

目次(卷终)

基于气象条件指数的我国重点区域 PM _{2.5} 和臭氧复合污染气象影响评估	杨欣, 杨元琴, 李红, 高健, 牛军捷, 储王辉, 刘世杰, 陈义珍, 何友江, 赵好希 (6433)
“2+26”城市 PM _{2.5} 与气象因子的尺度依存关系及影响因素分析	吴舒祺, 金团团, 郑冬阳, 顾杨吻, 赵文吉 (6441)
武汉军运会前后大气 PM _{2.5} 化学组分和来源	刘世豪, 孔少飞, 郑煌, 陈楠, 祝波, 祁士华 (6452)
2016~2020年邯郸市冬季 PM _{2.5} 污染特征与来源解析	牛红亚, 高娜娜, 鲍晓磊, 胡伟, 胡偲豪, 吴春苗, 马心怡, 纪晓腾, 樊景森, 王金喜 (6463)
渭南市冬季 PM _{2.5} 化学组成及来源解析	郭景宁, 李小飞, 余锋, 张蕊, 高月, 杨雯 (6474)
长三角城郊冬季 PM _{2.5} 中铵盐的形成过程及来源解析	项妍琨, 曹芳, 张雯洪, 范美益, 章炎麟 (6486)
上海城区硝基芳香族化合物的化学组成及特征分析	杨露, 马英歌, 郁建珍, 吴宇航, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 黄成, 童张法 (6495)
吕梁市 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评估	牟玲, 刘紫叶, 李杨勇, 李雪梅, 李晓帆, 刘添, 冯传阳, 姜辛 (6508)
广西背景大气中生物质燃烧对碳质气溶胶组成和吸光性的影响	吴星麒, 曹芳, 洪一航, 邢佳莉 (6518)
南京北郊大气棕碳吸光特性、来源及其季节变化特征	陈星州, 崔世杰, 张运江, 先久坤, 王镜雯, 汪俊峰, 盖鑫磊 (6529)
京津冀地区“煤改电”对 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	张茹婷, 陈传敏, 刘松涛, 吴华成, 周卫青, 李朋 (6541)
基于化学损耗修正的青岛胶州市环境 VOCs 来源解析	孔翠丽, 吴雨彤, 顾瑶, 宋江邦, 孟赫, 石来元, 刘保双 (6551)
聊城市城区夏季 VOCs 污染特征及来源解析	李万勇, 黄浩瑜, 王艳振, 朱子博, 王一秋, 高艳珊, 彭娜娜, 伦小秀, 黄亮, 冯如帆, 菅月诚, 王强 (6564)
基于三维空气质量模型的淄博市臭氧及前体物来源解析	张馨心, 赵秀颖, 黄凌, 薛金, 卞锦婷, 王杨君, 李莉 (6576)
中国高温下臭氧抑制事件的时空特征及其影响因素	欧林冲, 陈伟华, 伍永康, 吴乐敏, 王雪梅 (6586)
基于无人机的城市大气细颗粒物与臭氧污染探测与溯源研究进展	曲雅微, 王体健, 袁成, 吴昊 (6598)
京津冀地区机动车细颗粒物污染的健康影响分析	郝永佩, 宋晓伟, 宋晓东, 王京伟, 程鹏 (6610)
中国水泥行业通过 CCUS 技术的减排潜力评估	魏宁, 刘胜男, 魏凤, 李小春 (6621)
钢铁行业生命周期碳排放核算及减排潜力评估	宋晓璐, 杜帅, 邓陈宁, 谢明辉, 沈鹏, 赵慈, 陈忱, 刘晓宇 (6630)
珠江三角洲二氧化碳源汇演变特征及驱动因素	胡景心, 沙青娥, 刘慧琳, 张雪驰, 郑君瑜 (6643)
东莞市低碳路径下加速电气化对 CO ₂ 和污染物协同减排影响	吴乐敏, 陈丙寅, 欧林冲, 白玉洁, 刘可旋, 王伟文, 彭勃, 王雪梅 (6653)
县域尺度下长株潭地区城市化与碳排放的关系	刘贤赵, 李阳 (6664)
城市草坪温室气体排放特征及影响因素	陈丽涵, 刘硕, 林溢, 郭娜, 臧昆鹏, 陈圆圆, 李嘉鑫, 邱珊珊, 卿雪梅, 洪海祥, 蒋凯, 熊浩宇, 方双喜 (6680)
双视角下中国畜牧业甲烷排放的温室效应	刘舒乐, 严薇, 高庆先, 马占云 (6692)
中国典型流域有机磷酸酯的污染特征与风险评估	赵江陆, 路海健, 吕佳佩, 杨江涛, 罗莹, 曹渺, 孙善伟, 郭昌胜, 徐建 (6700)
黄河下游悬河段饮用水源地土壤重金属污染、来源及健康风险	彭超月, 任翀, 申浩欣, 王艳峰, 段海静, 王玉龙, 李旭辉, 刘德新, 马建华 (6710)
黄河干流沉积物重金属的赋存形态特征及污染评价	王依滴, 欧阳威, 刘连华, 陆中桂 (6720)
土地利用结构与空间格局对鄱阳湖流域中小河流水质的影响	温嘉伟, 王鹏, 黄高翔, 张华, 聂明华, 丁明军, 折远洋 (6728)
内蒙古典型湖泊水环境特征及水质评价	王欣远, 潘保柱, 王立新, 刘铁军, 廖梓龙, 韩语, 杨子杰 (6744)
锡林河上游雨季降水、河水和地下水转化关系	孙金, 王怡璇, 杨璐, 段利民, 褚少杰, 张桂馨, 张波, 刘廷玺 (6754)
西北盐湖流域地下水水化学特征及控制因素	艳艳, 高瑞忠, 刘廷玺, 房丽晶, 王银龙 (6767)
巴里坤-伊吾盆地平原区地下水污染风险评价	刘钰, 曾妍妍, 周金龙, 闫志云, 白凡 (6778)
亚硫酸氢盐强化微量 Fe ²⁺ 活化过二硫酸盐降解扑热息痛	莫苗婷, 聂淑华, 晏彩霞, 丁明军, 陈诗瑶, 聂明华 (6790)
污泥生物炭活化过一硫酸盐降解环丙沙星	郑大洋, 邹佳丽, 徐皓, 王滕, 石宇翔, 陈永健, 李彬阳, 王亚宜, 冯沁, 吴敏 (6801)
NaHCO ₃ 活化荞麦皮生物炭对碘酸钾的吸附	魏红, 赵江娟, 景立明, 钮金芬, 付冉, 董莹 (6811)
竹基 N、P 共掺杂活性炭的制备及其铜离子吸附性能	王贵龙, 刘艳艳, 江荣源, 李思敏, 林冠峰, 卢贝丽, 黄彪, 陈燕丹 (6823)
西南高山峡谷区植被变化及影响因素分析	赖金林, 齐实, 崔冉冉, 廖瑞恩, 唐颖, 李鹏 (6833)
生物炭施用对农田土壤团聚体及有机碳影响的整合分析	孟艳, 沈亚文, 孟维伟, 王旭清, 李宗新, 刘开昌, 代红翠 (6847)
农田土壤碳循环过程及其量化方法	孙昭安, 朱彪 (6857)
生物炭施用 5 a 后对桂北桉树人工林土壤有机碳组分的影响	牟芝熠, 沈育伊, 曹杨, 王紫卉, 陈运霜, 滕秋梅, 黄科朝, 毛馨月, 徐广平 (6869)
喀斯特地区植被恢复下土壤活性有机碳与碳库管理指数的演变特征	蔡华, 舒英格, 王昌敏, 廖远行, 罗秀龙, 龙慧, 李雪梅 (6880)
中国典型抗生素在环境介质中的污染特征与生态风险评估	陈丽红, 曹莹, 李强, 孟甜, 张森 (6894)
基于 MGWR 的土壤 pH 值空间建模及其影响因素分析	赵明松, 陈宣强, 徐少杰, 邱士其, 王世航 (6909)
某燃煤电厂周边农田土壤重金属污染特征及源解析	张军, 李旭, 刘磊玉, 李雨茹 (6921)
重庆典型在产石化场地土壤污染特征及来源解析	张渝蓉, 罗帅, 陈媛, 曹军, 刘斌, 刘元元 (6933)
高垦殖丘陵区不同类型农用地土壤中抗生素抗性基因分布特征	陈瑞, 程建华, 唐翔宇 (6947)
有机肥配施生物炭对果园土壤反硝化微生物和酶活性的影响	邓正昕, 高明, 熊子怡, 王莹燕, 谢军, 王子芳 (6955)
有机肥处理对旱地红壤细菌群落及玉米生产力的影响	林婷婷, 郑洁, 朱国繁, 梁璐, 杨叶钰萍, 刘佳, 徐勤松, 孙波, 蒋瑞霖 (6965)
微塑料和镉复合污染对狼尾草根际土壤微生物群落结构和功能的影响	段莉阳, 张玉, 任学敏, 李玉英, 张英君, 张浩, 韩辉, 陈兆进 (6973)
设施番茄种植年限对土壤理化性质及微生物群落的影响	赵阳阳, 刘银双, 宋瑶, 张晓旭, 贾振华, 黄亚丽 (6982)
3 种氧化剂对焦化场地多环芳烃的修复效果与土著微生物的响应关系	李伟, 王伟伟, 孟祥宇, 孙英杰, 王亚楠, 李书鹏, 杨乐巍, 刘鹏, 刘渊文 (6992)
河北省不同盐渍化土壤类型的微生物多样性与种群结构	刘银双, 牛宏进, 赵阳阳, 孙宏勇, 陈晓波, 黄亚丽 (7004)
玉米根际微生物氮磷转化的功能基因组学分析	汪香君, 姜美彤, 李森, 倪浩为, 孙波, 梁玉婷 (7014)
外源菌剂联合柠檬酸强化龙葵修复土壤镉污染	王楷, 王丽, 王一钡, 游梦, 梁婷, 邹茸, 范洪黎 (7024)
1 株肠杆菌与硫酸盐联合施用对水稻积累镉的影响	张朴心, 姚俊帆, 刘玉玲, 张威宇, 尹雪斐, 铁柏清 (7036)
《环境科学》第 44 卷(2023 年)总目录	(7045)
《环境科学》征订启事(6507)	
《环境科学》征稿简则(6620)	
信息(6743, 6846, 6856)	

