ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 7 期
2018 年 7 月 15 日

目 次

近 20 年来中国典型区域 $PM_{2.5}$ 时空演变过程 …… 罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)
西安市 $PM_{2.5}$ 健康损害价值评估 …… 魏国茹,史兴民 (3014)
河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析 …… 江琪,王飞,孙业乐 (3022)
南京北郊秋季 $PM_{2.5}$ 碳质组分污染特征及来源分析 …… 徐足飞, 曹芳, 高嵩, 鲍孟盈, 石一凡, 章炎麟, 刘晓妍, 范美益, 张雯淇, 卞航,刘寿东 (3033)
临安夏季霾和清洁天气 $PM_{2.5}$ 化学组成特征比较 … 梁林林, 孙俊英, 张养梅, 刘畅, 徐婉筠, 张根, 刘旭艳, 马千里 (3042)
盘锦市秋冬季节 $PM_{2.5}$ 中碳组分特征及来源解析 …… 张蕾, 姬亚芹, 张军, 王士宝, 李越洋, 赵静琦, 张伟 (3051)
南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应 …… 黄聪聪, 马嫣, 郑军 (3057)
夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 …… 李鹏志, 李茜, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (3067)
太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 …… 叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)
杭州地区大气 CO_2 体积分数变化特征及影响因素 …… 浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)
典型工业源 VOCs 治理现状及排放组成特征 …… 景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)
地级市域工业 VOCs 排放源产排特性及其控制技术应用现状:以秦皇岛市为例 …… 胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)
青霉素发酵尾气 VOCs 污染特征及健康风险评价 …… 郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康汇,王姗姗 (3102)
轻型汽油车尾气 OC 和 EC 排放因子实测研究 …… 黄成,胡磬遥,鲁君 (3110)
南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 …… 田春晖, 杨若杼, 古丽扎尔·依力哈木, 钱新, 王金花, 李慧明 (3118)
西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析 …… 石栋奇,卢新卫 (3126)
三峡库区主要河流秋季 pCO_2 及其影响因素 …… 罗佳宸,毛璐,李思悦 (3134)
泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素 …… 寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)
生物滞留对城市地表径流磷的去除途径 …… 李立青,刘雨情,杨佳敏,王娟 (3150)
淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系 …… 杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)
抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系 …… 李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)
蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响 …… 王永平,谢瑞,晁建颖,姬昌辉,于剑 (3179)
生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响 …… 徐德福, 潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)
Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能 …… 张兰河,高伟围,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)
Fe/Cu 双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制 …… 李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)
铌酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(Ⅱ)的吸附行为及机制 …… 康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)
铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验 …… 蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 董杨, 刘文哲 (3222)
制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法 …… 仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)
电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响 … 陆宇琴, 刘金梦, 王新华, 李秀芬, 李晔 (3240)
不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的 COD 需求 …… 李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)
基质浓度对 ABR 反应器 SAD 协同脱氮除碳效能影响 …… 张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)
采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除 …… 付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)
间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性 …… 高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)
基于高通量测序的 SBR 反应器丝状膨胀污泥菌群分析 …… 洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)
纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 …… 苏润华,丁丽丽,任洪强 (3286)
气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响 …… 张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)
活性污泥胞外多聚物提取方法的比较 …… 孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)
耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌 H97 的鉴定及其好氧反硝化特性 …… 蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)
PFOS 前体物质(PreFOSs)降解菌的分离鉴定及其降解特性 …… 赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳丽芬 (3321)
采油井场土壤微生物群落结构分布 …… 蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)
铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征 …… 王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)
广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险 …… 郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)
邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 …… 杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)
成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素 …… 李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)
塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性 …… 赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)
塔里木盆地北缘绿洲 4 种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系 …… 安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)
高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制 …… 唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)
施硼对水稻幼苗吸收和分泌砷的影响 …… 朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)
不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 …… 胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)
南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估 …… 赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)
三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析 …… 程楠, 谢青, 樊宇飞, 王永敏, 张成, 王定勇 (3426)
人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 …… 时红蕾,王晓昌,李倩 (3434)
COD/SO_4^{2-} 对青霉素菌渣厌氧消化影响 …… 强虹,李玉友,裴梦富 (3443)
果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征 …… 何品晶,蒋宁羚,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)
兽用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田 NH_3 挥发的影响 …… 庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)
《环境科学》征订启事(3141) 《环境科学》征稿简则(3202) 信息(3229, 3433, 3451)

铌酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(Ⅱ)的吸附行为及机制

康丽[1],刘文[2,3],刘晓娜[1*],刘宏芳[1],李一菲[1]
(1. 太原科技大学环境与安全学院, 太原 030024; 2. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871; 3. 北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 深圳 518055)

摘要: 采用温和水热法合成了负载铌酸盐纳米粒子的钛酸纳米片(Nb-TNS),并应用于水体中重金属离子Cd(Ⅱ)的吸附去除. XRD、TEM 和 SEM 等多种表征证实了新合成的复合材料为未卷曲成管的纳米片状结构. Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附机制为Cd(Ⅱ)阳离子与层间 Na^+ 的离子交换. Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附动力学过程很快, 60 min 内即可达到吸附平衡,且符合准二级动力学方程. 吸附等温线符合 Langmuir 模型,且对Cd(Ⅱ)的理论最大吸附量高达 287.9 $mg\cdot g^{-1}$. 高 pH 利于 Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附,原因是带负电的材料表面易于通过静电作用捕集Cd(Ⅱ)阳离子进而发生离子交换,而酸性环境会抑制Cd(Ⅱ)吸附. 共存离子 Na^+ 和 Ca^{2+} 抑制Cd(Ⅱ)在 Nb-TNS 上的吸附,主要因为共存离子与 Cd^{2+} 竞争吸附位点所致. 腐殖酸(HA)对 Nb-TNS 吸附Cd(Ⅱ)抑制作用较小. 经 HNO_3 处理,Cd(Ⅱ)离子易从 Nb-TNS 上解吸, NaOH 再生后, Nb-TNS 的-ONa 位点恢复. 由于 Nb-TNS 简易的合成方法、对金属阳离子的高效去除效果及可再生性能,在重金属废水修复领域具有很好的应用前景.

关键词:钛酸盐; 铌酸盐; Cd(Ⅱ); 吸附; 离子交换; 回用
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)07-3212-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201706108

Behavior and Mechanisms of Cd(Ⅱ) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets

KANG Li[1], LIU Wen[2,3], LIU Xiao-na[1*], LIU Hong-fang[1], LI Yi-fei[1]
(1. College of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 3. School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Niobate-modified titanate nanosheets (Nb-TNS) were synthesized through a hydrothermal method and used to remove Cd(Ⅱ) from water. TEM and SEM characterizations indicated that the new nanocomposites were non-curled nanosheets. XRD showed that the material was composed of sodium tri-titanate and niobate, and titanate was the primary component. Ion exchange between Cd^{2+} and Na^+ in the interlayers of the Nb-TNSs was the dominant mechanism for Cd(Ⅱ) adsorption, leading to good adsorption performance. The material exhibited rapid adsorption kinetics for Cd(Ⅱ), reaching equilibrium within 60 min, and the data fit well with the pseudo-second order model ($R^2 = 1$). The maximum adsorption capacity of Cd(Ⅱ) was 287.9 $mg\cdot g^{-1}$, according to the Langmuir isotherm model, which was larger than that of most of traditional adsorbents. Higher pH promoted adsorption because the negatively charged material could capture Cd(Ⅱ) cations more easily. Co-existing inorganic ions (Na^+ and Ca^{2+}) were unfavorable to the adsorption of Cd(Ⅱ) by Nb-TNS owing to the competition for adsorption sites. In addition, a slight inhibition effect on the adsorption in the presence of humic acid (HA) was found. Cd(Ⅱ) was efficiently desorbed from Nb-TNS after HNO_3 treatment, and -ONa sites were restored with NaOH treatment. Considering its simple synthesis method, high removal efficiency for heavy metals, and good reusability, Nb-TNS is a promising material for remediation of areas contaminated by heavy metals.

Key words: titanate; niobate; Cd(Ⅱ); adsorption; ion-exchange; reuse

镉(Cd)是一种常见的重金属,自被发现以来,尤其随着现代工业和经济的飞速发展,镉出现于各个领域之中,且产量不断增长. 该元素广泛应用于核工业、电子业、电镀工业和化工业等领域[1]. 镉污染是当今重金属污染中面积最广、危害最大的重金属元素之一,被我国列入“五毒”重金属,由于镉污染毒理机制和生物效应的复杂性,对镉污染修复技术的研究一直是当前学术界的重点研究课题[2,3].

