

目次

疫情期间人为源减排对城市大气氧化性的影响	朱剑蓝, 秦墨梅, 朱嫣红, 胡建林 (617)
不同天气形势对南京地区双高污染的输送及潜在源区分析	秦阳, 胡建林, 孔海江 (626)
不同方法判定南京臭氧生成敏感区的差异	陈柑羽, 李勋, 李琳, 秦墨梅, 谢鸣捷, 王鸣, 李婧祎, 胡建林 (635)
2006~2021年夏半年上海臭氧浓度特征及其大气环流背景分析	郑庆峰, 梁萍, 段玉森, 林燕芬, 张宋嘉, 徐卫忠 (645)
基于大气成分观测网的山西省近地面O ₃ 体积分数分布特征	李莹, 王淑敏, 裴坤宁, 闫世明, 孙鸿博, 张逢生, 高兴艾 (655)
伊宁市夏季大气臭氧生成机制及减排策略	王文婷, 谷超, 李丽明, 李新琪, 郑镇森, 耿春梅, 王晓丽, 杨文 (668)
运城市四季VOCs特征、来源及臭氧形成敏感物种	阴世杰, 刘新翌, 刘亚非, 李晨露, 张晨, 张欢, 王正, 程强 (678)
郑州市秋冬季污染过程中大气VOCs污染特征、来源解析及活性分析	赖梦洁, 张栋, 于世杰, 宋鑫帅, 李晚, 张瑞芹 (689)
郑州市PM _{2.5} 中有机关的污染特征、来源解析及二次生成	李子涵, 董喆, 尚瑞琪, 孔梓涵, 李晚, 张瑞芹 (700)
中国三大城市群PM _{2.5} 浓度非线性变化分析	吴舒祺, 顾杨旸, 张天岳, 赵文吉 (709)
基于LEAP模型的临港新片区中长期碳排放预测及减排潜力分析	吴琼, 马昊, 任洪波, 郭明星, 陈鹏, 李琦芬 (721)
碳交易背景下中国华北地区碳代谢格局变化	郑宏媚, 沈方, 许光耀, 关欣 (732)
考虑区域特点和车型差异的氢燃料电池汽车全生命周期减碳预测分析	马菁, 蔡旭, 张春梅, 兰利波, 陈轶嵩, 付佩 (744)
我国主要河流水系硝态氮污染特征及定量源解析	韦英怀, 胡敏鹏, 陈丁江 (755)
不同时空尺度下土地利用结构与空间格局对苏州河水质的影响	谭娟, 熊丽君, 王卿, 任志文, 朱丹丹, 王敏 (768)
深圳市2015~2021年雨源型河流水质时空变化及其对降雨的响应	韦必颖, 成建梅, 苏晓煜, 程天舜 (780)
河南黄河改道区浅层地下水化学特征与主控污染源解析	王帅, 任宇, 郭红, 曹文庚, 李祥志, 肖舜禹 (792)
北京西山岩溶地下水化学特征及成因分析	郭高轩, 代垠东, 许亮, 朱琳, 欧志亮, 戚琦, 辛宝东 (802)
店埠河流域地表水-地下水水化学特征及其成因分析	郑涛, 秦先燕, 吴剑雄 (813)
张家口地区枯水期地下水水化学特征及其成因机制分析	金爱芳, 殷秀兰, 李长青, 李文娟, 庞菊梅, 金晓媚 (826)
黄河中下游典型抗性细菌及抗性基因污染分布	闵威, 高明昌, 孙绍芳, 宋茜茜, 邱立平 (837)
制药废水中抗生素抗性的污染特征、检测手段和控制方法	彭安萍, 高虎, 张新波 (844)
水体组分对聚苯乙烯纳米颗粒聚沉行为的影响	汤端阳, 郑文丽, 陈关潼一, 陈思莉, 陈尧, 赵晓丽, 汪浩 (854)
富磷废弃钙基生物炭对水体中铅的去除	刘天, 吕思璐, 杜兴国, 程敏, 谢燕华 (862)
壳聚糖改性生物炭的制备及其对水溶液中Cd ²⁺ 的吸附机制	姜凌, 安靖玥, 岳小琼, 李亚雄, 夏秋乐, 祝婷文佳, 柴丽红 (873)
硼掺杂介孔炭吸附四环素的效能与机制	邹震, 许路, 乔伟, 唐茂森, 金鹏康 (885)
磁性含磷油茶壳生物炭对水中磺胺甲噁唑的吸附特性	韩帅鹏, 唐李文, 刘勤, 林家亮, 李晓慢, 程建华, 胡勇有 (898)
广东省高分辨率温室气体排放清单及特征	卢清, 唐明双, 廖彤, 黄志炯, 钟庄敏, 宋佩珊, 沈劲, 张智胜, 梁小明, 孙家仁, 陈来国 (909)
辽河口“退塘还湿”修复区生态系统CO ₂ 交换及其环境调控	刘思琪, 陈虹, 邢庆会, 程浩, 韩建波, 徐雪梅 (920)
生物炭施用两年后对热带地区稻菜轮作土壤N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡煜杰, 唐瑞杰, 胡天怡, 陈琦琦, 汤水荣, 阮延正, 孟磊 (929)
