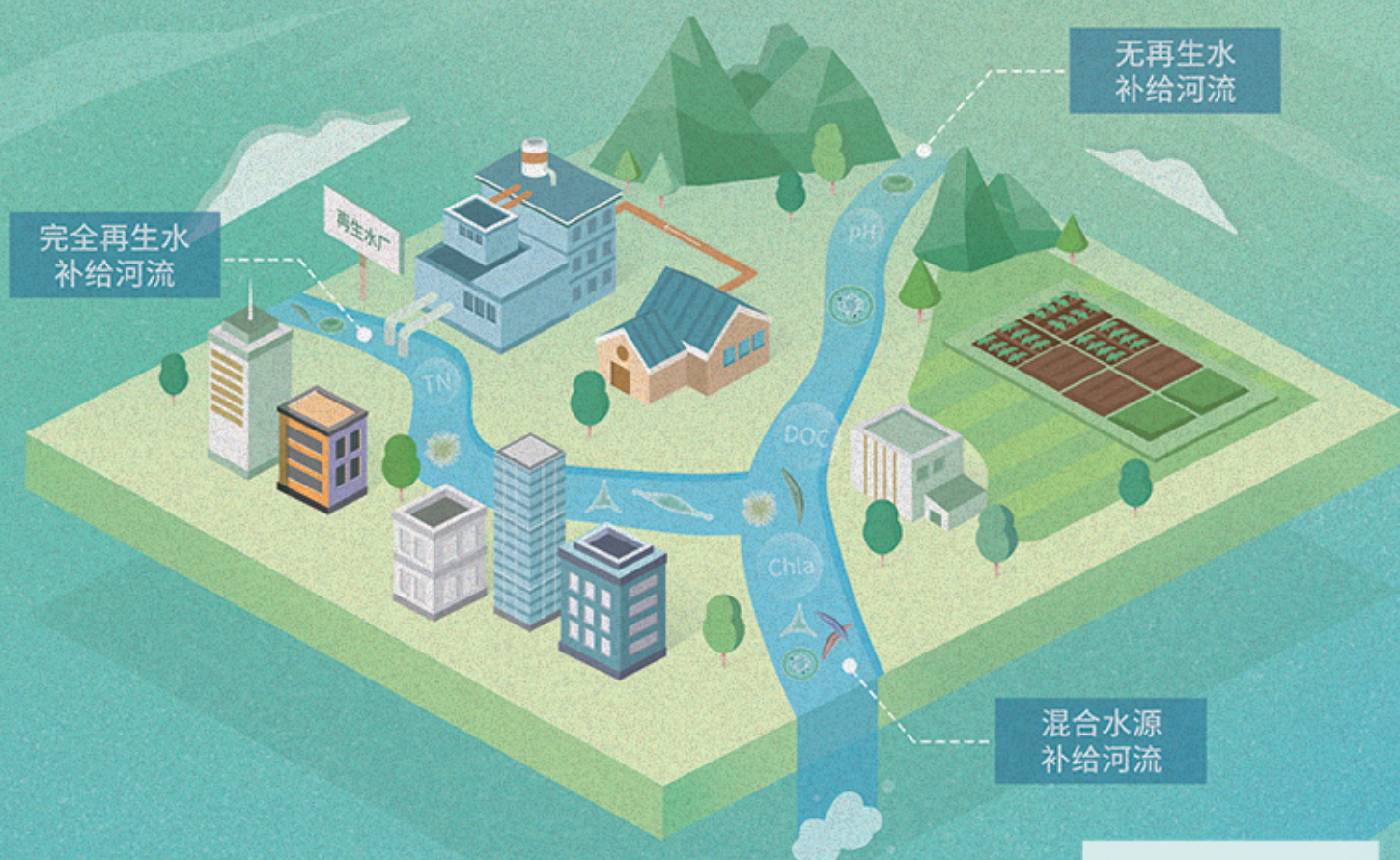


不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系

侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年12月

第43卷 第12期

Vol.43 No.12

目次(卷终)

关中平原城市群 PM _{2.5} 时空演变格局及其影响因素	张军, 金梓函, 王玥, 李旭, 戴恩华 (5333)
中原城市群 PM _{2.5} 浓度驱动因子联动效应及非线性影响	周志衡, 周廷刚, 秦宁 (5344)
长株潭城市群 PM _{2.5} 和 O ₃ 浓度时空分布特征及影响因素分析	刘贤赵, 张国桥, 杨文涛, 吴业荣, 李朝奎, 任毅 (5354)
张掖市城区大气细颗粒物 PM _{2.5} 的化学组成及来源解析	潘成珂, 黄韬, 高宏, 常莉敏, 宋世杰, 毛潇萱, 王佳欣, 赵渊, 马建民 (5367)
2018~2019年冬季天津和青岛 PM _{2.5} 中重金属污染特征与健康风险评估	赵明升, 任丽红, 李刚, 刘亚妮, 赵刚, 张佳浩, 高元官, 杨小阳 (5376)
青岛大气降水中金属浓度、溶解度及其来源解析	孔令冬, 祁建华, 张旭 (5387)
2015~2021年陕西关中城市群臭氧污染变化趋势	赵伟, 王硕, 庞晓蝶, 高博, 卢清, 刘明, 陈来国, 范绍佳 (5399)
海南省背景区域臭氧及其前体物污染特征	谢文晶, 邢巧, 谢东海, 吴晓晨, 胡珊珊, 徐文帅 (5407)
基于双维度校验的珠三角区域臭氧生成机制长期时空演化特征识别	杨雷峰, 谢丹平, 杨俊, 韩静磊, 刘丽君, 袁自冰 (5421)
郑州市夏季大气 VOCs 污染特征及来源解析	齐一谨, 王玲玲, 倪经纬, 何海洋, 赵东旭, 龚山陵 (5429)
兰州市夏季挥发性有机物污染特征及来源解析	杨燕萍, 陈强, 孟宪红, 孙健, 王莉娜, 陶会杰, 杨丽丽 (5442)
地下停车场 VOCs 污染特征与健康风险评估	刘妍, 杨宁, 孙露娜, 吴亚君, 宋鹏飞, 赵耀, 姜昆, 毛洪钧 (5453)
缸内直喷汽油车颗粒物化学组分特征	李家琛, 葛蕴珊, 王浩浩, 王欣, 郝利君, 谭建伟 (5464)
废弃物焚烧处理温室气体排放情景模拟与预测	严薇, 刘舒乐, 吴正方, 高庆先, 杜海波, 马占云, 冯鹏 (5470)
长江颗粒(类)金属元素分布、来源和向海输送	刘珈铭, 吴文涛, 刘笑天, 刘军, 王昊, 臧家业, 张爱周, 冉祥滨 (5478)
澜沧江水系氮磷污染及硝酸盐来源解析	郭树芳, 陈安强, 刁斌, 居学海, 黄宏坤, 刘建香, 毛妍婷, 郭云周, 雷宝坤 (5491)
小浪底水库水沙调控期滨河湿地地下水与河水转化关系	肖春艳, 刘怡凡, 赵同谦, 郭晓明, 陈飞宏, 杨晨 (5499)
磨刀门水道输水水库群饮用水水源水质的时空变化	张坤峰, 昌盛, 张琦, 王思瑞, 谢琼, 张茉莉, 樊月婷, 杨光, 付青 (5509)
疫情背景下长江中游地区典型饮用水源中 PPCPs 分布特征与风险评估	樊月婷, 昌盛, 张坤峰, 涂响, 杨光, 王山军, 张茉莉, 谢琼, 付青 (5522)
北江中上游地表水和沉积物中 PAHs 和 PCBs 污染特征和风险评估	昌盛, 白云松, 涂响, 付青, 张坤峰, 潘杨, 王山军, 杨光, 汪星 (5534)
平朔矿区不同水体水化学特征及氟分布成因	孙龙, 刘廷玺, 段利民, 张文瑞, 郑国峰 (5547)
三峡水库典型消落带土壤 DOM 组分特征及其对有效态镉释放影响	张宝豪, 武亚遵, 徐东昱, 高丽, 李艳艳, 王启文, 高博 (5560)
不同溶解氧条件下沉积物-水体系磷循环	刘笑天, 刘军, 王以斌, 刘珈铭, 吴文涛, 冯耀, 臧家业, 冉祥滨 (5571)
2011~2019年鄱阳湖水水质演化特征及主要污染因子解析	谢慧钰, 胡梅, 嵇晓燕, 曹炳伟, 贾世琪, 徐建, 金小伟 (5585)
乌梁素海表层沉积物中营养盐和重金属分布特征以及风险评价	杜彩丽, 黎佳茜, 李国文, 李晓光, 赵琛, 张列宇 (5598)
生物炭吸附雨水径流难生物降解有机氮效能及机制	苏增辉, 孙萍, 陈友媛, 罗冠杨, 王秀海, 郑天元 (5608)
不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系	侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中 (5616)
锰氧化物改性生物炭基质材料对典型喹诺酮类抗生素的吸附及其在人工湿地的应用	高惠子, 田伟君, 张子钰, 邹梦圆, 杨淑洁, 赵婧, 储美乐, 江俊峰 (5627)
KOH 活化小麦秸秆生物炭对废水中四环素的高效去除	徐晋, 马一凡, 姚国庆, 张宇珊, 杨李琪, 周娜, 范世锁 (5635)
改性凹凸棒负载硫化亚铁的制备及其对水中 Mo(VI)的吸附机制	练建军, 郭洪艳, 叶天然, 孔巧平, 徐晴, 吴朝阳, 陈波, 牛司平 (5647)
桉树生物炭负载绿色合成纳米零价铁去除水中 Cr(VI)	刘沁文, 丁爱中, 梁信, 谢领辉, 鄢俊彬, 李娜 (5657)
镁改性硅藻土回收废水氮磷产物对水中 Pb ²⁺ 和 Zn ²⁺ 的去除	吴盈秋, 夏鹏, 李远, 王学江 (5667)
钠化改性河南南部膨润土吸附亚甲基蓝性能分析	程飞鹏, 杨冬亮, 常乐, 吴登峰 (5676)
上海市典型工业用地土壤和地下水重金属复合污染特征及生态风险评价	李晓曼, 李青青, 杨洁, 黄沈发, 张施阳, 吉敏 (5687)
重庆市煤矸山周边农用地土壤重金属污染评价和定量溯源解析	马杰, 刘萍, 刘今朝, 郭春会, 张秀, 王玲灵 (5698)
典型石油场地周边土壤重金属形态特征及源解析	官健, 何连生, 李强, 王耀锋, 曹莹, 刘晓雪, 高存富 (5710)
基于 PMF 模型的垃圾焚烧厂周边农田土壤重金属源解析	张恬雨, 胡恭任, 于瑞莲, 林承奇, 黄华斌 (5718)
香河县农田土壤重金属污染生态与健康风险评估	陈瑜佳, 屈星辰, 张斌, 李现涛, 朱国平, 查同刚 (5728)
地质构造单元交接带表土中重金属污染特征对比及源解析:以重庆城口地区为例	刘永林, 吴梅, 刘睿, 李军, 倪润祥, 刘双燕, 田兴磊, 赵家宇, 刘怡, 夏传波 (5742)
新疆典型地区植物和土壤多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评估	杨北辰, 解启来, 郑芊, 郑晓波, 叶金明, 唐成金, 梁晓晖 (5751)
肥料调控强化象草对重度 Cd 污染农田修复效果	伍港繁, 周航, 唐棋, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (5761)
微碱性土壤施用烟秆生物炭与磷酸盐降低小麦籽粒镉积累	杨艳征, 张银鸽, 李畅, 扶海超, 秦世玉, 王龙, 刘亥扬, 刘红恩, 睢福庆, 赵鹏 (5769)
产多胺细菌提高小麦 Cd 抗性和消减 Cd 吸收机制	姬明飞, 吴雪姣, 李晓哲, 陈兆进, 姚伦广, 张君, 庞发虎, 韩辉 (5778)
硫酸盐还原菌对碱性和酸性农田土壤中重金属的钝化效果及其作用机制	高羽, 刘雨辰, 郭晓方, 吉莉, 张桂香, 张哲海, 夏红丽, 何文峰, 张博远 (5789)
巨大芽孢杆菌对土壤理化性质及植物富集镉的影响	王萍, 李一曼, 王雪佳, 许亚琼, 张书强, 李倩, 徐凯莉, 李荣华, 张增强 (5798)
嘉陵江滨岸带不同土地利用类型土壤真菌群落结构与功能多样性	竹兰萍, 徐飞, 王佳颖, 朱智豪, 张拓, 张富斌 (5808)
添加生物炭对琼北地区双季稻田生物固氮的影响	赵炎, 袁新生, 唐瑞杰, 邵晓辉, 李凯凯, 文昌丽, 陈琦琦, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (5819)
基于g-C ₃ N ₄ 研究环境中甲氧苄啶的光降解行为及其毒性	朱娜, 王星阳, 焦俊恒, 王磊, 梁栋, 李广科, 桑楠 (5832)
“双碳”目标下中国省域碳排放核算分析	杨柏, 秦广鹏, 郭钦 (5840)
长株潭城市群地类转移的碳传导效应与预测	杨旭, 刘贤赵 (5850)
基于分类的张家港市生活垃圾典型处置情景环境效益分析	张涛, 郑钧文, 孙煜璨, 白冬锐, 杨婷, 张冰, 郭含文, 陈坦, 王洪涛 (5861)
《环境科学》第43卷(2022年)总目录	(5873)
《环境科学》征订启事(5386) 《环境科学》征稿简则(5521) 信息(5607,5741,5768)	