目前,去除水环境中镉的物理处理技术主要为吸附法和膜分离法,而化学处理方法包括铁氧化沉

收稿日期: 2017-06-12; **修订日期**: 2018-01-12
基金项目: 国家自然科学基金项目(41301232); 太原科技大学博士启动基金项目(20152029, 20142042); 深圳市战略新兴产业发展专项(JCYJ,20140417144423188)
作者简介: 康丽(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境科学与工程,E-mail:kl199047@163.com
* 通信作者,E-mail:liuxiaona82168@sina.com

淀法、离子交换法和化学沉淀法等[4,5]. 其中,吸附法[6,7]是一种更为流行和有效的处理技术,这是一种可以使重金属离子通过物理或化学方法聚集在吸附剂表面的带电点上并置换出原先固定在这些带电点上的其它离子,进而达到去除重金属离子目的的方法. 该方法应用范围广,并且拥有材料便宜易得,操作简单,重金属处理效果好等优点[8,9]. 常用的吸附剂包括天然材料和人工材料两种,天然材料包括活性炭[10]、废弃物[11]、矿物质[12]、泥沙[13]、壳聚糖[14]等,人工材料包括纳米材料[15]等. 一般来说,天然材料较易获取,来源方便,成本较低,但是吸附效果较差,人工材料制备成本高于天然材料,但是吸附效果较好.

自 1991 年碳纳米管被发现并迅速展开研究以来,纳米管状材料及其有序组装体系具有许多独特的性质,在环境修复领域也展示出广阔的应用前景. 1998 年,日本的 Tomoko Kasuga 教授团队首次合成了钛酸纳米管(titanate nanotubes, TNTs). 因为此材料比表面积大,且表面富含大量羟基官能团,这些羟基官能团可以作为吸附重金属离子的离子交换位点[16~18],因此材料作为吸附剂被广泛研究[19]. 2003 年, Sun 等[20]首次系统性研究了 TNTs 的离子交换性能,该研究是 TNTs 作为吸附剂应用的理论基础. 2008 年, Yang 等[21]首次对重金属阳离子在 TNTs 上的吸附进行了系统针对性研究. 有研究证明钛酸纳米管对水中的Cd(Ⅱ)吸附能力超过了 200 $mg\cdot g^{-1}$,远超于其他吸附材料[22,23]. 随着对钛酸盐纳米材料不断的深入研究,过渡金属及贵金属掺杂改性钛酸盐纳米材料的研究也日益增多. 近些年研究表明铌酸盐纳米材料对重金属阳离子亦表现出优异的固陷能力[24,25]. 因而复合铌酸盐到钛酸盐上可有效集成二者对重金属离子捕集的优势. 本文研究了铌酸盐纳米粒子负载钛酸纳米片(Nb-TNS)对 Cd(Ⅱ)的去除性能及机制. 本文中利用 XRD、TEM 和 SEM 等多种表征手段对新制备的材料进行了表征,并研究了其对Cd(Ⅱ)的吸附行为,证实了新制备的材料对Cd(Ⅱ)具有良好的吸附效果,阐述了 Cd(Ⅱ)在新型复合材料上的吸附机制,此外该材料具有很好的解吸和再生能力,可以进行回收利用,避免了在环境中造成二次污染.

1　材料与方法

1.1　实验材料

本研究中使用的化学试剂均为分析纯或以上. TiO_2(P25,平均粒径 21 nm)购于 Sigma-Aldrich 公司; Nb_2O_5、无水乙醇(分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司; HCl(分析纯)购于北京化工厂; NaOH(优级纯)购于天津市大茂化学试剂厂; 腐殖酸$(C_6H_{10}O_5)_n$购于天津市科密欧化学试剂开发中心; 无水氯化钙($CaCl_2$, 分析纯)购于天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 四水硝酸镉[$Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O$](分析纯)用以配制储备液,购于中国亭新化工厂. 称取 1.372 g $Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ 于 500 mL 容量瓶中,用以配制1 000 $mg\cdot L^{-1}$的Cd(Ⅱ)储备液.

1.2　实验仪器

PHB-1 精密 pH 计(上海三信仪表厂)、D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司)、JSM-7001F 热场发射扫描电镜(SEM,日本电子珠式会社)、JEM-2020 高分辨透射电子显微镜(TEM,日本电子珠式会社)、Nano-ZS90 型 Zeta 电位仪(Malvern Instruments,英国)、PerkinElmer Optima 7300V 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国铂金埃尔默股份有限公司)、CF 16RXII 型高速离心机(日本日立公司)、MS-H280-Pro 型磁力搅拌器(CT 06037 美国)、CP A225D 型电子分析天平(德国 Sartorius 公司),感量为 10^{-6} g.

1.3　Nb-TNS 的制备

Nb-TNS 采用温和水热法[16]合成. 具体步骤如下: 将 0.6 g TiO_2 和 0.6 g Nb_2O_5 投加到 66.7 mL 浓度为 10.0 $mol\cdot L^{-1}$的 NaOH 溶液中,室温下用磁力器搅拌 12 h 至混合均匀. 然后将混合液转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中(有效容积 100 mL),于 130℃下水热反应 72 h. 反应完自然冷却到室温,将生成的白色固体用去离子水洗涤至上清液为中性,最后用无水乙醇分散,在 80℃下烘干 12 h,研细即得到 Nb-TNS. 同时依照文献中广泛报道的水热法合成纯钛酸纳米片(TiO_2 + 8.0 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH, 130℃下反应 3 h)[26]和铌酸盐纳米纤维(Nb_2O_5 + 12.0 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH, 150℃下反应 4 h)[24].

1.4　Nb-TNS 的表征

用 X 射线衍射仪(XRD)对制备好的 Nb-TNS 进行晶体结构分析测定. 将样品粉末用 KBr 压片法制成样品试片,在 X-射线衍射仪上检测产物的晶型,扫描范围(2θ)为 5° ~ 70°, 扫描速度为 $4(°)\cdot min^{-1}$.

用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对制备好的 Nb-TNS 进行形貌和微观结构分析测定. 将一定质量的待测样品粉末涂抹到铜片上,进行 SEM 分

析观察. 将一定质量的待测样品粉末分散于去离子水中,超声 10 min 至均匀. 滴加分散的样品到铜网支撑的镀碳膜微栅上,干燥后进行 TEM 分析观察.

Nb-TNS 在不同 pH 下的 Zeta 电位通过 Zeta 电位仪测量,将样品按照 0.2 g·L^{-1}的比例投入超纯水中制成悬浊液,用 0.1 mol·L^{-1} HCl 或 0.1 mol·L^{-1} NaOH 调节溶液 pH,将确定 pH 的悬浊液注入 Zeta 电位仪的测量池,进行测量.

1.5 吸附动力学测定

配制 Cd(Ⅱ)的初始浓度为 10、30 和 50 mg·L^{-1}的重金属离子使用液(100 mL). 取初始样后,投加 20.0 mg 的 Nb-TNS 于溶液中(吸附剂的浓度 0.2 g·L^{-1}),用 0.1 mol·L^{-1}HCl 或 0.1 mol·L^{-1} NaOH 调节溶液 pH 至 5,摇床振荡(150 r·min^{-1}, 25℃)240 min,于不同的时间间隔内取样(0 ~ 240 min),取上清液过 0.22 μm 水系的膜过滤后用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定Cd(Ⅱ)的浓度. Cd(Ⅱ)的吸附量计算公式为:

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

式中,Q_e 为平衡吸附量(mg·g^{-1}),c_0 为Cd(Ⅱ)的初始浓度(mg·L^{-1}),c_e 为 Cd(Ⅱ)的平衡浓度(mg·L^{-1}),V 为混合液的总体积量(L),m 为 Nb-TNS 的投加量(g).

为了具体描述 Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附动力学行为,采用准一级动力学模型[式(2)]和准二级动力学模型[式(3)]对实验过程进行模拟[22],公式如下:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 (Q_e)^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

式中,Q_t 是反应时间为 t (min)时 Nb-TNS 的吸附量(mg·g^{-1}),Q_e 是平衡时 Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附量(mg·g^{-1}),k_1 为准一级动力学常数(min^{-1}),k_2 为准二级动力学常数[g·(mg·min)$^{-1}$].