生物炭改良盐碱地研究与应用进展	魏盈, 焦乐, 张鹏, 刘福德, 肖辉, 董昱辰, 代红文 (940)
免耕对农田土壤团聚体的影响研究: Meta分析	徐艺萍, 饶越悦, 孟艳, 温媛, 孟维伟, 王旭清, 李宗新, 刘开昌, 代红翠 (952)
黔中喀斯特地区典型县域碳储量时空演变及多情景模拟预测: 以普定县为例	李月, 罗红芬 (961)
不同改良剂对酸性紫色土团聚体和有机碳的影响	李越, 徐曼, 谢永红, 王颖, 黄容, 谢军, 王子芳, 高明 (974)
Ca改性生物炭对土壤磷赋存形态影响及稳定化机制	张超, 翟付杰, 单保庆 (983)
秦岭中段不同恢复阶段弃耕农田植物多样性变化及其驱动因素	闫成龙, 薛悦, 王艺菲, 康海斌, 王得祥 (992)
我国典型制药厂污染场地中抗生素的污染特征及生态风险	杨炳彬, 黄争, 赵建亮, 何良英, 刘有胜, 胡立新, 石义静, 应光国 (1004)
广州市土壤多环芳烃污染特征及风险评估	邹子航, 陈莲, 张培珍, 王雨茜, 王振江, 林森, 唐翠明, 罗国庆, 钟建武, 李智毅, 王圆 (1015)
基于源导向的土壤重金属风险评价及管控因子分析	潘泳兴, 陈盟, 王楠楠 (1026)
基于Monte-Carlo模拟的湖南省典型工厂周边农田土壤重金属区域潜在生态风险特征及来源解析	罗豪杰, 潘俊, 陈小霞, 张敏, 沈良辰, 李歆, 丁平, 蔡丹, 蔡立梅, 胡国成 (1038)
基于参数优化和蒙特卡罗模拟的砷污染地块健康风险评估	袁贝, 刘虎鹏, 杜平, 陈娟, 张云慧, 张昊 (1049)
基于APCS-MLR和PMF模型的赤泥堆场周边耕地土壤重金属污染源解析	沈智杰, 李杰芹, 李彩霞, 廖泽源, 梅楠, 罗程钟, 王定勇, 张成 (1058)
PE-Cd复合污染土壤中Cd释放迁移特征及机制	王迪, 徐绍辉, 邵明艳, 林青 (1069)
氯代乙烯的厌氧微生物还原脱氯特性	李伟, 刘贵平, 刘峻, 吕良华, 乔文静, 余欣, 张晚晓, 蒋建东 (1080)
昭通市农田土壤和蔬菜重金属污染评价及相关性分析	张好, 董春雨, 杨海婵, 孙思静, 韩宇, 黄祖志, 张乃明, 包立 (1090)
钝化剂对轻中度镉污染农田的安全利用效果	王晓晶, 张东明, 曹阳, 吕家琰, 代允超 (1098)
氧化石墨烯负载铁锰复合材料对镉污染土壤的钝化修复	袁婧, 吴骥子, 连斌, 袁峰, 孙洪, 田欣, 赵科理 (1107)
关键生育期施加外源灌溉水对水稻镉吸收转运的影响	周霞, 胡雨丹, 周航, 陈琼, 谭文韬, 曾鹏, 辜娇峰, 廖柏寒 (1118)
外源锌对镉胁迫下玉米幼苗生长及根系构型分级的影响	张辉红, 魏畅, 柳海涛, 张静静, 刘芳, 赵颖, 张雪海, 李鸽子, 姜瑛 (1128)
稀土元素铈对镉胁迫下小麦幼苗生长的缓解效应	张静静, 徐正阳, 焦秋娟, 范丽娜, 刘芳, 赵颖, 宋佳, 化党领, 李鸽子, 柳海涛 (1141)
根施伯克氏菌对小麦镉吸收转运的两段式阻控作用	郭佳佳, 王常荣, 刘仲齐, 黄青青, 张长波, 黄永春, 薛卫杰, 孙约兵 (1150)
高密度聚乙烯微塑料与氯噻磺隆对大豆生长和根际细菌群落的复合胁迫效应	胡晓玥, 滑紫微, 姚伦广, 杜丽, 牛秋红, 李玉英, 闫路, 陈兆进, 张浩 (1161)
微塑料的人体富集及毒性机制研究进展	包亚博, 王成尘, 彭吾光, 依代倩, 向萍 (1173)
机器学习在微塑料识别与环境风险评估中的应用研究进展	白润昊, 范瑞琪, 刘琪, 刘勤, 严昌荣, 崔吉晓, 何文清 (1185)
微塑料与农田土壤中典型污染物的复合污染研究进展	侯宇晴, 李冰, 王金花, 宋文慧, 王兰君, 王军, 朱鲁生 (1196)
水中微/纳塑料电化学检测及去除的研究进展	郑伟康, 刘振中, 项晓方 (1210)
基于分布式认知理论的农户面源污染治理支付意愿影响因素	郭晨浩, 李林霏, 夏显力 (1222)