钠化改性河南南部膨润土吸附亚甲基蓝性能分析

程飞鹏¹, 杨冬亮¹, 常乐², 吴登峰^{1*}

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 电子科技大学资源与环境学院, 成都 611731)

摘要: 以河南南部天然钙基膨润土为原料, 通过钠化改性得到了钠基膨润土. 通过调控吸附剂用量、亚甲基蓝 (MB) 浓度、吸附时间、溶液 pH 值和温度, 分析对比了天然钙基膨润土 (PRT-1)、钙基提纯膨润土 (PRT-1T) 和钠基膨润土 (PRT-1Na) 对 MB 的去除效率. 同时, 对 PRT-1T 和 PRT-1Na 对 MB 的吸附动力学和吸附机制进行了研究. 结果表明, 由于 PRT-1Na 有更大的比表面积、更高的阳离子交换容量和更丰富的羟基结构, 表现出对 MB 更好的吸附效果. 在同等吸附条件下, PRT-1Na 的吸附效果是 PRT-1 的 4 倍, PRT-1T 是 PRT-1 的 2 倍. 在 20℃, pH 为 6, PRT-1Na 用量为 1.0 g, 吸附时间为 2 h, MB 为 500 mL, 且初始浓度为 500 mg·L⁻¹ 时, MB 去除率高达 99.89%. 另外, PRT-1Na 对 MB 染料废水的吸附既存在物理吸附也有化学吸附, Elovich 模型对 PRT-1T 和 PRT-1Na 吸附 MB 染料废水的过程拟合度均高, 但伪一级动力学模型对 PRT-1Na 拟合效果最好.

关键词: 钠基膨润土; 吸附; 亚甲基蓝; 吸附机制; 动力学模型

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)12-5676-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202202179

Adsorption of Methylene Blue on Sodium-Modified Bentonite from Southern Part of Henan

CHENG Fei-peng¹, YANG Dong-liang¹, CHANG Le², WU Deng-feng^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. School of Resources and Environment, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

Abstract: Natural calcium-based bentonite from southern Henan province was used as raw material, and sodium-based bentonite was obtained through sodium modification. The removal efficiency of natural calcium-based bentonite (PRT-1), calcium-based purified bentonite (PRT-1T), and sodium-based bentonite (PRT-1Na) on MB was analyzed and compared by regulating the adsorbent dosage, methylene blue (MB) concentration, adsorption time, solution pH, and temperature. Meanwhile, the adsorption kinetics and adsorption mechanism of PRT-1T and PRT-1Na on MB were investigated. The results showed that PRT-1Na exhibited better adsorption of MB due to its larger specific surface area, higher cation exchange capacity, and more abundant hydroxyl structure. Under the same adsorption conditions, the adsorption effect of PRT-1Na was four times that of PRT-1, and PRT-1T was twice that of PRT-1. At 20℃, a pH of 6, PRT-1Na dosage of 1.0 g, adsorption time of 2 h, 500 mL of MB, and an initial concentration of 500 mg·L⁻¹, the MB removal rate was as high as 99.89%. In addition, there was both physical and chemical adsorption of PRT-1Na on MB dye wastewater, and the Elovich model fitted well for both PRT-1T and PRT-1Na adsorption of MB dye wastewater; however, the pseudo first-order kinetic model fitted best for PRT-1Na.

Key words: sodium-based bentonite; adsorption; methylene blue; adsorption mechanism; kinetics model

有机染料废水色度高且成分复杂, 可生化性差且难以降解, 是工业废水中较难处理的类别^[1,2]. 其中, 亚甲基蓝 (MB) 是典型的污染物之一, 在印染行业、医疗抢救和分析鉴定中应用广泛, 一定浓度的 MB 会对环境及人体造成严重危害. 目前, 针对此类污染物的处理方式主要有吸附法、絮凝法、生物处理法和高级氧化法等^[3-5]. 其中, 吸附法因其去除污染物效率高、能耗低、操作方便和经济潜力巨大而被广泛应用^[6-8]. 目前在工业废水处理中主要的吸附剂是活性炭^[9]、生物吸附剂^[10,11] 和高分子聚合物^[12,13], 这些吸附剂虽然有很强的吸附能力, 但是由于其成本较高和回收效果差而限制了其使用. 因此, 寻找低成本和绿色高效的吸附剂已成为当前研究焦点^[14].

我国膨润土矿产资源丰富且分布广泛, 总储量位居世界前列. 膨润土的主要成分是蒙脱石, 其由两层硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的 2 + 1 层状结构组成^[15]. 以膨润土为原料的有机染料废水处理

剂具有价格便宜、环境友好和效果良好的特点^[16-18], 因此备受关注. 根据层间阳离子的种类不同, 天然膨润土一般分为钙基和钠基两种类型. 我国天然膨润土储量主要以钙基膨润土为主, 约占总储量的 80% 以上^[19], 且矿物质居居于中低端水平 (蒙脱石含量低于 80%). 然而, 有研究表明钠基膨润土相较于钙基膨润土有体积膨胀性好、阳离子交换能力强、分散性和润滑性良好等优势^[20,21], 因此更适用于工业废水处理. 任建敏等^[22] 利用钠基膨润土吸附 MB 水溶液取得了不错的效果, 在室温下, 钠基膨润土吸附 60 min, 其吸附量达 198.71 mg·g⁻¹, 且吸附量随温度的升高而增大. 因此, 对低品质钙膨润土进行高效的人工钠化改性及提纯是实现其在有机印染废水处理中应用的有效途径.

收稿日期: 2022-02-24; 修订日期: 2022-04-09

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFE0110900)

作者简介: 程飞鹏 (1998 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为膨润土应用于有机污水处理. E-mail: 18637651895@163.com

* 通信作者, E-mail: wudf@buct.edu.cn

钙基膨润土钠化改性的基本原理是通过使层状结构中的 Ca^{2+} 与溶液中浓度更高的 Na^+ 发生置换, 从而得到钠基膨润土. 胡雪峰^[23] 探讨了不同钠化剂对钙基膨润土的钠化效果, 结果表明以 Na_2CO_3 为钠化剂得到的膨润土膨胀容和胶质价都有显著提升. 刘洪杰等^[24] 的研究发现, 通过控制反应条件, 以 Na_2CO_3 作为钠化剂得到的改性膨润土中 Na^+ 含量可从 1.47% 提升至 32%.

本文以含 MB 的模拟印染废水为处理对象, 以河南南部天然钙基膨润土为原料, 通过钠化改性后, 到了钠基膨润土, 分析了钠基膨润土对 MB 的吸附性能及机制, 以期开发绿色环保和便宜高效的膨润土基印染废水吸附剂提供可行选择.

1 材料与方法

1.1 实验药品与仪器

化学试剂和原料: Na_2CO_3 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、三水亚甲基蓝 [$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$]、 HCl 、 NaOH 和 CH_3OH . 本文所涉及试剂均为分析纯. 河南南部天然钙基膨润土, 其主要的化学组成(质量分数)为: SiO_2 (76.10%)、 Al_2O_3 (14.31%)、 CaO (3.30%)、 K_2O (2.55%)、 Fe_2O_3 (1.31%)、 TiO_2 (0.18%) 和 Na_2O (0.12%).

主要仪器: 磁力搅拌器, 艾卡仪器设备有限公司; 电热鼓风干燥箱, 上海福玛实验设备有限公司; 电子天平, 梅特勒-托利多仪器有限公司; Empyrean 型 X 射线衍射仪、Axios 型 X 射线荧光光谱仪, 荷兰帕纳科公司; MIRA4 型扫描电子显微镜, 捷克泰思肯公司; ASAP2460 型全自动比表面积及孔径分析仪, 美国麦克仪器公司; Frontier 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国珀金埃尔默仪器有限公司; Nano ZS90 型纳米粒度电位仪, 英国马尔文仪器有限公司; UV-2600 型紫外分光光度计, 日本岛津公司; TGA5500

型热重分析仪, 美国 TA 公司.