1.6 吸附等温线测定

分别配制Cd(Ⅱ)离子浓度为 10 ~ 200 mg·L^{-1}的溶液(40 mL),投加 8.0 mg 的 Nb-TNS 于溶液中(吸附剂的浓度 0.2 g·L^{-1}),调节溶液初始 pH 为 5,于 150 r·min^{-1}下振荡 240 min 后(25℃),取样过膜待测.

引入 Langmuir 方程[式(4)]和 Freundlich 方程[式(5)]对吸附结果进行拟合[23]. 其中 Langmuir 吸附等温模型是假定吸附过程在吸附剂表面进行的单层吸附,并且吸附质之间没有相互作用; Freundlich 吸附等温模型是一个描述多层吸附的经验吸附等温方程式,并且假定吸附表面是多相的,公式如下:

$$Q_e = \frac{Q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (4)$$

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (5)$$

式中,Q_m 代表理论最大单层吸附量(mg·g^{-1}),b 是 Langmuir 常数,代表吸附过程的自由能(L·mg^{-1}); K_F[(mg·g^{-1})·(L·mg^{-1})$^{1/n}$]是 Freundlich 常数,代表吸附容量,n 是与吸附能有关的常数.

1.7 溶液 pH 的影响

配制Cd(Ⅱ)的初始浓度为 30 mg·L^{-1}的重金属离子使用液(40 mL). 取初始样后,投加 8.0 mg 的 Nb-TNS 于溶液中(吸附剂的浓度 0.2 g·L^{-1}),用 0.1 mol·L^{-1} HCl 或 0.1 mol·L^{-1} NaOH 调节溶液 pH 至 2 ~ 10,摇床振荡(150 r·min^{-1}, 25℃)240 min 后,取样过膜待测.

1.8 常规无机离子和腐殖酸(HA)对吸附的影响

配制 Cd(Ⅱ)与水中常见金属离子(Na^+、Ca^{2+})的混合溶液(40 mL),其中Cd(Ⅱ)的初始浓度固定为 30 mg·L^{-1},共存无机离子浓度设定为 1 ~ 10 mmol·L^{-1},溶液中投加 8.0 mg 的 Nb-TNS,调节体系 pH 为 5,于 150 r·min^{-1}下振荡 240 min 后(25℃),取样过膜待测.

本研究讨论的是溶于碱不溶于酸的腐殖酸对 Nb-TNS 吸附水中Cd(Ⅱ)的影响,腐殖酸中 C 元素的质量分数为 56.95%. 分别将 0.1 g 的腐殖酸溶于 20 mL、0.1 mol·L^{-1}的 NaOH 溶液中,用蒸馏水定容到 100 mL,得到质量浓度为 1 mg·L^{-1}备用腐殖酸溶液.

配制Cd(Ⅱ)与腐殖酸(HA)的混合溶液(40 mL),其中Cd(Ⅱ)的初始浓度固定为 30 mg·L^{-1},腐殖酸(HA)浓度设定为 1 ~ 50 mg·L^{-1}, 溶液中投加 8.0 mg 的 Nb-TNS, 调节体系 pH 为 5, 于 150 r·min^{-1}下振荡 240 min 后(25℃),取样过膜待测.

1.9 材料的回用

首先,将 30 mg·L^{-1} Cd(Ⅱ)溶液与 0.2 g·L^{-1}的 Nb-TNS 混合,调节体系 pH 为 5,摇床振荡 240 min 后至吸附平衡,测定平衡时的Cd(Ⅱ)的浓度. 反应后的混合材料经 0.22 μm 水系滤膜在真空抽滤条件下与溶液分离,并自然风干. 之后,分离的材料以 0.2 g·L^{-1}的浓度分别侵入 0.2、0.4 和 0.6

mol·L^{-1}硝酸溶液中进行解吸,解吸过程持续 3 h. 解吸后的材料经抽滤分离和水洗至中性后,于 0.2 mol·L^{-1}的 NaOH 溶液中搅拌 3 h 进行再生实验. 再生后的材料再次经抽滤分离和水洗至中性后, 0.2 g·L^{-1}的浓度重新应用在新的反应体系中,Cd(Ⅱ)的初始浓度设为30 mg·L^{-1},调节体系 pH 固定为5. 整个吸附-解吸-再生程序连续进行 3 个循环, Cd(Ⅱ)的解吸率(%)[18]由式(6)计算:

$$D = \frac{c_d - c_e}{c_0 - c_e} \times 100\% \quad (6)$$

式中,c_d(mg·L^{-1})为解吸后溶液中Cd(Ⅱ)的浓度, c_0(mg·L^{-1})为解吸前溶液中Cd(Ⅱ)的初始浓度,c_e (mg·L^{-1})为吸附后溶液中Cd(Ⅱ)的平衡浓度.

2　结果与讨论

2.1　Nb-TNS 的形貌、晶体结构与组成

Nb-TNS 吸附 Cd 前后的 TEM 和 SEM 表征结果分别如图 1 和图 2 所示. 图 1 分别表示 Nb-TNS 吸附Cd(Ⅱ)前后的 TEM 图,可以看出 Nb-TNS 为未卷曲的钛酸纳米片,为形成钛酸纳米管前的中间产物[16,27],且层状结构清晰可见. 通常 130℃ 和 72 h 的水热反应可形成钛酸纳米管,该研究中未成管的原因是水热过程中铌酸盐的形成及其对复合材料最终构型的影响[16,24,25]. EDX 谱图[图 2(c)]表明组成 Nb-TNS 的主要元素为 Na、O、Ti 和 Nb. 在吸附 Cd(Ⅱ)后, TEM 图中可清晰看到纳米管表面较未吸附前变得粗糙[图 2(a)],这与先前钛酸纳米管吸附Cd(Ⅱ)的结果类似[18]. 对吸附后材料 A-A' 进行 EDX 线扫[图 2(c)],结果可以证明 Cd 的附着[17]. 图 1(b)和 2(b)为材料 SEM 表征结果,从图中也可以看出, Nb-TNS 的结构是一类未卷曲成管的片状纳米材料.

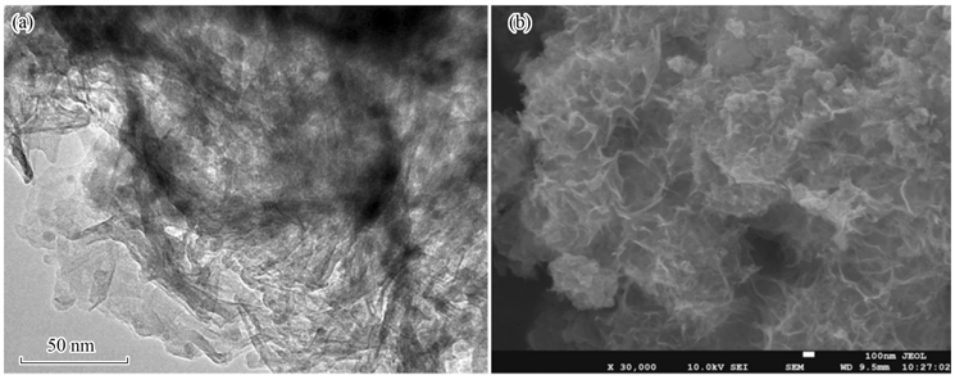
吸附前后的 Nb-TNS 的 XRD 表征结果如图 3 所示. 从中可知, Nb-TNS 未吸附Cd(Ⅱ)前,在 $2\theta \approx 10°$时出现了强衍射峰,此特征峰代表了 Nb-TNS 的层间结构衍射[17],表明了形成的 Nb-TNS 为多层纳米结构. 吸附前后的 Nb-TNS 在 2θ 为 24°、28°、48°、62°时均出现了衍射峰,四处特征峰代表单斜型的钛酸盐晶体[28]. 具体而言,水热合成后生成的钛酸盐钠米材料为一类三钛酸盐,其基本结构式为 $Na_2H_{2-x}Ti_3O_7$. 该钛酸盐由三联的[TiO_6]八面体错位相连组成其基本骨架,另 Na^+ 和 H^+ 填充于层间[16,20,23]. 层间的 Na^+ 和 H^+ 是主要吸附位点,易于与阳离子(如金属阳离子)发生离子交换. 因此,吸附后的 Nb-TNS 在 $2\theta \approx 10°$时发生了偏移, $2\theta \approx 12°$时出现了强衍射峰,这是由于 Cd^{2+} 与层间 Na^+/H^+ 发生离子交换所致[式(7)和(8)][17,27]. 另外,吸附后其它衍射峰的存在说明Cd(Ⅱ)的吸附过程仅发生在层间,并不影响 Nb-TNS 的晶格结构. 对于吸附前后的 Nb-TNS 来说,经计算所得的层间距由吸附前的 0.912 nm 缩小至 0.704 nm,表明经离子交换后经大离子半径 Cd^{2+} 的牵引而造成 Nb-TNS 层间距的缩小. 吸附前后的 Nb-TNS 的 XRD 图谱都没有出现明显的铌酸盐[29,30]的特征峰,说明该水热条件(130℃、72 h)易于生成钛酸盐[16,18],而铌酸盐成晶不好,因此该研究中生成的复合材料主要呈现为纳米钛酸盐,这与之前的 TEM 和 SEM 表征结果是一致的. 但由于有铌酸盐纳米材料的复合嵌入,经水热合成的 Nb-TNS 的层间距 0.912 nm,高于相同反应条件下合成的 TNTS 的层间距 0.845 nm[16].