富磷废弃钙基生物炭对水体中铅的去除

刘天¹, 吕思璐¹, 杜兴国¹, 程敏¹, 谢燕华^{1,2*}

(1. 成都理工大学生态环境学院, 成都 610059; 2. 成都理工大学地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 成都 610059)

摘要: 基于磷酸盐和碳酸盐对铅的高亲和特性, 将蛋壳与厨余垃圾煅烧制备的含钙生物炭除磷后(ES-BC/P), 用于水体中铅的去除。结果表明, ES-BC/P在较优的投加量下对不同浓度的铅(1~100 mg·L⁻¹)均具有较好的去除性能, 去除效率均高于99%, 且反应后磷的释放量较低; ES-BC/P偏碱性, 因含铅污染液呈弱酸性, ES-BC/P加入后无需调节体系的pH值即可达到较好的去除效果; 反应动力学及等温线实验表明, ES-BC/P除铅主要为单层化学吸附, 最大吸附容量为493.12 mg·g⁻¹(318 K); 表征分析结果表明, 铅主要通过ES-BC/P中的Ca-P化合物和CaCO₃进行反应, Pb²⁺可与Ca²⁺发生交换作用, 形成Pb₅(PO₄)₃OH、Pb₁₀(PO₄)₆(OH)₂、PbCO₃和Pb₃(CO₃)₂(OH)₂等沉淀而被去除。综上所述, 除磷后的ES-BC材料可实现水体中铅的高效去除, 从而实现废弃物的资源化利用。

关键词: 生物炭; 碳酸盐; 磷酸盐; 除铅; 资源化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)02-0862-11 DOI: 10.13227/j.hjkk.202212061

Lead Removal from Water by Calcium-containing Biochar with Saturated Phosphate

LIU Tian¹, LÜ Si-lu¹, DU Xing-guo¹, CHENG Min¹, XIE Yan-hua^{1,2*}

(1. College of Ecology and Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: Calcium-containing biochar (ES-BC) was prepared by pyrolyzing eggshell and kitchen wastes, and the ES-BC composite was used to remove phosphate (marked as ES-BC/P). Based on the high affinity of phosphate and carbonate to lead, the ES-BC/P was then used to remove lead from the water. The results showed that, in the appropriate dosage, ES-BC/P could remove lead efficiently at different initial concentrations (1~100 mg·L⁻¹), and the removal efficiency could reach to 99%. Meanwhile, the release of phosphorus could be ignored after the reaction. As ES-BC/P was alkaline, and the lead-containing solution was weakly acidic, the addition of ES-BC/P could adjust the pH of the system automatically. The reaction kinetics and isotherm experiments showed that the lead removal by ES-BC/P was mainly monolayer chemisorption with a maximum adsorption capacity of 493.12 mg·g⁻¹ (318 K). The characterization results showed that lead was mainly removed through the ion exchanges of Pb²⁺ in the solution with Ca²⁺ in ES-BC/P. Then, the Pb²⁺ combined with CO₃²⁻ and PO₄³⁻ to form many precipitates, including Pb₅(PO₄)₃OH, Pb₁₀(PO₄)₆(OH)₂, PbCO₃, and Pb₃(CO₃)₂(OH)₂. In summary, the ES-BC/P material could achieve the efficient removal of lead from the water, thereby realizing the resource utilization of the wastes.

Key words: biochar; calcium carbonate; phosphate; lead removal; recycling

铅(Pb)是一种有毒的重金属,会对动植物造成严重的危害。目前,除铅技术主要包括化学沉淀、吸附、膜分离、离子交换、生物修复和电解技术^[1]。吸附除铅是通过投加吸附剂,利用分子间作用力或化学键达到去除废水中铅的目的^[2]。将化学沉淀和吸附结合起来的化学吸附法有操作简便、经济高效、应用广泛等优点。由于磷酸盐对铅的高亲和力,可与铅稳定结合,因此常将含磷酸盐的材料作为铅的吸附剂。Minh等^[3]在常压条件下合成羟基磷灰石钙(HAP)悬浮液,其对Pb的吸附量最高可达625 mg·g⁻¹。Yang等^[4]将除P后的生物炭用于去除水中的Pb,当污染液浓度在5~10 mg·L⁻¹和吸收剂用量为2 g·L⁻¹时,去除率可达99%。此外,碳酸盐对铅具有很高的亲和性能。Odoemelam等^[5]将牡蛎、蜗牛和长春花壳用于水体中铅的去除,其对低浓度Pb具有较好的去除效果。Fiorito等^[6]利用方解石碳酸钙作为吸附剂,在较宽的初始浓度范围,其对铅的去除效率接近100%。Kim等^[7]将磷酸和磷酸处理的牡蛎壳用于水体中的铅去除,在pH值高于7时,改性牡蛎壳对铅的去除率可达

99%。原始的生物炭吸附Pb的能力通常低于常见的吸附剂^[8],如500℃下生产的原始秸秆生物炭的Pb最大吸附容量为165 mg·g⁻¹^[9],因此,通常进行化学或物理修饰以增强生物炭的吸附能力^[10,11],如生物炭上掺杂氮磷吸附Pb的能力远远大于不添加生物炭能力^[12]。基于磷酸盐和碳酸盐对Pb的高亲和力和生物炭对Pb的吸附性,因蛋壳富含碳酸钙,本研究将蛋壳与厨余垃圾煅烧制备的含钙生物炭(ES-BC)除P后,利用吸附的磷酸盐和残余的碳酸钙对Pb进行去除,以期实现废弃物的资源化利用。

1 材料与方法

1.1 化学试剂

抗坏血酸、钼酸铵、酒石酸锑钾、硝酸、氢氧化钠、盐酸、氯化镉、重铬酸钾、氯化铜、氯化钙和氯

收稿日期: 2022-12-07; 修订日期: 2023-04-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41977170)