竹基 N、P 共掺杂活性炭的制备及其镧离子吸附性能

王贵龙, 刘艳艳, 江荣源, 李思敏, 林冠烽*, 卢贝丽, 黄彪, 陈燕丹

(福建农林大学材料工程学院, 福州 350002)

摘要: 采用磷酸氢二铵为活化剂和 N、P 源, 竹屑为碳源, 通过一步热解法制备 N、P 共掺杂活性炭, 并将其用于高效去除水溶液中的 La^{3+} 。分析了活化温度和 pH 值对 La^{3+} 吸附性能的影响, 并通过 TG-IR、SEM-EDX、孔隙结构、XPS 以及亲水性等探究其活化和吸附机制。结果表明, 磷酸氢二铵在高温下容易分解产生氨气和磷酸, 对物料起到活化作用, 促进活性炭比表面积和孔隙容积的提高; 作为 N、P 源, 磷酸氢二铵的添加成功实现了活性炭的 N、P 共掺杂, 而含 N、P 官能团的引入是提升 La^{3+} 吸附量的关键。其中, 石墨氮可以提供 $\text{La}^{3+}-\pi$ 键间的相互作用, $\text{C}=\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{C}/\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 可通过络合作用和静电作用为吸附 La^{3+} 提供活性位点。 La^{3+} 在 N、P 共掺杂活性炭上的吸附是吸热和自发的, 吸附过程符合 Langmuir 等温式和二级动力学模型。在活化温度为 900°C , $\text{pH}=6$ 的工艺条件下, N、P 共掺杂活性炭的吸附量高达 $55.18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 比未掺杂样品高 2.53 倍, 并且其在 $\text{La}^{3+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ 共存体系中对 La^{3+} 的吸附选择性分别达到 93.49% 和 82.49%, 经过 5 次连续的吸附-解吸循环实验去除效率仍高于 54%。

关键词: 竹基活性炭; N、P 共掺杂; 磷酸氢二铵; 活化; 一步热解

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)12-6823-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202211255

Preparation of Bamboo-based N, P Co-doped Activated Carbon and Its Lanthanum Ion Adsorption Performance

WANG Gui-long, LIU Yan-yan, JIANG Rong-yuan, LI Si-min, LIN Guan-feng*, LU Bei-li, HUANG Biao, CHEN Yan-dan

(College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Using diammonium hydrogen phosphate as an activator and N and P source and bamboo chips as the carbon source, N, P co-doped activated carbon was prepared by one-step pyrolysis and used to efficiently remove La^{3+} in aqueous solutions. The effects of activation temperature and pH value on the adsorption performance of La^{3+} were analyzed, and the activation and adsorption mechanisms were explored using TG-IR, SEM-EDX, pore structure, XPS, and hydrophilicity. The results showed that diammonium hydrogen phosphate easily decomposed at a high temperature to produce ammonia and phosphoric acid, which activated the material and promoted the increase in the specific surface area and pore volume of the activated carbon. As an N and P source, the addition of diammonium hydrogen phosphate successfully achieved the N, P co-doping of activated carbon, and the introduction of N- and P-containing functional groups was the key to enhance the adsorption of La^{3+} . Among them, graphitic nitrogen could provide interactions between $\text{La}^{3+}-\pi$ bonds, and $\text{C}=\text{P}=\text{O}$ and $\text{C}/\text{P}-\text{O}-\text{P}$ could provide active sites for the adsorption of La^{3+} through complexation and electrostatic interaction. The adsorption of La^{3+} on N, P co-doped activated carbons was endothermic and spontaneous, and the adsorption process conformed to the Langmuir isotherm and secondary kinetic model. Under the process conditions of an activation temperature of 900°C and $\text{pH}=6$, the adsorption capacity of the N, P co-doped activated carbon was as high as $55.18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, which was 2.53 times higher than that of the undoped sample, and its adsorption selectivity for La^{3+} in the $\text{La}^{3+}/\text{Na}^+$ and $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ coexistence systems reached 93.49% and 82.49%, respectively. Additionally, the removal efficiency remained above 54% after five successive adsorption-desorption cycle experiments.

Key words: bamboo-based activated carbon; N, P co-doping; diammonium hydrogen phosphate; activation; one-step pyrolysis

在稀土元素的开采、加工和使用过程中,不可避免地会排出大量含有稀土金属及其化合物的废水,危害人类健康和环境质量^[1~3]。因此,稀土元素的分离和回收极其必要。生物质基活性炭作为一种环境友好型吸附材料,具有原料来源广、可再生和制备成本低等优点,广泛应用于去除水溶液中的稀土离子^[4,5]。然而,纯炭基材料只能提供有限的活性位点,而杂原子掺杂(B、N、S和P)会导致碳原子之间的电荷重新分布^[6],极大改变碳基底的电子性质和化学活性^[7]。此外,共掺杂还可以通过杂原子间的协同效应,进一步提高材料的性能,因此,杂原子共掺杂的研究得到了越来越多的关注。生物质基杂原子共掺杂活性炭的制备分为分步和同步两种方式^[8~11]。分步掺杂工艺繁琐,而同步掺杂工艺简单,

已逐渐成为研究的热点。基于此,本研究以竹屑为原料,磷酸氢二铵为 N、P 源和活化剂,通过一步热解法制备 N、P 共掺杂活性炭,并分析其去除水溶液中 La^{3+} 的过程和作用机制,以期对杂原子掺杂碳基材料去除稀土元素的研究和应用提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

竹屑来源于南平某竹材加工企业;磷酸氢二铵

收稿日期: 2022-11-23; 修订日期: 2023-02-19

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2021J01108); 国家自然科学基金项目(31870561, 32171726); 福建省林业科技推广项目(2022TG18)

作者简介: 王贵龙(1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质能源与炭材料, E-mail: 2019541997@qq.com

* 通信作者, E-mail: feton.lin@hotmail.com

(分析纯)购买于西陇化工(中国)股份有限公司;偶氮胂三(>95%)、六水硝酸镧(AR)和曲拉通-100 购于麦克林试剂(中国)有限公司; β -环糊精(AR)、氯化钠(AR)和六水氯化镁(AR)购自国药集团试剂有限公司。

1.2 N、P 共掺杂活性炭的制备

将竹屑粉碎后过 40 目筛,于 105℃ 烘干.磷酸氢二铵与竹屑按浸渍比 2:1,混合均匀后在 105℃ 下烘干,然后在氮气的保护下于马弗炉中升温至 900℃,并保持 2 h,之后冷却至室温,并水洗至滤液为中性,烘干得到 N、P 共掺杂活性炭.同时,在 800℃ 和 1 000℃ 下制备 N、P 共掺杂活性炭.采用 PNC-X 表示 N、P 共掺杂活性炭,其中 X 表示活化温度(800、900 和 1 000℃).在 900℃ 不添加磷酸氢二铵的工艺下制备对照样,并命名为 C-900.

1.3 吸附实验和模型分析

(1)溶液中剩余的 La^{3+} 浓度采用(偶氮胂 III)紫外分光光度法在 652 nm 波长下测定.活性炭对 La^{3+} 的吸附量和去除率通过式(1)和式(2)计算:

$$q = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \quad (2)$$

式中, m 表示活性炭的质量(g), V 表示 La^{3+} 溶液的体积(L), c_0 和 c_t 分别表示初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和瞬时浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); η 表示去除率(%).

(2)吸附动力学分析 取 0.1 g 活性炭于 250 mL 碘量瓶中,加入 100 mL 浓度为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸镧溶液,放入恒温振荡器中,于 30、40 和 50℃ 下进行吸附(转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),并分别在第 2、4、6、8、10、20、30、50、70、90 和 120 min 取样,测定剩余溶液的浓度.采用伪一阶动力学模型和伪二阶动力学模型^[12] [式(3)和式(4)]对 La^{3+} 的吸附动力学进行分析.

$$q_t = q_e - q_e e^{-k_1 t} \quad (3)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

式中, k_1 表示一级吸附速率常数(min^{-1}); k_2 表示二级吸附速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]; q_t 表示 t 时刻的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_e 表示平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

(3)吸附等温线分析 取 0.1 g 活性炭于 250 mL 碘量瓶中,加入 100 mL 不同浓度的硝酸镧溶液(20、40、60、80 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),于 30、40 和 50℃ 下恒温振荡 2 h 至吸附平衡,过滤,测定剩余液中 La^{3+} 的浓度.采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型^[12] [式(5)和式(6)]对 La^{3+} 的吸附平衡进

行分析.

$$q = Kc_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q = \frac{abc_e}{1 + bc_e} \quad (6)$$

式中, q 表示平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); n 表示和温度等有关的常数; K 表示 Freundlich 吸附系数; c_e 表示吸附质的平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); a 表示和最大吸附量有关的常数; b 表示和吸附能有关的常数.

(4)吸附热力学分析 采用吉布斯自由能变(ΔG^θ)、熵变(ΔS^θ)和焓变(ΔH^θ)评估该吸附实验的自发性、可行性和热性质^[13] [式(7)~(10)].

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (7)$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_d \quad (8)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (9)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\theta}{R} + \frac{\Delta H^\theta}{RT} \quad (10)$$

式中, q_e 表示平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 表示平衡吸附浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_d 表示吸附分配系数; T 表示绝对温度(K); R 表示气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]; ΔG^θ 表示吉布斯自由能($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); ΔS^θ 表示熵 [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]; ΔH^θ 表示焓($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

1.4 选择性吸附实验

在 $\text{La}^{3+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ 的混合溶液中进行选择性吸附实验, $\rho(\text{La}^{3+})$ 、 $\rho(\text{Na}^+)$ 和 $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 均为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.5 PNC-900 的再生

采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 水溶液解离吸附在 PNC-900 上的 La^{3+} ^[14],循环进行 5 次吸附-解吸实验,以评估 PNC-900 的再生性能.