$$2\equiv TiONa + Cd^{2+} \longrightarrow Cd\equiv Ti_3O_7 + 2Na^+ \quad (7)$$

$$2\equiv TiOH + Cd^{2+} \longrightarrow Cd\equiv Ti_3O_7 + 2H^+ \quad (8)$$

式中, ≡TiONa 和≡TiOH 代表了纳米钛酸盐.

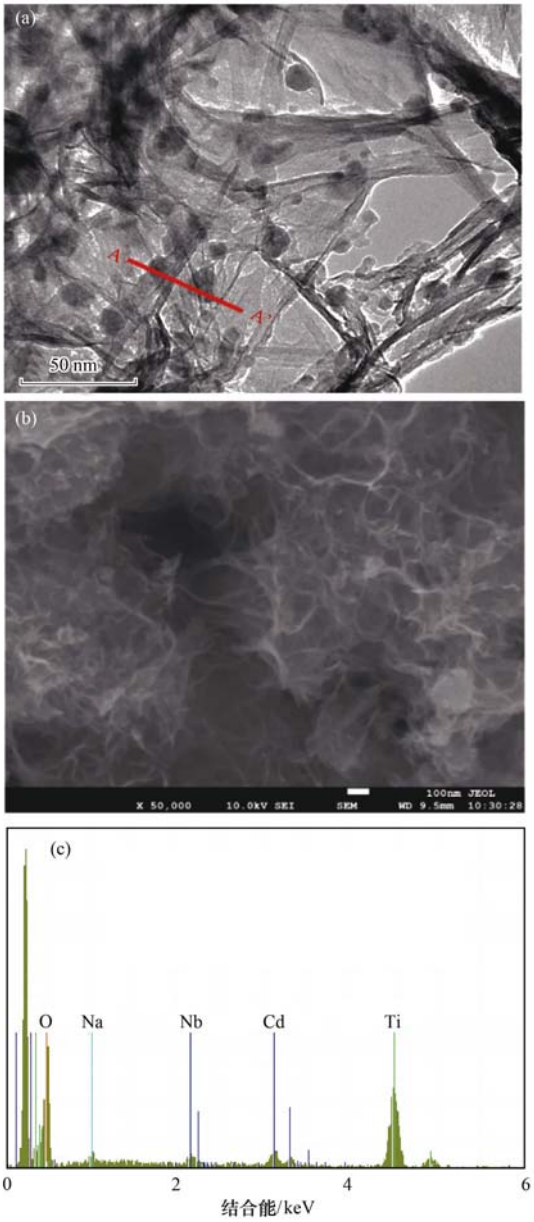
Nb-TNS 在不同 pH 下的 Zeta 电位值如图 4 所



(a)TEM; (b)SEM

图 1　吸附前 Nb-TNS 的 TEM 和 SEM 图

Fig. 1　TEM and SEM images of Nb-TNS before adsorption



(a)TEM;(b)SEM;(c)EDX

图 2 吸附后 Nb-TNS 的 TEM、SEM 和 EDX 线扫谱图

Fig. 2 TEM, SEM and EDX line scan spectra of Nb-TNS after adsorption

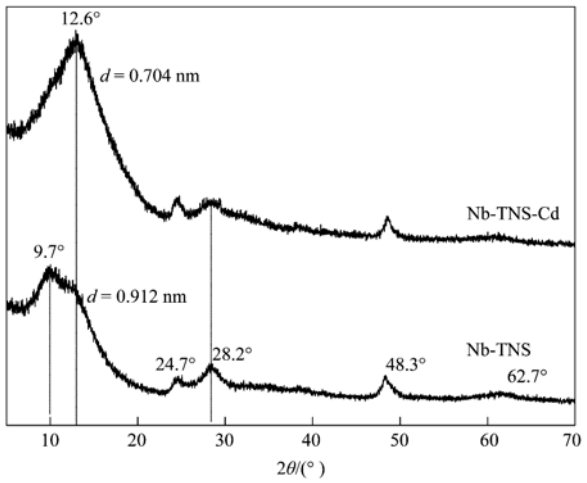


图 3 Nb-TNS 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Nb-TNS

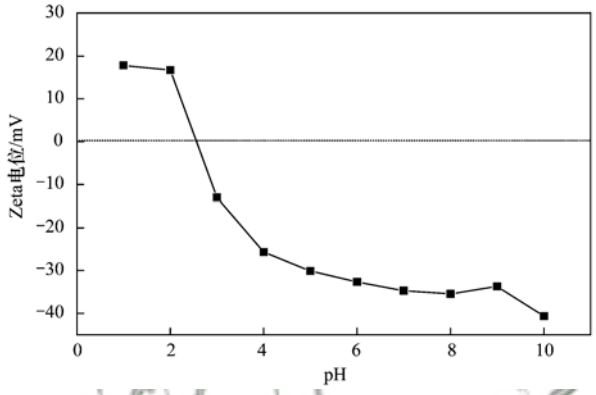


图 4 Nb-TNS 在不同 pH 下的 Zeta 电势

Fig. 4 Zeta potential of Nb-TNS under different pH conditions

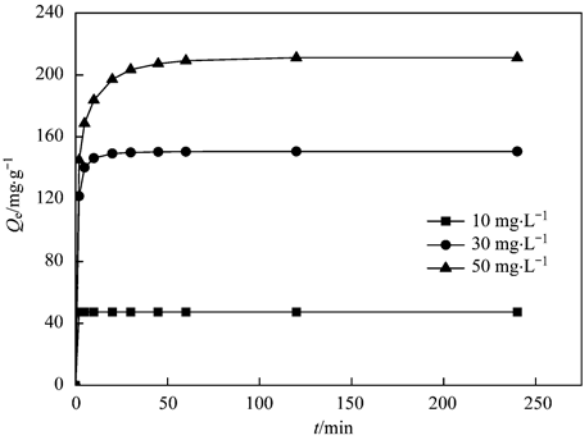


图 5 Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附动力学

Fig. 5 Adsorption kinetics of Cd(Ⅱ) onto Nb-TNS

示. 从中可知, Nb-TNS 的等电点约为 2.6. 因此,在广泛的 pH 范围内(pH ≥3), Nb-TNS 的表面带负电,这有利于通过静电吸引将 Cd^{2+} 迁移到 Nb-TNS 的表面,进而与 Nb-TNS 发生离子交换而被吸附.

2.2 吸附动力学

Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附动力学如图 5 所示. 从中可知, Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附速率极快. 反应 5 min,即达到吸附平衡量的 90% 以上,在 60 min 时,几乎达到吸附平衡. 对于初始浓度为 10、30 和 50 $mg\cdot L^{-1}$的Cd(Ⅱ),其平衡吸附量为 47.4、150.6 和 211.1 $mg\cdot g^{-1}$.

