温SNAD颗粒污泥工艺启动方式	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰	(376)
不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建	(383)
轮作方式对冬水田温室气体排放的影响	冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊	(392)
紫色土N ₂ O排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应	黄容, 高明, 王莹燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅	(401)
岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征	张双双, 靳振江, 贾远航, 李强	(412)
丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及PICRUSt功能预测分析	孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进	(421)
硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化	贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿	(430)
铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估	王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志辉, 韩科, 阮心玲	(437)
新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响	杨伟光, 王美娥, 陈卫平	(445)
九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价	林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖	(453)
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征	许议元, 何天容	(461)
Cd、Zn交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹	(470)
不同浓度镉处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响	王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥	(480)
广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析	王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成	(488)
6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响	邹亚丹, 徐擎擎, 张智, 李富云, 李锋民	(496)
一种负载功能微生物的营养缓释填料的制备及性能评价	冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟	(504)
《环境科学》征订启事(113)		
《环境科学》征稿简则(238)		
信息(93, 262, 342)		

不同类型 LDHs 负载改性麦饭石对Cr(VI) 吸附性能

张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋

(武汉理工大学土木工程与建筑学院, 武汉 430070)

摘要:在碱性条件下采用水热-共沉淀法, 将 ZnCl_2 、 MgCl_2 和 AlCl_3 、 FeCl_3 等不同 2 价和 3 价金属化合物两两组合, 生成 4 种层状双金属氢氧化物(LDHs), 并负载于天然麦饭石填料表面; 分别通过等温吸附试验、解吸附试验、吸附动力学试验、竞争性吸附试验、不同温度及 pH 值吸附试验, 研究 LDHs 涂层负载改性麦饭石对Cr(VI) 吸附效果的提升作用. 结果表明, 改性后的各种麦饭石填料对Cr(VI) 的最大理论吸附量均大于天然麦饭石, 其中 ZnAl-LDHs 改性麦饭石对Cr(VI) 的吸附效果最佳, 在最适温度 15℃ 时最大理论吸附量接近天然麦饭石的 10 倍; 同时, 解吸附试验发现 LDHs 的负载可以加强填料的重复利用率. 所有填料对Cr(VI) 的吸附热力学参数均为 $\Delta G^\circ < 0$ 、 $\Delta H^\circ < 0$ 、 $\Delta S^\circ > 0$, 表明填料吸附Cr(VI) 过程为可自发进行的放热过程; LDHs 负载改性麦饭石对Cr(VI) 的吸附过程均符合准二级反应过程, 以化学吸附为主. 通过选用合适的金属离子组合方式制备不同的 LDHs 负载改性麦饭石, 可达到有效提高麦饭石吸附水体中Cr(VI) 性能的目的.

关键词:麦饭石; 负载改性; 层状双金属氢氧化物(LDHs); Cr(VI); 吸附

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0300-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201804194

Adsorption of Cr(VI) in Water by Maifanite Modified with Different LDHs Coatings

ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, LEI Yu, HE Chun-yan, GAO Chen-guang, ZHAO Shuang-jie, XIANG Yang

(School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Under alkaline conditions, the hydrothermal coprecipitation method was used to form different layered double hydroxides (LDHs) by combining different bivalent and trivalent metal compounds, such as ZnCl_2 , MgCl_2 , AlCl_3 , and FeCl_3 , and then LDHs were coated on the surface of the original maifanite. The effect of LDHs coating-modified maifanite on the improvement of Cr(VI) adsorption in water was studied using isothermal adsorption, desorption, non-isothermal adsorption, adsorption kinetics, pH, and competitive adsorption tests, respectively. The results show that the maximum theoretical adsorption capacity of modified maifanite for Cr(VI) is close to ten times that of original maifanite at 15℃. The adsorption effect of ZnAl-LDHs coating-loaded modified maifanite is better than that of other LDHs-coating modified maifanites. In contrast, the results of the desorption experiments show that maifanite coated with LDHs enhances the reuse of substrates. The thermodynamic parameters of the substrate for Cr(VI) adsorption in the experiment were $\Delta G^\circ < 0$, $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ > 0$, indicating that the substrate adsorption process of Cr(VI) is spontaneous and exothermic. Based on the adsorption kinetics study, the adsorption process of Cr(VI) by maifanite could be fitted using a pseudo-secondary reaction process. The adsorption type was mainly chemisorption. By selecting the suitable metal ion combination method to prepare different LDHs-coating modified maifanites, the Cr(VI) performance can effectively be improved.

Key words: maifanite; coating-loaded; layered double hydroxides (LDHs); Cr(VI); adsorption

随着人口增长和工业化进程的加快, 大量重金属通过各种途径进入环境, 造成环境污染^[1]. 含铬废水主要来自制革、电镀、冶金工业、铬盐工业、金属加工、印染油漆等行业; 在所有重金属污染种类中铬污染的普遍性排在第2位, 仅次于铅^[2]. 水中的铬大多以毒性较大的Cr(VI)存在, 对自然环境以及人体健康产生极其严重的影响; 其化合物具有很强氧化性, 对人体呼吸道、消化道、黏膜和皮肤都有危害. 因此, 许多学者致力于含Cr(VI)废水治理的研究^[3]. 目前, 国内外含铬废水的处理方法主要有化学沉淀法、氧化还原法、离子交换法和吸附等^[4]. 吸附法具有经济性好、操作简单的优势, 在含铬废水处理工艺中已得到了广泛地应用^[2].

麦饭石是一种天然的硅酸盐矿物, 主要化学成

分为无机硅铝酸盐, 在我国分布广泛; 因其价格低廉、吸附能力强等特性, 开始受到科研人员的关注^[5~7]. 由于孔隙较多, 麦饭石对重金属元素应能具有较强的物理吸附能力; 但天然麦饭石致密块状及斑状结构的特征, 使其孔道分布不均且通透性差^[8]. 层状双金属氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs) 是一类具有双金属氢氧化物层结构的新型无机材料; 由于其兼具热稳定性、酸碱性、层间阴离子可交换性以及结构记忆效应等特性, LDHs 在水处理领域的应用得到广泛的关注;

收稿日期: 2018-04-24; 修订日期: 2018-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(31670541, 31270573)

作者简介: 张翔凌(1976~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水污染控制工程、水环境生态修复, E-mail: ZXLC@126.com

有学者研究将 LDHs 单体直接应用于吸附水体中的 Cr(VI), 取得了不错的吸附效果^[9]. 但由于 LDHs 单体呈粉末晶体状, 将其直接应用于生态工程处理水体污染物, 将面临比重低、颗粒小以及后期难以实现固液分离等诸多问题.

前期研究表明^[10~15], 对沸石、无烟煤、生物陶粒等填料进行 LDHs 覆膜改性能有效地提升原始填料对氮、磷等水体富营养化物的去除, 而天然麦饭石不仅是优良的水质优化剂^[7], 在除铬方面也具有较强能力^[16], 因此本次试验拟将麦饭石和 LDHs 的优势结合, 采用 ZnCl_2 、 MgCl_2 、 AlCl_3 、 FeCl_3 溶液生成不同类型 LDHs, 并将其涂层负载于麦饭石表面, 通过一系列吸附试验, 对比改性前后麦饭石填料吸附性能的差异, 探寻不同金属离子组合生成的 LDHs 负载改性麦饭石对 Cr(VI) 吸附效果的提升能力、影响因素以及作用机制, 筛选对 Cr(VI) 具有最佳吸附效果的改性方式, 以期对麦饭石和 LDHs 有效应用于水体除铬的研究奠定基础.