1.6 样品表征

(1)采用比表面积测试仪(ASAP2020HD88)分析样品的孔结构.在 300℃ 下对样品进行真空脱气处理,并进行氮气吸附/脱附测试.比表面积、微孔容积和孔径分布分别采用 BET 法、t-plot 法和 DFT 模型进行分析.

(2)样品的氮和磷等元素含量及化学结合状态采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Nexsa)进行分析.测试时,Al 为发射源,波长为 532 nm.

(3)样品的瞬时接触角采用接触角测量仪(DSA30)进行分析.以石英片作为负载样品的基底进行测试.

(4)采用 Netzsch STA-2500/Thermo Fisher IS-50 (TG-IR)对炭化料进行热重/傅立叶红外光谱分析.将约 10.0 mg 炭化料放入氧化铝坩埚中,并从 30℃

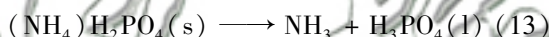
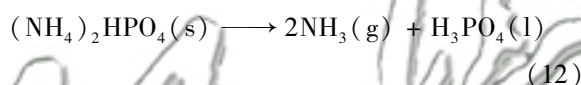
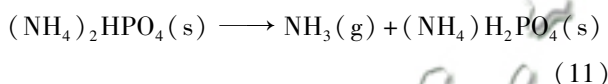
加热至 1 000℃、加热速率设置为 10℃·min⁻¹ (氮气气氛, 流速为 60 mL·min⁻¹).

(5) 采用冷场发射扫描电子显微镜 (SEM, SU8010), 在 10 kV 的条件下观察样品的形貌及元素分布.

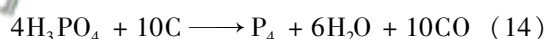
2 结果与讨论

2.1 TG-IR 分析

C-900 和 PNC-900 炭化料的 TG 曲线如图 1(a) 所示. 从中可知, 与 C-900 炭化料的质量损失相比, PNC-900 炭化料在 150~300℃ 和 800~1 000℃ 阶段的质量损失较大, 而在 300~800℃ 阶段的质量损失较小. 产生这种现象的原因可归为 150~300℃ 阶段磷酸氢二铵分解产生氨气, 释放出来, 造成较大的质量损失. Statheropoulos 等^[15] 指出磷酸氢二铵在 170~250℃ 范围内将分解生成氨气和含磷化合物. 其分解历程主要为^[15]:



而在 300~800℃ 阶段, 尤其是 300~600℃ 范围, 由于磷酸氢二铵分解产生的磷酸可以减少热解过程产生的左旋葡萄糖, 有效提高炭化物产率^[16], 故 PNC-900 炭化料的质量损失较小. 在 800~1 000℃ 阶段, 磷酸与碳将发生如下反应^[17~19]:



该反应将分解出含磷蒸气, 进一步刻蚀炭骨架, 故 PNC-900 炭化料的质量损失又变大. 图 1(b) 和图 1(c) 示出 C-900 和 PNC-900 炭化料在不同温度下热解气体的 IR 曲线. 与 C-900 炭化料相比, PNC-900 炭化料在 217℃ 和 277℃ 出现了 934~966 cm⁻¹ 的特征峰, 这是由于磷酸氢二铵在较低温度下分解生成氨气^[20]; C-900 炭化料在 2 300~2 400 cm⁻¹ 出现的特征峰归属于二氧化碳^[21], 而 PNC-900 炭化料未出现二氧化碳的特征峰, 其原因为磷酸氢二铵分解产生的磷酸抑制了焦油的形成, 使炭化料中的 H 和 O 主要以水分子的形式释放^[22]. 当热解温度高于 800℃ 时, PNC-900 炭化料在 2 060~2 250 cm⁻¹ 出现了一氧化碳的特征峰^[23], 这是由于在 750℃ 以上, H₃PO₄ 与碳发生反应 [式 (14)] 生成一氧化碳^[18]. PNC-900 炭化料在波长 3 700 cm⁻¹ 附近出现的特征峰归属于水, 这与磷酸的脱水反应有关^[24].

2.2 孔结构分析

PNC-X 和 C-900 的氮气吸附-脱附等温线和孔

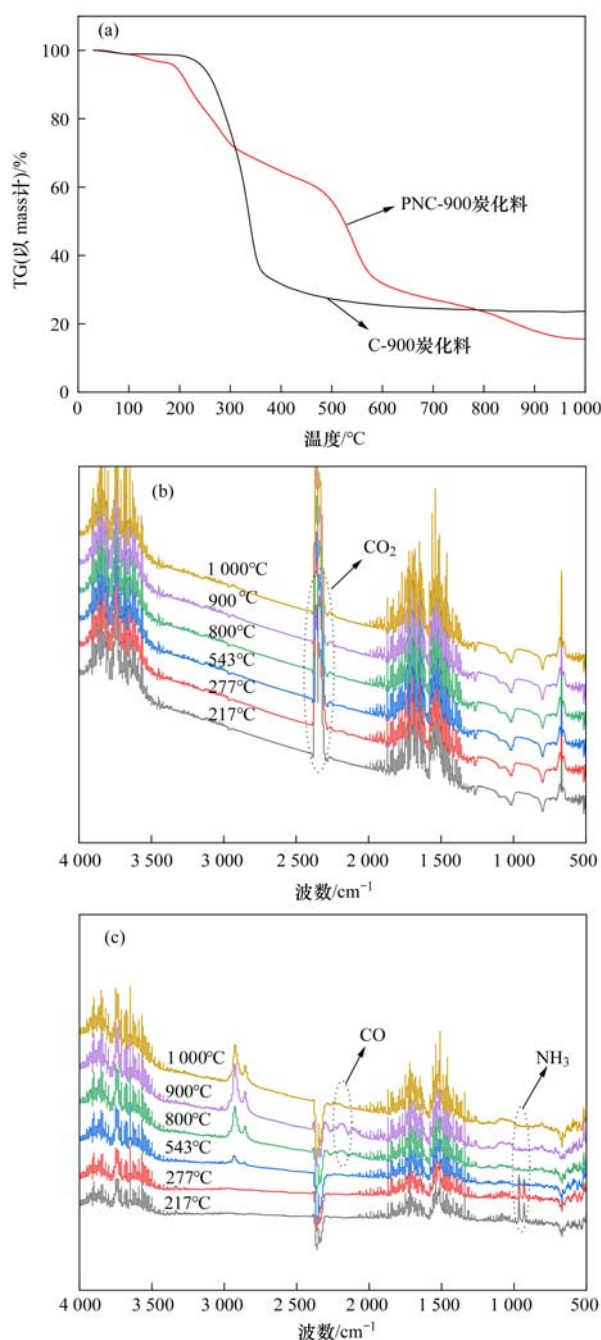


图 1 C-900 和 PNC-900 炭化料的热重-红外光谱 (TG-IR)

Fig. 1 Thermogravimetric-infrared spectroscopy (TG-IR) of C-900 and PNC-900 carbonized materials

径分布见图 2. 由图 2(a) 可知, 所有样品的氮气吸附等温线均呈 I 型特征, 表明其是以微孔为主的材料. 其中, PNC-900 在相对压力为 0.4~0.8 范围内有一个较大的滞后回环, 说明其存在一定的介孔. 由图 2(b) 可以看出, PNC-900 的孔径分布主要集中在 0.5~5 nm 之间, 也表明其为微孔/介孔复合的材料. C-900 和 PNC-X 的比表面积和孔容积列于表 1. 从中可知, 随着活化温度的升高, 样品的比表面积、总孔容积、微孔容积和介孔容积均呈现先增加后减少的趋势, 在 900℃ 时达到最大, 分别为 1 275.6 m²·g⁻¹、0.662、0.518 和 0.144 cm³·g⁻¹. 与 C-900

相比,PNC-900 的比表面积和孔容积有大幅度提升,说明磷酸氢二铵具有良好的活化效果.

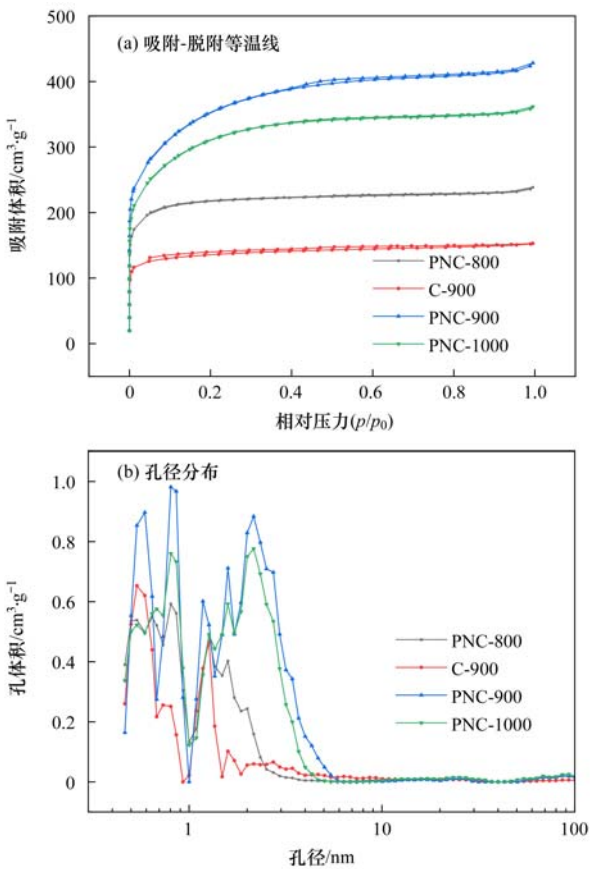


图2 C-900 和 PNC-X 的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布
Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of C-900 and PNC-X