准一级和准二级动力学拟合结果如表 1 所示. 可见 Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附可以由准二级动力学较好地模拟($R^2 > 0.995$),且拟合所得的平衡吸附量和实测相当. 因此, Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附主要是化学吸附过程,表现为溶液中的Cd(Ⅱ)阳离子

表 1　Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附动力学拟合参数

Table 1　Kinetics parameters for adsorption of Cd(Ⅱ) by Nb-TNS

Cd(Ⅱ)初始浓度/mg·L^{-1}	准一级动力学			准二级动力学		
	k_1/min^{-1}	Q_{e1}/mg·g^{-1}	R_1^2	k_2/g·(mg·min)$^{-1}$	Q_{e2}/mg·g^{-1}	R_2^2
10	0.940	1.000	0.504	0.106	47.400	1.000
30	0.146	13.800	0.792	0.027	151.500	1.000
50	0.163	82.800	0.974	0.004	212.800	1.000

首先通过静电作用迁移到 Nb-TNS 表面,进而与层间 H^+/Na^+ 发生离子交换[31].

2.3　吸附等温线

Nb-TNS、纯钛酸盐纳米片及铌酸盐纳米纤维对Cd(Ⅱ)的吸附等温线如图 6 所示. 从中可知, 3 种材料对Cd(Ⅱ)的吸附量都随着初始浓度的增加而增大.

为了进一步确定吸附剂和吸附质之间的相互作用和吸附机制,本研究采用了两种模型对吸附等温线进行拟合分析, Langmuir 和 Freundlich 模型对Cd(Ⅱ)在不同材料上的吸附等温线拟合结果如表2所示. 可以发现, Langmuir 模型能够更好地模拟吸附剂对Cd(Ⅱ)的吸附行为 ($R^2 > 0.98$),表明Cd(Ⅱ)在3 种材料上的吸附为单层吸附,且吸附质(Cd)之间没有相互作用,这与先前的研究是一致的. 通过 Langmuir 模型拟合的Cd(Ⅱ)的理论最大吸附量依次为 Nb-TNS 复合材料(287.9 mg·g^{-1}) > 铌酸盐纳米纤维(185.2 mg·g^{-1}) > 钛酸盐纳米片(94.4 mg·g^{-1}). 另外, Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附性能远优于其它传统吸附材料,如蒙脱土[32](30.7 mg·g^{-1})、活性炭[33](93.4 mg·g^{-1})和天然海泡石[34](43.6 mg·g^{-1})等.

表 2　Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附等温线拟合参数

Table 2　Isotherms parameters for adsorption of Cd(Ⅱ) by Nb-TNS

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q_m/mg·g^{-1}	b/L·mg^{-1}	R^2	K_F/(mg·g^{-1})·(L·mg^{-1})$^{1/n}$	n	R^2
Nb-TNS	287.900	0.040	0.982	40.800	2.700	0.948
钛酸盐纳米片	94.400	0.610	0.999	43.700	5.500	0.961
铌酸盐纳米纤维	185.200	0.350	0.993	57.600	3.500	0.952

新型复合材料 Nb-TNS 的优势主要体现在: 首先, Nb-TNS 复合材料较单钛酸盐纳米片和铌酸盐纳米材料有更高的Cd(Ⅱ)吸附量,这是由于复合材料集成了二者的优点,一步水热过程合成的铌酸盐和钛酸盐产生了协同作用; 再者,由于铌酸盐的嵌入,会形成不同于钛酸盐的晶格隧道("tunnel")结构,有利于在吸附后固陷金属阳离子,避免由于环境条件改变引发的金属离子释放和可能潜在的二次污染[24,25].

2.4　溶液 pH 对 Nb-TNS 吸附Cd(Ⅱ)的影响

溶液 pH 会影响 Nb-TNS 的表面电位以及金属离子在溶液中的存在形态,进而影响重金属离子在材料上的吸附. 图 7 显示不同 pH 下Cd(Ⅱ)的形态分布[35],而溶液 pH 对 Nb-TNS 吸附Cd(Ⅱ)的影响如图 8 所示. 由此可见,溶液的 pH 对Cd(Ⅱ)在 Nb-TNS 的影响较为显著. pH 为 2 ~ 8 时,Cd(Ⅱ)以二价阳离子(Cd^{2+})的形态存在. pH 为 2 时,吸附效果极差,平衡吸附量仅为 28.9 mg·g^{-1},且去除率仅为 19.7%; 当 pH 为 3 ~ 5 时,随着 pH 的增加, Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)平衡吸附量不断增加,平衡吸附量从 74.3 mg·g^{-1}增至 149.7 mg·g^{-1}; 当 pH 继续增大, pH 为 6 ~ 10 时,平衡吸附量不再增加. 因此,最佳 pH 在 5 ~ 6 之间. pH 对 Nb-TNS 的吸附性能可以通过吸附剂表面电位和溶液中 H^+ 与重金属离子竞争吸附剂表面的活性位点[36]来解释. pH 为 2 时, Nb-TNS 表面带正电,与金属阳离子电性相同,静电斥力作用使得Cd(Ⅱ)的吸附量比较低. 随着 pH 的增加, Nb-TNS 表面转变为负电,并且负电量随着 pH 的升高而增加,与金属离子的静电引力逐渐增大,致使Cd(Ⅱ)的吸附量逐渐增高. 在 pH 达到 5 时, Cd(Ⅱ)的吸附量达到峰值 149.7 mg·g^{-1},且具有很高的去除率(99.8%). 此后, pH 再升高,负电荷提高不再显著(图 4),因此Cd(Ⅱ)的吸附量基本不发生变化. 另外,高 pH 下(>8)有羟基络合物 $Cd(OH)^+$ 和沉淀 $Cd(OH)_2$ 的出现,因此本实验中选取 pH 5 为最佳反应条件. 此外,不同 pH 下吸附Cd(Ⅱ)后溶液的 pH 都有所降低,但变化较小(<0.2). 如在最适 pH 5 时,吸附后 pH 降低为 4.86. 吸附后 pH 降低是由于吸附过程中部分Cd(Ⅱ)与 Nb-TNS 层间 H^+ 发生离子交换所致[37],

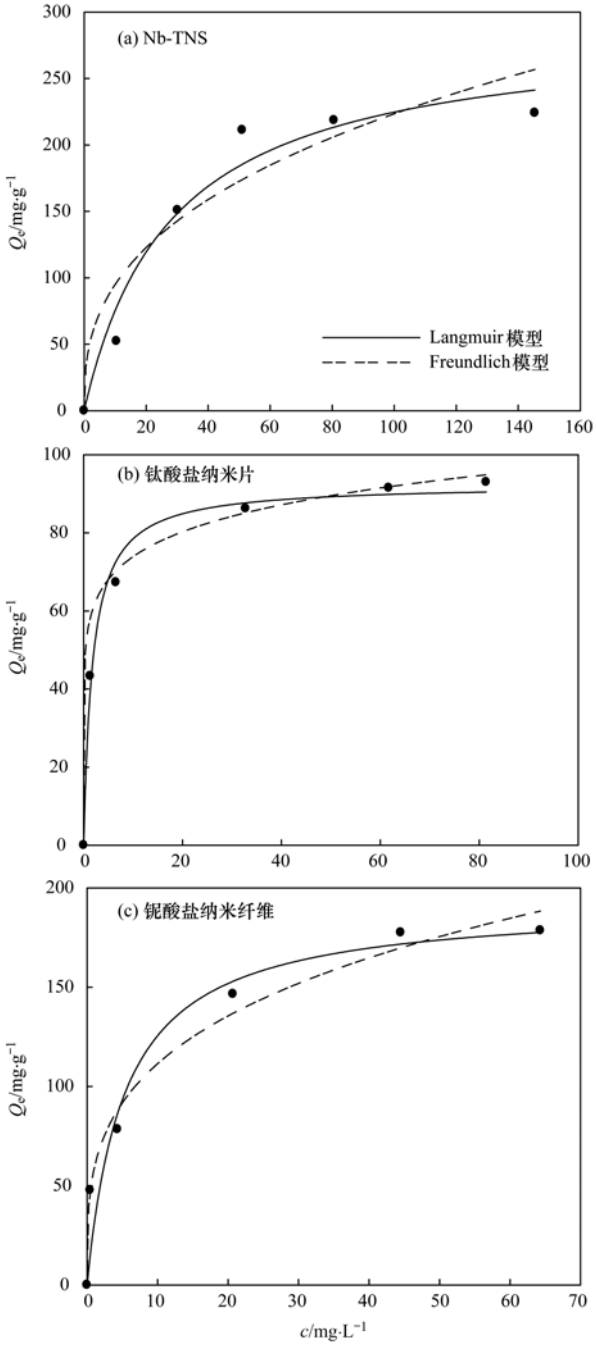


图 6 Nb-TNS、纯钛酸盐纳米片和铌酸盐纳米纤维对Cd(Ⅱ)的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms for Cd(Ⅱ) adsorption by Nb-TNS, titanate nanosheets, and niobate nanofibers

但与 Na^+ 的交换依然为主要机制,因而吸附前后 pH 变化程度较小.

