

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

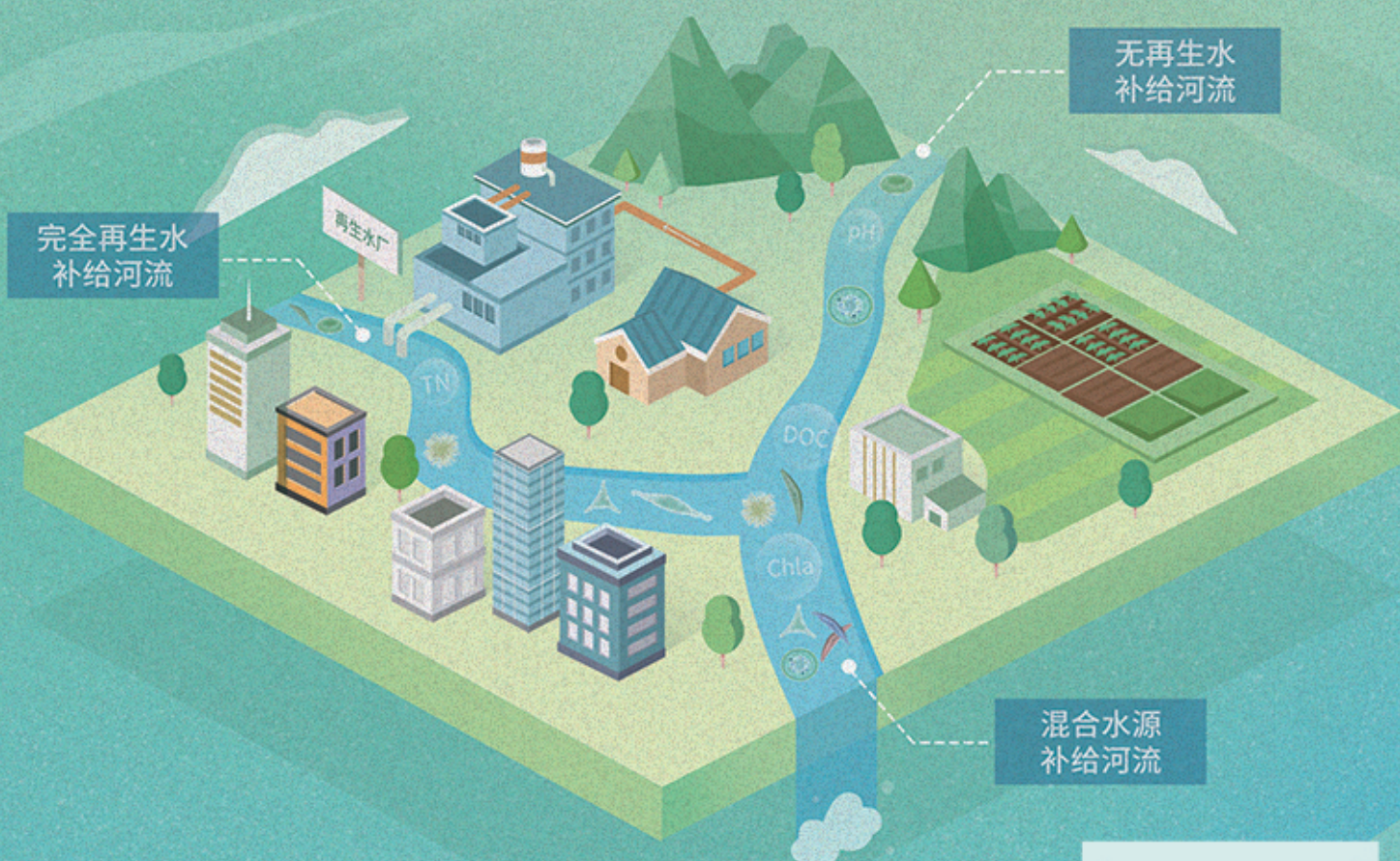
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

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, 孙煜豪, 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)	

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^{1,2}, 郭洪艳², 叶天然², 孔巧平³, 徐晴², 吴朝阳¹, 陈波^{1,2*}, 牛司平²

(1. 安徽工业大学冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 马鞍山 243002; 2. 安徽工业大学能源与环境学院, 马鞍山 243002; 3. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266033)

摘要: 以凹凸棒为载体, 制备出一种热加酸改性凹凸棒负载硫化亚铁复合材料 (MATP-FeS), 并对其除 Mo(VI) 性能进行了分析. 结果表明在 pH = 4.0 和 7.0 的反应条件下, 铁土质量比为 1:2 合成的 MATP-FeS 对 Mo(VI) 的去除率分别为 76.96% 和 54.60%, 而未改性 FeS 对 Mo(VI) 的去除率分别为 23.79% 和 13.28%. MATP-FeS 对 Mo(VI) 的吸附过程符合准二级动力学模型. Langmuir 模型和 Temkin 模型能较好地描述吸附等温过程, 且由 Langmuir 模型计算得到在 318 K 下 MATP-FeS 对 Mo(VI) 的饱和吸附容量为 16.86 mg·g⁻¹. Mo(VI) 去除率在 pH 为 2.0 ~ 3.0 时达到最大值 (95.25%); 氮气、空气和纯氧条件下 MATP-FeS 对 Mo(VI) 的去除率分别为 77.58%、83.97% 和 83.96%; MATP-FeS 在老化 60 d 后对水中 10 mg·L⁻¹ 的 Mo(VI) 仍有 70.53% 的去除率, 远高于未改性的 FeS (14.97%). X 射线光电子能谱 (XPS) 分析结果表明, 反应后 MATP-FeS 表面 Mo 均以正六价形态存在, 结合反应过程模型得出, Mo(VI) 去除机制主要是表面吸附作用.

关键词: 重金属钼; 吸附; 凹凸棒; 硫化亚铁; 改性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)12-5647-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202201181

Preparation of Modified Attapulgite-supported Iron Sulfide and Its Adsorption Mechanism for Mo(VI)

LIAN Jian-jun^{1,2}, WU Hong-yan², YE Tian-ran², KONG Qiao-ping³, XU Qing², WU Zhao-yang¹, CHEN Bo^{1,2*}, NIU Si-ping²

(1. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China; 2. College of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China; 3. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China)

Abstract: A thermally and acid-modified attapulgite-supported iron sulfide composite (MATP-FeS) was prepared using attapulgite as a carrier and then analyzed for enhancing the performance of molybdenum (VI) removal. The results showed that the MATP-FeS at a FeS: attapulgite mass ratio of 1:2 displayed an enhanced molybdenum (VI) removal efficiency of 76.96% and 54.60% at a pH of 4.0 and 7.0 compared to 23.79% and 13.28% for unmodified FeS, respectively. The adsorption of molybdenum (VI) onto MATP-FeS followed pseudo-second-order kinetics. The Langmuir and Temkin models could better describe the adsorption isotherm process. Moreover, the maximum adsorption capacity of MATP-FeS for Mo(VI) calculated by the Langmuir model was 16.86 mg·g⁻¹ at 318 K. The maximum removal efficiency of Mo(VI) reached 95.25% at pH 2.0-3.0. The removal rates of Mo(VI) by MATP-FeS under nitrogen, air, and pure oxygen conditions were 77.58%, 83.97%, and 83.96%, respectively. MATP-FeS after 60 days of aging showed a 70.53% removal rate towards 10 mg·L⁻¹ Mo(VI) in aqueous solution, which was much higher than that of unmodified FeS (14.97%). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis results showed that Mo existed in the positive hexavalent form on the surface of the reacted MATP-FeS. Combined with the reaction process model, it could be concluded that surface adsorption was the main Mo(VI) removal mechanism.