1 材料与方法

1.1 试验材料

改性所用填料为天然麦饭石, 购自河南巩义; 其表面粗糙不平, 粒径 2~4 mm, 密度 $2.715 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 空隙率 49%; 所含化学成分主要为 Si、O、Al 等. 改性试验所用氯化锌、氯化镁、氯化铁、氯化铝、氢氧化钠、重铬酸钾等试剂均购自中国国药化学试剂有限公司; 其中氯化物、氢氧化钠等为分析纯, 重铬酸钾为优级纯. Cr(VI) 标准溶液采用重铬酸钾加超纯水 (UPT-11-10T 超纯水机) 配制, 浓度以 Cr 计.

1.2 试验方法

1.2.1 LDHs 负载改性麦饭石的制备与表征

以制备 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石为例, 取洗净天然麦饭石 800 g 放入 2 L 烧杯, 置于恒温水浴锅加热使温度保持在 80°C 左右; 将配置的 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnCl_2 溶液和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AlCl_3 溶液同时加入烧杯, 并持续加入 25% NaOH 溶液调节 pH 值恒定于 11, 剧烈搅拌 2 h; 而后将所得固液混合物置于烘箱, 80°C 条件下陈化 16 h; 将陈化后混合物用去离子水清洗至出水为中性, 滤去上清液并烘干, 即得 LDHs 负载改性麦饭石填料^[13~15, 17]. 相同方法分别制备 ZnFe-LDHs、MgAl-LDHs、MgFe-LDHs 负载改性麦饭石.

材料表征: 采用美国 EDAX 公司 GENESIS 系列能谱分析仪 (EDS), 配合场发射扫描电子显微镜 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-

SEM), 以确定样品中所含具体元素及样品的表观特性; 采用德国 AXS 公司 D8 Advance 型号 X 射线衍射仪进行样品晶体材料和结构分析. 材料检测地点为武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室.

1.2.2 吸附试验

等温吸附试验: 对原始及 4 种改性麦饭石进行 Cr(VI) 等温吸附试验. 根据受污染水体的常规浓度状况, 选取不同质量浓度 (0、0.5、1、2、4、8、16 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的铬标准溶液各 100 mL 置于 250 mL 具塞锥形瓶中, 同时加入 5 g 填料, 在温度 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、转速 $160 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 置于水浴恒温振荡器中振荡 12 h; 静置、过滤后测定上清液中 Cr(VI) 的质量浓度.

解吸试验: 用去离子水将上述等温吸附试验后的麦饭石填料洗涤 2~3 次, 置于 250 mL 具塞锥形瓶中, 分别加入 100 mL $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液, 在温度 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、转速 $160 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 水浴恒温振荡器振荡 6 h; 静置、过滤后测定上清液中 Cr(VI) 的质量浓度.

不同温度下的吸附试验: 将温度分别设定为 15、25、35、 45°C 进行吸附试验, 其试验步骤同上述等温吸附试验.

吸附动力学试验: 设定初始质量浓度依次为 1、4、8、16、32 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 将 5 g LDHs 负载改性麦饭石和天然麦饭石分别置于 250 mL 具塞锥形瓶, 与 100 mL 铬标准溶液混合; 在温度 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、转速 $160 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下, 置于水浴恒温振荡器进行振荡; 在设置的一系列时间点测定上清液中 Cr(VI) 的质量浓度.

不同 pH 值吸附试验: 设定初始浓度为 16 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 将 5 g ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石和天然麦饭石分别置于 250 mL 具塞锥形瓶中, 与 100 mL 铬标准溶液混合, 调节溶液 pH 值分别为 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11; 其余试验步骤同上述等温吸附试验.

竞争吸附试验: 称取 5 g ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石于 250 mL 具塞锥形瓶中, 分别加入 50 mL 不同质量浓度 (0、1、2、4、8、16、32 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的铬标准溶液和 50 mL 质量浓度为 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的竞争离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+) 溶液; 其余试验步骤同上述等温吸附试验.

上述试验中 Cr(VI) 质量浓度的测定方法为二苯碳酰二肼分光光度法^[18], 吸收波长为 540 nm.

2 结果与讨论

2.1 LDHs 负载改性麦饭石的表征

利用场发射扫描电子显微镜和能谱分析仪, 分

别对天然麦饭石和各种 LDHs 负载改性麦饭石进行表面特性及成分的对比分析. 以 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石为例, 图 1 为天然和 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石的电镜表征及 EDS 检测结果. 图 1(a) 中的天然麦饭石表面较为光滑且呈山丘状, 存在部分褶皱区域, 表面有少许粗糙颗粒状突起和孔隙结构. 图 1(b) 为 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石, 从中可见

改性后麦饭石表面明显粗糙, 大部分区域呈凹凸状, 褶皱区域大幅增加; 且改性后麦饭石填料表面附着了较多白色晶体物质, 其形态与纯 ZnAl-LDHs 类似. 通过对比改性前后麦饭石填料表面 SEM 图可以发现, 改性后的麦饭石填料表面结构较天然麦饭石更为复杂多样, 改性使麦饭石表面负载了一层新的物质.