1.2 吸附剂的制备

1.2.1 钙基提纯土的制备

以河南南部天然钙基膨润土为原料, 经过粉碎机破碎、粉磨至 $150\ \mu\text{m}$ (100 目) 后得到钙基原土粉末(编号 PRT-1). 将 PRT-1 粉末与水按固液比 10:1 的比例混合配成浆液, 然后加入相当于膨润土质量 0.5% 的焦磷酸钠充当分散剂. 机械搅拌 90 min 后静置 2 h, 取上层浆液在 $8\ 000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 1 min, 取底部沉淀于鼓风干燥箱中, 在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下干燥、研磨过 100 目筛得到钙基提纯土(编号 PRT-1T).

1.2.2 钠基膨润土的制备

将 PRT-1 粉末与水按固液比 10:1 的比例制得矿浆, 然后加入相当于膨润土质量 3% 的 Na_2CO_3 作为钠化剂. 采用恒温水浴锅升温至 80°C 搅拌 60 min 后, 冷却后倾倒入矿浆以 $8\ 000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 1 min, 取底部沉淀于鼓风干燥箱中, 在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下干燥、研磨过 100 目筛得到高纯钠基膨润土(编号 PRT-1Na).

1.3 MB 标准曲线的绘制

分别配制不同浓度的 MB 溶液, 用紫外分光光度计测量吸光度, 以蒸馏水为空白对照在 664 nm 处测定各标定溶液的吸光度, 图 1 将得到的数据进行线性回归得标准曲线方程:

$$y = 0.255\ 33x - 0.028\ 65, R^2 = 0.999\ 88\ (n = 6)$$

1.4 吸附实验

将一定质量的吸附剂置于烧杯中, 控制反应温度, 加入一定浓度的 MB 溶液. 以 $600\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率磁力搅拌 2 h, 测定吸附液中 MB 浓度.

膨润土吸附 MB 的吸收率和吸附量(q_e)按照以下公式计算:

$$\text{吸收率} = [(c_i - c_e)/c_i] \times 100\% \quad (1)$$

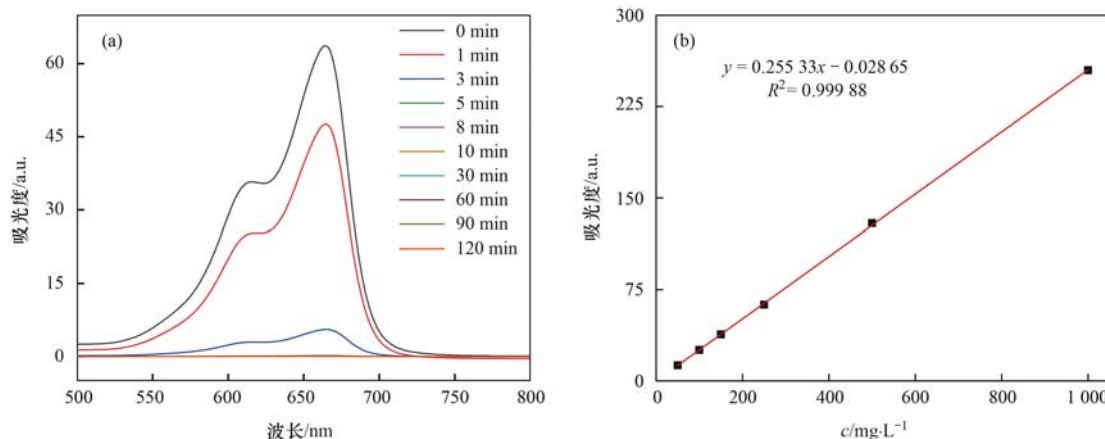


图 1 MB 的紫外可见光谱图和标准工作曲线

Fig. 1 UV-vis spectrum and standard working curve of MB

$$q_e = (c_i - c_e)V/m \quad (2)$$

式中, c_i 和 c_e 分别为溶液中 MB 在 i 时刻的浓度和平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为 MB 溶液体积 (mL); m 为吸附剂的质量 (g).

1.5 吸附动力学研究

称取 0.05 g 烘干的吸附剂置于烧杯中, 加入 50 mL (质量浓度为 250、300、500、750、1 000 和 2 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6$) MB 溶液, 在室温下搅拌, 在不同时间点取样, 测得 MB 的残留浓度, 计算吸附剂的去除率和吸附量. 实验数据采用 Langmuir [公式(3)]^[25]、Freundlich [公式(4)]^[26] 和 Temkin [公式(5)]^[27] 模型拟合平衡等温线, 公式如下:

$$q_e = K_L q_{\max} c_e / (1 + K_L c_e) \quad (3)$$

$$q_e = K_f c_e^{1/n} \quad (4)$$

$$q_e = (RT/b_T) \ln(A_T c_e) \quad (5)$$

式中, c_e 为污染物吸附平衡时浓度, q_e 为平衡时的吸附量, $q_{\max}$ 为污染物在表面上形成单层的最大去除率, K_L 为 Langmuir 常数; K_f 和 n 为 Freundlich 常数, 分别和吸附容量和吸附强度有关; 在 Temkin 模型中, b_T 和 A_T 分别是吸收热相关常数和等温常数, R 为气体常数, 值为 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, T 为热力学温度 (K).

采用伪一级动力学模型 [公式(6)]^[28]、伪二级动力学模型 [公式(7)]^[29] 和简化的 Elovich 方程模型 [公式(8)]^[30], 具体公式如下:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (6)$$

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + q_e k_2 t) \quad (7)$$

$$q_t = (1/b) \ln(abt) \quad (8)$$

式中, q_t 和 q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别为 t 时刻和平衡时的吸附量, k_1 (min^{-1}) 和 k_2 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$] 分别为反应的速率常数. 在 Elovich 模型中, a

[$\text{mg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$] 和 b ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) 为初始吸附速率和 Elovich 常数.

2 结果与讨论

2.1 3 种土的物理表征结果分析

采用吸蓝法对 3 种土的成分进行了分析, 经过提纯或钠化改性, 天然膨润土的蒙脱石含量由 49.71% (PRT-1) 增加到了 74.08% (PRT-1T) 和 82.27% (PRT-1Na). 同时, PRT-1Na 中 Na_2O 含量 (3.01%) 较 PRT-1 (0.12%) 和 PRT-1T (0.37%) 有了显著提升.

图 2 为 PRT-1、PRT-1T 和 PRT-1Na 的 X 射线衍射谱和傅立叶变换红外光谱图如图 2(a) 所示, 3 个样品的特征衍射峰角度分别为 6.0° 、 6.24° 和 7.37° , 对应的晶面间距分别是 1.48、1.43 和 1.21 nm, 均对应蒙脱石中 (001) 晶面之间的距离 [$d_{(001)}$]. 可以发现, PRT-1 和 PRT-1T 的 $d_{(001)}$ 大小相近, 证明其均为钙基膨润土. 经过钠化之后, $d_{(001)}$ 数值减小变为 1.21 nm, 这是因为膨润土层间的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^+ 被原子半径更小的 Na^+ 取代, 从而形成了钠基膨润土, 这也进一步验证了钠化改性已完成. 通过其他衍射峰可知, PRT-1 的组分除了蒙脱石, 另外还包含沸石和方石英 (Mt: 蒙脱石, Clt: 沸石, Crt: 方石英). 经过提纯或钠化之后, 沸石和方石英的衍射峰变弱. 如图 2(b) 所示, 3 种土在 3628 cm^{-1} 和 918 cm^{-1} 附近均出现了 Al—O—H 的伸缩振动峰^[31], 而在 3440 cm^{-1} 附近出现的特征吸收峰与膨润土层间水分子的 H—O—H 的伸缩振动有关, 同时与 1640 cm^{-1} 附近水分子的 H—O—H 的弯曲振动相对应^[32,33]. 另外, 在 1040 cm^{-1} 附近有一个强的峰, 这是由于膨润土中 Si—O—Si 的反对称伸缩振动产生的. 而在 524 cm^{-1} 和 480 cm^{-1} 附近均出现

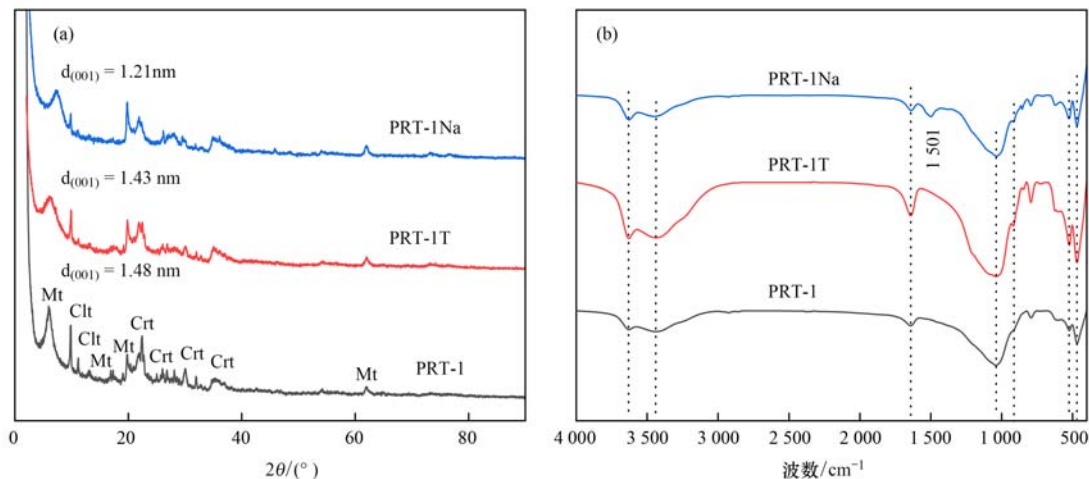


图 2 PRT-1、PRT-1T 和 PRT-1Na 的 XRD 图谱和 FT-IR 图谱

Fig. 2 XRD patterns and FT-IR spectra of PRT-1, PRT-1T, and PRT-1Na

了两个中等强度的峰,这是因为膨润土的Si—O—X (X代表金属阳离子)和X—O的耦合振动所造成的^[34].值得注意的是,只有PRT-1Na在 $1\,501\text{ cm}^{-1}$ 处出现 CO_3^{2-} 的振动吸收峰,这证明PRT-1Na表面存在 CO_3^{2-} ^[35].