Key words: Mo(VI); adsorption; attapulgite; iron sulfide; modification

随着全球经济的发展, 广泛应用于冶金、化工和电子等领域的重金属钼 (Mo) 需求量逐年增大, 导致含有较高钼浓度的尾矿排水对周边环境带来一定危害. 摄入过多的 Mo(VI) 会导致人体贫血、甲状腺功能减退、肾脏受损和生长迟缓等健康问题^[1]. 目前 Mo(VI) 污水处理方法主要有离子交换法、化学沉淀法和吸附法^[2,3], 吸附法由于具有高效经济和不产生二次污染等优点而被广泛应用. 硫化亚铁 (FeS) 广泛存在于土壤、河流沉积物和地下水中, 通过吸附和离子交换等作用可有效去除水体铬、汞、砷和钼等重金属^[4,5]. 然而纳米 FeS 在实际应用中存在一定缺陷, 如易发生团聚、易被氧化和老化等, 从而降低了其反应活性和吸附性能.

有研究表明, 负载改性可有效改善 FeS 的团聚现象, 增强材料的吸附性能, 如 Su 等^[6] 将石墨氮化碳 (g-C₃N₄) 作为纳米 FeS 的载体, 可有效防止 FeS 的聚集并提高了 Cr(VI) 的吸附能力; Wang 等^[7] 开发了一种 Mg₂Al 层状双氢氧化物负载的硫化亚铁复合材料 (FeS@Mg₂Al-LDH), 结果表明该材料拥有更大的比表面积和更多的吸附位点, 有效防止了 FeS

收稿日期: 2022-01-19; 修订日期: 2022-03-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51709001); 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室开放基金项目 (JKF21-05); 2021 年安徽工业大学“大学生创新创业训练计划”项目 (202110360133)

作者简介: 练建军 (1985 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染生态修复与功能材料研发, E-mail: jilian85@126.com

* 通信作者, E-mail: greenchenbo@163.com

颗粒的聚集. 凹凸棒(ATP)是一种环境友好的天然黏土矿物,具有比表面积大、吸附性能好和价格低廉等优点^[8]. 酸或热改性 ATP 可增大其比表面积,从而提高 ATP 的吸附性能^[9,10]. 基于此,用改性凹凸棒来负载纳米 FeS 有望改善其聚集程度、提高反应活性. 本研究通过热加酸活化凹凸棒(MATP),采用均相沉淀法合成 MATP 负载硫化亚铁(MATP-FeS),并进一步优化 MATP-FeS 的制备参数;系统研究 MATP-FeS 对水体 Mo(VI)的去除性能,并通过相关模型和表征手段探究 MATP-FeS 对水体 Mo(VI)的去除机制,以期在水环境 Mo(VI)污染治理提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

凹凸棒(ATP)取自明光市官山;四水合氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、八水氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、氯化钠(NaCl)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)和钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)均购自中国国药集团化学试剂有限公司;九水合硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)购自中国阿拉丁试剂有限公司.

1.2 改性材料制备

将一定量的凹凸棒放入石英坩埚中,在马弗炉中 300°C 煅烧,冷却后混合均匀,得到热处理凹凸棒(TATP). 将 TATP 与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸混合放入 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 25°C 的恒温摇床中振荡 3 h,离心后用去离子水洗涤至中性,烘干后得到热加酸改性的凹凸棒(MATP),置于干燥密闭容器中保存. 在已有基础上合成纳米 FeS ^[5],复合材料制备中首先将一定浓度的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液倒入盛有 MATP 的螺旋口瓶中,持续通入氮气并磁力搅拌 30 min,之后加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液,继续搅拌混合液 30 min,得到黑色悬浊液之后静置 24 h. 分层后去掉上清液,用无水乙醇清洗并搅拌 10 min,以上操作重复 3 次. 经真空干燥后得到的固体材料标记为 MATP-FeS,储存于真空干燥器中以备后续使用. 通过改变 FeS 和凹凸棒的质量比,制得了理论铁土质量比分别为 1:6、1:4、1:2、1:1 和 2:1 的 MATP-FeS.

1.3 吸附实验

不同材料对 Mo(VI)的吸附性能实验是将 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 样品加入至 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mo(VI)溶液中,以 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡 24 h 后取样测试 Mo(VI)浓度;吸附动力学实验是在初始 pH 为 7.0 的条件下,将系列不同浓度的 MATP-FeS 与 Mo(VI)反应,不同时间点取样后测试溶液中 Mo(VI)浓度;吸附

等温线实验是将 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MATP-FeS 加入至浓度梯度为 $2 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mo(VI)溶液中,分别在 (25 ± 1) 、 (35 ± 1) 和 $(45 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下反应 24 h 后测试 Mo(VI)浓度;采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 调节溶液初始 pH 值为 $2.0 \sim 10.0$,并测定反应后溶液 pH 值,以考察溶液 pH 值的影响作用;考察溶解氧的影响时,在加入 MATP-FeS 材料之前,分别用氮气和纯氧吹脱含 Mo(VI)溶液 30 min,以制造氮气和纯氧反应条件,加上自然空气状态下构成 3 种不同的溶解氧环境,并调节溶液初始 pH 为 7.0;考察材料老化影响时,分别取在密封袋中老化不同时间(0、7、30 和 60 d)的 MATP-FeS 材料进行吸附实验,并调节溶液初始 pH 为 7.0. 各实验取样后均通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,并用硫氰酸盐分光光度法在波长为 465 nm 处测定上清液中 Mo(VI)的质量浓度. 除吸附等温线实验外,其余实验均在 25°C 条件下开展.

1.4 材料表征

对反应前后的材料分别进行场发射扫描电镜分析(FESEM, NANO SEM430, FEI, USA)、比表面积分析(BET, ASAP 2460, USA)、傅立叶红外光谱分析(FTIR, Nicolet Co., USA)、X 射线衍射分析(XRD, Ultima IV, Rigaku Corporation, Japan)和 X 射线光电能谱分析(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo, USA).

1.5 吸附量与模型计算

吸附剂对 Mo(VI)的吸附量(q)采用式(1)计算:

$$q_t = (c_0 - c_t)V/m \quad (1)$$

式中, q_t 为 Mo(VI)的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_0 和 c_t 分别为初始时刻和 t 时刻的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为吸附溶液的体积(mL); m 为吸附剂的投加量(mg).