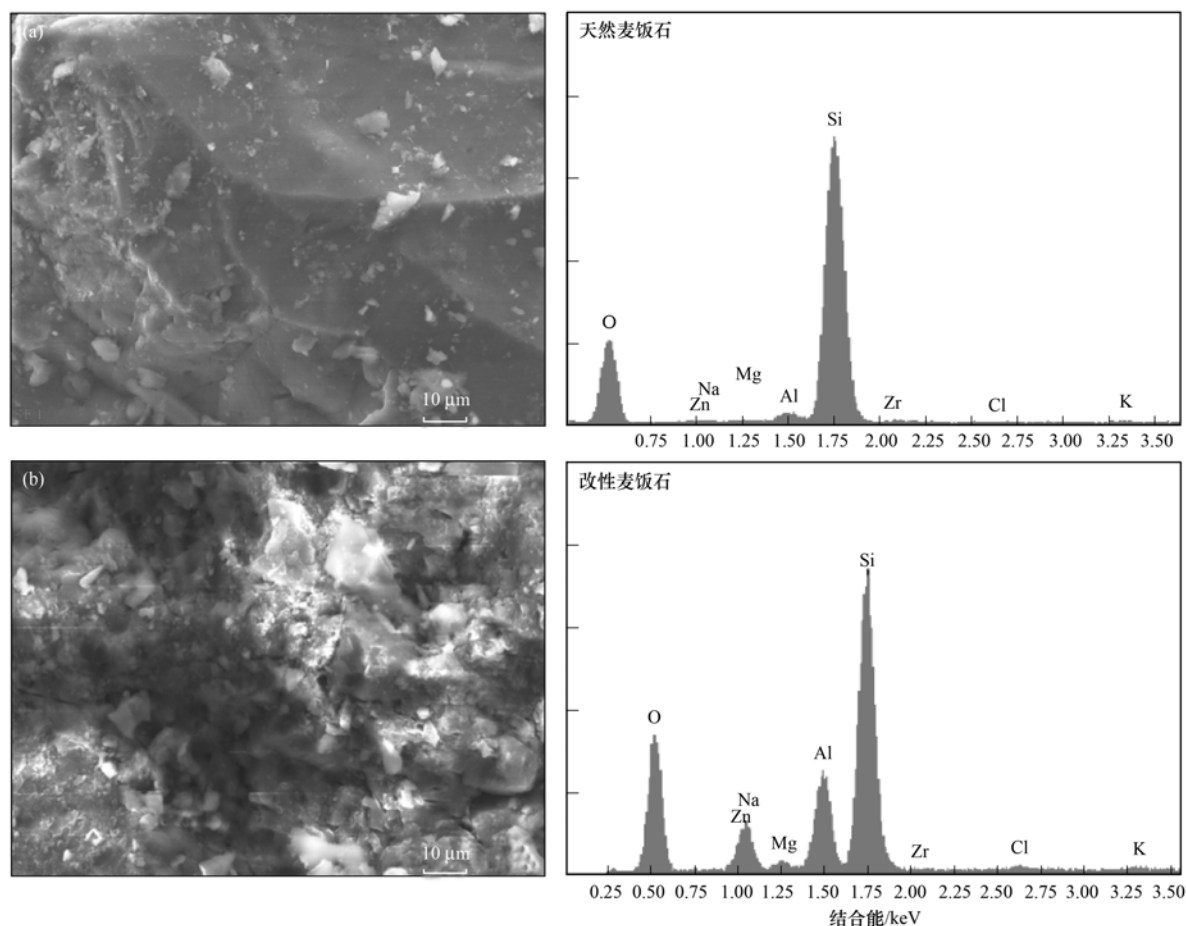


图 1 天然麦饭石和 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石的 SEM 和 EDS 分析结果

Fig. 1 SEM and EDS analysis results for original maifanite and ZnAl-LDHs coating modified maifanite

进一步采用 EDS 检测改性前后麦饭石填料的化学组分, 结果如图 1 及表 1 所示. 从表 1 可以发现, ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石的 Zn 元素质量分数从天然麦饭石的 0% 增加到 0.81%, Al 元素的质量分数从 1.80% 增加为 11.48%, Cl 元素质量分数

从 0.04% 增加为 0.53%, 说明负载改性改变了天然麦饭石的化学组分.

同时, 分别对本试验中的纯 ZnAl-LDHs、天然麦饭石和 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石采用 X 射线衍射仪进行分析, 结果如图 2 所示. 其中曲线(a)所示纯 ZnAl-LDHs 的衍射峰 (003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)、(113) 为水滑石的特征衍射峰^[19], 衍射峰峰型尖锐、杂峰少而低, 说明本试验所用制备方法合成的纯 ZnAl-LDHs 结晶度和纯度均较高; 其中曲线(b)为天然麦饭石的 XRD 图谱, 曲线(c)为 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石的 XRD 图谱. 可较明显看出, ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石的 XRD 衍射峰由纯 ZnAl-LDHs 与天然麦饭石 XRD 衍射峰叠加而成, 说明本试验的制备方式

表 1 天然麦饭石与 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石
填料主要化学成分的质量分数/%

Table 1 Mass fractions of the main chemical composition of original maifanite and ZnAl-LDHs coating-modified maifanite/%		
化学组分	天然麦饭石	ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石
O	52.88	44.78
Zn	0	0.81
Al	1.8	11.48
Si	43.08	31.48
Cl	0.04	0.53

可成功合成 ZnAl-LDHs 并将其负载于天然麦饭石表面。

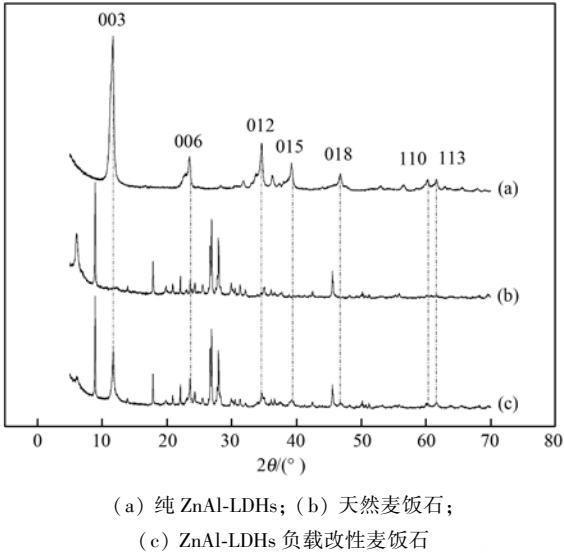


图2 天然麦饭石和 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of original maifanite and ZnAl-LDHs coating-modified maifanite

2.2 等温吸附试验

改性前后麦饭石对Cr(VI) 吸附量计算公式、等温吸附模型的数学表达式和参数说明详见表 2。将等温吸附试验结果分别采用 Langmuir 和

Freundlich 等温吸附模型进行拟合, 结果如表 3 所示。

在 Langmuir 型拟合曲线中, ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石的 K_L 值和理论最大饱和吸附容量均为 5 种填料中最大的, 理论最大饱和吸附容量接近天然麦饭石理论最大饱和吸附容量($5.63\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的 8 倍, 而改性填料中理论最大饱和吸附容量最小的 MgFe-LDHs 改性麦饭石也为天然麦饭石的 4 倍左右, 说明 LDHs 的涂层负载不仅使麦饭石吸附水体中Cr(VI) 的性能得以增强, 同时也可有效地大幅提升麦饭石对于Cr(VI) 的最大饱和吸附容量。

在 Freundlich 型拟合曲线中, 同样也是 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石填料的 K_F 值最大, 其后依次为 ZnFe-LDHs、MgAl-LDHs、MgFe-LDHs, 天然麦饭石最小; 说明 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石的吸附能力最强, 而天然麦饭石的吸附能力较弱, 其余 3 种负载改性麦饭石的吸附能力介于两者之间, 即 LDHs 涂层负载有效提升了麦饭石对Cr(VI) 的吸附能力。除此之外, ZnAl-LDHs、ZnFe-LDHs、MgFe-LDHs 负载改性麦饭石的 $1/n$ 均小于 0.5, 而天然麦饭石的 $1/n$ 数值是所有供试填料中最大的, 这也进一步说明了 LDHs 涂层负载可有效提升麦饭石的吸附性能。

表2 等温吸附模型的数学表达式及参数

模型	公式	参数及说明
吸附量计算公式	$Q_e = V(c_0 - c_e)/m$	Q_e 为填料对溶液中Cr(VI) 的单位吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), c_0 为初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), c_e 为溶液中Cr(VI) 的平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为溶液体积 (mL), m 为样品质量 (g)
Langmuir 等温吸附模型	$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L}$	c_e 和 Q_e 同上, K_L 为 Langmuir 常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), Q_m 为填料对溶液中Cr(VI) 的最大单位吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Freundlich 等温吸附模型	$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n}\ln(c_e)$	c_e 和 Q_e 同上, K_F 和 $1/n$ 为 Freundlich 常数, K_F 是表征吸附能力的常数 ($\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{kg}^{-1}$), 其值越大说明吸附能力越强, n 可作为吸附剂吸附强度指标, 当 $1/n < 1$ 时有利于吸附

表3 LDHs 负载改性麦饭石和天然麦饭石吸附等温线参数

Table 3 Adsorption isotherm parameters of original maifanite and ZnAl-LDHs coating-modified maifanite						
等温吸附模型	参数	ZnAl-LDHs 改性麦饭石	ZnFe-LDHs 改性麦饭石	MgAl-LDHs 改性麦饭石	MgFe-LDHs 改性麦饭石	天然麦饭石
Langmuir 模型	Q_m	38.91	30.67	29.07	23.47	5.63
	K_L	3.00	1.80	1.72	1.25	1.21
	R^2	0.936 2	0.995 0	0.995 2	0.957 9	0.994 5
Freundlich 模型	K_F	13.08	2.96	2.71	1.89	1.85
	$1/n$	0.49	0.36	0.64	0.39	0.68
	R^2	0.906 8	0.867 7	0.915 1	0.913 2	0.954 5