2.3 PNC-900 吸附性能分析

2.3.1 活化温度对 La³⁺ 的吸附性能和去除效率的影响

在 $\rho(\text{La}^{3+})$ 为 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,分析活化温度对样品吸附性能的影响,结果见图 3. 从中可知,随着活化温度升高,PNC-X 的吸附量和去除效率均呈先升高后降低的趋势,在活化温度为 900°C 时达到最大,分别为 $55.18\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 69% . 这是因为在活化温度 900°C 时,杂原子含量比较高,有利于其吸附带正电的 La^{3+} [25],随着温度升高,杂原子含量减少,不利于吸附性能的提高. 同时,活化温度为 900°C 时,其比表面积和孔容积也最大,这也有利于吸附性能的提高. 另外,虽然 PNC-1000 的比表面积和孔容积均比 PNC-800 的高,然而其吸附性能却低很多,说明 La^{3+} 的吸附应综合考虑比表面积、孔容积和表面杂原子含量的影响. 与 C-900 相比,PNC-900 的吸附量有很大提升,增加了 2.53 倍,其原因可归为磷酸氢二铵的掺杂和活化作用,不仅使活性炭表面引入了 N 和 P 等杂原子,还促进了活性炭比表面积和孔容积的提升,从而提供了更多的吸附

表 1 C-900 和 PNC-X 的比表面积和孔隙结构

样品	比表面积 / $\text{mg}^2\cdot\text{g}^{-1}$	总孔容积 / $\text{mg}^3\cdot\text{g}^{-1}$	微孔容积 / $\text{mg}^3\cdot\text{g}^{-1}$	介孔容积 / $\text{mg}^3\cdot\text{g}^{-1}$
C-900	367.0	0.237	0.206	0.031
PNC-800	577.0	0.369	0.332	0.037
PNC-900	1275.6	0.662	0.518	0.144
PNC-1000	1122.0	0.559	0.459	0.100

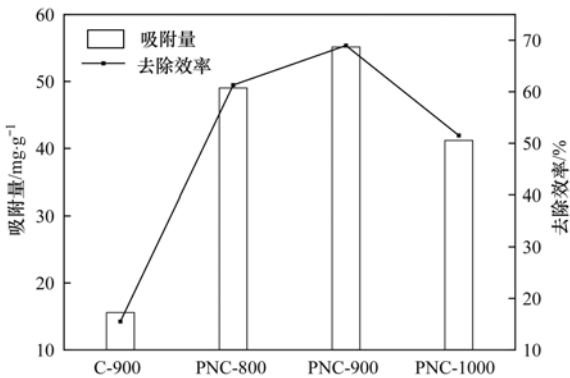


图3 C-900 和 PNC-X 的吸附量和去除效率

Fig. 3 Adsorption values and removal efficiency of C-900 and PNC-X

位点.

2.3.2 pH 对 La³⁺ 的吸附性能和去除效率的影响

在 pH 值 3 ~ 7 的条件下,分析 pH 值对 PNC-900 吸附 La^{3+} 的影响,结果见图 4. 从中可知,pH 值从 3 增加到 7,吸附量和去除效率均先上升后下降,在 pH 值为 6 时达到最大. pH 值较低时, La^{3+} 的吸收量和去除效率都比较低,这是由于 H^{+} 与 La^{3+} 存在吸附竞争位点 [4]. 当 pH 值从 6 增加到 7 时,吸附量略有下降,这是因为 La^{3+} 会形成氢氧化物,从而减少了可用于吸附的 La^{3+} 的量 [13,26].

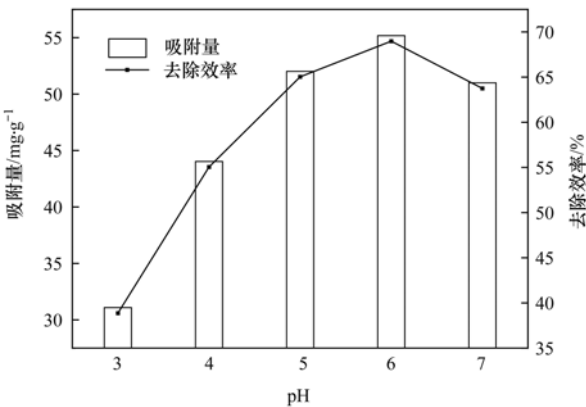


图4 PNC-900 在 pH 值 3 ~ 7 下的吸附量和去除效率

Fig. 4 Adsorption values and removal efficiency of PNC-900 at pH 3-7

2.3.3 吸附等温线分析

在 $30\sim50^{\circ}\text{C}$ 下,PNC-900 对不同浓度 La^{3+} 的吸附性能见图 5. 从中可知,随着 La^{3+} 浓度的增加,PNC-900 的吸附量逐渐提高,在浓度为 $80\sim100$

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,吸附量的增加趋于平缓.这是由于浓度的增加将使驱动力增强,突破固相和液相之间的传质限制^[27, 28],而活性炭表面的吸附位点数量有限,因此浓度较大时,吸附量将趋于平缓^[13, 29].由图 5 还可知,在各个浓度下,吸附温度越高,吸附量越大,表明吸附过程属于吸热过程.

PNC-900 在 30 ~ 50℃ 下的吸附等温式的拟合见图 5.从中可知,Langmuir 等温式拟合的 R^2 分别为 0.990 4、0.934 1 和 0.974 0,比 Freundlich 等温式更接近 1,说明其能更好地描述吸附行为,表明 PNC-900 对 La^{3+} 的吸附符合单层吸附理论^[30].表 2 列出了不同吸附剂对 La^{3+} 的 Langmuir 最大吸附容量.由表 2 可知,PNC-900 的最大吸附容量为 $66.65\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,高于已有研究中报道的大多数生物质吸附剂,说明 PNC-900 适用于 La^{3+} 的吸附.

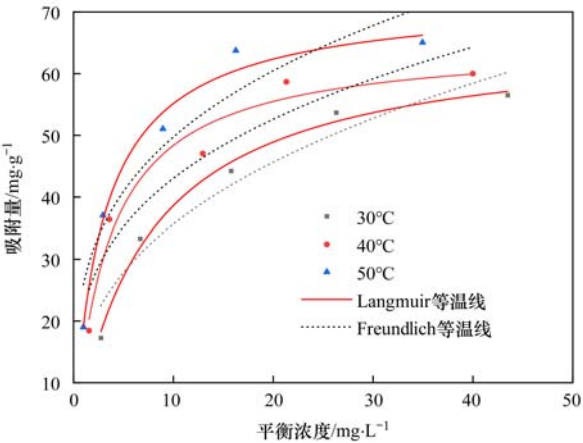


图 5 PNC-900 的 Langmuir 和 Freundlich 等温式拟合曲线
Fig. 5 Langmuir and Freundlich isothermal fitting curves for PNC-900

表 2 不同吸附剂对 La^{3+} 的 Langmuir 最大吸附容量

Table 2 Maximum Langmuir adsorption capacity of different adsorbents for La^{3+}

吸附剂	最大吸附容量 / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
PNC-900	66.65	本研究
榴莲皮果胶	64	[31]
秸秆生物炭	80.44	[32]
生物炭复合材料(MBC)	11.1	[33]
榴莲皮生物吸附剂	71	[34]
蓖麻/葵花复合炭材料	25.32	[35]

表 3 PNC-900 的伪一级动力学和伪二级动力学拟合参数

Table 3 Pseudo primary kinetic and pseudo secondary kinetic fitting parameters for PNC-900

吸附质	伪一级动力学				伪二级动力学		
	温度/℃	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	R^2
La^{3+}	30	51.66	0.393	0.841 8	54.24	0.014	0.976 8
	40	55.36	0.544	0.610 6	58.11	0.018	0.947 8
	50	61.21	0.643	0.502 3	63.48	0.024	0.930 8

2.3.4 吸附动力学分析

在 $\rho(\text{La}^{3+})$ 为 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=6$ 、温度为 30、40 和 50℃ 条件下,PNC-900 的吸附动力学及其拟合曲线见图 6.从中可知,在不同吸附温度下,吸附量随着时间的延长不断增加,在 30 min 内均高于平衡吸附量的 90%.随后,吸附速率较慢,在 1 h 后缓慢达到平衡.其原因为^[36,37]:①吸附初期 PNC-900 上存在大量的吸附位点,随着时间的增加,空白吸附位点将减少,直到吸附趋于平衡.②吸附在吸附剂上的 La^{3+} 离子与水溶液中游离的 La^{3+} 产生静电排斥作用,难于被剩余的活性位点吸附.

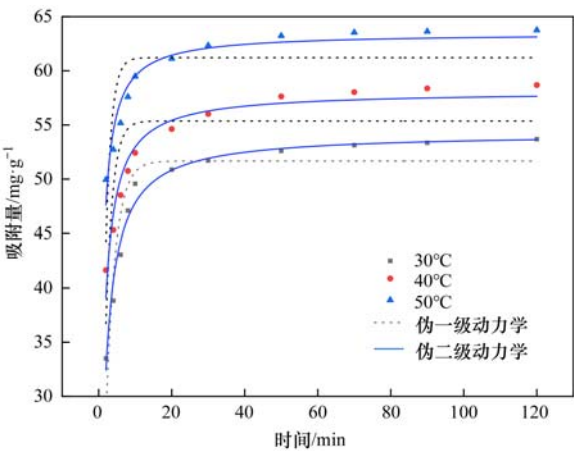


图 6 PNC-900 的伪一级动力学和伪二级动力学拟合曲线
Fig. 6 Pseudo primary kinetic and pseudo secondary kinetic fitting curves for PNC-900

采用伪一级和伪二级动力学模型对 PNC-900 的吸附过程进行拟合,相关参数见表 3.从中可知,伪二级动力学模型的 R^2 更接近于 1,分别为 0.976 8、0.947 8 和 0.930 8,说明其能更好地描述吸附过程.这也表明,PNC-900 对 La^{3+} 的去除应是物理吸附和化学吸附的共同作用,且受化学吸附控制,即 La^{3+} 与 PNC-900 可通过共用或交换电子形成化学键.