动力学实验数据采用准一级反应动力学[式(2)]、准一级吸附动力学[式(3)]、准二级吸附动力学[式(4)]和 Elovich 方程[式(5)]进行拟合.

$$\ln(c_t/c_0) = -k_1 t \quad (2)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_2 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_3 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = (1/\beta) \ln \alpha \beta + (1/\beta) \ln t \quad (5)$$

式中, c_t 和 c_0 分别为 $t(\text{min})$ 和初始时 Mo(VI)在水溶液中的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); q_t 和 q_e 分别为 t 时刻(min)和平衡时的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); $k_1(\text{min}^{-1})$ 、 $k_2(\text{min}^{-1})$ 和 $k_3[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$ 分别为准一级反应、准一级吸附和准二级吸附动力学模型的速率常

数; 参数 α 为吸附速率常数 [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$], β ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) 与表面覆盖度和化学吸附活化能有关。

吸附等温实验数据采用 Langmuir [式(6)] 和式(7)]、Freundlich [式(8)]、Temkin [式(9)] 和 Dubinin-Radushkevich [式(10)] 这 4 种模型进行拟合。

$$q_e = Q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (6)$$

$$R_L = 1 / (1 + K_L c_0) \quad (7)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (8)$$

$$q_e = (RT/b_T) \ln A + (RT/b_T) \ln c_e \quad (9)$$

$$\ln Q_e = \ln Q_0 - \beta \varepsilon^2 \quad (10)$$

式中, Q_m 为最大饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 和 c_0 分别为平衡和初始时溶液中 Mo(VI) 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); R_L (无量纲常数) 为 Langmuir 模型的基本特征; K_F [$\text{mg}^{(1-n)} \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$] 和 n 为 Freundlich 吸附平衡常数, 分别表示吸附能力和吸附强度; A 为 Temkin 等温线常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); b_T 为与吸附热有关的常数 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); R 为气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]; T 为热力学温度 (K); Q_e 为 Mo(VI) 在吸附剂上的饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_0 为理论饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); β 为与吸附能有关的常数 [$\text{mol} \cdot (\text{kJ}^2)^{-1}$]; ε 为 Polanyi 吸附势; E 为吸附表观能量 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

采用吉布斯自由能变 (ΔG^θ)、焓变 (ΔH^θ) 和熵变 (ΔS^θ) 进一步评价 MATP-FeS 对 Mo(VI) 吸附的可行性, 热力学参数可由以下公式计算:

$$K_c = c_{Ae} / c_e \quad (11)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T \Delta S^\theta \quad (12)$$

$$\ln K_c = (\Delta S^\theta / R) - (\Delta H^\theta / RT) \quad (13)$$

式中, c_{Ae} 为吸附平衡时较溶液初始浓度减小的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_e 为吸附平衡时溶液的平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); T 为溶液中的绝对温度 (K)。

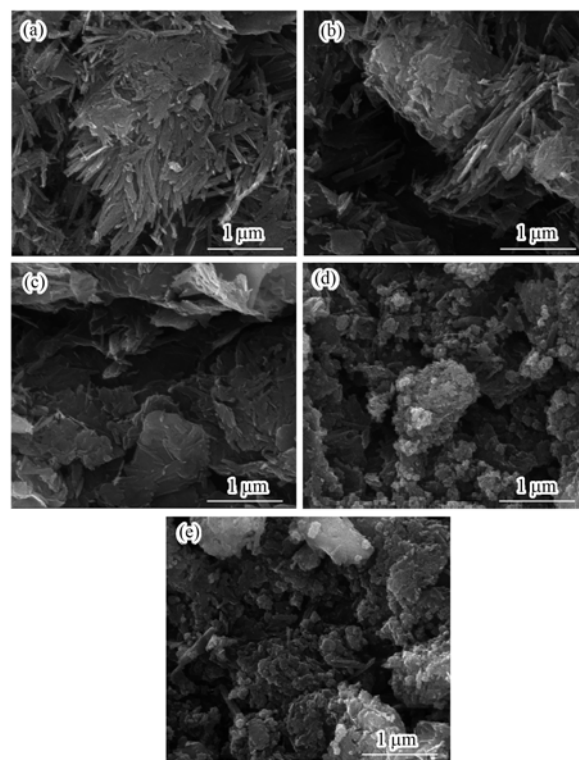
2 结果与讨论

2.1 形貌特征

2.1.1 SEM 和 EDS 分析

原始凹凸棒主要以纤维结构和一些晶束聚集体形态存在, 表面存在明显的棒状结构和少量杂质 [图 1(a)]。热处理后棒状结构依然存在, 表面吸附水和结晶水的丢失使其孔隙增多、孔道变宽 [图 1(b)]。酸化处理进一步去除了碳酸盐杂质^[10], 使其表面形貌较为光滑 [图 1(c)], 同时 H^+ 可置换出 ATP 中的部分阳离子, 增加了表面的孔隙和比表面积^[11]。MATP 负载纳米硫化亚铁后, 凹凸棒表面出

现了分散均匀的纳米 FeS 颗粒 [图 1(d)]。MATP-FeS 与 Mo(VI) 反应后 [图 1(e)], 表面明显覆盖有块状物, 晶束相互聚集成大颗粒, 这可能是由钼酸盐的附着所致^[12]。



(a) 凹凸棒 (ATP), (b) 热改性凹凸棒 (TATP), (c) 热加酸改性凹凸棒 (MATP), (d) 热加酸改性凹凸棒负载的纳米硫化亚铁 (MATP-FeS), (e) 与钼反应后的改性凹凸棒 (MATP-FeS-Mo)

图 1 5 种材料的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of five materials

由图 2(a) 可知, MATP-FeS 主要含有 O、Mg、Al 和 Si 元素, 其中 Si 和 O 是凹凸棒的主要元素^[10], S 和 Fe 峰的出现说明 FeS 已成功负载到凹凸棒表面。与钼酸盐反应后, 材料表面出现了 Mo 峰 [图 2(b)], 这证实了 Mo 已成功吸附在 MATP-FeS 表面。

2.1.2 BET 分析

如表 1 所示, 连续的热和酸改性后所获得的 MATP 比表面积、平均孔径和总孔容较 ATP 有一定提升, 改性过程可清除凹凸棒表面的杂质, 疏通内部孔道^[13], 为后续负载 FeS 提供了有利条件。TATP 比表面积和孔容减小, 可能是高温煅烧后失水部分

表 1 不同材料的主要表面参数

样品	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 /nm	总孔容 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
ATP	147.992	4.887	0.181
TATP	99.186	6.629	0.164
MATP	168.046	5.349	0.225
MATP-FeS	107.077	9.975	0.267

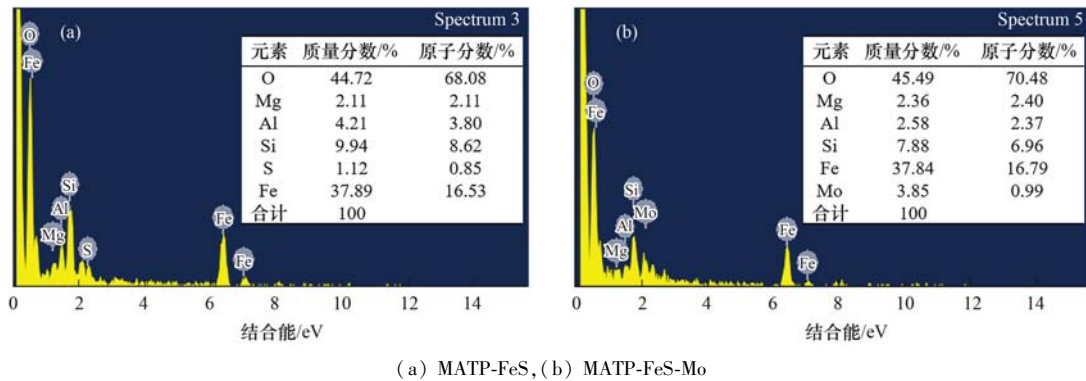


图 2 MATP-FeS 和 MATP-FeS-Mo 的 EDS 能谱图

Fig. 2 EDS spectra of MATP-FeS and MATP-FeS-Mo

结构坍塌所致^[14]. FeS 的引入占据并部分覆盖了 MATP 表面的微孔,使 MATP-FeS 的比表面积有所降低,而负载的 FeS 颗粒较为分散,增加了 MATP 的平均孔径和总孔容^[15].