图3分别为PRT-1、PRT-1T和PRT-1Na热失重分析曲线图.在 $50\sim 380^\circ\text{C}$ 之间,3种土在加热过程中主要发生吸附水、层间水和结晶水的解吸,水分子被吸附在膨润土夹层中的阳离子上^[36],脱除质量分数(M)分别为10.71% [PRT-1,图3(a)]、8.92% [PRT-1T,图3(b)]和11.21% [PRT-1Na,图3(c)];在 $380\sim 780^\circ\text{C}$ 之间,膨润土开始脱羟基化结构单元^[37],脱除质量分别为2.00%、2.66%和5.79%,这同时说明PRT-1Na中含有大量的结构羟基官能团;在 780°C 之后膨润土脱除结构水,结构层破坏并导致结构坍塌^[38].此步骤中,3种土的质量损失分别为0.56% (PRT-1)、0.42% (PRT-1T)和1.09% (PRT-1Na).

2.2 膨润土吸附效果的影响因素

以PRT-1、PRT-1T和PRT-1Na为吸附剂,以MB为染料废水,探究MB初始浓度、吸附时间、膨润土投加量、吸附温度和pH对吸附效果的影响.

2.2.1 MB初始浓度和吸附时间

在探究MB初始浓度影响时,吸附剂投加量为 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,MB溶液为 500 mL ,MB的浓度分别设置为100、200、300、400、600、800、900和 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,在室温下以 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率磁力搅拌2 h.图4展示了MB初始浓度和吸附时间对吸附效果的影响.如图4(a)所示,随着MB浓度的增加,PRT-1在 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到饱和吸附,后续单位吸附量基本不变,约为 $85\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;而PRT-1T和PRT-1Na的单位吸附量随着MB初始浓度的增加而增加,最后在 $900\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到饱和吸附,其吸附量分别为

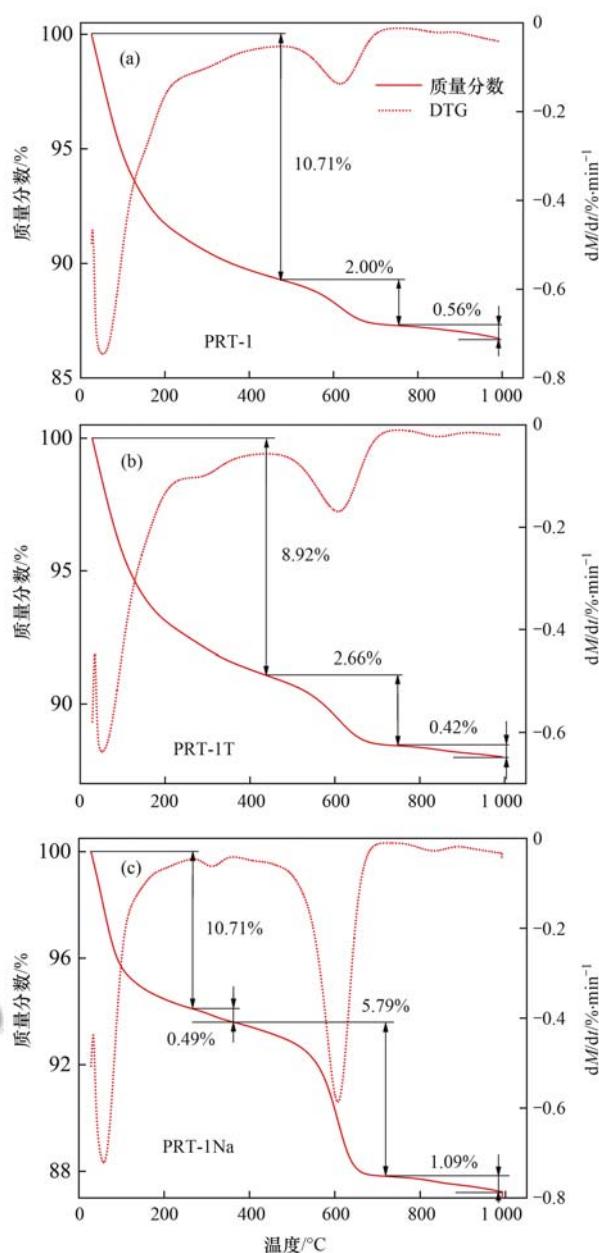


图3 PRT-1、PRT-1T和PRT-1Na的TG和DTG曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of PRT-1, PRT-1T, and PRT-1Na

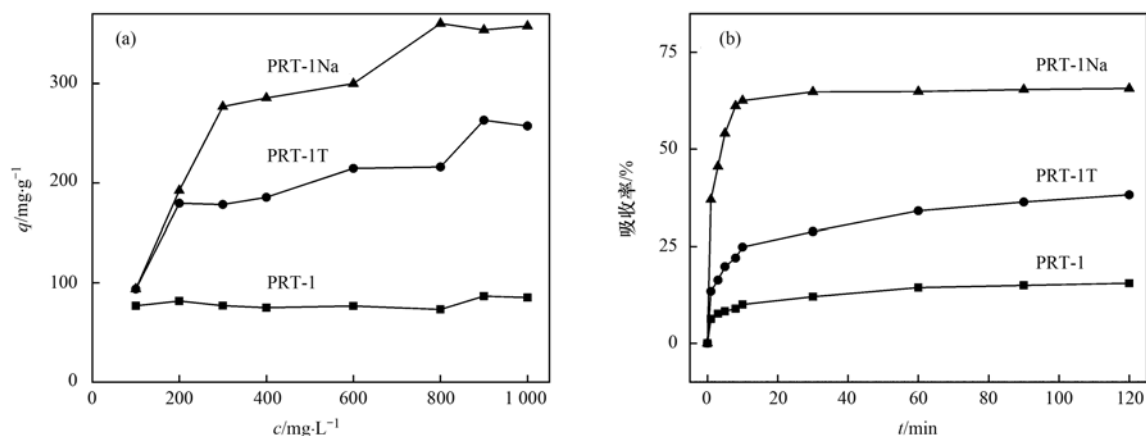


图4 MB初始浓度和吸附时间对吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of initial MB concentration and reaction time

260 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 355 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 在探究吸附时间影响时, MB 浓度为 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他条件与上述相同. 图 4 (b) 说明 3 种土均在 0 ~ 10 min 内吸附速率很快, 但是随着吸附时间持续增加, 吸附速率会逐渐放缓, 最终达到平衡吸附. 达到平衡时, PRT-1、PRT-1T 和 PRT-1Na 的去除率分别为 15.50%、38.19% 和 65.68%. 这表明在相同条件下吸附 MB 的吸附量及吸附速率是: PRT-1Na > PRT-1T > PRT-1.

2.2.2 吸附剂投加量

在探究吸附剂投加量影响时, MB 溶液为 500 mL (500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 吸附剂投加量分别为 0、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 和 4.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在室温下以 600 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率磁力搅拌 2 h. 图 5 展示了吸附剂投加量对吸附效果的影响. 由图 5(a) 可以看出, 随着吸附剂投加量的增加, 单位吸附量也逐渐增加, 随着 MB 的完全吸附, 其单位吸附量出现下降趋势. 当

吸附剂投加量为 1.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 3 种土基本达到饱和和吸附量. 此时, PRT-1、PRT-1T 和 PRT-1Na 的单位平衡吸附量分别为 80.69、179.66 和 292.99 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 在吸附剂投加量为 2.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PRT-1Na 的单位吸附量下降的原因是因为此时 PRT-1Na 将溶液中的 MB 完全吸附, 膨润土未达到其饱和吸附容量; 而 PRT-1 和 PRT-1T 此时未达到其饱和吸附容量, 所以图 4(a) 中曲线未显示出下降趋势. 当投加量超过 2.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PRT-1T 出现了明显的下降趋势, 对 MB 的吸附率也将近达到了 100%. 而 PRT-1 在投加量为 4.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时其单位吸附量才开始出现下降趋势. 从图 5(b) 可知, PRT-1Na 吸附 MB 效果最好, 对 MB 的吸附率约为 PRT-1 的 4 倍; 其次是 PRT-1T, 对 MB 的吸附率约为 PRT-1 的 2 倍. 在投加量为 2.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PRT-1、PRT-1T 和 PRT-1Na 对 MB 的吸附率分别为 37.1%、74.4% 和 99.89%.

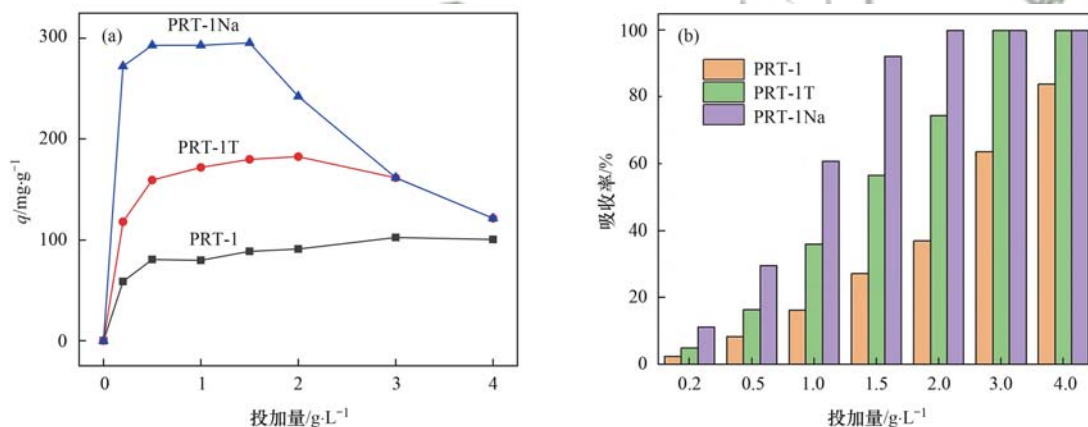


图5 膨润土投加量对吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of bentonite dosage on adsorption effect