2.3.5 吸附热力学分析

PNC-900 的热力学曲线和拟合参数分别见图 7 和表 4.由表 4 可知,不同温度下 PNC-900 的 ΔG^0 均为负值,表明吸附过程是自发的.当吸附温度升高时, ΔG^0 逐渐降低,说明 PNC-900 对 La^{3+} 的去除涉及化学反应和温度键合反应^[38]. ΔH^0 大于零,表明

吸附过程是吸热的^[30],这与实验结果一致,即温度升高有利于吸附性能的提升. ΔS^θ 为正值,表明 La^{3+} 和 PNC-900 之间的固溶界面有较强的随机性^[39].

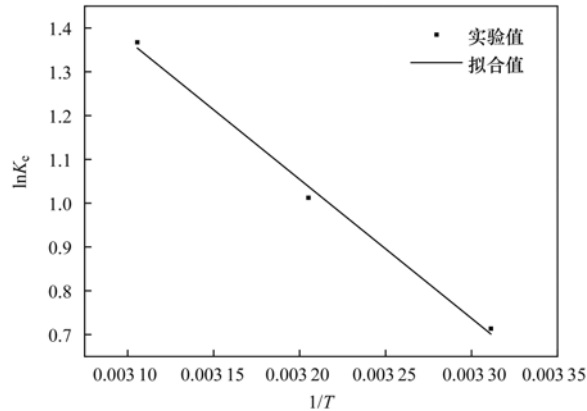


图 7 PNC-900 热力学拟合曲线
Fig. 7 Thermodynamic fitting curve of PNC-900

2.3.6 共存阳离子的影响

由于含镧稀土矿石,含有大量的钠和钙杂质,对镧离子的选择性吸附影响比较大,所以优先考虑

Na^+ 和 Ca^{2+} 分别与 La^{3+} 共存时的影响^[12]. 对 PNC-900 在 $\text{pH} = 6$ 、浓度为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{La}^{3+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ 共存体系的吸附性能进行分析,结果见图 8. 从中可知,共存体系中 PNC-900 的 La^{3+} 吸附量达到 $51.59 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $45.52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附选择率分别高达 93.49% 和 82.49%,表明 La^{3+} 具有强大的吸附竞争优势.

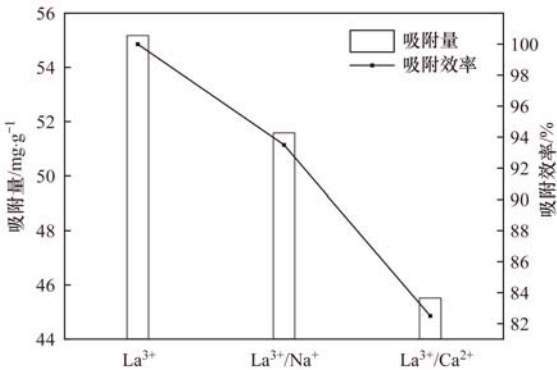


图 8 共存阳离子对 PNC-900 吸附 La^{3+} 的影响
Fig. 8 Effect of coexisting cations on the adsorption of La^{3+} by PNC-900

表 4 PNC-900 的热力学拟合参数

Table 4 Thermodynamic fitting parameters of PNC-900

吸附质	$\Delta H^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta / \text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	$\Delta G^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
			303K	313K	323K
La^{3+}	46.46	93.25	-1.79	-2.63	-3.66

2.3.7 PNC-900 再生性能

PNC-900 再生性能的评估见图 9. 从中可知,随着循环次数的增加,PNC-900 对 La^{3+} 的去除效率呈下降趋势,其原因为吸附剂材料物理和化学性质的变化,比如表面积和孔容积的减少以及表面官能团的消耗^[40]. 5 次循环后,PNC-900 的去除效率仍大于 54%,远高于 Kusirini 等^[31]用榴莲果皮胶经过 4

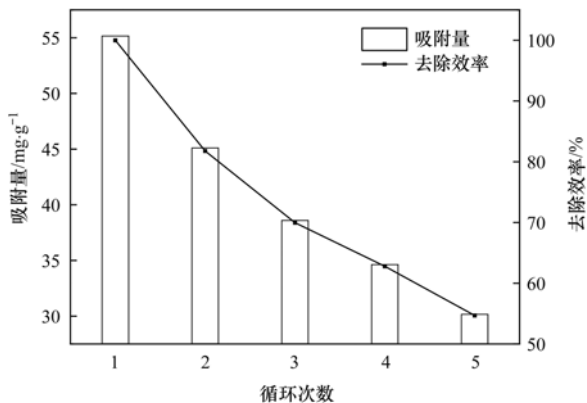


图 9 PNC-900 在 5 个吸附-解吸循环中对 La^{3+} 的再生效果
Fig. 9 Regeneration effect of PNC-900 on La^{3+} ions in five adsorption-desorption cycles

个吸附-解吸循环后的 La^{3+} 去除效率(15%),说明 PNC-900 具有良好的再生性能.

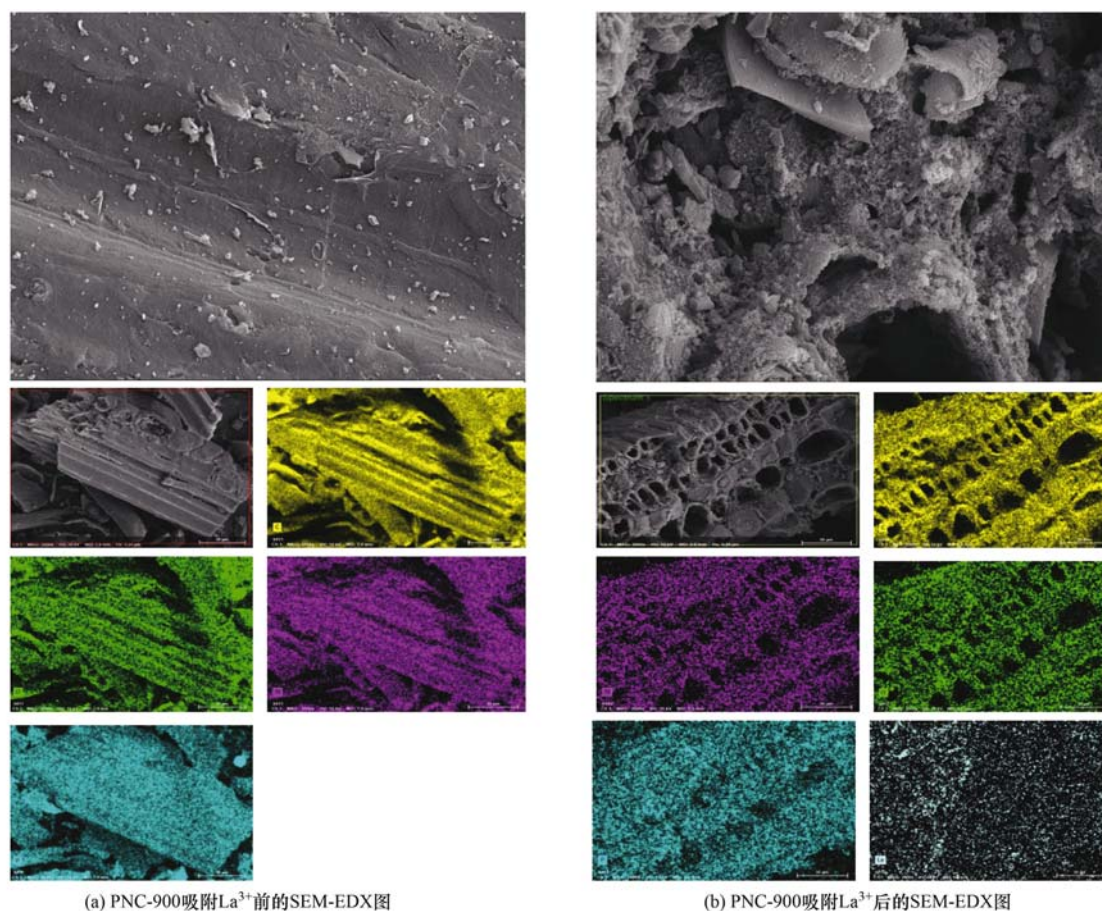
2.4 PNC-900 表征与吸附机制

图 10 为样品的接触角示意. 从中可知,C-900 的接触角为 128.2° ,表明其具有疏水性,而 PNC-900 的接触角小于 90° ,为 40.3° ,表明其具有亲水性. 这是由于磷酸氢二铵的添加,在活性炭表面引入了磷和氮元素,显著改善了样品的亲水性^[41],有利于其与水溶液中 La^{3+} 的充分接触,从而提高吸附性能.



图 10 C-900 和 PNC-900 接触角示意
Fig. 10 Diagram of contact angle of C-900 and PNC-X

图 11 为 PNC-900 吸附前后的 SEM-EDX 图. 从中可知,吸附前 PNC-900 呈现出光滑平整的结构,吸附后,PNC-900 表面出现了大量絮状沉淀,这是由吸附在表面的 La^{3+} 聚集引起的^[32, 42]. 吸附后,PNC-900 对应的 EDX 谱图也有大量的 La 元素存在,表

图 11 PNC-900 吸附 La^{3+} 前后的扫描电镜图Fig. 11 SEM-EDX maps of PNC-900 before and after adsorption of La^{3+}