作者简介: 刘天(1997~),男,硕士研究生,主要研究方向为含钙生物炭对水体中铅的去除, E-mail: 1272191729@qq.com

* 通信作者, E-mail: xieyanhua10@cdut.cn

化镁均为分析纯;硝酸铅、磷酸二氢钾和铅标准溶液为优级纯。

1.2 材料制备

厨余垃圾与蛋壳放入 80℃ 条件下烘干,用粉碎机将烘干后的蛋壳研磨至 180 目,废弃生物质研磨至 120 目,将厨余垃圾与蛋壳按照 3:1(质量比)的比例混合,放入马弗炉中无氧煅烧,以 10℃·min⁻¹ 的速率上升至 600℃ 并保持 2 h,得到含钙生物炭 ES-BC^[13]。用 ES-BC 对不同浓度的磷酸根进行吸附后得到材料 ES-BC/P,干燥后放入干燥器保存备用。

1.3 批次实验

水样中的磷采用国标《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB 11893-89)测定。采用上海美谱达仪器有限公司的 V-1100D 型可见分光光度计。

取不同初始浓度的铅溶液于血清瓶中,投加一定质量的 ES-BC/P 复合材料,在室温(25±2)℃ 下以 200 r·min⁻¹ 的转速振荡 2 h,取得水样经 0.45 μm 滤膜过滤后测定浓度。水样中的 Pb²⁺ 采用《水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》(GB 7475-87)测定。采用西瓦卡精密量仪(东莞)有限公司的 FY-100F 型火焰原子吸收光谱仪。

1.4 材料表征

采用日本 JEOL 公司的 JSM-7800 型扫描电子显微镜和 JEM-2100F 型透射电子显微镜、美国 Thermo 公司的 NORANTM System 7 能谱仪、ESCALAB 250XI 电子能谱仪、Nicolet 6700 和德国 BRUKER(布鲁克)公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪。

2 结果与讨论

2.1 ES-BC/P 对 Pb²⁺ 的去除研究

2.1.1 含 P 量对 ES-BC/P 去除 Pb²⁺ 的影响

制备 50、100、200、400 和 600 mg·L⁻¹ 的 P 污染液(pH=5.5),各取 100 mL 于血清瓶中,ES-BC 的投加量为 0.4 g·L⁻¹,反应温度为(25±1)℃,振荡转速为 200 r·min⁻¹,振荡反应时间 2 h,将反应后溶液进行抽滤,分离含 P 材料[ES-BC/P(x),x 指 P 污染液浓度(mg·L⁻¹)],将分离后 ES-BC/P(x)继续用超纯水冲洗 5 次,放入 80℃ 烘箱烘干,储存待用。

将 ES-BC/P(x)用于去除 Pb²⁺ 实验。准备数个血清瓶,并制备 100 mg·L⁻¹ 的 Pb 污染液(pH=5.8),往血清瓶中加入 100 mL Pb 污染液,将不同含 P 量的 ES-BC/P(x)与 ES-BC 加入 Pb 污染液中,投加量为 0.25 g·L⁻¹,反应温度为(25±1)℃,振荡转速为 200 r·min⁻¹,分别在 0.5、1、5、10、30、60、120、240 和 720 min 取样,取样后使用 0.45 μm 的滤膜过滤,测量溶液的 Pb²⁺ 浓度,探究材料中的含 P 量对 ES-BC/P(x)去除

Pb²⁺ 效率的影响。

图 1(a)为 ES-BC 去除初始浓度分别为 0、50、100、200、400 和 600 mg·L⁻¹ 磷酸盐后,ES-BC/P 对 Pb²⁺ 的去除效果。从中可知,ES-BC/P 对 Pb²⁺ 的去除效果高于原始 ES-BC 材料,且去除率随着 ES-BC/P 中 P 含量的增加而增加,在 ES-BC/P(400)时趋于平衡。如原始 ES-BC 对 Pb 去除率仅为 59.23%,ES-BC/P(50)对 Pb 去除率为 83.39%,而 ES-BC/P(400)对 Pb 去除率增加至 94.53%。结果表明,P 在除 Pb 过程中发挥着重要作用,材料中 P 含量越高,除 Pb 效果越好^[14]。