究其原因, 首先, 天然麦饭石的孔道内存在部分有机或无机杂质, 可能会影响天然麦饭石对水体中Cr(VI) 的吸收, 因此可通过改性方法改善麦饭石的吸附性能^[20]; 其次, LDHs 涂层负载后, 麦饭石

表面结构变得复杂, LDHs 的附着使其表面可提供的吸附位点增加, 因此增大了麦饭石的吸附容量。同时, 由于天然麦饭石的硅铝结构使其表面带有负电^[21], 而 LDHs 是由带正电荷的金属氢氧化物层和

层间填充可交换阴离子所构成的层柱状化合物,具有层间阴离子可交换性等特点,所以相对于以重铬酸根阴离子形式存在于水体中的Cr(VI),理论上LDHs涂层负载的改性方式可以提升填料对Cr(VI)的吸附效果^[22~24]。

另外, Freundlich 等温吸附模型为多分子层吸附,而 Langmuir 等温吸附模型为均匀吸附剂表面的单分子层吸附;填料表面的每个活性位点上可以吸附一定数量的分子;当吸附达到饱和时,活性位点均被占满,其吸附量达到最大值,继续接触吸附量则不再增加^[25]。从表3可发现,所有填料 Langmuir 等温吸附模型的 R^2 均大于 Freundlich 方程的 R^2 值,说明 Langmuir 模型能更准确地反映天然和LDHs负载改性麦饭石对水中Cr(VI)的吸附行为,填料对于水中Cr(VI)的吸附均属于单分子层吸附;即涂层负载改性是在不改变麦饭石吸附类型的前提下,增强了填料的吸附性能,提高了填料的饱和和吸附容量。

2.3 解吸试验

解吸率计算公式及各参数含义如下:

$$\varepsilon = \frac{c_2 V_2}{(c_0 - c_1) V_1} \times 100\%$$

式中, ε 为Cr(VI)的解吸率; c_0 为溶液中Cr(VI)的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_1 为吸附后平衡溶液中Cr(VI)的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_2 为解吸后平衡溶液中Cr(VI)的

浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V_1 为吸附液的体积, L; V_2 是解吸液的体积, L。

根据对吸附前后及解吸后溶液中Cr(VI)浓度的测定,可计算出麦饭石对Cr(VI)的解吸率。分析数据可以发现,LDHs负载改性麦饭石的解吸率均较高: ZnAl-LDHs、ZnFe-LDHs、MgAl-LDHs 和 MgFe-LDHs 负载改性麦饭石对于Cr(VI)的解吸率分别在 5.94% ~ 25.5%、5.2% ~ 27.61%、13.16% ~ 36.99% 和 4.32% ~ 50.85% 之间,而天然麦饭石对于Cr(VI)的解吸率相对较小,处于 2.73% ~ 22.9% 之间,且在初始浓度较高时解吸率较低,说明改性后的麦饭石可重复利用性较天然麦饭石更好。其原因应为LDHs所具有的特性:对于LDHs而言,高价阴离子更易交换入层间,低价阴离子则易于被交换出层间^[26],所以当周围含有较多 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 时(吸附过程), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 容易将 Cl^- 置换出来;而 Cl^- 与LDHs的主体层存在着较强的氢键作用^[27],重新引入 Cl^- 后(解吸过程,解吸剂为NaCl溶液),层间总静电荷发生了变化,改变了主体层的电荷密度和层间距。因此当周围环境中存在大量 Cl^- 时, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 又能被置换出,从而使LDHs负载改性麦饭石的解吸率增大。

2.4 不同温度下的吸附试验

不同温度下吸附试验数据拟合所用模型如表4所示,模型拟合结果及热力学参数分别参见图3、4。

表4 不同温度下的吸附模型K值及热力学常数模型

Table 4 The K of the isothermal adsorption model at different temperatures and thermodynamic constant model

模型	公式	参数及说明
K 值模型	$\ln(Q_e/c_e) = \alpha Q_e + K$	Q_e 、 c_e 含义同表2, α 为斜率, K 为热力学平衡常数,体现了可逆反应进行的程度,其值越大说明反应越完全
吉布斯自由能方程	$\Delta G^\theta = -RT \ln K$	ΔG^θ 为吉布斯自由能变; ΔH^θ 为焓变; ΔS^θ 为熵变; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为绝对温度, K; K 为热力学平衡常数,含义同上
范德霍夫方程	$\ln K = -\frac{\Delta H^\theta}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\theta}{R}$ $\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T \cdot \Delta S^\theta$	

从图3可以发现,各种麦饭石填料的理论最大饱和和吸附量随着温度的升高而减小,但LDHs负载改性麦饭石的最大饱和和吸附容量与天然麦饭石明显不同: ZnAl-LDHs负载改性麦饭石吸附容量最大, ZnFe-LDHs接近于MgAl-LDHs但均大于MgFe-LDHs改性麦饭石,天然麦饭石吸附容量最小;其中, 15℃ (288.15 K) 时 ZnAl-LDHs负载改性麦饭石吸附容量接近天然麦饭石吸附容量的10倍, 35℃ (318.15 K) 时前者为后者的7倍左右。另外,对比K值可以发现,在温度为15℃ (288.15 K) 时,5种填料的吸附反应程度最为完全;随着温度的升高,吸附的完全程度逐渐降低。在相同温度时,吸附反

应最为完全的是 ZnAl-LDHs负载改性麦饭石,其后依次为 ZnFe-LDHs、MgAl-LDHs、MgFe-LDHs负载改性麦饭石,吸附反应程度最低的是天然麦饭石,即改性提升了天然麦饭石的吸附反应完成度。除此之外,从图3中还可发现,在温度和2价金属阳离子相同时,Al系LDHs负载对Cr(VI)的吸附容量大于Fe系LDHs负载的吸附容量,这可能是由于Al与Cr(VI)的结合能力比Fe强,导致Al-LDHs对Cr(VI)的吸附量比Fe-LDHs高^[28]。

吉布斯自由能变 (ΔG^θ)、焓变 (ΔH^θ) 和熵变 (ΔS^θ) 等热力学参数,对研究吸附过程的热能改变和确定吸附的自发行为起着重要的作用^[29, 30];本

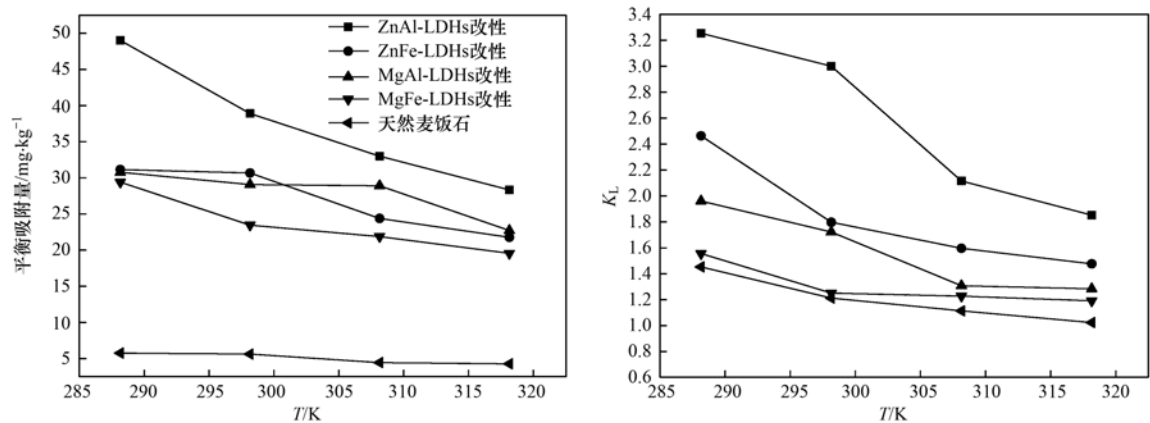


图3 LDHs 负载改性麦饭石和天然麦饭石不同温度下的平衡吸附量和 K_L

Fig. 3 Adsorption capacity and K_L of original maifanite and ZnAl-LDHs coating-modified maifanite at different temperatures