明 PNC-900 对 La^{3+} 具有良好的吸附能力。

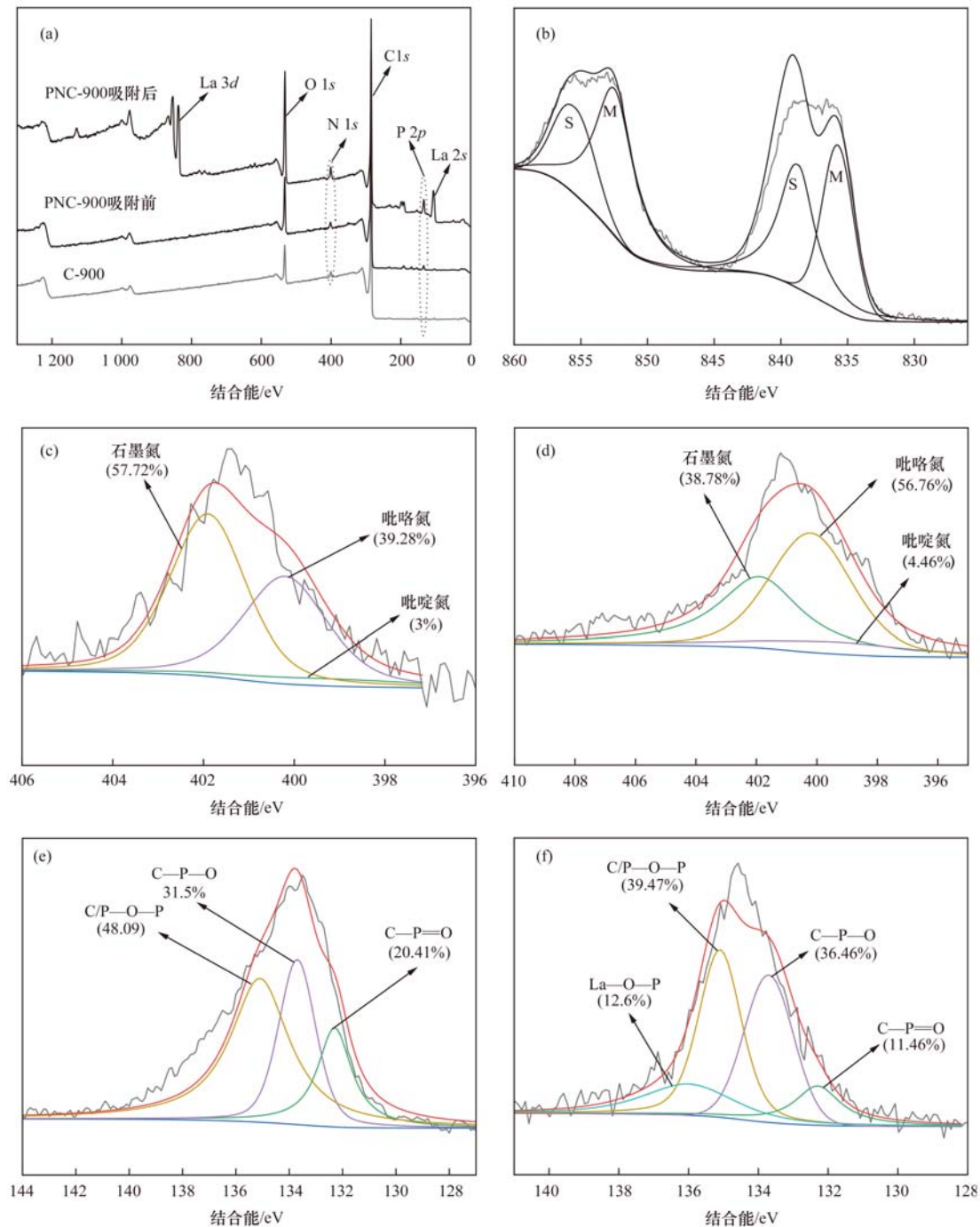
图 12 为 C-900 和 PNC-900 吸附前后的 XPS 总谱图和元素分峰图。由图 12(a) 可知, 吸附前 PNC-900 对应的 N 和 P 元素的吸收峰强度均比 C-900 高, 表明活性炭实现了氮磷共掺杂。吸附后, PNC-900 总谱图中出现了明显的 La 3d 和 La 2s 峰, 表明其成功吸附了 La^{3+} 。图 12(b) 显示了 La 3d 的反褶积分谱, S 和 M 分别是卫星峰和主峰, 表明 La 元素在吸附后有两种化学状态^[43], 吸附前后 PNC-900 的 N 1s 和 P 2p 分峰结果如图 12(c) ~ 12(f) 所示, 其中 N 1s 光谱中吡咯氮、石墨氮和吡啶氮分别位于 399.3、400.2 和 401.9 eV^[44], P 2p 光谱中 C—P=O、C—P—O 和 C/P—O—P 分别位于 132.3、133.7 和 135.1 eV^[12]。由图 12(c)、(d) 可知, 吸附后, 石墨氮的质量分数从吸附前的 57.72% 降至 38.78%, 表明石墨氮在吸附过程起到作用, 这是由阳离子(La^{3+})— π 键(石墨氮)间的相互作用引起的。Yu 等^[45]也指出石墨氮在吸附重金属离子中的作用, 其采用掺氮生物炭吸附 Cu^{2+} , 结果表明吸附后石墨态 N 的质量分数从吸附前的 46.4% 降至 16.8%。此外, 对比 P 2p 吸附前后光谱可以发现 [图 12(e) 和 12(f)], 吸附后, C—P=O 和 C/P—

O—P 的质量分数分别从吸附前的 20.41% 和 48.09% 降至 11.46% 和 39.47%, 并形成 La—O—P 物种, 表明 C—P=O 和 C/P—O—P 基团为 La^{3+} 的吸附提供了活性位点。吸附过程中 P=O 双键打开, 从共价键转变为离子键, 并形成新的 La—O—P 内球络合物^[12]。同时, 由于 P 原子强的给电子能力, C/P—O—P 中的 O 原子具有高电负性, 在吸附过程中, 可以通过静电作用形成 $\text{P}_2\text{—O}^- (\text{La}^{3+})$ ^[46]。

综上所述, PNC-900 吸附 La^{3+} 的作用机制主要是阳离子(La^{3+})— π 键(石墨氮)间的相互作用, 以及 C—P=O 和 C/P—O—P 为活性位点提供的络合作用和静电作用。

3 结论

以竹屑为碳源, 磷酸氢二铵为活化剂和 N、P 源, 通过一步热解制备 N、P 共掺杂活性炭, 并将其用于去除水溶液中的 La^{3+} 。当活化温度为 900℃ 时, PNC-900 的 La^{3+} 吸附量高达 55.18 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 比 C-900 提升了 2.53 倍; 在 $\text{La}^{3+}/\text{Na}^+$ 和 $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ 共存体系中, PNC-900 的 La^{3+} 吸附选择率分别达到 93.49% 和 82.49%; 在连续 5 次的吸附-解吸循环后, 其去除效率仍高于 54%。PNC-900 对 La^{3+} 的吸



(a) C-900 和 PNC-900 吸附前后的 XPS 总谱图; (b) 吸附后 La 3d 的分峰; (c) 吸附前 N 1s 的分峰; (d) 吸附后 N 1s 的分峰; (e) 吸附前 P 2p 的分峰; (f) 吸附后 P 2p 的分峰

图 12 C-900 和 PNC-900 去除 La^{3+} 前后的 XPS 图

Fig. 12 XPS images of C-900 and PNC-900 before and after removal of La^{3+}

附过程是自发的,符合 Langmuir 等温式和伪二级动力学模型. 在吸附过程中,石墨氮可以提供 La^{3+} — π 键间的相互作用, C—P=O 和 C/P—O—P 可作为吸附的主要活性位点提供络合作用和静电作用.

参考文献:

- [1] Ramprasad C, Gwenzi W, Chaukura N, *et al.* Strategies and options for the sustainable recovery of rare earth elements from electrical and electronic waste [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **442**, doi: 10.1016/j.cej.2022.135992.
- [2] El Zrelli R, Baliteau J Y, Yacoubi L, *et al.* Rare earth elements

characterization associated to the phosphate fertilizer plants of Gabes (Tunisia, Central Mediterranean Sea): geochemical properties and behavior, related economic losses, and potential hazards[J]. Science of the Total Environment, 2021, **791**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148268.

- [3] Su J, Gao Y, Ni S N, *et al.* A safer and cleaner process for recovering thorium and rare earth elements from radioactive waste residue[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **406**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124654.
- [4] Xiao B, Huang L J H, Huang W F, *et al.* Glycine functionalized activated carbon derived from navel orange peel for enhancement