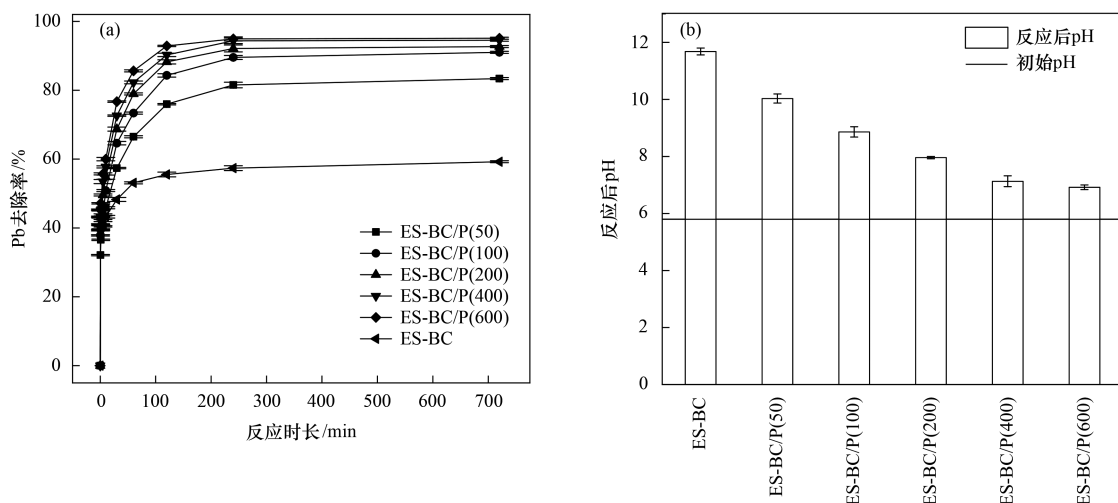
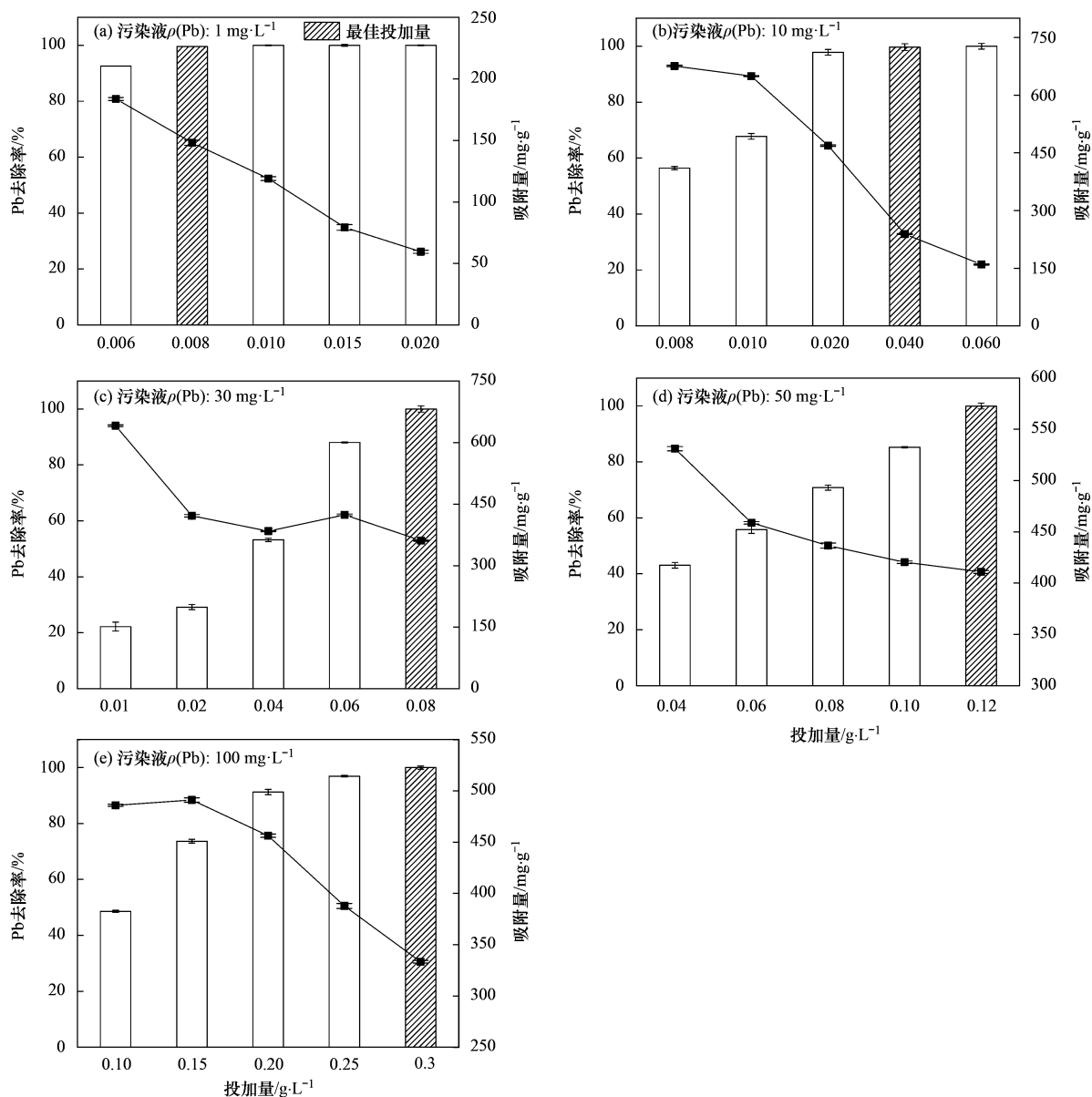
ES-BC/P 去除 Pb 后污染液 pH 值如图 1(b)所示。原始 Pb 溶液的 pH 值为 5.8,各材料的加入均会不同程度地提高溶液的 pH 值,但随着材料中 P 含量的增加,pH 值的提高程度逐渐下降。加入 ES-BC 后,溶液的 pH 值增加至 11.7,这是因为蛋壳改性的生物炭中含有大量的氧化钙或氢氧化钙,溶于水后会使体系的 pH 增加。而加入 ES-BC/P 后,溶液的 pH 值较 ES-BC 体系明显降低,且 P 含量越多时,降低越明显,这可能是因为 ES-BC 在除 P 时,材料中的氧化钙或氢氧化钙已与 P 发生反应而被消耗^[15],如 ES-BC/P(400)除 Pb 后溶液的 pH 为 7.1。综上所述,ES-BC/P 材料中 P 含量越高,除 Pb 效果越好,且去除后溶液 pH 值趋于中性,故后续选用 P 含量较高的 ES-BC/P(400)开展实验,统一简写为 ES-BC/P。