2.2.3 吸附温度和溶液 pH

在膨润土投加量为 1.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、MB 溶液浓度为 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液体积为 500 mL、搅拌速率 600 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、搅拌时间 2 h 条件下, 分别考察了吸附温度和溶液 pH 对吸附效果的影响 (如图 6). 在探究吸附温度影响时, 吸附温度分别依次设定为 20、30、40、50 和 60 $^{\circ}\text{C}$. 由图 6(a) 可以看出, 随着温度的增加, PRT-1 和 PRT-1Na 的 MB 吸附速率缓慢增加, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 达到最大吸附量, 分别比 20 $^{\circ}\text{C}$ 时增加了 46.2% 和 5.1%. 而 PRT-1T 的 MB 吸附速率基本不变. 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 时 PRT-1、PRT-1T 和 PRT-1Na 的单位吸附量分别为 105.22、181.04 和 295.16 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 由此可知, PRT-1 吸附 MB 过程受温度影响较大, 是自发吸热过程. 而 PRT-1T 和 PRT-1Na 吸附 MB 受温度影响较小. 在探究溶液 pH 时, 溶液 pH 分别依次设定为 2、3、4、5、6、7、8 和 9. 由图 6(b) 可知, 溶液 pH 的变化对 PRT-1Na 吸附 MB 的影响很大, 当溶液

pH 值在 2 ~ 6 之间时, PRT-1Na 对 MB 的吸附量随着 pH 值增大而增大. 这可能是在酸性环境下 H^{+} 和 MB^{+} 存在竞争吸附, 随着 H^{+} 浓度的降低, PRT-1Na 对 MB 的交换吸附增强^[39]. 当 pH 值大于 6 后, 其吸附量反而出现下降趋势, 其原因可能是 PRT-1Na 层间含有少量的碱土金属离子等杂质离子在碱性条件下与 OH^{-} 反应产生难溶物堵塞住部分膨润土孔道所致^[40]. 而溶液 pH 的变化对 PRT-1 和 PRT-1T 影响相比较小. 在 pH 为 6 时, 3 种土均达到最大吸附量, PRT-1、PRT-1T 和 PRT-1Na 的单位吸附量分别为 94.4、197.8 和 348 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

2.3 吸附机制分析

2.3.1 吸附等温模型

PRT-1Na 和 PRT-1T 对 MB 的吸附量随吸附时间的变化如图 7(a) 和 7(b) 所示. 平衡等温曲线表明, PRT-1Na 和 PRT-1T 的吸附量到达一个平台且此时的曲线预估值 q_{max} 分别为 282.34 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和

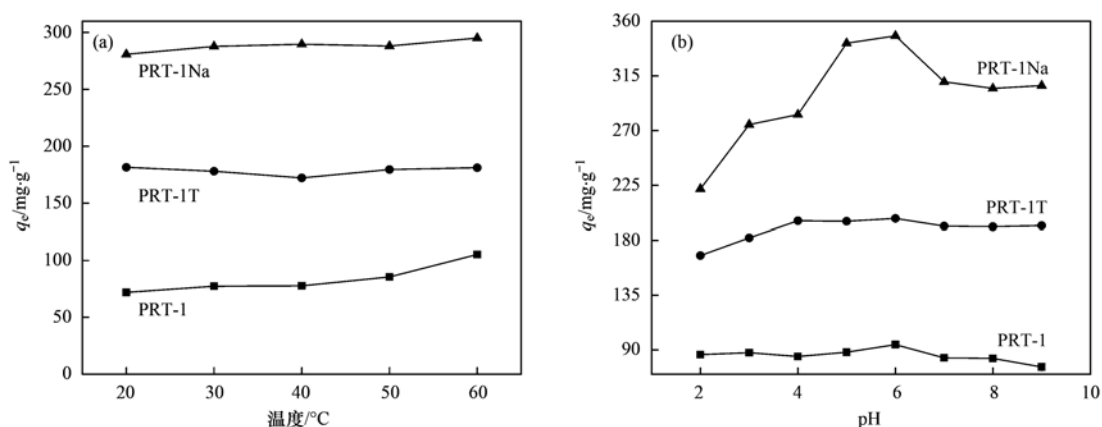


图6 温度和 pH 值的影响

Fig. 6 Effect of temperature and pH value

195.08 mg·g⁻¹, 与最大吸附量 285.88 mg·g⁻¹ 和 201.16 mg·g⁻¹ 相接近. PRT-1Na 的 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型拟合的相关系数分别为 0.971 2、0.716 5 和 0.727 7, PRT-1T 的 3 种模型拟合的相关系数分别为 0.816 8、0.939 4 和 0.941 1. 结果表明 PRT-1Na 吸附 MB 更符合 Langmuir 模型. MB 是阳离子型有机化合物染料, 与 PRT-1Na 的相互作用机制主要以离子交换型吸附为主. 由于 PRT-1Na 在水中分散性好, 晶层间距大, 因此交换位点可以充分地暴露出来, 溶液中的 MB 得以充分地膨

润土层面的交换位点作用, 而侧向作用力很弱, 吸附量随着平衡浓度增加而增大, 基本呈线性吸附关系^[41]. PRT-1T 吸附 MB 更符合 Freundlich 和 Temkin 模型, 说明 PRT-1T 对 MB 的吸附过程主要是多分子层非均相吸附且随着 MB 在膨润土表面的吸附热随覆盖度的增大而线性降低.

2.3.2 吸附动力学研究

PRT-1Na 和 PRT-1T 对 MB 的吸附量随吸附时间的变化如图 7(c) 和 7(d) 所示. 吸附初期吸附量增加较快, 随着时间增加趋势变缓, 2 h 后吸附量基

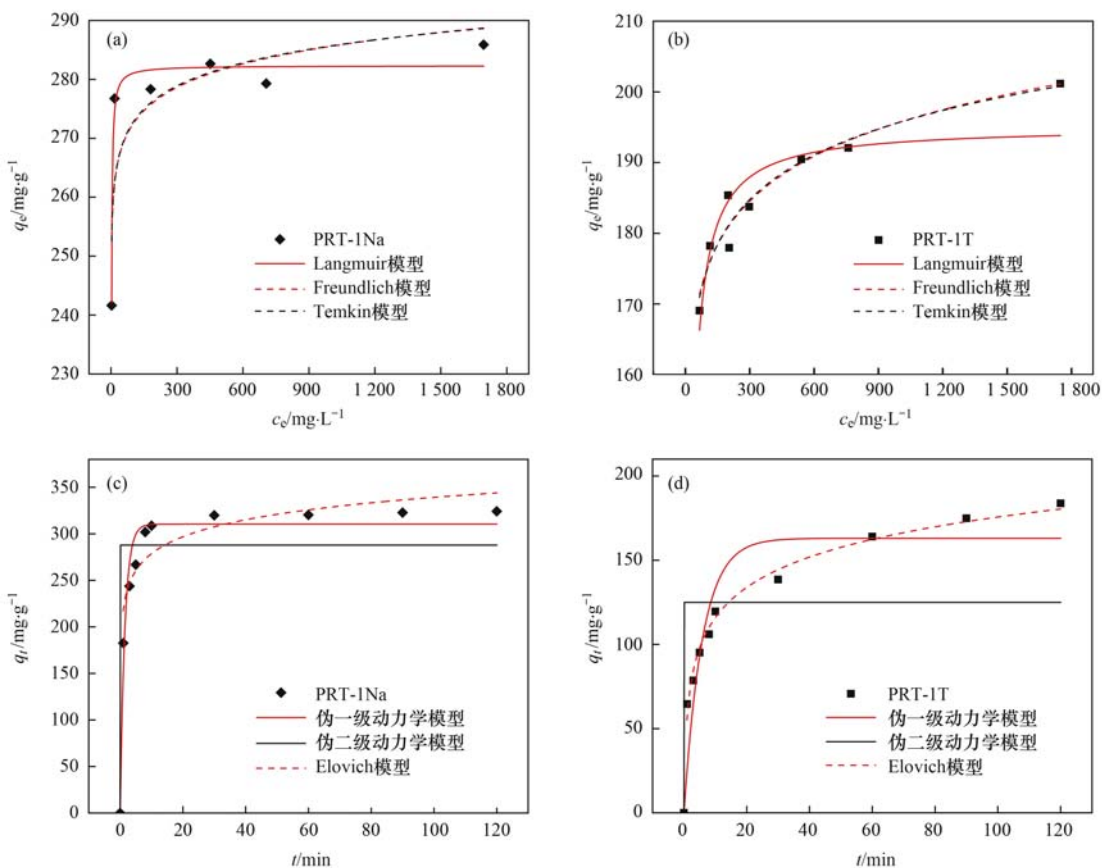


图7 PRT-1Na 和 PRT-1T 对 MB 的等温吸附曲线和吸附动力学模型

Fig. 7 Isotherm adsorption curves and adsorption kinetic models of PRT-1Na and PRT-1T for MB

本能达到平衡. 吸附初期吸附量增加较快, 这与 MB 在固液两界面的浓度差引起的传质动力和 PRT-1Na 及 PRT-1T 表面的吸附点位有关. 吸附开始时 MB 的浓度较高, 传质动力较大, 吸附速率大. 随着时间的增加, 浓度差变小, 膨润土表面的吸附位点基本达到饱和, 颗粒内扩散作用减弱, 吸附速率减慢直至最终趋近于平衡^[42].

用伪一级动力学、伪二级动力学和 Elovich 模型拟合动力学数据, 解释吸附过程的控速步骤和吸附机制. 拟合结果的参数见表 1, 根据相关系数可以

看出 PRT-1Na 和 PRT-1T 在 Elovich 模型拟合相关系数分别为 0.959 和 0.993 1, 相关系数均大于 0.95. Elovich 方程描述的是固相表面的化学吸附现象, 其假定表面吸附能呈现非均质分布, 吸附剂对吸附质的吸附过程是一个由反应速率和扩散因子综合调控的非均相扩散过程^[43]. 拟合结果说明 MB 在 PRT-1Na 和 PRT-1T 表面的吸附具有非均质分布的表面活化能^[7]. 此外 PRT-1Na 伪一级动力学模型拟合效果最好, 相关系数为 0.965 3, 说明 MB 在 PRT-1Na 上面的吸附以物理吸附为主.

表 1 膨润土对 MB 吸附的动力学拟合参数
Table 1 Kinetic fitting parameters of MB adsorption by bentonite

样品	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型			Elovich		
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_1	R^2	a	b	R^2
PRT-1Na	310.38	0.668 1	0.965 3	287.90	-2.11×10^{45}	0.799 4	1.07×10^5	0.038 1	0.959 0
PRT-1T	163.02	0.170 3	0.886 9	124.97	4.11×10^{45}	0.488 4	226.38	0.038 6	0.993 1

2.3.3 吸附机制

为了进一步探究膨润土吸附后的微观结构变化, 进行了 XRD、FT-IR、N₂-BET 和 Zeta 电位分析. 从图 8(a) 可知, PRT-1、PRT-1T 和 PRT-1Na 吸附 MB 后的特征衍射峰所在的 2 θ 值分别为 5.5°、5.07° 和 4.34°, 对应蒙脱石 (001) 晶面的反射角度向较低的角度值偏移, 其层间距分别为 1.60、1.73 和 2.00 nm. 这说明 MB 阳离子与可交换阳离子发生交换吸附后进入膨润土层间, 使得层间距变大且随着吸附 MB 量的增加向左偏移的角度也在增加. 而且层间距和膨润土阳离子交换容量密切相关, 在同等条件下, 其层间距随着吸附有机物的分子量的增加而增加^[44], 这导致 PRT-1Na 对 MB 的吸附量明显优于 PRT-1T 和 PRT-1.