试验中各填料吸附Cr(VI) 的热力学常数 ΔG^θ 、 ΔH^θ 及 ΔS^θ 可由表 4 中公式求得, 不同温度下天然和 LDHs 负载改性麦饭石吸附热力学参数如图 4 所示. 从中可见, 热力学参数均为 $\Delta G^\theta < 0$ 、 $\Delta H^\theta < 0$ 、 $\Delta S^\theta > 0$, 说明各种填料对于Cr(VI) 的吸附过程为吉布斯自由能减、焓减、熵增的可自发进行的放热过程; 而 $\Delta H^\theta < 0$ 也与不同温度下的吸附试验中随着温度的升高, 理论最大饱和吸附容量减小这一结论相吻合. 同时, 焓变 ΔH^θ 最大的是 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石, 其次依次为 ZnFe-LDHs、MgAl-LDHs、MgFe-LDHs 负载改性麦饭石, 天然麦饭石最小; 熵增 ΔS^θ 和吉布斯自由能 ΔG^θ 的变化也有近似规律, 说明 LDHs 负载改性增加了天然麦饭石的吸附性能, 这也与之前所得出结论相一致.

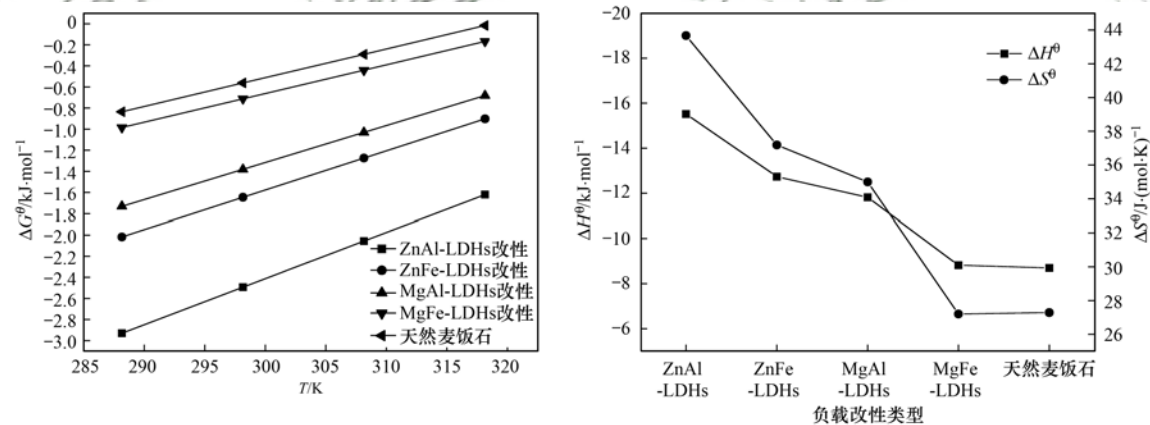


图4 不同温度下 LDHs 负载改性麦饭石和天然麦饭石吸附的热力学参数

Fig. 4 Thermodynamic parameters of the adsorption of original maifanite and LDHs coating-modified maifanite at different temperatures

2.5 吸附动力学试验

对吸附动力学试验结果分别采用准一级动力学模型、准二级动力学模型以及颗粒内扩散模型进行拟合, 拟合模型的数学表达式及参数说明如表5所

表5 吸附动力学模型的数学表达式及参数		
Table 5 Different adsorption kinetic models and their parameters		
模型	公式	参数及说明
准一级动力学模型	$\ln(q_{e1} - q_t) = \ln q_{e1} - k_1 t$	q_{e1} 为吸附剂在平衡时间的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); q_t 为吸附剂在时间 t 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); t 为吸附时间 (min); k_1 为准一级动力学吸附速率常数 (min^{-1}), 其数值越大, 表明反应速率越快
准二级动力学模型	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{t}{q_{e2}}$	q_{e2} 为吸附剂在平衡时间的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); t 为吸附时间 (min); k_2 为准二级动力学吸附速率常数 [$\text{kg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$], 其数值越大, 表明反应速率越快
颗粒内扩散模型	$Q_t = k_{ip} t^{0.5} + C_{ip}$	k_{ip} 为颗粒内扩散速率常数 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$); C_{ip} 为截距, 其与膜扩散边界层的厚度有关, C_{ip} 值越大, 边界层厚度越大

示,拟合的动力学模型相关系数 R^2 值详见表 6,不同初始 Cr(VI) 浓度下各种填料的平衡吸附量对比如图 5 所示。

从表 6 中可以发现,准一级动力学模型拟合参数中的相关系数 R^2 值均不高且不稳定,各个浓度下计算所得的平衡吸附量与试验所得的平衡吸附量相差较大(图 5),说明 5 种填料对 Cr(VI) 的吸附过程不符合准一级动力学模型。准二级动力学模型是

假定吸附位点的利用率与剩余的位点数成正比,质量扩散对吸附速率的影响可以忽略不计,化学吸附过程为限速步骤^[31]。从表 6 可见,采用准二级动力学模型拟合的相关系数均接近或超过 0.99,拟合效果较好,且计算所得的平衡吸附量与试验数据吻合(图 5),说明改性前后的麦饭石对 Cr(VI) 的吸附过程遵循准二级动力学反应机制,吸附类型更趋向于化学吸附。

表 6 不同浓度下天然和 LDHs 负载改性麦饭石吸附动力学模型的相关系数 R^2

Table 6 Correlation coefficient of the adsorption kinetics of original and LDHs-modified maifanite at different concentrations

麦饭石	初始浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$									
	1		4		8		16		32	
	准一级	准二级	准一级	准二级	准一级	准二级	准一级	准二级	准一级	准二级
ZnAl-LDHs 改性	0.907 3	0.998 7	0.888 7	0.990 4	0.945 9	0.999 4	0.886 7	0.990 9	0.962 4	0.995 3
ZnFe-LDHs 改性	0.900 4	0.990 3	0.909 6	0.975 9	0.927 3	0.991 5	0.907 2	0.975	0.986 7	0.994 8
MgAl-LDHs 改性	0.996 1	0.997 3	0.916 1	0.996 1	0.963 5	0.991 9	0.946 2	0.995 5	0.922 2	0.991
MgFe-LDHs 改性	0.979 2	0.999 2	0.916 3	0.998 6	0.926 4	0.995 5	0.963 6	0.992 3	0.973	0.995
天然麦饭石	0.950 0	0.997 9	0.966 5	0.9805	0.918 3	0.993 1	0.927 1	0.991 9	0.954 7	0.992 8

根据颗粒内扩散模型理论,如果 q_t 与 $t^{0.5}$ 曲线为通过原点的直线,则颗粒内扩散为吸附速率唯一限制步骤;如果 q_t 与 $t^{0.5}$ 曲线为不通过原点的直线,则颗粒内扩散为吸附速率的限制步骤,但不是唯一的限制步骤^[32]。本试验中供试填料的吸附过程可分为麦饭石填料的表面吸附和孔道类缓慢扩散两个过程;通过对不同 LDHs 负载改性麦饭石和天然麦饭石的吸附动力学试验结果拟合后,可以发现直线均不经过原点,说明内扩散不是控制吸附过程的唯一步骤,即填料表面吸附也对吸附速率产生了影响,而 LDHs 的涂层负载将会对填料表面的吸附性能产生影响,进而增强和提高天然麦饭石的吸附性能。