2.5 共存离子对 Nb-TNS 吸附Cd(Ⅱ)的影响

实际水体中往往存在大量的无机离子,如钠、钾、钙、镁等,这些离子的存在可能对 Cd^{2+} 的吸附产生干扰作用. 本研究中讨论了 Na^+、Ca^{2+} 对 Cd(Ⅱ)在 Nb-TNS 上吸附性能的影响见图 9.

由图 9 中可以看到, Na^+ 和 Ca^{2+} 均对 Nb-TNS 吸附Cd(Ⅱ)有不同程度的抑制作用. 抑制的效果大小为: $Na^+ < Ca^{2+}$. 当离子浓度从 0 增加到 10 mmol·L^{-1}时,Cd(Ⅱ)的去除率从 99.8% 分别降到 90.5%(Na^+)和 70.2%(Ca^{2+}). Na^+ 和 Ca^{2+} 对 Cd(Ⅱ)吸附的抑制机制主要在于: ①增加改变 Nb-TNS 的表面电荷,使其对于 Cd^{2+} 的静电作用减弱; ②对 Nb-TNS 的双电层压缩作用致使 Nb-TNS 发生团聚而不利于吸附; ③Na^+ 和 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 的吸附产生的竞争作用[16,38]. 二价离子比一价离子拥有更强的抑制作用,因为其携带电荷多,更易受到 Nb-TNS 的吸引,引起的双电层压缩更显著,且与 Cd^{2+} 竞争吸附更明显.

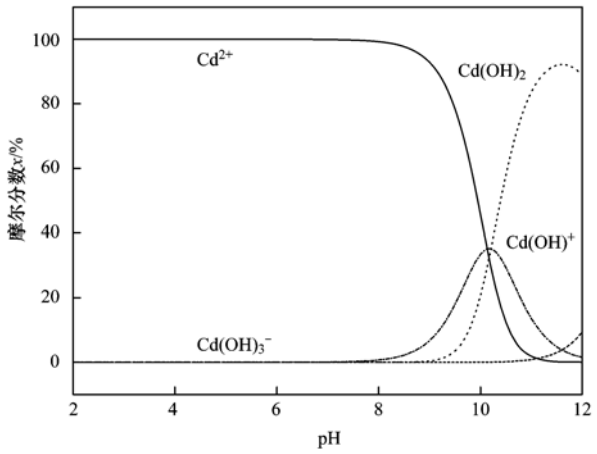


图 7 不同 pH 下Cd(Ⅱ)的形态分布

Fig. 7 Cd(Ⅱ) speciation with the variation in solution pH

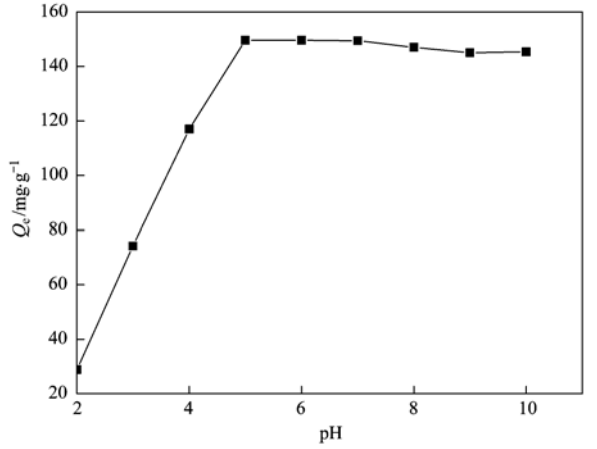


图 8 pH 对Cd(Ⅱ)在 Nb-TNS 上吸附的影响

Fig. 8 Effect of pH on adsorption of Cd(Ⅱ) by Nb-TNS

2.6 腐殖酸(HA)对 Nb-TNS 吸附Cd(Ⅱ)的影响

腐殖酸(HA)对 Nb-TNS 吸附Cd(Ⅱ)的影响如图 10 所示. 从中可以看出,腐殖酸(HA)对Cd(Ⅱ)在 Nb-TNS 上的吸附性能影响不大. 当溶液中加入的 HA 浓度达到50 mg·L^{-1}时, Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的

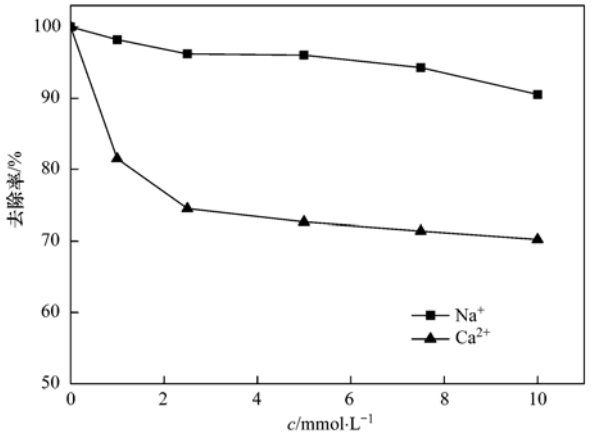


图 9　共存离子对Cd(Ⅱ)在 Nb-TNS 上吸附的影响

Fig. 9　Effect of co-exiting inorganic ions on adsorption of Cd(Ⅱ) by Nb-TNS

去除率从未加有机质时的 99.8% 降低到 98.6%. 由此可见,可溶性腐殖酸对 Nb-TNS 吸附Cd(Ⅱ)存在较小的抑制作用. 一方面是因为加入腐殖酸后,Nb-TNS 表面的部分吸附位点被腐殖酸占据,因而与 Cd^{2+} 产生竞争吸附,抑制了对Cd(Ⅱ)的吸附[17]; 另一方面,附着在材料上的腐殖酸又能通过络合作用捕集溶液中Cd(Ⅱ)[39]而促进吸附[40]. 而两方面作用都较为微弱且综合作用的结果为 HA 的加入对Cd(Ⅱ)的吸附产生较小的抑制.

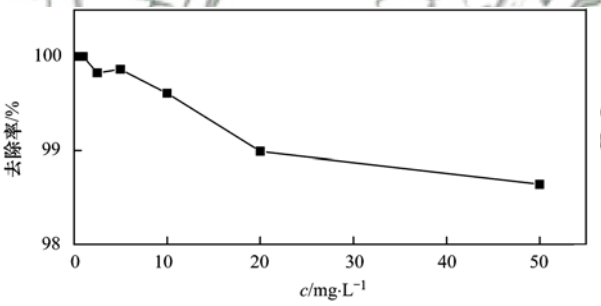


图 10　HA 对Cd(Ⅱ)在 Nb-TNS 上吸附的影响

Fig. 10　Effect of HA on adsorption of Cd(Ⅱ) by Nb-TNS

2.7　材料的回用

Nb-TNS 对Cd(Ⅱ) 的吸附达到平衡后,材料再经解吸和再生过程,并持续吸附-解吸-再生步骤这 3 个循环. 分别用浓度为 0.2、0.4 和 0.6 mol·L^{-1}的 HNO_3 作为解吸剂和0.2 mol·L^{-1}的 NaOH 作为再生剂,分别得到Cd(Ⅱ)的去除率如表 3 所示. 总体而言,再生后的材料依然对Cd(Ⅱ)表现出很高的去除率(>90%). 在 3 次循环后,浓度分别为 0.2、0.4 和 0.6 mol·L^{-1}的 HNO_3 作为解吸剂,再经 NaOH 再生后,Cd(Ⅱ)的去除率分别为 93.7%、96.2% 和 99.6%,表明了材料的优异的再生性能. Cd(Ⅱ)在 Nb-TNS 表面的解吸机制与 H^+ 的取代有关[41]. 溶液 pH 越小, H^+ 浓度越高,溶液中大量的 H^+ 会与吸附的Cd(Ⅱ)竞争吸附位点,当 H^+ 占据表面的吸附位点后,被吸附的Cd(Ⅱ)即会被解吸. 当解吸剂 HNO_3 的浓度越大,解吸效果越好. 经 NaOH 再生后, Nb-TNS 的吸附位点即可恢复[17],再生后的 Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)仍有很高的去除率.