2.1.2 不同 Pb 初始浓度与投加量对 ES-BC/P 去除 Pb²⁺ 的影响

不同 Pb 初始浓度的较优投加量探究如图 2 所示。从中可知,在不同 Pb 初始浓度下,Pb 去除率随着 ES-BC/P 投加量的增加而升高,这是由于随着投加量的增加,有更多的活性反应点位可与 Pb²⁺ 发生反应;但吸附量随投加量的增加呈逐渐减少的趋势,这是因为一定的 Pb 浓度条件下,随着投加量的增加,过高的吸附剂量会导致活性点位过剩而未被完全利用使吸附量降低^[16]。在 1、10、30、50 和 100 mg·L⁻¹ 的 Pb 初始浓度下,较优投加量分别为 0.008、0.04、0.08、0.12 和 0.3 g·L⁻¹,去除率分别为 99.58%、100%、100%、100%和 100%。结果表明,ES-BC/P 在不同 Pb 浓度下均具有较好的适用性能。

2.1.3 初始 pH 对 ES-BC/P 去除 Pb²⁺ 的影响

如图 3(a)所示,Pb 去除率随 pH 的增加而逐渐增加,当 pH 值分别为 1.06、2.96、4.97 和 5.8(未调节),Pb 去除率分别 15.61%、57.48%、95.81% 和 100%;同时,去除速率也随 pH 值的增加而增加。当初始 pH 值为 1.1 时,溶质与吸附剂反应缓慢,直到 240 min 时仍处于缓慢反应状态,反应仍未达到平衡;这是因为在较酸的环境中,H⁺ 会与金属离子竞争吸

图1 ES-BC/P 中 P 含量对去除 Pb^{2+} 和 pH 的影响Fig. 1 Effect of P content in ES-BC/P on Pb^{2+} removal and pH图2 不同 Pb 初始浓度与投加量对 ES-BC/P 去除 Pb^{2+} 的影响Fig. 2 Effects of different initial Pb concentrations and dosages on the removal of Pb^{2+} by ES-BC/P

附点位^[17],减少金属离子与吸附剂之间反应的几率,ES-BC/P的 pH_{zpc} 为8.12。Pb溶液的pH小于 pH_{zpc} ,吸附剂表面因被质子化带正电而与金属离子相斥,对Pb的去除产生一定的抑制作用^[18,19];随着溶液的pH的增大,吸附剂表面的正电荷逐渐减少,与 Pb^{2+} 之间的静电排斥作用随之减弱,所以碱性环境有利于Pb的

沉淀去除。根据图3(b)中反应前后溶液的pH值对比可知,反应后溶液pH值分别为1.1、4.3、6.6和7.3,表明ES-BC/P可促使反应体系pH的升高,这是由于ES-BC/P中有部分氧化钙或氢氧化钙残留所致。结果表明,ES-BC/P有利于酸性水体中Pb的去除,在适宜的ES-BC/P材料投加量下,无需调节进出水的pH值。

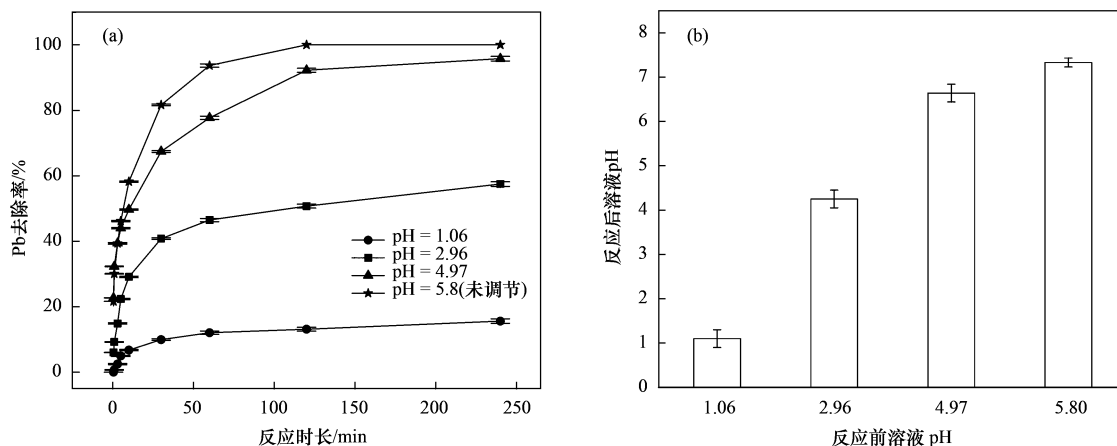


图3 初始pH对ES-BC/P去除 Pb^{2+} 和溶液pH的影响

Fig. 3 Effect of initial pH on Pb^{2+} removal and pH in solution by ES-BC/P

2.1.4 共存阳离子对ES-BC/P去除 Pb^{2+} 的影响

共存阳离子对ES-BC/P去除 Pb^{2+} 的影响如图4所示。从中可知, Ca^{2+} 和 Cr^{6+} 在不同浓度下对去除Pb效果均无影响,Pb去除率均可达到100%; Mg^{2+} 在高浓度下会产生微弱的影响。而 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的存在会使Pb去除率明显降低,并随着 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 离子浓度的增大除Pb效率越低,在 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 初始浓度为10、30、50和100 $mg \cdot L^{-1}$ 时,Pb去除率分别下降为97.71%、94.64%、85.48%、74.24%和57.43%、54.93%、52.73%、49.06%。 Cd^{2+} 对除Pb的影响可能是因为生成了Cd-P沉淀物,如 $Cd_5(PO_4)_3OH$ 、 $Cd_3(PO_4)_2$ 、 $Cd_3P_2O_7$ 和 $Cd(PO_3)_2$ 等^[20];而 Cu^{2+} 对去除 Pb^{2+} 的影响是因为铜离子也与磷酸盐阴离子有很强的亲和力,可以形成非常稳定的不溶性铜(II)磷酸盐^[21]。结果表明,ES-BC/P可同时用于Pb、Cd和Cu等重金属的协同去除。