2.2 吸附性能

2.2.1 不同材料对 Mo(VI) 的去除性能比较

如图 3 所示,在 pH 为 4.0 和 7.0 时,铁土比为 1:2 的 MATP-FeS 对 Mo(VI) 的去除率分别为 76.96% 和 54.60%,远高于 FeS (23.79% 和 13.28%) 和 MATP (6.83% 和 4.96%). 另外,当铁土比从 1:6 增加到 2:1 时, MATP-FeS 对 Mo(VI) 的去除率呈现先增加后降低的趋势,且在 1:2 时达到最高,说明较高和较低的铁土比均不利于 FeS 团聚现象的改善. 因此,本实验选择铁土比 1:2 的 MATP-FeS 展开相关研究.

2.2.2 溶液 pH 的影响

溶液 pH 值对 MATP-FeS 去除 Mo(VI) 性能的影响如图 4(a) 所示, MATP-FeS 对 Mo(VI) 的去除率在 pH 为 2~3 时达到最大值(约 95.25%),然后随 pH 的升高而逐渐降低. 强酸性溶液有利于还原性 Fe^{2+} 的形成,从而产生更多的表面活性位点^[16]; 同时在 pH 值为 2~4 时, MoO_4^{2-} 主要以有利于静电

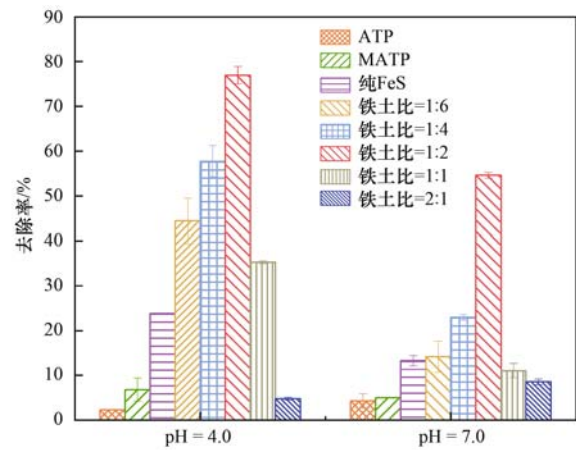


图 3 不同材料除 Mo(VI) 效果

Fig. 3 Removal effect of Mo(VI) by different materials

吸附的形态存在,如 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 和 $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ [图 4(b)],因此, MATP-FeS 和 Mo(VI) 之间的静电吸引力是酸性环境中 Mo(VI) 去除的关键作用[式(14)]^[17]. 而在碱性环境中, MATP-FeS 表面会形成铁的氢氧化物钝化层而阻碍了反应的进行^[16],同时 Mo(VI) 主要以更稳定的 MoO_4^{2-} 形态存在,因此 Mo(VI) 的去除效率明显下降. 由于反应过程中铁离子会消耗一定的 OH^- ,致使反应后溶液 pH 值有所降低. 考虑到实际环境中的酸碱性和 FeS 在酸性

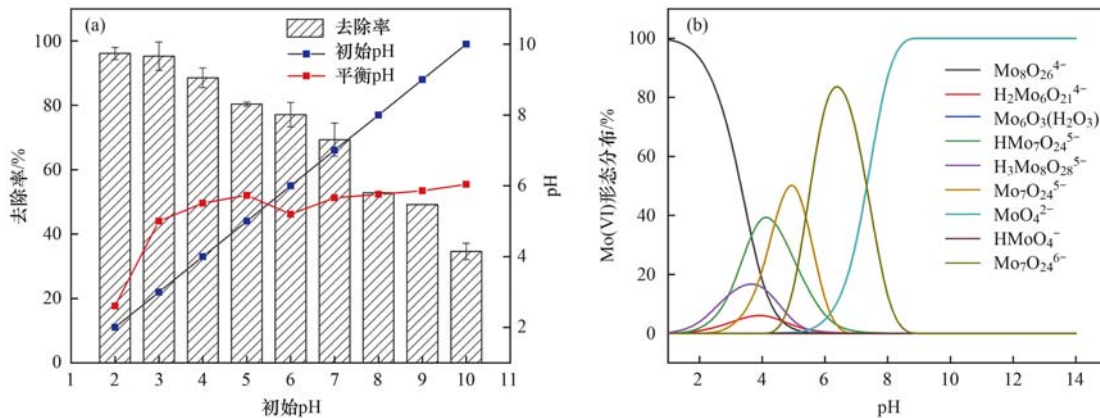
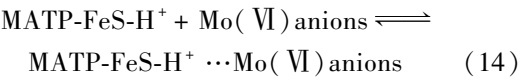


图 4 不同 pH 对 MATP-FeS 吸附 Mo(VI) 的影响和钼酸盐形态的分布

Fig. 4 Effect of pH on Mo(VI) adsorption by MATP-FeS and distribution of molybdate species in pH solution

环境中易发生溶解的特性,本研究后续实验在 pH = 7 的条件下进行.



式中,anions 表示阴离子.

2.2.3 吸附动力学

如图 5 所示,MATP-FeS 对 Mo(VI) 的去除是一个快速吸附过程,随着 MATP-FeS 投加量由 500 mg·L⁻¹增加到2 000 mg·L⁻¹,Mo(VI) 的去除率由 46.10% 提高到了 92.00%,这主要是由材料投加量

的增加提高了其与 Mo(VI) 反应的有效比表面积和吸附官能团所致. 当 Mo(VI) 的初始浓度分别为 5、10 和 20 mg·L⁻¹时,MATP-FeS 对 Mo(VI) 的去除率分别为 95.47%、83.60% 和 63.99%,可见在有限的表面吸附位点,Mo(VI) 初始浓度的增加使其去除效率逐渐降低.

动力学模型研究表明,准二级吸附动力学计算的吸附量 q_e 与实验值更为接近,且该模型拟合的相关系数 R^2 均在 0.99 以上(图 5 和表 2),表明 MATP-FeS 与 Mo(VI) 的反应过程主要以化学吸附