表 3　吸附-解吸-再生循环中的Cd(Ⅱ)的去除率、解吸率和再生率/%

Table 3　Removal rate, desorption rate, and regeneration rate of Cd(Ⅱ) by Nb-TNS after desorption and regeneration in three cycles/%

循环		Cd(Ⅱ)浓度/mol·L^{-1}		
		0.2	0.4	0.6
原始 Nb-TNS	去除率	99.8	99.8	99.8
循环 1	解吸率	92.3	93.2	95.2
循环 1	再生率	98.3	99.5	99.7
循环 2	解吸率	91.1	92.9	94.8
循环 2	再生率	94.5	99.4	99.7
循环 3	解吸率	87.7	91.7	92.3
循环 3	再生率	93.7	96.2	99.6

3　结论

(1)Nb-TNS 经二氧化钛(P25)、五氧化二铌与 NaOH 水热反应合成,其形貌为负载铌酸盐纳米粒子的钛酸纳米片,主体为钛酸盐晶体构型,并且具有较低的等电点(2.6),利于Cd(Ⅱ)的吸附.

(2)Cd(Ⅱ)在 Nb-TNS 上的吸附速率极快, 60 min 内即可达到吸附平衡,吸附机制为 Cd^{2+} 与 Nb-TNS 层间 H^+/Na^+ 的离子交换. Langmuir 等温式拟合的Cd(Ⅱ)的理论最大吸附量为 287.9 mg·g^{-1},高于纯钛酸盐纳米片、铌酸盐纳米纤维及传统吸附剂对Cd(Ⅱ)的单层饱和最大吸附量.

(3)Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)吸附受 pH 影响较大,在酸性较强的环境中吸附受到抑制,高 pH 利于 Nb-TNS 对Cd(Ⅱ)的吸附.

(4)可溶性腐殖酸(HA)对 Nb-TNS 吸附Cd(Ⅱ)存在轻微的抑制作用; 水中常规无机离子 Na^+ 和 Ca^{2+} 均对 Nb-TNS 吸附Cd(Ⅱ)有不同程度的抑制作用,抑制的效果大小为: $Na^+ < Ca^{2+}$.

(5)Nb-TNS 吸附Cd(Ⅱ)后材料的回用,经过吸附-解吸-再生这 3 个步骤,并持续 3 个循环后,仍然对Cd(Ⅱ)有很高的去除率(>93%),可再生性能好,能回收再利用,避免对环境造成二次污染.

参考文献:

[1] 沈倩, 党秀丽. 土壤重金属镉污染及其修复技术研究进展[J]. 安徽农业科学, 2015, **43**(15): 92-94.
Shen Q, Dang X L. Review of soil heavy metal cadmium

pollution and remediation technology[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2015, **43**(15): 92-94.

[2] 韩瑾, 李星, 杨艳玲, 等. 饮用水源突发镉污染的应急处理技术研究[J]. 中国给水排水, 2012, **28**(21): 1-4.
Han J, Li X, Yang Y L, *et al*. Emergency treatment of source water after cadmium pollution accident[J]. China Water & Wastewater, 2012, **28**(21): 1-4.

[3] 段桂兰, 王芳, 岑况, 等. 秸秆还田对水稻镉积累及其亚细胞分布的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(9): 3927-3936.
Duan G L, Wang F, Cen K, *et al*. Effects of straw incorporation on cadmium accumulation and subcellular distribution in rice [J]. Environmental Science, 2017, **38**(9): 3927-3936.

[4] 刘丽君. 水环境中镉污染处理的研究进展[J]. 环境科学与管理, 2012, **37**(6): 124-127.
Liu L J. Cadmium pollution treatment in water environment research progress[J]. Environmental Science and Management, 2012, **37**(6): 124-127.

[5] 韦岩松, 韦吉辉, 黎铉海, 等. 硫化钠、氯化铝在含镉废水稳定化处理中的对比研究[J]. 稀有金属, 2016, **40**(3): 268-274.
Wei Y S, Wei J H, Li X H, *et al*. Stabilization effect of sodium sulfide and aluminum chloride toward cadmium in wastewater treatment[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, **40**(3): 268-274.

[6] 于珊珊, 高正捷, 杨月红, 等. 水体底泥对重金属的吸附机理研究进展[J]. 环境工程, 2015, **33**(S1): 1018-1020.
Yu S S, Gao Z J, Yang Y H, *et al*. Advance of treatment and adsorption mechanism of the sediments of water body on heavy metals[J]. Environmental Engineering, 2015, **33**(S1): 1018-1020.

[7] 杨蓉, 李鸿博, 周永莉, 等. Fe^{3+}负载凹凸棒土(Fe/ATP)结构表征及其稳定化修复镉(Cd)机制研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(8): 3032-3037.
Yang R, Li H B, Zhou Y L, *et al*. Stabilization of cadmium contaminated soils by ferric ion modified attapulgite (Fe/ATP): characterizations and stabilization mechanism[J]. Environmental Science, 2015, **36**(8): 3032-3037.

[8] 王红, 夏雯, 卢平, 等. 生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性[J]. 环境科学, 2017, **38**(9): 3944-3952.
Wang H, Xia W, Lu P, *et al*. Adsorption characteristics of biochar on heavy metals (Pb and Zn) in soil[J]. Environmental Science, 2017, **38**(9): 3944-3952.

[9] 陈佑宁, 赵维, 曹蕾. 新型吸附剂处理水体中重金属离子的研究进展[J]. 化学工程师, 2016, (11): 44-48, 43.
Chen Y N, Zhao W, Cao L. Development of research on adsorption of heavy metal ions from wastewater by a new type of adsorbents[J]. Chemical Engineer, 2016, (11): 44-48, 43.

[10] 曾淦宁, 武晓, 郑林, 等. 负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中Cu(Ⅵ)的研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 530-536.
Zeng G N, Wu X, Zheng L, *et al*. Preparation of nano zero-valent iron/sargassum horneri based activated carbon for removal of Cu(Ⅵ) from aqueous solution[J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 530-536.

[11] 柏松. 农林废弃物在重金属废水吸附处理中的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2014, **37**(1): 94-98.
Bai S. Agricultural and forestry wastes material as potential adsorbent for heavy metal ions from aqueous solutions: a review [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **37**(1): 94-98.

[12] Kul A R, Koyuncu H. Adsorption of Pb(Ⅱ) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **179**(1-3): 332-339.

[13] 王永艳, 文安邦, 史忠林, 等. 三峡库区典型支流库湾消落带沉积泥沙特征及重金属评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(3): 935-941.
Wang Y Y, Wen A B, Shi Z L, *et al*. Characteristics of deposited sediment and assessment of heavy metals in typical tributaries bay riparian zone of the three gorges reservoir[J]. Environmental Science, 2016, **37**(3): 935-941.

[14] 谢章旺, 邵嘉慧, 何义亮. 壳聚糖络合-超滤耦合过程去除溶液中铅离子的研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(6): 1532-1536.
Xie Z W, Shao J H, He Y L. Removal of lead from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration with chitosan [J]. Environmental Science, 2010, **31**(6): 1532-1536.

[15] 范功端, 陈丽茹, 林茹晶, 等. 合成时间对钛酸盐纳米材料的影响及其吸附水中铅的性能研究[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 668-679.
Fan G D, Chen L R, Lin R J, *et al*. Influence of reaction time on titanate nanomaterials and its adsorption capability for lead in aqueous solutions[J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 668-679.

[16] Liu W, Wang T, Borthwick A G L, *et al*. Adsorption of Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} and Cr^{3+} onto titanate nanotubes: competition and effect of inorganic ions[J]. Science of the total environment, 2013, **456-457**: 171-180.

[17] Wang T, Liu W, Xiong L, *et al*. Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(Ⅱ), Cd(Ⅱ) and Cu(Ⅲ) onto titanate nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **215-216**: 366-374.