2.1.5 共存阴离子对ES-BC/P去除 Pb^{2+} 的影响

共存阴离子对ES-BC/P去除 Pb^{2+} 的影响如图5所示。从中可知, Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- 和 HCO_3^- 在不同浓度下对去除 Pb^{2+} 效果均没有明显不利影响,Pb去除率均可达到大约100%。

2.1.6 P的释放

ES-BC中的主要除P因子为CaO与 $Ca(OH)_2$,溶液中的 PO_4^{3-} 和 HPO_4^{2-} 先通过物理作用吸附于ES-BC表面,随之与磷酸盐形成Ca-P沉淀物而被去除,主要产物为 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 、 $Ca_{10}(PO_4)_6OH$ (HAP)和 $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot H_2O$ (OCP)。理论最大平衡吸附量为

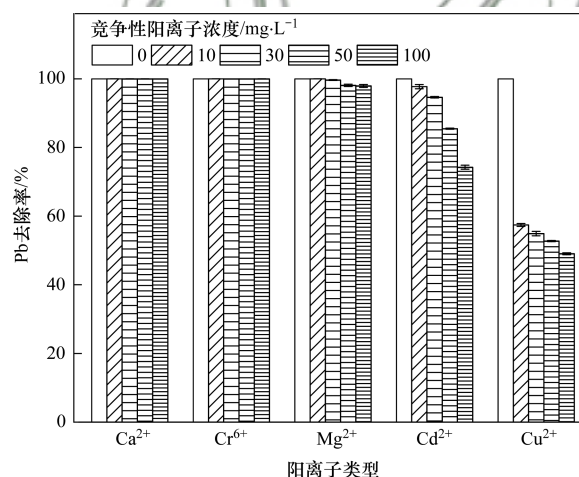
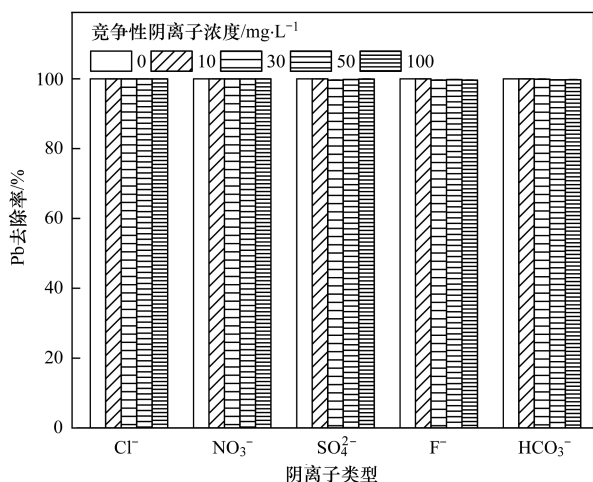


图4 共存阳离子对ES-BC/P去除 Pb^{2+} 的影响

Fig. 4 Effect of coexisting cations on Pb^{2+} removal by ES-BC/P

417.41 $mg \cdot g^{-1}$ (318 K)。

为考察ES-BC/P除Pb过程中是否会有P释放的风险,在不同ES-BC/P投加量下测定了P的溶出情况,结果如图6所示。当Pb初始浓度为50 $mg \cdot L^{-1}$,ES-BC/P投加量为0.06 $mg \cdot L^{-1}$ 和0.08 $mg \cdot L^{-1}$ 时,Pb去除率为55.82%和70.82%,P基本没有溶出;当投加量为0.1 $mg \cdot L^{-1}$ 和0.12 $mg \cdot L^{-1}$ 时,Pb去除率为88.54%和100%,释放的P浓度为0.003 $mg \cdot L^{-1}$ 和0.009 $mg \cdot L^{-1}$;当继续增大投加量至0.14 $mg \cdot L^{-1}$ 时,Pb去除率为100%,释放的P浓度为0.022 $mg \cdot L^{-1}$ 。结果表明,随着ES-BC/P投加量增加,Pb去除率增加,但P的释放量也逐渐增加;尤其是当Pb去除率达到100%后,进一步增加投加量会导致P溶出量有所上升,这可能

图5 共存阴离子对ES-BC/P去除Pb²⁺的影响Fig. 5 Effect of coexisting anions on ES-BC/P Pb²⁺ removal

是因为ES-BC/P本身呈碱性可较好地固定P,而在酸性Pb溶液中,由于pH值的降低,固定的P会有所溶出,而此时体系中已无多余的Pb²⁺与磷酸盐结合.综上所述,在使用含P材料进行除Pb时,其投加量不宜过量.