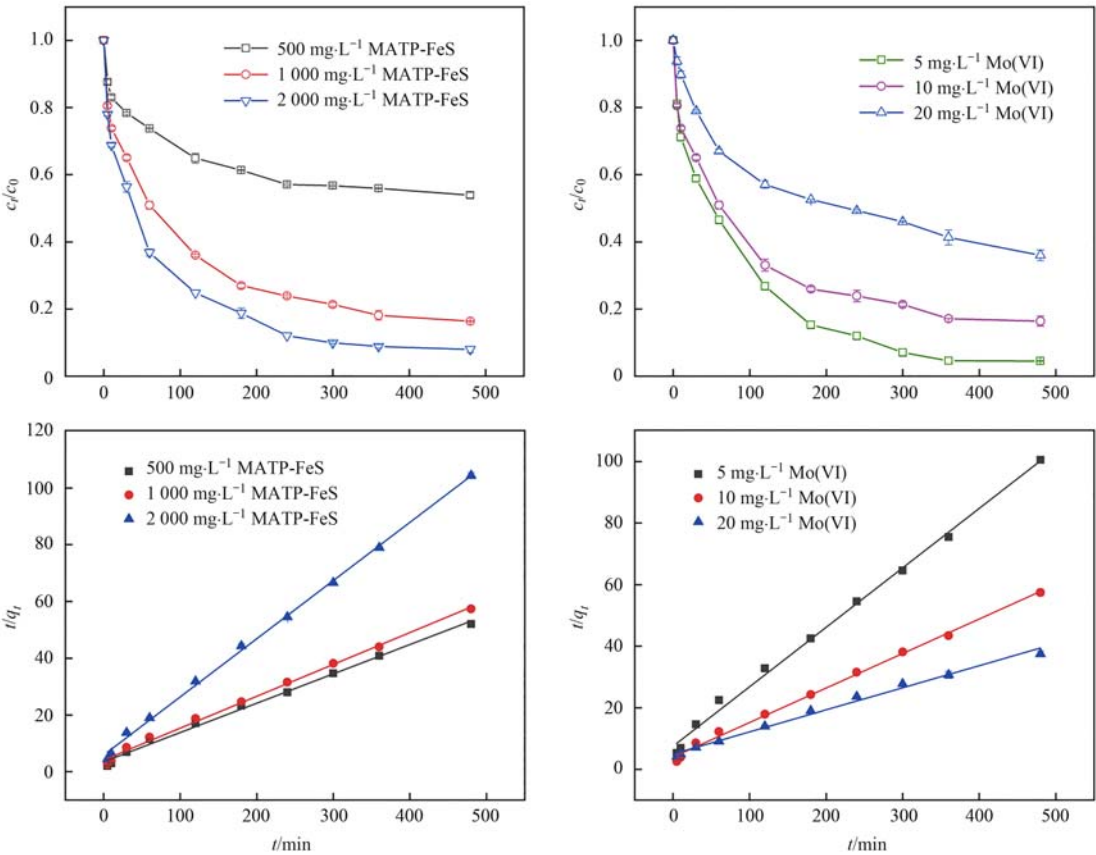


图 5 MATP-FeS 对 Mo(VI) 的吸附过程及其准二级吸附动力学模型拟合

Fig. 5 Adsorption process and pseudo-second-order adsorption kinetic model fitting of MATP-FeS for Mo(VI)

表 2 MATP-FeS 去除 Mo(VI) 的动力学参数对比

Table 2 Comparison of different kinetic constants for removal of Mo(VI) by MATP-FeS

模型和参数	初始 MATP-FeS 投加量/mg·L ⁻¹			初始 Mo(VI) 浓度/mg·L ⁻¹		
	500	1 000	2 000	5	10	20
	11.375 ¹⁾	9.718	5.650	5.774	9.360	15.298
准一级反应动力学	k_1/min^{-1}	0.001	0.004	0.005	0.007	0.004
	R^2	0.828	0.895	0.889	0.943	0.877
准一级吸附动力学	k_2/min^{-1}	0.003	0.004	0.004	0.003	0.005
	$q_{e,\text{cal},1}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	7.985	6.854	3.788	4.972	7.895
	R^2	0.873	0.894	0.819	0.943	0.951
准二级吸附动力学	$k_3/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	0.003	0.003	0.007	0.005	0.003
	$q_{e,\text{cal},2}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	9.674	8.906	4.878	5.177	8.921
	R^2	0.994	0.996	0.998	0.995	0.996
Elovich 方程	$\alpha/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$	1.192	0.811	0.553	0.407	0.816
	$\beta/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.640	0.652	1.195	1.085	0.646
	R^2	0.974	0.977	0.985	0.977	0.973

1) 此行数数值表述 $q_{e,\text{exp}}$,单位为 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

为主^[18],吸附限速步骤可能是化学吸附中吸附质和吸附剂之间共享或交换电子的过程^[17]. 准二级吸附动力学包含了外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等吸附过程,可以更加真实地反映 Mo(VI) 在吸附剂表面的吸附过程^[19].

2.2.4 吸附等温线

MATP-FeS 对 Mo(VI) 的等温吸附过程如图 6 所示,随着 Mo(VI) 初始浓度的增加,吸附量趋于平衡. 模型拟合相关系数 R^2 表明 Langmuir 和 Temkin 等温线比 Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 等温

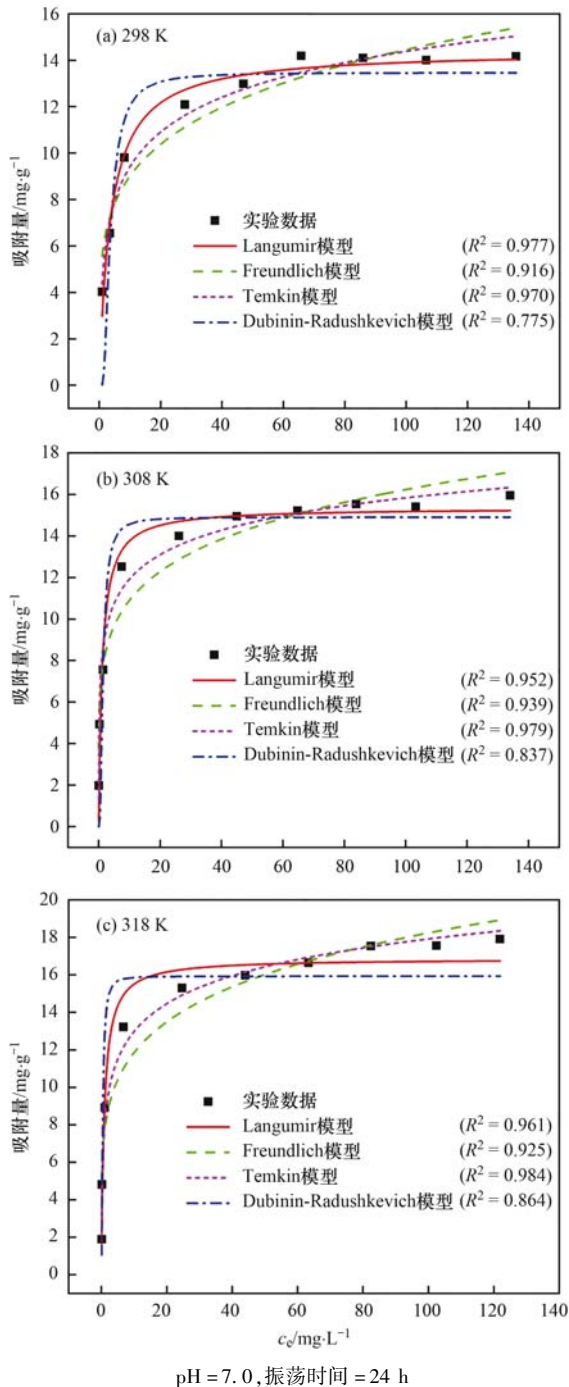


图 6 Mo(VI) 在 MATP-FeS 上的吸附等温线数据和模型

Fig. 6 Adsorption isotherm data and modeling for Mo(VI) on MATP-FeS

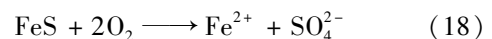
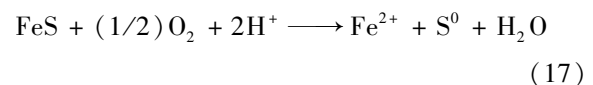
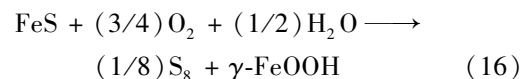
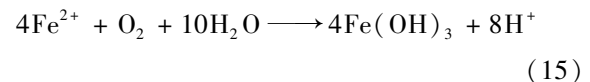
线能更好地拟合实验数据(表 3),且 Langmuir 模型计算的理论最大吸附量 Q_m 与实验值 $Q_{e,\text{exp}}$ 较为接近,说明 MATP-FeS 对 Mo(VI) 的吸附主要以表面的单层吸附为主. 3 种温度下的平衡参数 R_L 值均在 0 ~ 1 的范围内,表明 MATP-FeS 对 Mo(VI) 的吸附过程较易实现;吸附温度从 298 K 上升到 318 K 时, K_L 值从 0.269 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ 增加到 1.132 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$,表明升高温度有利于 Mo(VI) 的吸附. 由 Temkin 模型可知,离子交换过程的典型键能在 8 ~ 16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内,物理吸附过程的吸附能小于 -40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[20]. 3 种温度下 Mo(VI) 的吸附能 b_T 为 1.146 ~ 1.231 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明吸附过程包括化学吸附和物理吸附^[21].