对吸附后 PRT-1、PRT-1T 和 PRT-1Na 的 FT-IR 表征结果见图 8(b), 吸附前后膨润土基团红外吸收频见表 2. 吸附后膨润土的 Al—O—H 变宽至不出峰, H—O—H 的伸缩振动峰基本没发生变化, H—O—H 的弯曲振动向右移动了约 36 cm⁻¹, 这说明 —OH 与 MB 阳离子发生了化学吸附作用. Si—O—X (X 表示金属阳离子) 和 X—O 振动峰向右移动 1~2 cm⁻¹, 这表明蒙脱石结构稍微有改变, 可能是有少量的 MB 进入蒙脱石层间发生了化学吸附作用^[45]. 此外, PRT-1Na 上的 1 501 cm⁻¹ 的 CO₃²⁻ 在吸附后消失, 这说明 CO₃²⁻ 与 MB 发生作用. 吸附后 3 种土均在 1 396 cm⁻¹ 和 1 338 cm⁻¹ 附近出现亚甲基群^[46], 这也证实了 MB 吸附在了膨润土的表面.

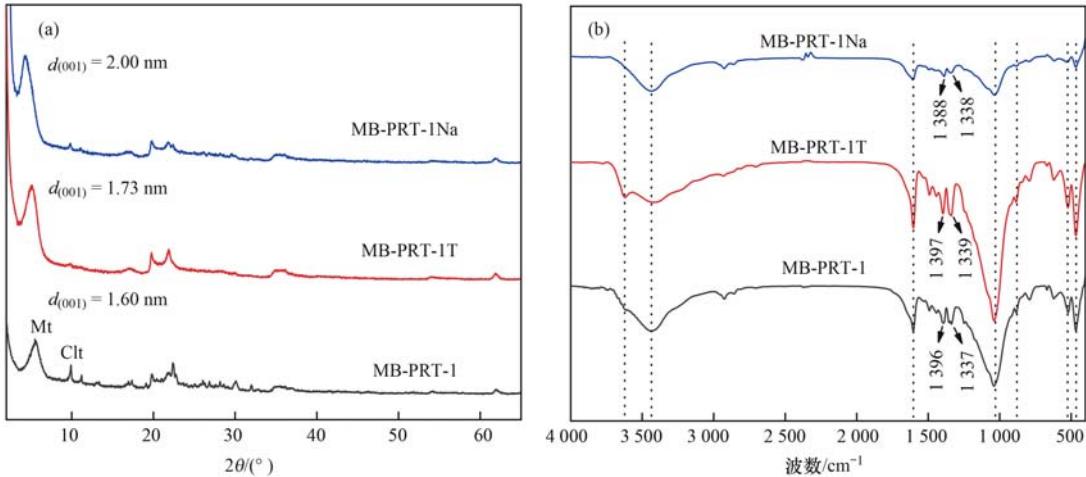


图 8 PRT-1、PRT-1T 和 PRT-1Na 吸附 MB 后的 XRD 图谱和 FT-IR 图谱

Fig. 8 XRD patterns and FT-IR spectra of bentonites after adsorption of MB; PRT-1, PRT-1T, and PRT-1Na

表 2 吸附前后膨润土基团红外吸收频

Table 2 Summaries of physicochemical properties of bentonite						
样品	Al—O—H 伸缩振动峰	H—O—H 伸缩振动峰	H—O—H 弯曲振动峰	CO ₃ ²⁻ 振动吸收峰	Si—O—Si 反对称伸缩振动峰	Si—O—X 弯曲振动峰 和 X—O 振动峰
PRT-1	3 629 和 917	3 437	1 642	—	1 041	523 和 468
PRT-1T	3 627 和 918	3 436	1 640	—	1 040	523 和 469
PRT-1Na	3 627 和 918	3 445	1 638	1 501	1039	525 和 469
MB-PRT-1	—	3 436	1 604	—	1 039	521 和 467
MB-PRT-1T	—	3 436	1 604	—	1 039	522 和 467
MB-PRT-1Na	—	3 435	1 607	—	1 037	524 和 467

N₂-BET 分析 3 种膨润土吸附 MB 前后的参数变化,结果见表 3。将吸附 MB 前的膨润土进行比表面积、平均孔容及平均孔径大小排序:PRT-1Na > PRT-1T > PRT-1(SA), PRT-1Na > PRT-1T > PRT-1(PV), PRT-1 > PRT-1T > PRT-1Na(PS)。与 PRT-1 相比,PRT-1T、PRT-1Na 的比表面积和平均孔容值均有所增加,分别增加了 11.11 m²·g⁻¹、24.62 m²·g⁻¹和 0.017 cm³·g⁻¹、0.023 cm³·g⁻¹;而平均孔径分别减小了 0.439 nm 和 1.341 nm。吸附完 MB 后 3 种膨润土的比表面积变小,平均孔径变大,这是

MB 进入膨润土层间和孔道所导致的结果。PRT-1Na 和 PRT-1T 的阳离子交换量(CEC)相较于 PRT-1 分别提升了 9.581 cmol·kg⁻¹和 23.016 cmol·kg⁻¹,说明相较 PRT-1,PRT-1Na 和 PRT-1T 的蒙脱石含量有所提升,对应的吸附能力也增大。MB 分子不仅进入了膨润土的层间空间,还吸附在膨润土的外表面,占据了膨润土的孔隙^[47]。这表明可以通过改性手段提高膨润土的比表面积、孔容积和 CEC 来增强其吸附 MB 的能力。而 PRT-1Na 凭借这些优异的性能,其吸附 MB 的能力明显优于 PRT-1T 和 PRT-1。

表 3 膨润土的物化性质汇总¹⁾

Table 3 Summaries of physicochemical properties of bentonite				
样品	SA /m ² ·g ⁻¹	PV /cm ³ ·g ⁻¹	PS /nm	CEC /cmol·kg ⁻¹
PRT-1	35.095	0.0614	6.923	61.411
MB-PRT-1	18.768	0.0434	8.987	—
PRT-1T	47.070	0.0781	6.484	70.992
MB-PRT-1T	27.904	0.0799	11.134	—
PRT-1Na	59.717	0.0836	5.582	84.427
MB-PRT-1Na	31.691	0.0841	10.330	—

1) SA 表示比表面积,PV 表示平均孔容,PS 表示平均孔径

Zeta 电位是表征胶体分散系稳定性的重要指标。在 pH 为 6 时,配制膨润土质量分数为 1% 的悬浮液,测得 PRT-1、PRT-1T 和 PRT-1Na 的 Zeta 电位分别为 -20.4、-30.7 和 -38.4 mV,表明 3 种土表面均带负电荷。膨润土的负电荷是由于在八面体和四面体片层上 Si⁴⁺对 Al³⁺和 Al³⁺对 Mg²⁺或 Fe²⁺的同构取代引发了负电荷不足以抵消多余的正电荷^[48]。当 Zeta 电位的绝对值大于 30 mV 时就可以认为该分散体系比较稳定,所以 PRT-1Na 和 PRT-1T 都能在 pH 为 6 的水溶液中稳定分散,且对属于阳离子型有机分子的 MB 具有良好吸附效果。

综合以上结果,PRT-1Na 吸附 MB 的机制如图 9 所示。首先,PRT-1Na 本身带负电荷,且其表面羟基官能团及游离的 CO₃²⁻官能团丰富,因此容易与 MB 阳离子发生表面吸附。其次,PRT-1Na 相较于 PRT-1T 和 PRT-1 有更大的比表面积和阳离子交换容量,显现出更优异的表面吸附能力和层间离子交换容量。最后,当层间 MB 浓度较高时,部分 MB 与

层间的 Si—O 形成化学吸附,从而进一步提升了 MB 吸附量。此外,膨润土对 MB 的吸附还包括分子间作用力,如范德华力、氢键力。总之,PRT-1Na 吸附 MB 的方式主要包括:表面吸附、离子交换吸附和层间配位吸附^[49]。

2.4 其他地区膨润土钠化后的效果

用同种实验方法对辽宁朝阳市某地膨润土(LN-PRT)进行钠化处理,表 4 为其蒙脱石含量及对 MB 的单位吸附量。可以发现,LN-PRT 经过钠化后其蒙脱石含量增加了 17.02 个百分点,对 MB 的单

表 4 膨润土蒙脱石含量及其对 MB 的单位吸附量

Table 4 Content of montmorillonite in bentonite and its unit adsorption capacity for MB		
样品	蒙脱石含量 /%	单位吸附量 /mg·g ⁻¹
PRT-1	49.71	75.44
PRT-1T	74.08	183.75
PRT-1Na	82.27	324.18
LN-PRT	65.72	198.45
LN-PRT-Na	82.79	314.51

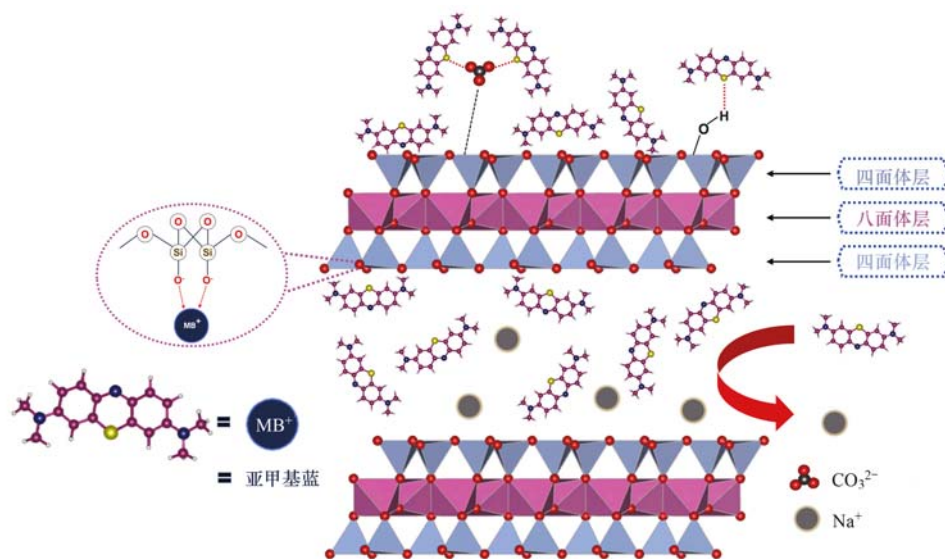


图9 PRT-1Na 吸附 MB 的机制示意

Fig. 9 Schematic diagram of adsorption mechanism for PRT-1Na adsorbing MB

位吸附量也增加超过了 $100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 这证明钠化改性也能提高其他产地膨润土对 MB 的吸附能力。