[18] Wang T, Liu W, Xu N, *et al*. Adsorption and desorption of Cd(Ⅱ) onto titanate nanotubes and efficient regeneration of tubular structures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **250-251**: 379-386.

[19] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, *et al*. Formation of titanium oxide nanotube[J]. Langmuir, 1998, **14**(12): 3160-3163.

[20] Sun X M, Li Y D. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes[J]. Chemistry, 2003, **9**(10): 2229-2238.

[21] Yang D J, Zheng Z F, Liu H W, *et al*. Layered titanate nanofibers as efficient adsorbents for removal of toxic radioactive and heavy metal ions from water[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**(42): 16275-16280.

[22] Xiong L, Yang Y, Mai J X, *et al*. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **156**(2): 313-320.

[23] Xiong L, Chen C, Chen Q, *et al*. Adsorption of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **189**(3): 741-748.

[24] Sun J, Liu L, Zhao X L, *et al*. Capture of radioactive cations from water using niobate nanomaterials with layered and tunnel

structures[J]. RSC Advances, 2015, **5**(92): 75354-75359.

[25] Mu W J, Yu Q H, Li X L, *et al*. Niobate nanofibers for simultaneous adsorptive removal of radioactive strontium and iodine from aqueous solution [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, **693**: 550-557.

[26] 王婷, 刘文, 李学钊, 等. 钛酸盐纳米片光催化-吸附协同去除水中Cu(Ⅵ)和Cu(Ⅲ)[J]. 环境化学, 2015, **34**(10): 1777-1784.
Wang T, Liu W, Li X Z, *et al*. Simultaneous removal of Cu(Ⅵ) and Cu(Ⅲ) by titanate nanosheets through photocatalysis combined with adsorption [J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(10): 1777-1784.

[27] Liu W, Sun W L, Han Y F, *et al*. Adsorption of Cu(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) on titanate nanomaterials synthesized via hydrothermal method under different NaOH concentrations: Role of sodium content [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, **452**: 138-147.

[28] Lee C K, Lin K S, Wu C F, *et al*. Effects of synthesis temperature on the microstructures and basic dyes adsorption of titanate nanotubes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **150**(3): 494-503.

[29] 王英, 易志国, 杨群保, 等. 铌酸钠粉体的水热法合成研究[J]. 无机材料学报, 2007, **22**(2): 247-252.
Wang Y, Yi Z G, Yang Q B, *et al*. Hydrothermal synthesis of sodium niobate ($NaNbO_3$) powders[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, **22**(2): 247-252.

[30] 祝爱梅, 佘希林, 孙瑾, 等. 水热法制备不同形貌铌酸钠纳米晶[J]. 青岛大学学报(自然科学版), 2015, **28**(2): 1-4.
Zhu A M, She X L, Sun J, *et al*. Preparation for different morphology sodium niobate crystals by hydrothermal synthesis [J]. Journal of Qingdao University (Natural Science Edition), 2015, **28**(2): 1-4.

[31] Özacar M, Şengil I A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **98**(1-3): 211-224.

[32] Li Y, Wang J D, Wang X J, *et al*. Adsorption-desorption of Cd(Ⅱ) and Pb(Ⅱ) on Ca-montmorillonite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, **51**(18): 6520-6528.

[33] Kadirvelu K, Namasivayam C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(Ⅱ) from aqueous solution[J]. Advances in Environmental Research, 2003, **7**(2): 471-478.

[34] Kocaoba S. Adsorption of Cd(Ⅱ), Cu(Ⅲ) and Mn(II) on natural sepiolite[J]. Desalination, 2009, **244**(1-3): 24-30.

[35] 雷立, 李学钊, 晋银佳, 等. 温和水热法合成钛酸盐纳米管及其对水中重金属离子的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(5): 1663-1671.
Lei L, Li X Z, Jin Y J, *et al*. Synthesis of titanate nanotubes through a facile hydrothermal method and their adsorption behaviors for heavy metal ions from waters[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(5): 1663-1671.

[36] Liu W, Sun W L, Borthwick A G L, *et al*. Comparison on aggregation and sedimentation of titanium dioxide, titanate nanotubes and titanate nanotubes-TiO_2: influence of pH, ionic strength and natural organic matter[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, **434**: 319-328.

[37] 韩云飞, 刘文, 王婷, 等. Cd(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)和Cr(Ⅲ)在钛酸纳米管上的吸附行为[J]. 环境化学, 2013, **32**(11): 2007-2015.
Han Y F, Liu W, Wang T, *et al*. Adsorption of Cd(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Cu(Ⅱ) and Cr(Ⅲ) onto titanate nanotubes[J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(11): 2007-2015.

[38] Liang S, Guo X Y, Feng N C, *et al*. Adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009, **73**(1): 10-14.

[39] 罗文倩. 镉在腐殖酸、针铁矿及其复合胶体上的吸持特性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009.

[40] Liu W, Zhao X, Wang T, *et al*. Adsorption of U(VI) by multilayer titanate nanotubes: Effects of inorganic cations, carbonate and natural organic matter[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **286**: 427-435.

[41] Chen Q, Peng L M. Structure and applications of titanate and related nanostructures [J]. International Journal of Nanotechnology, 2007, **4**(1-2): 44-65.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 7

Jul. 15, 2018

CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of $PM_{2.5}$ in Typical Regions of China in Recent 20 Years ····· LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, *et al.* (3003)

Evaluation the Extent of Health Damage Caused by $PM_{2.5}$ Particulate in Xi'an City ····· WEI Guo-ru, SHI Xing-min (3014)

Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province ····· JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le (3022)

Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of $PM_{2.5}$ During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing ····· XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, *et al.* (3033)

Comparison of Chemical Components Characteristics of $PM_{2.5}$ Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an ····· LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, *et al.* (3042)

Characteristics and Sources of Carbon Components in $PM_{2.5}$ During Autumn and Winter in Panjin City ····· ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, *et al.* (3051)

Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing ····· HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun (3057)

Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer ····· LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, *et al.* (3067)

Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China ····· YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, *et al.* (3075)

Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO_2 Concentration in Hangzhou ····· PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, *et al.* (3082)

Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources ····· JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, *et al.* (3090)

Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City ····· HU Xu-rui, HU Xiao-yu, WANG Can (3096)

Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production ····· GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, *et al.* (3102)

Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles ····· HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun (3110)

Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing ····· TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, *et al.* (3118)

Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China ····· SHI Dong-qi, LU Xin-wei (3126)

pCO_2 in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors ····· LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue (3134)

Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River ····· KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, *et al.* (3142)

Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems ····· LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, *et al.* (3150)

Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai ····· YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, *et al.* (3158)

Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake ····· LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, *et al.* (3168)

Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface ····· WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, *et al.* (3179)

Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland ····· XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, *et al.* (3187)

Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone ····· ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, *et al.* (3194)

Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate ····· LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, *et al.* (3203)

Behavior and Mechanisms of Cd(Ⅱ) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets ····· KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, *et al.* (3212)

Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter ····· CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, *et al.* (3222)

Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing ····· ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, *et al.* (3230)

Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell ··· LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, *et al.* (3240)

COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations ····· LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, *et al.* (3247)

Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor ····· ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, *et al.* (3254)

Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor ····· FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, *et al.* (3262)

Stability of Nitritation Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration ····· GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, *et al.* (3271)

Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing ····· HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, *et al.* (3279)

Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion ····· SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang (3286)

Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process ····· ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, *et al.* (3297)

Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge ····· SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping (3306)

Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium *Pseudomonas monteilii* Strain H97 ····· CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, *et al.* (3314)

Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil ····· ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, *et al.* (3321)

Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site ····· CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, *et al.* (3329)

Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam ····· WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, *et al.* (3339)

Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi ····· GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, *et al.* (3349)

Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City ····· YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, *et al.* (3358)

Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain ····· LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, *et al.* (3365)

Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin ····· ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, *et al.* (3373)

Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin ····· AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, *et al.* (3382)

Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil ····· TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, *et al.* (3391)

Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings ····· ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, *et al.* (3400)

Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland ····· HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, *et al.* (3409)

Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China ····· ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, *et al.* (3418)

Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors ····· CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, *et al.* (3426)

Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces ····· SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian (3434)

Effect of COD/SO_4^{2-} Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues ····· QIANG Hong, LI Yu-you, PEI Meng-fu (3443)

Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application ····· HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, *et al.* (3452)

Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure ····· PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, *et al.* (3460)