2.2.5 吸附热力学

由表 4 可知, MATP-FeS 吸附 Mo(VI) 过程中 ΔH^0 为正值,表明吸附过程是吸热反应. ΔS^0 是正值表明 Mo(VI) 吸附过程中固-液界面的随机性增加. ΔG^0 是负值表明吸附过程是自发进行的. 另外,随着温度的升高 ΔG^0 值呈下降趋势,说明提高温度有利于反应过程的进行.

2.2.6 溶解氧的影响

将 Mo(VI) 溶液分别置于 N_2 曝气(DO 约为 0.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、空气环境[DO 为 6.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]和 O_2 曝气(DO 达到饱和)环境中,考察溶解氧对 MATP-FeS 去除 Mo(VI) 的影响作用. 结果表明,氮气、空气和纯氧条件下 Mo(VI) 的去除率分别为 77.58%、83.97% 和 83.96% [图 7(a)]. 相比氮气环境,在自然状态和有氧环境中 Mo(VI) 的去除率均有所提高,这可能是由于 O_2 作为一种强氧化剂可以氧化纳米 FeS 生成铁的系列氧化物^[22] [式(15) ~ (18)],而 Mo(VI) 可与 Fe(II) 和 Fe(III) 发生共沉淀和吸附作用从而得以去除^[23]. 这表明 MATP-FeS 对不同溶解氧环境中 Mo(VI) 的去除具有较强的适应性.



2.2.7 MATP-FeS 老化的影响

由图 7(b) 可知,老化 60 d 后,FeS 对 Mo(VI) 的去除率由 29.55% 下降到 14.97%,这主要是由于老化后 FeS 表面聚集的氧化铁或氢氧化铁钝化层会阻碍与 Mo(VI) 的接触^[24];而 MATP-FeS 在老化后仍

表 3 MATP- FeS 去除 Mo(VI) 的吸附等温线参数

Table 3 Isothermal adsorption model parameters for removal of Mo(VI) by MATP-FeS at different temperature

等温线模型	参数	T/K		
		298	308	318
Langmuir		14. 188 ¹⁾	15. 95	18. 10
	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	14. 422	15. 349	16. 864
	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	0. 269	0. 859	1. 132
	R_L	0. 024 ~ 0. 650	0. 008 ~ 0. 368	0. 006 ~ 0. 306
Freundlich	R^2	0. 977	0. 952	0. 961
	$K_F/\text{mg}^{(1-n)}\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$	5. 602	7. 307	7. 692
	n	4. 857	5. 771	5. 333
	R^2	0. 916	0. 939	0. 925
Temkin	$A/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	7. 772	110. 456	42. 080
	$b_T/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1. 146	1. 505	1. 231
	R^2	0. 970	0. 979	0. 984
Dubinin-Radushkevich	$Q_0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	13. 367	14. 899	15. 928
	$\beta/\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$	2. 031	0. 376	0. 069
	$\varepsilon/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0. 496	1. 153	2. 692
	R^2	0. 770	0. 837	0. 864

1) 此行数值表述 $Q_{e,\text{exp}}$, 单位为 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

表 4 MATP-FeS 吸附 Mo(VI) 的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for Mo(VI)

adsorption onto MATP-FeS				
温度/K	ΔG^0 /kJ·mol ⁻¹	ΔH^0 /kJ·mol ⁻¹	ΔS^0 /J·(mol·K) ⁻¹	R^2
298	-1. 728	57. 428	198. 511	0. 933
308	-3. 713			
318	-5. 698			

然能维持 70. 53% 的去除率, 说明凹凸棒石可以有效改善 FeS 颗粒的聚集, 使其在实际应用中具有更高的反应活性.

2. 3 吸附机制

2. 3. 1 FTIR 分析

如图 8(a) 所示, ATP 在 3 400 ~ 3 630 cm^{-1} 处的特征吸收带是晶体孔道中配位水的羟基^[8, 25], 其中, (Fe/Mg)—OH 和 (Al/Mg)—OH 伸缩振动的特征峰

分别位于 3 405 cm^{-1} 和 3 615 cm^{-1} , 1 652 cm^{-1} 处的吸收峰对应 ATP 中沸石水的弯曲振动^[26, 27]. 5 种样品中 Si—OH 和 O—Si—O 基团的伸缩振动都分别在 1 031 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 处出现峰值^[26 ~ 28]. 此外, ATP 和 TATP 分别出现了位于 1 445 cm^{-1} 处的碳酸盐吸收峰^[11] 和 880 cm^{-1} 处的—OH 变形带^[27], 酸活化处理后由于碳酸盐的溶解导致了上述峰值的消失^[27]. 同时, 酸活化处理后 Si—OH 键得到了增强, 导致 MATP 在 1 031 cm^{-1} 处的吸收峰相比 TATP 显著变宽. MATP 负载 FeS 后的—OH 振动峰发生了减弱和偏移, 这可能是与部分吸附水和结晶水的减少有关^[11], 同时在 1 031 cm^{-1} 和 796 cm^{-1} 处与硅相关的峰强度分别降低和消失, 这可能是因为 FeS 的负载增强了硅与 Fe 的耦合, 从而削弱了 Si—OH 的强度^[10]. Mo(VI) 吸附后在 500 ~ 800 cm^{-1} 处的谱带发生了微弱变化, 可能与钼酸根离子和材料表面

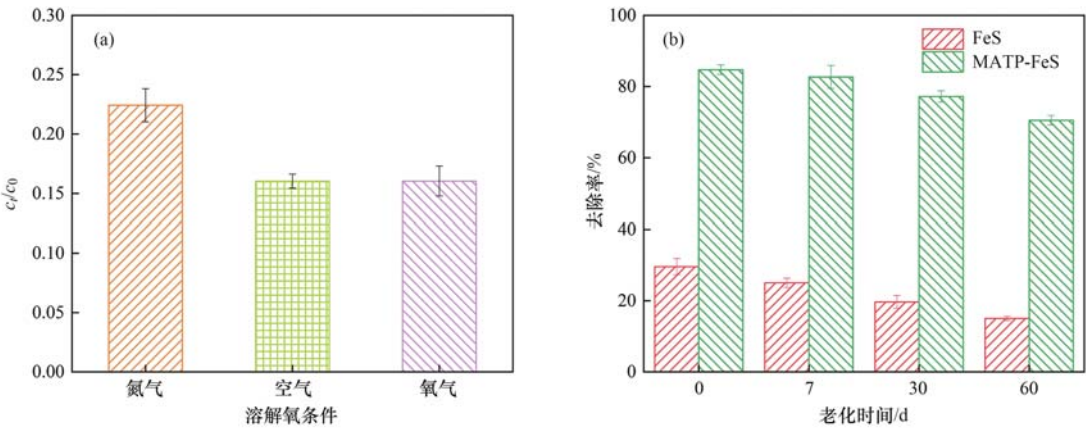


图 7 溶解氧对 MATP-FeS 去除 Mo(VI) 的影响和材料老化时间对 FeS 和 MATP-FeS 去除 Mo(VI) 的影响

Fig. 7 Effect of dissolved oxygen on Mo(VI) removal by MATP-FeS and the effect of aging time on the removal efficiency of Mo(VI) by FeS and MATP-FeS