3 结论

(1) 在 20°C , pH 为 6, 膨润土用量为 1.0 g , 吸附时间为 2 h , MB 为 500 mL 初始浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PRT-1、PRT-1T 和 PRT-1Na 对 MB 的吸附率分别为 37.1% 、 74.4% 和 99.89% , PRT-1Na 对 MB 的吸附效果接近 100% 。在 3 种土都达到饱和吸附的条件下, PRT-1Na 对 MB 的吸附率是 PRT-1T 的 2 倍, 是 PRT-1 的 4 倍。

(2) PRT-1T 吸附 MB 更符合 Freundlich 和 Temkin 模型, PRT-1Na 吸附 MB 更符合 Langmuir 模型。PRT-1T 和 PRT-1Na 的 Elovich 模型拟合度均较高, 但伪一级动力学模型对 PRT-1Na 拟合效果最好, PRT-1Na 主要为表面吸附和层间离子交换吸附, 也存在分子间作用力吸附。

(3) XRD 和 FT-IR 等表征结果表明, PRT-1Na 相较于 PRT-1 和 PRT-1T 有较大的比表面积、孔容以及 CEC 和丰富的羟基结构, 这些出色的物化性质解释了 PRT-1Na 对 MB 的吸附效果优异的原因。

参考文献:

- [1] Tkaczyk A, Mitrowska K, Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems; A review[J]. Science of the Total Environment, 2020, **717**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137222.
- [2] Joshi P, Sharma O P, Ganguly S K, *et al.* Fruit waste-derived cellulose and graphene-based aerogels; Plausible adsorption pathways for fast and efficient removal of organic dyes [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, **608**: 2870-2883.
- [3] Chen B, Long F X, Chen S J, *et al.* Magnetic chitosan

biopolymer as a versatile adsorbent for simultaneous and synergistic removal of different sorts of dyestuffs from simulated wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **385**, doi: 10.1016/j.cej.2019.123926.

- [4] Li W, Mu B N, Yang Y Q. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology [J]. Bioresource Technology, 2019, **277**: 157-170.
- [5] Zhang J L, Yu H T, Quan X, *et al.* Ceramic membrane separation coupled with catalytic ozonation for tertiary treatment of dyestuff wastewater in a pilot-scale study [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **301**: 19-26.
- [6] Kausar A, Iqbal M, Javed A, *et al.* Dyes adsorption using clay and modified clay: A review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, **256**: 395-407.
- [7] Selim K A, Youssef M A, El-Rahiem A, *et al.* Dye removal using some surface modified silicate minerals [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2014, **24**(2): 183-189.
- [8] 王新欣, 孟昭福, 刘欣, 等. BS-18 两性修饰膨润土对四环素和诺氟沙星复合污染的吸附[J]. 环境科学, 2021, **42**(5): 2334-2342.
Wang X X, Meng Z F, Liu X, *et al.* Adsorption of BS-18 amphoterically modified bentonite to tetracycline and norfloxacin combined pollutants[J]. Environmental Science, 2021, **42**(5): 2334-2342.
- [9] Jain A, Balasubramanian R, Srinivasan M P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **283**: 789-805.
- [10] Li Y, Wang Z W, Xie X Y, *et al.* Removal of Norfloxacin from aqueous solution by clay-biochar composite prepared from potato stem and natural attapulgite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, **514**: 126-136.
- [11] Li B, Yang L, Wang C Q, *et al.* Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes[J]. Chemosphere, 2017, **175**: 332-340.
- [12] Ma F Q, Gui Y Y, Liu P, *et al.* Functional fibrous materials-based adsorbents for uranium adsorption and environmental remediation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **390**,

- doi: 10.1016/j.cej.2020.124597.
- [13] Yang S, Yin K, Wu J R, *et al.* Ultrafast nano-structuring of superwetting Ti foam with robust antifouling and stability towards efficient oil-in-water emulsion separation[J]. *Nanoscale*, 2019, **11**(38): 17607-17614.
- [14] De Mattos N R, De Oliveira C R, Camargo L G B, *et al.* Azo dye adsorption on anthracite: A view of thermodynamics, kinetics and cosmotropic effects [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, **209**: 806-814.
- [15] Horch R A, Golden T D, D'Souza N A, *et al.* Electrodeposition of nickel/montmorillonite layered silicate nanocomposite thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(8): 3531-3538.
- [16] Hamid S A, Shahadat M, Ismail S. Development of cost effective bentonite adsorbent coating for the removal of organic pollutant [J]. *Applied Clay Science*, 2017, **149**: 79-86.
- [17] Alexander J A, Zaini M A A, Surajudeen A, *et al.* Surface modification of low-cost bentonite adsorbents—a review [J]. *Particulate Science and Technology*, 2019, **37**(5): 538-549.
- [18] Liang X Y, Lu Y, Li Z J, *et al.* Bentonite/carbon composite as highly recyclable adsorbents for alkaline wastewater treatment and organic dye removal[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **241**: 107-114.
- [19] 舒锋, 宋双艳. 我国膨润土开发利用现状和对策建议[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2021, (6): 24-26.
Shu F, Song S Y. Development and utilization of bentonite in China and countermeasures [J]. *China Non-Metallic Minerals Industry*, 2021, (6): 24-26.
- [20] Şahan T, Erol F, Yılmaz Ş. Mercury(II) adsorption by a novel adsorbent mercapto-modified bentonite using ICP-OES and use of response surface methodology for optimization[J]. *Microchemical Journal*, 2018, **138**: 360-368.
- [21] 张国宏, 冯辉霞, 邵亮, 等. 钠基膨润土及制备工艺研究进展[J]. *化工生产与技术*, 2007, **14**(5): 42-46, 54.
Zhang G H, Feng H X, Shao L, *et al.* Preparation process of sodium bentonite and its research progress [J]. *Chemical Production and Technology*, 2007, **14**(5): 42-46, 54.
- [22] 任建敏, 张永民, 吴四维, 等. 钠基膨润土吸附亚甲基蓝热力学与动力学研究[J]. *离子交换与吸附*, 2010, **26**(2): 179-186.
Ren J M, Zhang Y M, Wu S W, *et al.* Thermodynamics and kinetics of adsorption of methylene blue by Na-bentonite[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2010, **26**(2): 179-186.
- [23] 胡雪峰. 改性膨润土的制备及其吸附性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
Hu X F. Preparation of modified bentonite and study on its adsorption [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008.
- [24] 刘洪杰, 邹容, 梁玉祥. 膨润土钠化工艺条件研究[J]. *硅酸盐通报*, 2009, **28**(4): 661-666.
Liu H J, Zou R, Liang Y X. Study of technological conditions of sodium-modified bentonite[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2009, **28**(4): 661-666.
- [25] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, **40**(9): 1361-1403.
- [26] Freundlich H. Über die adsorption in lösungen[J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 1906, **57**(1): 115-124.
- [27] Saloana S G S, Denise B F, Lúcio R C C, *et al.* Novel modified bentonites applied to the removal of an anionic azo-dye from aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, **585**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124152.
- [28] Sandro A, Betty C, Evens E, *et al.* Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **165**: 1029-1039.
- [29] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, **34**(5): 451-465.
- [30] Chien S H, Clayton W R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, **44**(2): 265-268.
- [31] Devi N, Dutta J. Preparation and characterization of chitosan-bentonite nanocomposite films for wound healing application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, **104**: 1897-1904.
- [32] Dardir F M, Mohamed A S, Abukhadra M R, *et al.* Cosmetic and pharmaceutical qualifications of Egyptian bentonite and its suitability as drug carrier for Praziquantel drug[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2018, **115**: 320-329.
- [33] Tohdee K, Kaewsichan L, Asadullah N. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, **6**(2): 2821-2828.
- [34] Kong J L, Yu S N. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures[J]. *Acta biochimica et biophysica Sinica*, 2007, **39**(8): 549-559.
- [35] Phan B T N, Nguyen H T, Đào H Q, *et al.* Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite in maltodextrin matrix [J]. *Applied Nanoscience*, 2017, **7**(1): 1-7.
- [36] Ihssane B, Benamar M. Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, **75**: 105-111.
- [37] Yang Q, Gao M L, Zang W L. Comparative study of 2,4,6-trichlorophenol adsorption by montmorillonites functionalized with surfactants differing in the number of head group and alkyl chain [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, **520**: 805-816.
- [38] 秦亚婷, 彭同江, 孙红娟, 等. 高温处理对钠化膨润土蒙脱石结构变化的影响[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2021, **58**(3): 153-158.
Qin Y T, Peng T J, Sun H J, *et al.* The effect of high temperature treatment on the structure of sodiumbentonite montmorillonite [J]. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)*, 2021, **58**(3): 153-158.
- [39] Ozola-Davidane R, Burlakovs J, Tamm T, *et al.* Bentonite-ionic liquid composites for Congo red removal from aqueous solutions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **337**, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116373.
- [40] 卜帅宾, 孟昭福, Yek S, 等. Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用[J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4611-4619.
Bu S B, Meng Z F, Yek S, *et al.* Adsorption and interaction of Cu^{2+} and Pb^{2+} on BS-12 amphoteric modified bentonites [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4611-4619.
- [41] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**(1): 2-10.
- [42] 刘国, 徐丽莎, 李知可, 等. 羟基磷灰石/膨润土复合材料对水中 Cd^{2+} 吸附研究[J]. *硅酸盐学报*, 2018, **46**(10): 1414-1425.
Liu G, Xu L S, Li Z K, *et al.* Adsorption of cadmium on

- hydroxyapatite/bentonite composites in aqueous solution [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, **46**(10): 1414-1425.
- [43] Theivarasu C, Mylsamy S. Equilibrium and kinetic adsorption studies of Rhodamine-B from aqueous solutions using cocoa (*Theobroma cacao*) shell as a new adsorbent[J]. International Journal of Engineering Science and Technology, 2010, **2**(11): 6284-6292.
- [44] Bensid N, Zerdoum R, Hattab Z, *et al.* Intercalated organo-bentonite as efficient biosorbent for aromatic carboxylic acids from wastewater[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, **337**, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116443.
- [45] 孙晓辉, 管俊芳, 渠汛. 大同膨润土对阳离子蓝吸附作用的研究[J]. 非金属矿, 2017, **40**(3): 101-104.
Sun X H, Guan J F, Qu X. Study on adsorption of cationic blue by Datong bentonite[J]. Non-Metallic Mines, 2017, **40**(3): 101-104.
- [46] Işçi S. Intercalation of vermiculite in presence of surfactants[J]. Applied Clay Science, 2017, **146**: 7-13.
- [47] Goodarzi A R, Fateh S S, Shekary H. Impact of organic pollutants on the macro and microstructure responses of Na-bentonite[J]. Applied Clay Science, 2016, **121-122**: 17-28.
- [48] Ortiz-Ramos U, Leyva-Ramos R, Mendoza-Mendoza E, *et al.* Removal of tetracycline from aqueous solutions by adsorption on raw Ca-bentonite. Effect of operating conditions and adsorption mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **432**, doi: 10.1016/j.cej.2021.134428.
- [49] Cai Y, Si W L, Huang W, *et al.* Organic dye based nanoparticles for cancer phototheranostics[J]. Small, 2018, **14**(25), doi: 10.1002/smll.201704247.