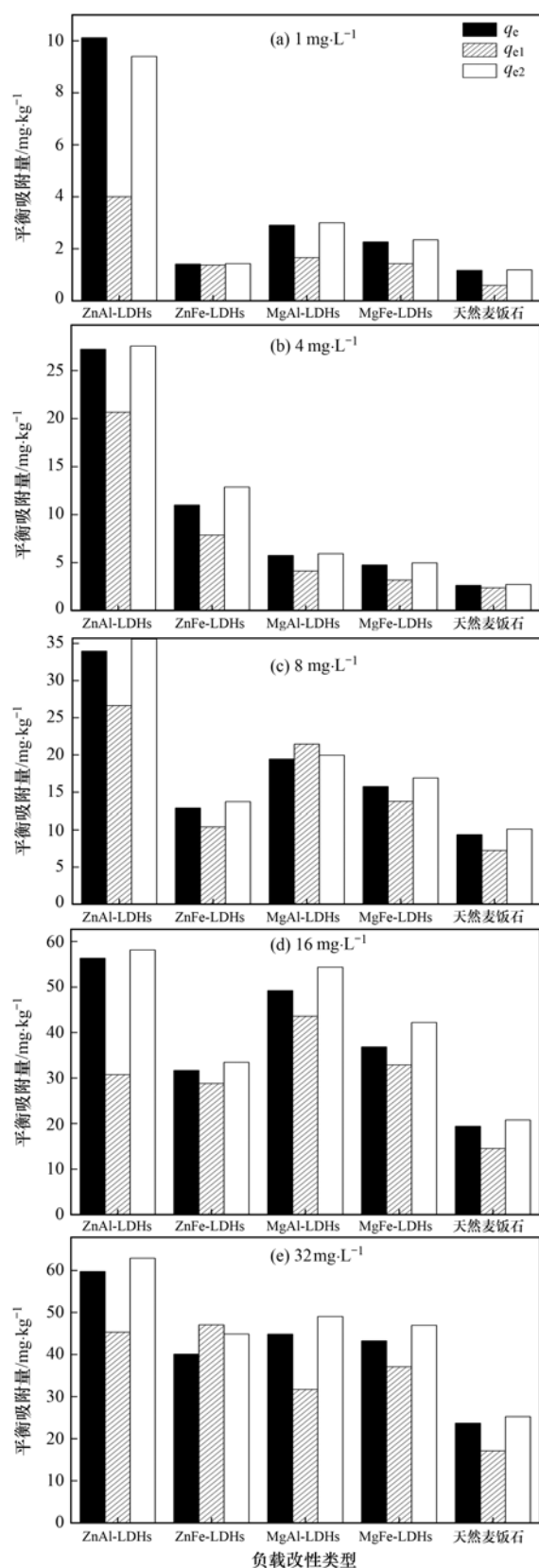
2.6 不同 pH 值吸附试验

为探索不同 pH 值条件下负载改性麦饭石吸附性能的差异,选取前期试验中性能最优的 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石和天然麦饭石进行不同 pH 值吸附试验,结果如图 6 所示。可以发现, pH 值是 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石吸附 Cr(VI) 的重要影响因素,但对天然麦饭石影响不大。pH 值为 2 时改性麦饭石吸附量最低; pH 值在 2~4 时,改性麦饭石的吸附量随着 pH 值的增大而增大,并在 4~5 之间达到最大。而当 pH 值大于 5 后,改性麦饭石吸附量随之降低。究其原因,由于 ZnAl-LDHs 为层状双金属氢氧化物,酸性破坏了负载于麦饭石表面的 LDHs,使得 pH 值为 2 时 LDHs 对 Cr(VI) 的吸附量较少。与此同时,麦饭石表面附着的氢离子也使

Cr(VI) 在溶液中以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 等形式存在^[33],并以质子化的 HCrO_4^- 为主; HCrO_4^- 等阴离子以静电作用吸附到麦饭石表面,因而 pH 值在 4~5 时改性麦饭石对 Cr(VI) 吸附效果较好。随着 pH 值不断增大,溶液达到中性至碱性, Cr(VI) 主要以 CrO_4^{2-} 存在, OH^- 的逐渐增加使麦饭石表面的静电斥力增强,影响了 Cr(VI) 的吸附^[34],因而此时改性麦饭石对 Cr(VI) 的吸附能力随 pH 值的增大而降低。

2.7 竞争性吸附试验

图 7 为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 离子对 ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石吸附 Cr(VI) 的竞争性吸附试验结果。在低浓度 Cr(VI) 的情况下,4 种金属离子对改性麦饭石吸附 Cr(VI) 的性能几乎不产生影响;随着 Cr(VI) 浓度增加, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 这 4 种金属离子会对吸附 Cr(VI) 产生一定的抑制作用,但作用并不明显,其影响顺序依次为: $\text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ 。其原因可能为:在 Cr(VI) 浓度较低时,麦饭石表面的吸附位点较多且未饱和,因此金属阳离子对 Cr(VI) 的吸附不产生干扰;随着 Cr(VI) 浓度的增大,金属阳离子的吸附占据了麦饭石表面的部分吸附位点,但吸附其上的金属阳离子同时也降低了麦饭石表面的负电性^[35],加强麦饭石表面对 Cr(VI) 的静电引力,缓解了由于吸附位点的减少而引起的吸附量下降的趋势。



图中 q_e 为吸附试验所得平衡吸附量, q_{e1} 为拟合准一级动力学模型计算所得平衡吸附量, q_{e2} 为拟合准二级动力学模型计算所得平衡吸附量

图5 不同Cr(VI)浓度下各种填料平衡吸附量对比

Fig. 5 Adsorption capacity of five adsorbents at different concentrations of Cr(VI) in equilibrium time

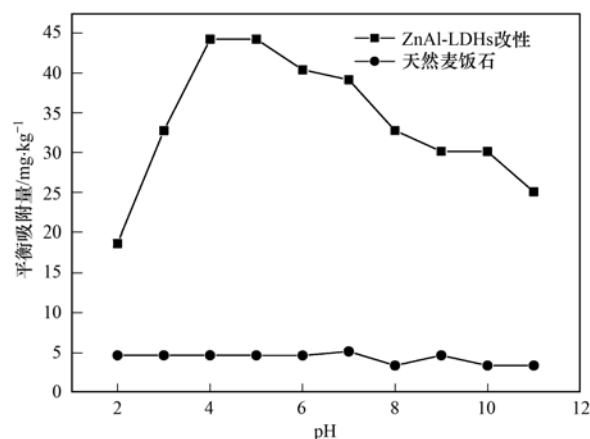


图6 不同pH值条件下天然麦饭石和ZnAl-LDHs负载改性麦饭石平衡吸附量对比

Fig. 6 Cr(VI) adsorption of original and ZnAl-LDHs coating modified maifanite under different pH values