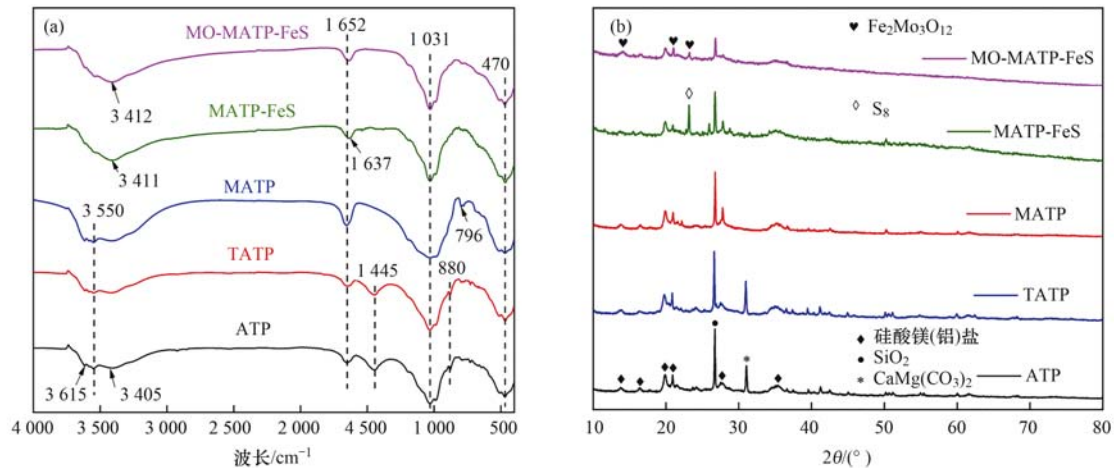


图8 ATP、TATP、MATP、MATP-FeS 和 MATP-FeS-Mo 的红外光谱和 XRD 图

Fig. 8 FTIR spectra and XRD pattern of ATP, TATP, MATP, MATP-FeS, and MATP-FeS-Mo

铁离子发生了相互作用有关^[17].

2.3.2 XRD 分析

由图 8(b) 可知, ATP 在 2θ 为 13.87° 、 16.43° 、 19.88° 、 20.84° 、 27.94° 和 35.38° 处的衍射峰分别对应于凹凸棒的(200)、(130)、(040)、(121)、(400)和(161)晶面衍射(JCPDS NO. 82-1873)^[10,27], 代表硅酸镁(铝)盐; 在 ATP 中同时出现了 SiO_2 ($2\theta = 26.65^\circ$)^[24] 和 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($2\theta = 31.04^\circ$) 的特征衍射峰. TATP 的特征衍射峰基本没有发生变化, 说明热

改性后并未改变其晶体结构. 与 ATP 和 TATP 相比, MATP 中石英(SiO_2)和白云石 [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] 的特征衍射峰均减弱, 这与碳酸盐等杂质的去除有关. MATP-FeS 在 $2\theta = 13.87^\circ$ 的衍射峰变弱, 表明改性反应主要发生在 ATP 的(200)晶面^[25], S_8 特征峰的出现可能是 $\text{S}(\text{II})$ 被氧化成 S_8 所致. 与钼反应后的样品中仍然存在凹凸棒的衍射峰, 同时出现了铁氧化钼 ($\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) 的特征衍射峰(JCPDS No. 80-0195), 表明钼已成功吸附在材料表面.

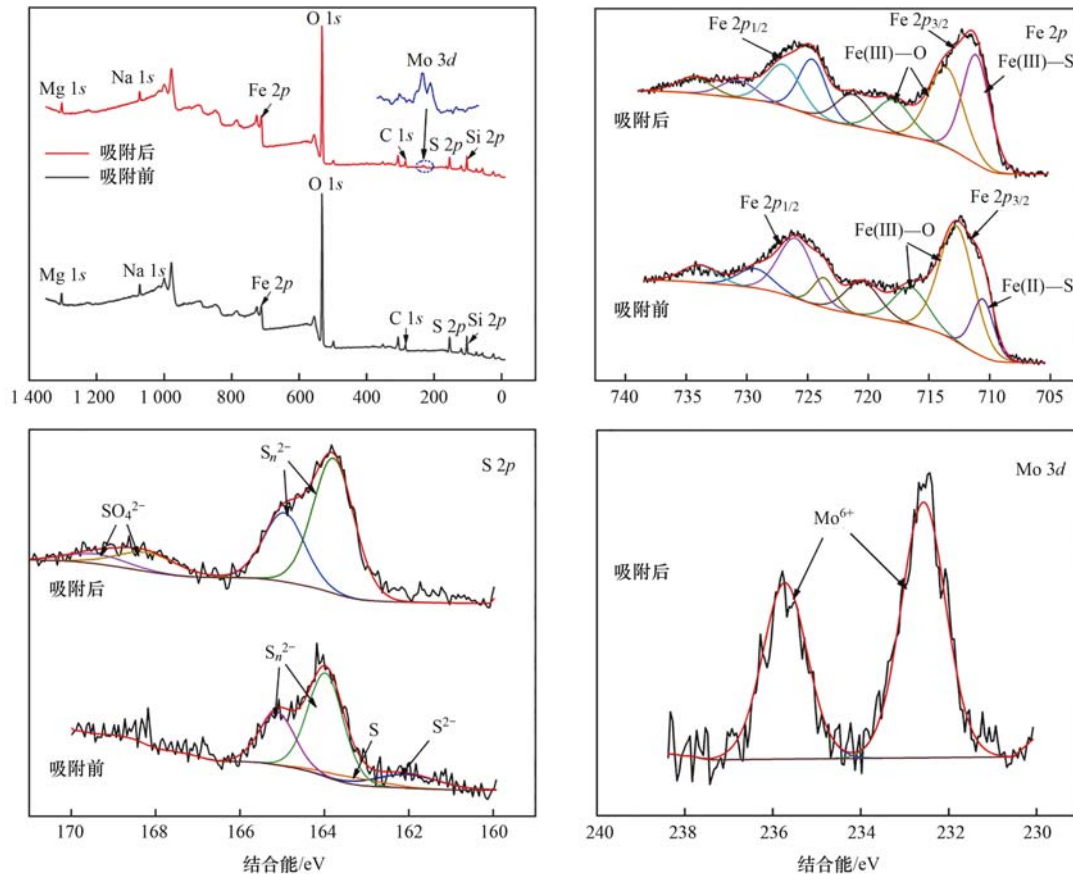


图9 MATP-FeS 吸附 Mo(VI) 前后的 XPS 图谱

Fig. 9 XPS spectra of MATP-FeS before and after Mo(VI) adsorption

2.3.3 XPS 分析

由图 9 可知,反应后的全扫描谱图在 233 eV 附近出现了钼的特征峰,说明钼已吸附到材料表面. 反应前,Fe 2p 分峰图在 710.5 eV 处出现了 FeS 的特征峰^[29],S 2p 分峰图在 162.0、163.9 和 165.1 eV 处分别出现了 S^{2-} ^[30] 和多硫化物(S_n^{2-})的特征峰^[12,30,31],表明 FeS 成功负载到凹凸棒石;反应后,在 Fe 2p 和 S 2p 的分峰图中分别出现了三价铁 [Fe(III)—S] 和 SO_4^{2-} 的特征峰^[31],说明 FeS 参与了 Mo(VI) 的吸附并发生了一定的氧化. 反应后 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 的结合能所对应的是 Mo(VI) 的特征峰,表明 Mo(VI) 主要通过表面吸附作用而去除.