CONTENTS

Temporal and Spatial Evolution Pattern of PM _{2.5} and Its Influencing Factors in Guanzhong Plain Urban Agglomeration	ZHANG Jun, JIN Zi-han, WANG Yue, <i>et al.</i>	(5333)
Linkage Effect and Nonlinear Impact of PM _{2.5} Concentration Driving Factors in Central Plains Urban Agglomeration	ZHOU Zhi-heng, ZHOU Ting-gang, QIN Ning	(5344)
Analysis of Spatiotemporal Distribution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} and O ₃ in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan Urban Agglomeration, China	LIU Xian-zhao, ZHANG Guo-qiao, YANG Wen-tao, <i>et al.</i>	(5354)
Chemical Composition and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhangye City	PAN Cheng-ke, HUANG Tao, GAO Hong, <i>et al.</i>	(5367)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of PM _{2.5} Heavy Metals in Tianjin and Qingdao in Winter of 2018-2019	ZHAO Ming-sheng, REN Li-hong, LI Gang, <i>et al.</i>	(5376)
Concentration, Solubility, and Sources of Metal Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	KONG Ling-dong, QI Jian-hua, ZHANG Xu	(5387)
Trends of Ozone Pollution in Guanzhong Urban Agglomeration from 2015 to 2021	ZHAO Wei, WANG Shuo, PANG Xiao-die, <i>et al.</i>	(5399)
Pollution Characteristics of Ozone and Its Precursors in Background Region of Hainan Province	XIE Wen-jing, XING Qiao, XIE Dong-hai, <i>et al.</i>	(5407)
Identification of Ozone Formation Mechanism Long-term Spatio-temporal Evolutions in PRD Based on Two-dimensional Mutual Verification	YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, YANG Jun, <i>et al.</i>	(5421)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Summer Volatile Organic Compounds in Zhengzhou, China	QI Yi-jin, WANG Ling-ling, NI Jing-wei, <i>et al.</i>	(5429)
Summer Pollution Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Lanzhou	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, MENG Xian-hong, <i>et al.</i>	(5442)
Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in an Underground Parking Garage	LIU Yan, YANG Ning, SUN Lu-na, <i>et al.</i>	(5453)
Chemical Characterizations of Particles from Direct-injection Gasoline Vehicles	LI Jia-chen, GE Yun-shan, WANG Hao-hao, <i>et al.</i>	(5464)
Scenario Simulation and Prediction of Greenhouse Gas Emissions from Incineration of Solid Waste	YAN Wei, LIU Shu-le, WU Zheng-fang, <i>et al.</i>	(5470)
Distribution, Sources, and Export of the (Sub-) Metal Elements in the Changjiang River	LIU Jia-ming, WU Wen-tao, LIU Xiao-tian, <i>et al.</i>	(5478)
Analysis of Nitrogen and Phosphorus Pollution and Nitrogen Sources in the Lancang River	GUO Shu-fang, CHEN An-qiang, XI Bin, <i>et al.</i>	(5491)
Transformation Relationship of Groundwater and River Water in Riparian Wetland During Water and Sediment Regulation of Xiaolangdi Reservoir in Yellow River	XIAO Chun-yan, LIU Yi-fan, ZHAO Tong-qian, <i>et al.</i>	(5499)
Spatiotemporal Variation in Water Quality of Modaomen Waterway Conveyance Reservoir Drinking Water Sources	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, ZHANG Qi, <i>et al.</i>	(5509)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River During the COVID-19 Pandemic	FAN Yue-ting, CHANG Sheng, ZHANG Kun-feng, <i>et al.</i>	(5522)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs and PCBs in Surface Water and Sediments in Middle and Upper Reaches of Beiji River	CHANG Sheng, BAI Yun-song, TU Xiang, <i>et al.</i>	(5534)
Hydrochemical Characteristics and Fluorine Distribution and Causes of Different Water Bodies in Pingshuo Mining Area	SUN Long, LIU Ting-xi, DUAN Li-min, <i>et al.</i>	(5547)
Characteristics of Dissolved Organic Matters and Their Influence on Labile Cadmium Release from Soils of Typical Water Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir	ZHANG Bao-hao, WU Ya-zun, XU Dong-yu, <i>et al.</i>	(5560)
Phosphorus Cycling in a Sediment-water System Controlled by Different Dissolved Oxygen Levels of Overlying Water	LIU Xiao-tian, LIU Jun, WANG Yi-bin, <i>et al.</i>	(5571)
Water Quality Evolution Characteristics and Pollution Factor Analysis in Poyang Lake from 2011 to 2019	XIE Hui-yu, HU Mei, JI Xiao-yan, <i>et al.</i>	(5585)
Distribution and Risk Assessment on the Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments of Wuliangsu Lake	DU Cai-li, LI Jia-xi, LI Guo-wen, <i>et al.</i>	(5598)
Effect and Mechanism of Biochar Adsorption on Unbiodegradable Organic Nitrogen in Stormwater Runoff	SU Zeng-hui, SUN Ping, CHEN You-yuan, <i>et al.</i>	(5608)
Phytoplankton Community Structures and Their Relationship with Environmental Factors in Rivers Supplied with Different Water Sources	HOU Ying, LI Xin, BAI Ling, <i>et al.</i>	(5616)
Adsorption of Typical Quinolone Antibiotics by Manganese Oxide-Modified Biochar Substrate and Its Application in CWs	GAO Hui-zi, TIAN Wei-jun, ZHANG Zi-yu, <i>et al.</i>	(5627)
Effect of KOH Activation on the Properties of Biochar and Its Adsorption Behavior on Tetracycline Removal from an Aqueous Solution	XU Jin, MA Yi-fan, YAO Guo-qing, <i>et al.</i>	(5635)
Preparation of Modified Attapulgite-supported Iron Sulfide and Its Adsorption Mechanism for Mo(VI)	LIAN Jian-jun, WU Hong-yan, YE Tian-ran, <i>et al.</i>	(5647)
Removal of Cr(VI) from Water Using Green Synthesis Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on <i>Eucalyptus</i> Biochar	LIU Qin-wen, DING Ai-zhong, LIANG Xin, <i>et al.</i>	(5657)
Removal of Pb(II) and Zn(II) from Wastewater via Magnesium-Modified Diatomite Product Recovering Nitrogen and Phosphorus	WU Ying-qi, XIA Peng, LI Yuan, <i>et al.</i>	(5667)
Adsorption of Methylene Blue on Sodium-Modified Bentonite from Southern Part of Henan	CHENG Fei-peng, YANG Dong-liang, CHANG Le, <i>et al.</i>	(5676)
Compound Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Groundwater of Typical Industrial Lands in Shanghai	LI Xiao-man, LI Qing-qing, YANG Jie, <i>et al.</i>	(5687)
Pollution Evaluation and Quantitative Traceability Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of a Coal Mine in Chongqing	MA Jie, LIU Ping, LIU Jin-zhao, <i>et al.</i>	(5698)
Species Distribution and Source Analysis of Heavy Metals in Surrounding Soil Around Typical Petroleum Sites	GONG Jian, HE Lian-sheng, LI Qiang, <i>et al.</i>	(5710)
Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soil Around a Waste Incineration Plant Based on PMF Model	ZHANG Tian-yu, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i>	(5718)
Ecological and Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of Xianghe County	CHEN Yu-jia, QU Xing-chen, ZHANG Bin, <i>et al.</i>	(5728)
Comparison of the Concentrations, Sources, and Distributions of Heavy Metals in Topsoils of the Junction Zone of Geological Tectonic Units: A Case Study in Chengkou County, China	LIU Yong-lin, WU Mei, LIU Rui, <i>et al.</i>	(5742)
Occurrence, Source Analysis, and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Plants and Soils from Typical Areas of Xinjiang, China	YANG Bei-chen, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i>	(5751)
Effects of Strengthening <i>Pennisetum purpureum</i> Schumacher with Fertilizer Application Strategy on Remediation of Severely Cadmium-polluted Farmland	WU Gang-fan, ZHOU Hang, TANG Qi, <i>et al.</i>	(5761)
Tobacco Stem Biochar and Phosphate Application Decrease Wheat Grain Cadmium Accumulation in Alkaline Soils	YANG Yan-zheng, ZHANG Yin-ge, LI Chang, <i>et al.</i>	(5769)
Polyamine-producing Bacteria Improve Cd Resistance and Reduce Uptake of Cd in Wheat	JI Ming-fei, WU Xue-jiao, LI Xiao-zhe, <i>et al.</i>	(5778)
Effect and Mechanism of Sulfate-Reducing Bacteria on the Passivation of Heavy Metals in Alkaline and Acidic Agricultural Soils	GAO Yu, LIU Yu-chen, GUO Xiao-fang, <i>et al.</i>	(5789)
Effects of <i>Bacillus megaterium</i> on Soil Physicochemical Properties and Its Effects on the Accumulation of Cd and Zn in Plant	WANG Ping, LI Yi-man, WANG Xue-jia, <i>et al.</i>	(5798)
Soil Fungal Community Structure and Function Diversity of Different Land Use Types in the Waterfront Area Along the Jialing River	ZHU Lan-ping, XU Fei, WANG Jia-ying, <i>et al.</i>	(5808)
Effect of Biochar Application on Biological Nitrogen Fixation in Double Cropping Paddy Field in Northern Hainan	ZHAO Yan, YUAN Xin-sheng, TANG Rui-jie, <i>et al.</i>	(5819)
Photodegradation Behaviors and Toxicity Characteristics of Trimethoprim into Different Environmental Media with the Presence of g-C ₃ N ₄	ZHU Na, WANG Xing-yang, JIAO Jun-heng, <i>et al.</i>	(5832)
Analysis of Provincial CO ₂ Emission Accounting in China Under the Carbon Peaking and Carbon Neutrality Goals	YANG Bai, QIN Guang-peng, WU Qin	(5840)
Temporal and Spatial Differences in Carbon Conduction and Prediction Effect of Land Type Transfer in Chang-Zhu-Tan Urban Agglomeration	YANG Xu, LIU Xian-zhao	(5850)
Environmental Benefit Analysis of Municipal Solid Waste Typical Disposal Scenarios in Zhangjiagang City Based on Classification	ZHANG Tao, ZHENG Jun-wen, SUN Yu-can, <i>et al.</i>	(5861)