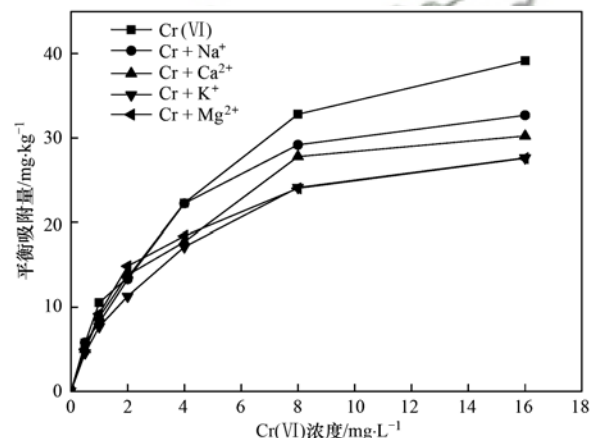


图7 不同竞争离子存在情况下ZnAl-LDHs负载改性麦饭石平衡吸附量对比

Fig. 7 Cr(VI) adsorption of original and ZnAl-LDHs coating-modified maifanite under different competitive ions

3 结论

(1) Langmuir 模型比 Freundlich 模型更适合用于描述天然和 LDHs 负载改性麦饭石对水中Cr(VI)的等温吸附行为, 5 种麦饭石填料对Cr(VI)的吸附均属于单分子层吸附。通过解吸试验可发现, 天然麦饭石通过 LDHs 涂层负载后, 解吸率提高, 有利于填料的重复利用。

(2) 天然及 LDHs 负载改性麦饭石在 15℃ 时, 吸附Cr(VI)的效果最佳; 随着温度的升高, 填料的吸附容量降低, 吸附效果变差。

(3) 麦饭石对水中Cr(VI)的吸附动力学过程可采用准二级动力学模型加以描述, 其吸附类型更符合化学吸附, 同时颗粒内扩散和膜扩散共同控制了缓慢吸附阶段的速率; 通过 LDHs 的涂层负载可对填料表面的吸附性能产生影响, 提高麦饭石的吸附速率。

(4) 供试的 4 种改性方式中, ZnAl-LDHs 负载改性麦饭石吸附性能最优, 在最适温度 15℃ 时理论最大饱和吸附容量接近天然麦饭石的 10 倍; 其吸附效果最佳 pH 值为 5 左右, 且在水体中存在其他常见金属离子时仍具有较强的 Cr(VI) 吸附能力. 因此在本研究中, ZnAl-LDHs 的涂层负载是麦饭石用于吸附受污染水体中 Cr(VI) 的最佳改性方式.

参考文献:

- [1] 刘娟娟, 梁东丽, 吴小龙, 等. Cr(VI) 对两种黏土矿物在单一及复合溶液中 Cu(II) 吸附的影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(1): 254-262.
- Liu J J, Liang D L, Wu X L, *et al.* Effect of Cr(VI) anions on the Cu(II) adsorption behavior of two kinds of clay minerals in single and binary solution[J]. Environmental Science, 2014, **35**(1): 254-262.
- [2] Owlad M, Aroua M K, Daud W A W, *et al.* Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2009, **200**(1-4): 59-77.
- [3] 王刚, 杜凤龄, 常青, 等. 新型高分子絮凝剂对废水中 Cr(VI) 的捕集性能[J]. 环境科学, 2015, **36**(5): 1707-1712.
- Wang G, Du F L, Chang Q, *et al.* Performance of novel macromolecule flocculant in the treatment of wastewater containing Cr(VI) ions[J]. Environmental Science, 2015, **36**(5): 1707-1712.
- [4] 陈友媛, 惠红霞, 卢爽, 等. 浒苔生物炭的特征及其对 Cr(VI) 的吸附特点和吸附机制[J]. 环境科学, 2017, **38**(9): 3953-3961.
- Chen Y Y, Hui H X, Lu S, *et al.* Characteristics of *Enteromorpha prolifera* biochars and their adsorption performance and mechanisms for Cr(VI)[J]. Environmental Science, 2017, **38**(9): 3953-3961.
- [5] 牛佳. 麦饭石的研究现状及发展展望[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学、医学版), 2013, **34**(2): 71-77.
- Niu J. Research situation and development prospect of healing stone[J]. Journal of the Graduates Sun Yat-Sen University (Natural Sciences, Medicine), 2013, **34**(2): 71-77.
- [6] 文科, 刘国庆, 殷艳珍, 等. 齐齐哈尔碾子山麦饭石岩石矿物学特征研究[J]. 矿物岩石, 2016, **36**(1): 1-7.
- Wen K, Liu G Q, Yin Y Z, *et al.* Process mineralogical study on the Maifan stone in Qiqihaer Nianzishan[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2016, **36**(1): 1-7.
- [7] 李娟, 张盼月, 高英, 等. 麦饭石的理化性能及其在水质优化中的应用[J]. 环境科学与技术, 2008, **31**(10): 63-66, 75.
- Li J, Zhang P Y, Gao Y, *et al.* Overview of Maifanishi: its physi-chemical properties and nutritious function in drinking water[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **31**(10): 63-66, 75.
- [8] 陈红, 阳旭, 赵丽芹, 等. 不同矿石对反渗透淡化水的调质效果研究[J]. 浙江大学学报(理学版), 2016, **43**(2): 231-236, 252.
- Chen H, Yang X, Zhao L Q, *et al.* Effect of different ores on water quality adjustment of seawater desalinated by reverse osmosis[J]. Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2016, **43**(2): 231-236, 252.
- [9] 张颖新, 周涛, 毛娟, 等. 热改性层状双氢氧化物吸附除 Cr(VI) 性能[J]. 化工学报, 2015, **66**(S1): 228-236.
- Zhang Y X, Zhou T, Mao J, *et al.* Efficient removal of Cr(VI) by thermal-modified layered double hydroxides (LDHs): adsorption behaviors, effect parameters and comparison with original LDHs[J]. CIESC Journal, 2015, **66**(S1): 228-236.
- [10] 向洋, 张翔凌, 雷雨, 等. 不同合成条件对 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响[J]. 环境科学, 2018, **39**(5): 2184-2194.
- Xiang Y, Zhang X L, Lei Y, *et al.* Influencing factors for phosphorus removal by modified bio-ceramic substrates coated with ZnAl-LDHs synthesized by different modification conditions[J]. Environmental Science, 2018, **39**(5): 2184-2194.
- [11] 张翔凌, 黄华玲, 郭露, 等. Zn 系 LDHs 覆膜改性人工湿地沸石基质除磷机制[J]. 环境科学, 2016, **37**(8): 3058-3066.
- Zhang X L, Huang H L, Guo L, *et al.* Mechanisms of phosphorus removal by modified zeolites substrates coated with Zn-LDHs in laboratory-scale vertical-flow constructed wetlands[J]. Environmental Science, 2016, **37**(8): 3058-3066.
- [12] 张翔凌, 陈俊杰, 郭露, 等. 垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4553-4559.
- Zhang X L, Chen J J, Guo L, *et al.* Analysis on the removal efficiency and mechanisms of phosphorus by modified zeolites substrates coated with LDHs reacted by different metal compounds in laboratory-scale vertical-flow constructed wetlands[J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4553-4559.
- [13] 郭露, 张翔凌, 陈巧珍, 等. 人工湿地常用生物陶粒基质 LDHs 覆膜改性及其除磷效果研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(9): 2840-2849.
- Guo L, Zhang X L, Chen Q Z, *et al.* Removal of phosphorus by the modified biological ceramsite coated with different layered double hydroxides in constructed wetlands[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(9): 2840-2849.
- [14] Zhang X L, Guo L, Huang H L, *et al.* Removal of phosphorus by the core-shell bio-ceramic/Zn-layered double hydroxides (LDHs) composites for municipal wastewater treatment in constructed rapid infiltration system[J]. Water Research, 2016, **96**: 280-291.
- [15] Zhang X L, Chen Q Z, Guo L, *et al.* Effects of varying particle sizes and different types of LDH-modified anthracite in simulated test columns for phosphorous removal[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2015, **12**(6): 6788-6800.
- [16] Ou J Y, Li H, Yan Z G, *et al.* In situ immobilisation of toxic metals in soil using Maifan stone and illite/smectite clay[J]. Scientific Reports, 2018, **8**(1): 4618.
- [17] Theiss F L, Ayoko G A, Frost R L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods-A review[J]. Applied Surface Science, 2016, **383**: 200-213.
- [18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [19] Wang W W, Zhou J B, Achari G, *et al.* Cr(VI) removal from aqueous solutions by hydrothermal synthetic layered double hydroxides: adsorption performance, coexisting anions and regeneration studies[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, **457**: 33-40.
- [20] 陈婷. 改性麦饭石对水中 Cd(II)、Cr(VI) 的吸附性能研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2017.
- Chen T. Study on adsorption of Cd(II) and Cr(VI) in water by