3 结论

本文制备了热加酸改性凹凸棒负载硫化亚铁用于水体钼酸盐的去除. 凹凸棒经热和酸改性后具有较大的比表面积,且铁土质量比为 1:2 的 MATP-FeS 对 Mo(VI) 的吸附效果最佳;酸性环境有利于 Mo(VI) 的去除;MATP-FeS 吸附 Mo(VI) 过程符合准二级吸附动力学模型、Langmuir 和 Temkin 等温吸附模型,且去除机制主要为表面吸附作用. 溶解氧和老化实验表明 MATP-FeS 较 FeS 具有更稳定的吸附性能.

参考文献:

- [1] Tu Y J, You C F, Chang C K, *et al.* XANES evidence of molybdenum adsorption onto novel fabricated nano-magnetic $CuFe_2O_4$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **244**: 343-349.
- [2] Polowczyk I, Cyganowski P, Urbano B F, *et al.* Amberlite IRA-400 and IRA-743 chelating resins for the sorption and recovery of molybdenum (VI) and vanadium (V): equilibrium and kinetic studies [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, **169**: 496-507.
- [3] Tu Y J, Chan T S, Tu H W, *et al.* Rapid and efficient removal/recovery of molybdenum onto $ZnFe_2O_4$ nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2016, **148**: 452-458.
- [4] Rickard D, Luther G W. Chemistry of iron sulfides [J]. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(2): 514-562.
- [5] Lian J J, Wang H L, He H P, *et al.* The reaction of amorphous iron sulfide with Mo(VI) under different pH conditions [J]. *Chemosphere*, 2021, **266**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128946.
- [6] Su J J, Hao H, Lv X F, *et al.* Properties and mechanism of hexavalent chromium removal by FeS@ graphite carbon nitride nanocomposites [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, **597**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.124751.
- [7] Wang L J, Wang M X, Li Z J, *et al.* Enhanced removal of trace mercury from surface water using a novel Mg_2Al layered double hydroxide supported iron sulfide composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **393**, doi: 10.1016/j.cej.2020.124635.
- [8] Gao D G, Zhang Y H, Lyu B, *et al.* Nanocomposite based on poly (acrylic acid)/attapulgite towards flame retardant of cotton fabrics [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, **206**: 245-253.
- [9] Yin H B, Ren C, Li W. Introducing hydrate aluminum into porous thermally-treated calcium-rich attapulgite to enhance its phosphorus sorption capacity for sediment internal loading management [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **348**: 704-712.
- [10] Zhang W Y, Qian L B, Chen Y, *et al.* Nanoscale zero-valent iron supported by attapulgite produced at different acid modification: Synthesis mechanism and the role of silicon on Cr(VI) removal [J]. *Chemosphere*, 2021, **267**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129183.
- [11] 陈哲, 冯秀娟, 朱易春, 等. 天然及改性凹凸棒对稀土矿土壤中重金属铅的钝化效果研究 [J]. *岩矿测试*, 2020, **39**(6): 847-855.
Chen Z, Feng X J, Zhu Y C, *et al.* Study on the passivation effect of natural and modified attapulgite on heavy metal lead in soils of the rare earth tailings [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, **39**(6): 847-855.
- [12] Lian J J, Yang M, Wang H L, *et al.* Enhanced molybdenum (VI) removal using sulfide-modified nanoscale zerovalent iron: kinetics and influencing factors [J]. *Water Science and Technology*, 2021, **83**(2): 297-308.
- [13] Guo N, Wang J S, Li J, *et al.* Dynamic adsorption of Cd^{2+} onto acid-modified attapulgite from aqueous solution [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2014, **62**(5): 415-424.
- [14] 廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 等. 功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 Pb^{2+} 的吸附行为 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 387-397.
Liao X F, Zhong J P, Chen Y N, *et al.* Preparation of functional attapulgite composite and its adsorption behaviors for congo red [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 387-397.
- [15] 孙悦. 硫化亚铁复合材料的制备及其对水中汞离子的去除性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
Sun Y. Preparation of iron sulfide composites for the removal of mercury from aqueous system [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [16] 王虹, 朱亮亮, 袁伶俐. 改性凹凸棒土负载纳米零价铁的制备及降解亚甲基蓝的研究 [J]. *四川化工*, 2020, **23**(1): 6-10.
Wang H, Zhu L L, Yuan L W. Preparation of modified attapulgite-loaded nano-zero-valent iron and study on degradation of methylene blue [J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2020, **23**(1): 6-10.
- [17] Lian J J, Zhou F J, Chen B, *et al.* Enhanced adsorption of molybdenum (VI) onto drinking water treatment residues modified by thermal treatment and acid activation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **244**, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118719.
- [18] Wang K W, She X L, Chen S, *et al.* Boosting hydrogen evolution via optimized hydrogen adsorption at the interface of CoP_3 and Ni_2P [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**: 5560-5565.
- [19] 练建军. 人工湿地基质植物除钼机理与效能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
Lian J J. Study on mechanism and performance of substrates and plants for molybdenum removal in constructed wetland [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [20] Helfferich F. Ion exchange [M]. New York, USA: McGraw-Hill, 1962.
- [21] Lian J J, Yang M, Chen B, *et al.* Characteristics and

- mechanisms of molybdenum (VI) adsorption by drinking water treatment residue[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, **142**: 235-243.
- [22] Du J K, Bao J G, Lu C H, *et al.* Reductive sequestration of chromate by hierarchical FeS @ Fe⁰ particles [J]. *Water Research*, 2016, **102**: 73-81.
- [23] Afkhami A, Norooz-Asl R. Removal, preconcentration and determination of Mo (VI) from water and wastewater samples using maghemite nanoparticles [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, **346** (1-3): 52-57.
- [24] Dong L, Lin L, Li Q Y, *et al.* Enhanced nitrate-nitrogen removal by modified attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron treating simulated groundwater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **213**: 151-158.
- [25] Xu L, Liu Y N, Wang J G, *et al.* Selective adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ on amino-modified attapulgite: Kinetic, thermal dynamic and DFT studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **404**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124140.
- [26] Uddin M K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **308**: 438-462.
- [27] Wang Q, Wen J, Hu X H, *et al.* Immobilization of Cr(VI) contaminated soil using green-tea impregnated attapulgite [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **278**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123967.
- [28] 陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 等. 凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制[J]. *环境科学*, 2018, **39** (10): 4744-4751.
- Chen Z X, Chen C S, Chen W P, *et al.* Effect and mechanism of attapulgite and its modified materials on bioavailability of cadmium in soil [J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (10): 4744-4751.
- [29] 吴军. 硫化的铁基纳米复合材料对污染物的去除和迁移转化的影响及机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- Wu J. Effects of sulfidated iron-based nano-composites on the removal and fate of contaminants and basic mechanisms [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [30] Neal A L, Techkarnjanaruk S, Dohnalkova A, *et al.* Iron sulfides and sulfur species produced at hematite surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, **65** (2): 223-235.
- [31] 毛喆, 李丹, 钟音, 等. 硫化亚铁矿物的生物合成及其对六溴环十二烷的还原脱溴研究[J]. *地球化学*, 2016, **45** (6): 601-613.
- Mao Z, Li D, Zhong Y, *et al.* Study on biosynthesis of FeS and reductive debromination of hexabromocyclododecane (HBCD) [J]. *Geochimica*, 2016, **45** (6): 601-613.

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-qiu, 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)