- recovery of Gd (III) [J]. Journal of Rare Earths, 2022, **40** (11): 1794-1802.
- [5] Li H, Jiang Q, Zhang J X, *et al.* Synchronization adsorption of Pb (II) and Ce (III) by biochar supported phosphate-doped ferrihydrite in aqueous solution: adsorption efficiency and mechanisms [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, **648**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.129230.
- [6] Cui C, Gao Y, Li J, *et al.* Origins of boosted charge storage on heteroatom-doped carbons [J]. Angewandte Chemie, 2020, **59** (20): 7928-33.
- [7] Shang S S, Gao S. Heteroatom-enhanced metal-free catalytic performance of carbocatalysts for organic transformations [J]. ChemCatChem, 2019, **11** (16): 3730-3744.
- [8] Yuan X F, Xiao J F, Yilmaz M, *et al.* N, P Co-doped porous biochar derived from cornstalk for high performance CO₂ adsorption and electrochemical energy storage [J]. Separation and Purification Technology, 2022, **299**, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121719.
- [9] Yang H P, Chen P A, Chen W, *et al.* Insight into the formation mechanism of N, P co-doped mesoporous biochar from H₃PO₄ activation and NH₃ modification of biomass [J]. Fuel Processing Technology, 2022, **230**, doi: 10.1016/j.fuproc.2022.107215.
- [10] Pan J, Deng H W, Du Z Y, *et al.* Design of nitrogen-phosphorus-doped biochar and its lead adsorption performance [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, **29** (19): 28984-28994.
- [11] Fan Y H, Wang H, Deng L Y, *et al.* Enhanced adsorption of Pb (II) by nitrogen and phosphorus co-doped biochar derived from *Camellia oleifera* shells [J]. Environmental Research, 2020, **191**, doi: 10.1016/j.envres.2020.110030.
- [12] Xiong Y Z, Yang X, Liu Y Y, *et al.* Fabrication of phosphorus doping porous carbon derived from bagasse for highly-efficient removal of La³⁺ ions via capacitive deionization [J]. Electrochimica Acta, 2022, **404**, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139735.
- [13] Hua W K, Zhang T H, Ding S P, *et al.* A novel cost-effective PAN/CNS nanofibrous membranes with rich carboxyl groups for high efficient adsorption of Lanthanum (III) ions [J]. Separation and Purification Technology, 2021, **259**, doi: 10.1016/j.seppur.2020.118216.
- [14] Bayuo J, Abukari M A, Pelig-ba K B. Desorption of chromium (VI) and lead (II) ions and regeneration of the exhausted adsorbent [J]. Applied Water Science, 2020, **10** (7), doi: 10.1007/s13201-020-01250-y.
- [15] Statheropoulos M, Kyriakou S A. Quantitative thermogravimetric-mass spectrometric analysis for monitoring the effects of fire retardants on cellulose pyrolysis [J]. Analytica Chimica Acta, 2000, **409** (1-2): 203-214.
- [16] Zhou X, Wang P L, Zhang Y G, *et al.* From waste cotton linter: a renewable environment-friendly biomass based carbon fibers preparation [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, **4** (10): 5585-5593.
- [17] Lin G F, Wang Q, Yang X, *et al.* Preparation of phosphorus-doped porous carbon for high performance supercapacitors by one-step carbonization [J]. RSC Advances, 2020, **10** (30): 17768-17776.
- [18] Nirosha B, Selvakumar R, Jeyanthi J, *et al.* *Elaeocarpus tectorius* derived phosphorus-doped carbon as an electrode material for an asymmetric supercapacitor [J]. New Journal of Chemistry, 2020, **44** (1): 181-193.
- [19] 熊永志, 刘艳艳, 陈晓荭, 等. 甘蔗渣基磷掺杂活性炭的制备及其电化学性能 [J]. 化工进展, 2022, **41** (8): 4397-4405.
- Xiong Y Z, Liu Y Y, Chen X H, *et al.* Preparation and electrochemical performance of bagasse-based phosphorus-doped activated carbon [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, **41** (8): 4397-4405.
- [20] Marcilla A, Beltran M I, Gómez-siurana A, *et al.* TGA/FTIR study of the pyrolysis of diammonium hydrogen phosphate-tobacco mixtures [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, **112**: 48-55.
- [21] Chen X L, Zhuo J L, Jiao C M. Thermal degradation characteristics of flame retardant polylactide using TG-IR [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, **97** (11): 2143-2147.
- [22] Lin G F, Wu K K, Huang B. Effects of small amounts of phosphoric acid as additive in the preparation of microporous activated carbons [J]. Materials Science, 2018, **24** (4): 362-366.
- [23] Tong W H, Xie Y, Hu W R, *et al.* A bifunctional CoP/N-doped porous carbon composite derived from a single source precursor for bisphenol A removal [J]. RSC Advances, 2020, **10** (17): 9976-9984.
- [24] Yang J, Yu Y, Li Y H, *et al.* Inerting effects of ammonium polyphosphate on explosion characteristics of polypropylene dust [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, **130**: 221-230.
- [25] Amin M, Chetpattananondh P. Biochar from extracted marine *Chlorella* sp. residue for high efficiency adsorption with ultrasonication to remove Cr (VI), Zn (II) and Ni (II) [J]. Bioresource Technology, 2019, **289**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121578.
- [26] Wang M, Li X, Hua W K, *et al.* Electrospun poly (acrylic acid) / silica hydrogel nanofibers scaffold for highly efficient adsorption of lanthanide ions and its photoluminescence performance [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, **8** (36): 23995-24007.
- [27] Hu X Y, Yan L L, Wang Y M, *et al.* Self-assembly of binary oppositely charged polysaccharides into polyelectrolyte complex hydrogel film for facile and efficient Pb²⁺ removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **388**, doi: 10.1016/j.cej.2020.124189.
- [28] Gan D F, Huang Q, Dou J B, *et al.* Bioinspired functionalization of mxenes (Ti₃C₂T_x) with amino acids for efficient removal of heavy metal ions [J]. Applied Surface Science, 2020, **504**, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144603.
- [29] Zhang L, Niu W Y, Sun J, *et al.* Efficient removal of Cr (VI) from water by the uniform fiber ball loaded with polypyrrole: static adsorption, dynamic adsorption and mechanism studies [J]. Chemosphere, 2020, **248**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126102.
- [30] Feng Z Q, Yuan X, Wang T. Porous polyacrylonitrile/graphene oxide nanofibers designed for high efficient adsorption of chromium ions (VI) in aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **392**, doi: 10.1016/j.cej.2019.123730.
- [31] Kusrini E, Wicaksono W, Gunawan C, *et al.* Kinetics, mechanism, and thermodynamics of lanthanum adsorption on pectin extracted from durian rind [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, **6** (5): 6580-6588.
- [32] Zhao Q Z, Wang Y F, Xu Z H, *et al.* The potential use of straw-

- derived biochar as the adsorbent for La(Ⅲ) and Nd(Ⅲ) removal in aqueous solutions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, **28**(34): 47024-47034.
- [33] Kołodziejka D, Bąk J, Majdańska M, *et al.* Sorption of lanthanide ions on biochar composites[J]. *Journal of Rare Earths*, 2018, **36**(11): 1212-12120.
- [34] Kusrini E, Usman A, Sani F A, *et al.* Simultaneous adsorption of lanthanum and yttrium from aqueous solution by durian rind biosorbent[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, **191**(8), doi: 10.1007/s10661-019-7634-6.
- [35] 段政, 高建峰, 曹杰敏. 蓖麻/葵花复合炭材料的制备及对镧(Ⅲ)离子的吸附研究[J]. *应用化工*, 2018, **47**(12): 2661-2665.
- Duan Z, Gao J F, Cao J M. Preparation of castor/sunflower composite carbon material and the research of its adsorption of lanthanum(Ⅲ) ions[J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, **47**(12): 2661-2665.
- [36] Hua W K, Zhang T H, Wang M, *et al.* Hierarchically structural PAN/UiO-66-(COOH)₂ nanofibrous membranes for effective recovery of Terbium(Ⅲ) and Europium(Ⅲ) ions and their photoluminescence performances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **370**: 729-741.
- [37] Wang M, Li X, Zhang T H, *et al.* Eco-friendly poly(acrylic acid)-sodium alginate nanofibrous hydrogel: a multifunctional platform for superior removal of Cu(Ⅱ) and sustainable catalytic applications[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, **558**: 228-241.
- [38] 胡美艳, 张翔凌, 姬筠森, 等. 两种碳酸系 Fe-LDHs 负载改性沸石对 Cd(Ⅱ) 吸附特性对比研究[J]. *环境科学研究*, 2021, **34**(11): 2655-2664.
- Hu M Y, Zhang X L, Ji Y S, *et al.* Comparison of adsorption mechanisms of modified zeolite coated with two different Fe-CO₃-layered double hydroxides for Cd(Ⅱ) removal[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, **34**(11): 2655-2664.
- [39] Hang Y, Si Y, Zhou Q, *et al.* Morphology-controlled synthesis of calcium titanate particles and adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics of Cd(Ⅱ), Pb(Ⅱ), and Cu(Ⅱ) cations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **380**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120789.
- [40] 毕景望, 单锐, 韩静, 等. 改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(Ⅱ) 的吸附特性[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1770-1778.
- Bi J W, Shan R, Han J, *et al.* Preparation of modified watermelon biochar and its adsorption properties for Pb(Ⅱ)[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1770-1778.
- [41] Mirzaei M, Abbas Q, Hunt M R C, *et al.* Pseudocapacitive effect of carbons doped with different functional groups as electrode materials for electrochemical capacitors[J]. *Energies*, 2020, **13**(21), doi: 10.3390/en13215577.
- [42] 熊永志, 刘艳艳, 王贵龙, 等. 甘蔗渣基磷掺杂活性炭电极对 Cu²⁺ 电吸附性能研究[J]. *林产化学与工业*, 2022, **42**(3): 41-48.
- Xiong Y Z, Liu Y Y, Wang G L, *et al.* Electrosorption of copper ions on bagasse-based phosphorus-doped activated carbon electrode[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2022, **42**(3): 41-48.
- [43] Muthu Prabhu S, Chuaicham C, Sasaki K. A mechanistic approach for the synthesis of carboxylate-rich carbonaceous biomass-doped lanthanum-oxalate nanocomplex for arsenate adsorption[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**(5): 6052-6063.
- [44] Liu X H, Chen X J, Zhang Q, *et al.* Effect of N, P co-doped activated carbon supported Cu-based catalyst for acetylene hydration[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, **522**, doi: 10.1016/j.mcat.2022.112223.
- [45] Yu W C, Lian F, Cui G N, *et al.* N-doping effectively enhances the adsorption capacity of biochar for heavy metal ions from aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2018, **193**: 8-16.
- [46] Koilraj P, Sasaki K. Selective removal of phosphate using Laporous carbon composites from aqueous solutions: Batch and column studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **317**: 1059-1068.