- modified medical stone [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2017.
- [21] 蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 等. HDTMA 改性蒙脱土对土壤 Cr(VI) 的吸附稳定化研究[J]. 环境科学, 2016, **37**(3): 1039-1047.
- Jiang T T, Yu K, Luo Q S, *et al.* Adsorptive stabilization of soil Cr(VI) using HDTMA modified montmorillonite [J]. Environmental Science, 2016, **37**(3): 1039-1047.
- [22] Wu X L, Tan X L, Yang S T, *et al.* Coexistence of adsorption and coagulation processes of both arsenate and NOM from contaminated groundwater by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxides[J]. Water Research, 2013, **47**(12): 4159-4168.
- [23] 钟琼, 李欢. Mg/Al 水滑石微波共沉淀法合成及其对 BrO_3^- 吸附性能的研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(4): 1566-1575.
- Zhong Q, Li H. Mg/Al layered double hydroxides prepared by microwave-assisted co-precipitation method for the removal of bromate [J]. Environmental Science, 2014, **35**(4): 1566-1575.
- [24] Sheng G D, Hu J, Li H, *et al.* Enhanced sequestration of Cr(VI) by nanoscale zero-valent iron supported on layered double hydroxide by batch and XAFS study[J]. Chemosphere, 2016, **148**: 227-232.
- [25] 马叶, 刘斌, 孙楠, 等. 改性活性炭对水中铬离子(VI)的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(7): 2672-2676.
- Ma Y, Liu B, Sun N, *et al.* Adsorption of Cr ions (VI) by modified activated carbon[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(7): 2672-2676.
- [26] Ma S L, Fan C H, Du L, *et al.* Intercalation of macrocyclic crown ether into well-crystallized LDH: formation of staging structure and secondary host? guest reaction[J]. Chemistry of Materials, 2009, **21**(15): 3602-3610.
- [27] 倪哲明, 潘国祥, 王力耕, 等. LDHs 主体层板与卤素阴离子超分子作用的理论研究[J]. 物理化学学报, 2006, **22**(11): 1321-1324.
- Ni Z M, Pan G X, Wang L G, *et al.* Theoretical studies on super-molecule interaction between host layer and halide anion of layered double hydroxides [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, **22**(11): 1321-1324.
- [28] 张文豪. LDH 和 Mg/Al/Fe-Mt 对水中磷、铬的吸附效果研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2011.
- Zhang W H. Adsorption effects of phosphate and chromium from aqueous solution by adsorption using LDH and Mg/Fe/Al modified montmorillonites [D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2011.
- [29] Özer A, Dursun G. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **146**(1-2): 262-269.
- [30] Wang S B, Boyjoo Y, Choueib A, *et al.* Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud[J]. Water Research, 2005, **39**(1): 129-138.
- [31] Ho Y S, McKay G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith[J]. Resources, Conservation and Recycling, 1999, **25**(3-4): 171-193.
- [32] Selim A Q, Mohamed E A, Mobarak M, *et al.* Cr(VI) uptake by a composite of processed diatomite with MCM-41: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, **260**: 84-92.
- [33] 梁咏梅, 何利华, 仇荣光, 等. 焙烧温度对铁覆膜砂 IOCS 吸附 Cr(VI) 的影响[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(11): 1887-1891.
- Liang Y M, He L H, Qiu R L, *et al.* The effect of coating temperature on the adsorption of chromate (VI) onto iron-oxide-coated sand[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, **27**(11): 1887-1891.
- [34] 陈云, 于永鲜, 张金利, 等. 铁氧化物改性黏土对Cr(VI)的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(5): 905-911.
- Chen Y, Yu Y X, Zhang J L, *et al.* Adsorption of Cr(VI) by iron oxide-modified clay [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, **31**(5): 905-911.
- [35] 谢锦宇. Cr(VI) 在土壤固/液相间的分配预测模型研究[D]. 南京: 南京大学, 2016.
- Xie J Y. The mechanic prediction model of Cr(VI) partition in soils [D]. Nanjing: Nanjing University, 2016.

CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of PM _{2.5} During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016	LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, <i>et al.</i> (1)
Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM _{2.5} Concentrations in the Yangtze River Delta	YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, <i>et al.</i> (11)
Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai	DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, <i>et al.</i> (24)
Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM _{2.5} Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing	CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, <i>et al.</i> (33)
Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (44)
Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong	ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, <i>et al.</i> (55)
Transport Characteristics of PAN and O ₃ in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer	YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i> (67)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} Chemical Components in Chengdu in Winter	WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, <i>et al.</i> (76)
Transport Pathways and Potential Sources of PM _{2.5} During the Winter in Zhengzhou	DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, <i>et al.</i> (86)
Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM _{2.5} During Spring in Changzhou	LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (94)
Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel	SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (104)
Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles	MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, <i>et al.</i> (114)
Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP	YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, <i>et al.</i> (121)
Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant	RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, <i>et al.</i> (126)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing	ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i> (135)
Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment	REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, <i>et al.</i> (143)
Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin	GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> (149)
Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer	CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, <i>et al.</i> (157)
Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary	ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, <i>et al.</i> (164)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs	ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (172)
Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir	LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (185)
Water-Air Interface CO ₂ Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors	LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue (192)
Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application	LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, <i>et al.</i> (200)
Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiwuli Stream, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, <i>et al.</i> (211)
Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu	DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, <i>et al.</i> (219)
Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section)	LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, <i>et al.</i> (228)
Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan (239)
Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin	ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, <i>et al.</i> (248)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing	FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, <i>et al.</i> (256)
Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics	QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, <i>et al.</i> (263)
Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water	LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, <i>et al.</i> (273)
Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS ₂ /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities	ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, <i>et al.</i> (281)
Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water	NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, <i>et al.</i> (293)
Adsorption of Cr(VI) in Water by Malfanite Modified with Different LDHs Coatings	ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, <i>et al.</i> (300)
Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water	XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, <i>et al.</i> (310)
Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese	TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (318)
Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage	HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (327)
Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitrification in the O/A-F/F Mode	CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, <i>et al.</i> (336)
Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System	ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (343)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System	WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, <i>et al.</i> (352)
Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process	GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, <i>et al.</i> (360)
Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, <i>et al.</i> (369)
Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (376)
Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest	YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (383)
Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields	FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, <i>et al.</i> (392)
Response of the Soil N ₂ O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil	HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> (401)
Community Structure of CO ₂ -fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas	ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, <i>et al.</i> (412)
Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China	SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (421)
Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria	JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i> (430)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter	WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, <i>et al.</i> (437)
Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang	YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping (445)
Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin	LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (453)
Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake	XU Yi-yuan, HE Tian-rong (461)
Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in <i>Sedum aizoon</i>	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i> (470)
Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress	WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, <i>et al.</i> (480)
Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region	WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, <i>et al.</i> (488)
Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity	ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (496)
Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation	FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (504)