CONTENTS

Meteorological Impact Assessment of PM _{2.5} and O ₃ Complex Pollution in Key Regions of China Based on Meteorological Conditions Index	YANG Xin, YANG Yuan-qin, LI Hong, <i>et al.</i>	(6433)
Scale Dependence Between PM _{2.5} and Meteorological Factors and Its Influencing Factors in “2+26” Cities	WU Shu-qi, JIN Jian-nan, ZHENG Dong-yang, <i>et al.</i>	(6441)
Chemical Constituents and Sources of PM _{2.5} Around the Wuhan Military Games Period	LIU Shi-hao, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i>	(6452)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution During Winter in Handan City from 2016 to 2020	NIU Hong-ya, GAO Na-na, BAO Xiao-lei, <i>et al.</i>	(6463)
Chemical Compositions and Sources of PM _{2.5} in Weinan City	GUO Jing-ning, LI Xiao-fei, YU Feng, <i>et al.</i>	(6474)
Analysis of Formation Processes and Sources of PM _{2.5} Ammonium During Winter and Summer in Suburban Area of the Yangtze River Delta	XIANG Yan-kun, CAO Fang, ZHANG Wen-qi, <i>et al.</i>	(6486)
Chemical Composition and Characterization of Nitroaromatic Compounds in Urban Areas of Shanghai	YANG Lu, MA Ying-ge, YU Jian-zhen, <i>et al.</i>	(6495)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM _{2.5} , Liliang City	MU Ling, LIU Zi-ye, LI Yang-yong, <i>et al.</i>	(6508)
Effect of Biomass Burning on Carbonaceous Aerosol Composition and Light Absorption in Guangxi Regional Background Site	WU Xing-qi, CAO Fang, HONG Yi-hang, <i>et al.</i>	(6518)
Characteristics of Light Absorption, Sources, and Seasonal Variation of Atmospheric Brown Carbon in Northern Nanjing	CHEN Xing-zhou, CUI Shi-jie, ZHANG Yun-jiang, <i>et al.</i>	(6529)
Health Benefit Assessment of Coal-to-electricity Policy on PM _{2.5} Pollution in Beijing-Tianjin-Hebei Region	ZHANG Ru-ting, CHEN Chuan-min, LIU Song-tao, <i>et al.</i>	(6541)
Source Apportionment of Ambient VOCs in Qingdao Based on Photochemical Loss Correction	KONG Cui-li, WU Yu-tong, GU Yao, <i>et al.</i>	(6551)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Liaocheng in Summer	LI Wan-yong, HUANG Hao-yu, WANG Yan-zhen, <i>et al.</i>	(6564)
Source Analysis of Ozone and Its Precursors in Zibo Based on 3-D Air Quality Model	ZHANG Xin-xin, ZHAO Xiu-ying, HUANG Ling, <i>et al.</i>	(6576)
Spatio-temporal Characteristics and Influencing Factors of Ozone Suppression Events Under High Temperature in China	OU Lin-chong, CHEN Wei-hua, WU Yong-kang, <i>et al.</i>	(6586)
Review of UAV-based Atmospheric Fine Particulate Matter and Ozone Pollution Detection and Source Localization	QU Ya-wei, WANG Ti-jian, YUAN Cheng, <i>et al.</i>	(6598)
Health Impact Analysis of Fine Particulate Pollution from Vehicles in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	HAO Yong-pei, SONG Xiao-wei, ZHU Xiao-dong, <i>et al.</i>	(6610)
Assessment of Emission Reduction Potential of CO ₂ Capture, Geological Utilization, and Storage in Cement Industry of China	WEI Ning, LIU Sheng-nan, WEI Feng, <i>et al.</i>	(6621)
Life Cycle Carbon Emission Accounting and Emission Reduction Potential Assessment of Steel Industry	SONG Xiao-cong, DU Shuai, DENG Chen-ning, <i>et al.</i>	(6630)
Evolution Characteristics and Driving Forces of Carbon Dioxide Emissions and Sinks in the Pearl River Delta Region, China	HU Jing-xin, SHA Qing-e, LIU Hui-lin, <i>et al.</i>	(6643)
Impact of Accelerated Electrification Under the Low Carbon Path in Dongguan City on the Coordinated Emission Reduction of CO ₂ and Pollutants	WU Le-min, CHEN Bing-yin, OU Lin-chong, <i>et al.</i>	(6653)
Relationship Between Urbanization and Carbon Emissions in the Chang-Zhu-Tan Region at the County Level	LIU Xian-zhao, LI Yang, <i>et al.</i>	(6664)
Characteristics and Influencing Factors of Greenhouse Fluxes from Urban Lawn	CHEN Li-han, LIU Shuo, LIN Yi, <i>et al.</i>	(6680)
Dual-Perspective Analysis of the Warming Effect of the Methane Emissions from Animal Husbandry in China	LIU Shu-le, YAN Wei, CAO Qing-xian, <i>et al.</i>	(6692)
Pollution Level and Risk Assessment of OPEs in Typical River Basins of China	ZHAO Jiang-lu, LU Hai-jian, LÜ Jia-pei, <i>et al.</i>	(6700)
Soil Heavy Metal Contamination, Sources, and Health Risk of Typical Drinking Water Sources in the Suspended Reach of the Lower Yellow River	PENG Chao-yue, REN Chong, SHEN Hao-xin, <i>et al.</i>	(6710)
Fraction Characteristic and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of the Yellow River Mainstream	WANG Yi-di, OUYANG Wei, LIU Lian-hua, <i>et al.</i>	(6720)
Influence of Land Use Structure and Spatial Pattern on Water Quality of Small and Medium-sized Rivers in Poyang Lake Basin	WEN Jia-wei, WANG Peng, HUANG Gao-xiang, <i>et al.</i>	(6728)
Water Environment Characteristics and Water Quality Assessment of Typical Lakes in Inner Mongolia	WANG Xin-yuan, PAN Bao-zhu, WANG Li-xin, <i>et al.</i>	(6744)
Relationship Between Precipitation, River Water, and Groundwater Conversion in the Upper Reaches of Xilin River During the Rainy Season	SUN Jin, WANG Yi-xuan, YANG Lu, <i>et al.</i>	(6754)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in the Northwest Salt Lake Basin	YAN Yan, GAO Rui-zhong, LIU Ting-xi, <i>et al.</i>	(6767)
Groundwater Pollution Risk Assessment in Plain Area of Barkol-Yiwu Basin	LIU Yu, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i>	(6778)
Bisulfite Promoted Minute Fe ²⁺ -Activated Peroxydisulfate for Paracetamol Degradation	MO Xi-ting, NIE Shu-hua, YAN Cai-xia, <i>et al.</i>	(6790)
Degradation of Ciprofloxacin by Activating Peroxymonosulfate with Sludge Biochar	ZHENG Da-yang, ZOU Jia-li, XU Hao, <i>et al.</i>	(6801)
Adsorption of Iopamidol by NaHCO ₃ -activated Buckwheat Biochar	WEI Hong, ZHAO Jiang-juan, JING Li-ming, <i>et al.</i>	(6811)
Preparation of Bamboo-based N, P Co-doped Activated Carbon and Its Lanthanum Ion Adsorption Performance	WANG Gui-long, LIU Yan-yan, JIANG Rong-yuan, <i>et al.</i>	(6823)
Analysis of Vegetation Change and Influencing Factors in Southwest Alpine Canyon Area	LAI Jin-lin, QI Shi, CUI Ran-ran, <i>et al.</i>	(6833)
Effect of Biochar on Agricultural Soil Aggregates and Organic Carbon: A Meta-analysis	MENG Yan, SHEN Ya-wen, MENG Wei-wei, <i>et al.</i>	(6847)
Carbon Cycling Processes in Croplands and Their Quantification Methods	SUN Zhao-an, ZHU Biao, <i>et al.</i>	(6857)
Effects of Biochar Application on Soil Organic Carbon Component in <i>Eucalyptus</i> Plantations After Five Years in Northern Guangxi	MOU Zhi-yi, SHEN Yu-yi, CAO Yang, <i>et al.</i>	(6869)
Evolution Characteristics of Soil Active Organic Carbon and Carbon Pool Management Index Under Vegetation Restoration in Karst Area	CAI Hua, SHU Ying-ge, WANG Chang-min, <i>et al.</i>	(6880)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Environmental Media in China	CHEN Li-hong, CAO Ying, LI Qiang, <i>et al.</i>	(6894)
Spatial Prediction Modeling for Soil pH Based on Multiscale Geographical Weighted Regression (MGWR) and Its Influencing Factors	ZHAO Ming-song, CHEN Xuan-qiang, XU Shao-jie, <i>et al.</i>	(6909)
Characteristics and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Farmland Around a Coal-fired Power Plant	ZHANG Jun, LI Xu, LIU Lei-yu, <i>et al.</i>	(6921)
Characteristics of Soil Pollution and Source Analysis of Typical Pollutants in the Petrochemical Site	ZHANG Yu-rong, LUO Shuai, CHEN Yuan, <i>et al.</i>	(6933)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes Distribution in Different Types of Agricultural Land Soils in Highly Cultivated Hilly Areas	CHEN Rui, CHENG Jian-hua, TANG Xiang-yu, <i>et al.</i>	(6947)
Effects of Organic Fertilizer Combined with Biochar on Denitrifying Microorganisms and Enzyme Activities in Orchard Soil	DENG Zheng-xin, GAO Ming, XIONG Zi-yi, <i>et al.</i>	(6955)
Effects of Organic Fertilization on Bacterial Community and Maize Productivity in Dryland Red Soil	LIN Ting-ting, ZHENG Jie, ZHU Guo-fan, <i>et al.</i>	(6965)
Effects of Combined Pollution of Microplastics and Cadmium on Microbial Community Structure and Function of <i>Pennisetum hybridum</i> Rhizosphere Soil	DUAN Li-yang, ZHANG Yu, REN Xue-min, <i>et al.</i>	(6973)
Effects of Tomato Planting Years on Soil Physical and Chemical Properties and Microbial Communities	ZHAO Yang-yang, LIU Yin-shuang, SONG Yao, <i>et al.</i>	(6982)
Remediation of Three Oxidants on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coking Contaminated Soil and Its Response to Indigenous Microorganisms	LI Wei, WANG Hua-wei, MENG Xiang-yu, <i>et al.</i>	(6992)
Microbial Diversity and Population Structure of Different Salinized Soil Types in Hebei Province	LIU Yin-shuang, NIU Hong-jin, ZHAO Yang-yang, <i>et al.</i>	(7004)
Functional Genomics Analysis of Nitrogen and Phosphorus Transformation in Maize Rhizosphere Microorganisms	WANG Xiang-jun, JIANG Mei-tong, LI Sen, <i>et al.</i>	(7014)
Remediation of Soil Cadmium Contamination by <i>Solanum nigrum</i> L. Enhanced by the Combination of Exogenous Bacteria and Citric Acid	WANG Kai, WANG Li, WANG Yi-kun, <i>et al.</i>	(7024)
Effect of Combined Application of an <i>Enterobacter</i> and Sulfur Fertilizer on Cadmium and Arsenic Accumulation in Rice	ZHANG Pu-xin, YAO Jun-fan, LIU Yu-ling, <i>et al.</i>	(7036)