2.1.7 吸附动力学

在不同的Pb浓度下ES-BC/P除Pb效果如图7所示.从中可知,Pb的去除过程由两个阶段组成,第一阶段反应快速进行,使吸附量急剧增加;第二阶段,吸附速率逐渐降低,吸附量缓慢上升,直至达到反应平衡状态.这是由于在反应初始阶段,ES-BC/P表面

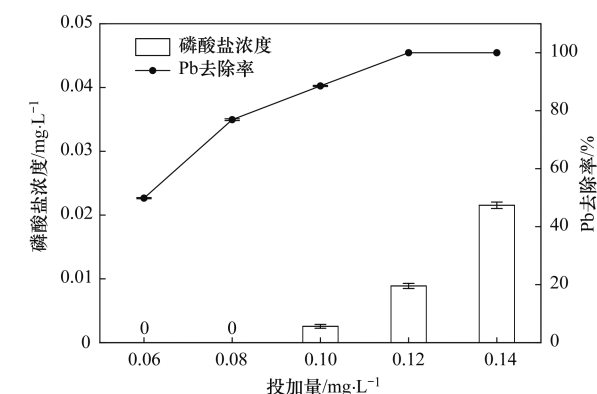
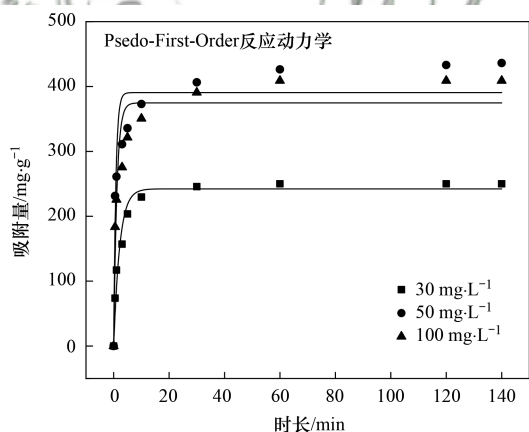


图6 不同ES-BC/P投加量下释放的磷浓度

Fig. 6 Phosphorus release under different ES-BC/P dosing amounts

具有大量空白活性点位,溶液中的Pb²⁺可迅速与空白活性点位结合;随着反应的进行,活性点位数量逐渐减少,同时溶液中Pb²⁺的浓度逐渐降低,导致反应速率减慢^[22,23].

同时,图7还显示,随着Pb初始浓度增加,达到反应平衡的时间增长^[24].当Pb初始浓度为30、50和100 mg·L⁻¹时,反应体系分别在40、60和120 min时达到平衡,这是因为吸附质浓度较低,而吸附剂投加量一定时,吸附剂相对于吸附质的比例升高,活性反应点位较多,反应去除速率增加^[25].同时,随着初始浓度的增加,平衡吸附量也逐渐增加,这是因为Pb浓度越高,Pb²⁺与固体吸附剂之间的浓度梯度驱动力增大,使吸附量增加^[26].

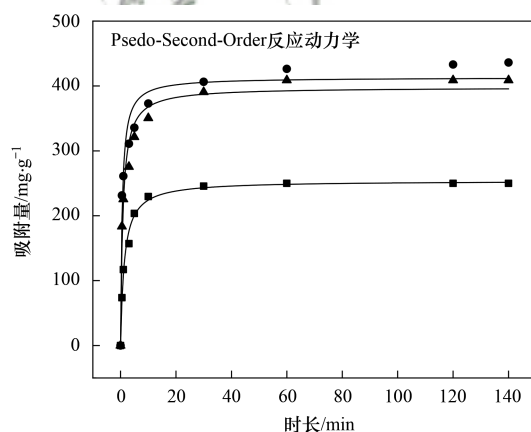


图7 ES-BC/P在不同Pb初始浓度下的反应动力学

Fig. 7 Reaction kinetics of ES-BC/P at different initial Pb concentrations

采用非线性准一级动力学模型与准二级动力学模型拟合除Pb过程,具体公式如下^[25].

准一级动力学方程:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

准二级动力学方程:

$$Q_t = Q_e^2 k_2 t / (1 + Q_e k_2 t) \quad (2)$$

式中, Q_t 为反应 t 时刻吸附剂的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_e 为

反应平衡时吸附剂的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 为准一级动力学模型的吸附速率常数(min^{-1}); k_2 为准二级动力学模型的吸附速率常数 $[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$.

拟合后参数见表1.通过比较两种模型的 R^2 值发现,准二级动力学模型可更好地拟合ES-BC/P去除Pb²⁺数据, R^2 在0.960~0.992之间,且当Pb初始浓度为30、50和100 mg·L⁻¹时,拟合平衡吸附量分别为253.93、397.91和413.18 mg·g⁻¹,与实际实验中得出

的 249.97、408.92 和 436.17 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 结果更加接近,表明化学吸附是控制吸附过程的主要步骤^[27]. 随着初始浓度降低, k_2 逐渐升高, 从 0.003 0 上升至 0.004 3, 进一步表明污染液浓度越低, 反应速率越快.

表 1 ES-BC/P 对 Pb 吸附的不同动力学模型的拟合参数值

Table 1 Values of the fitting parameters of different kinetic models of Pb adsorption by ES-BC/P			
Pb 初始浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	准一级动力学模型		
	Q_e / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1 / min^{-1}	R^2
30	242.21±7.75	0.46±0.07	0.961
50	374.72±17.18	0.88±0.22	0.896
100	390.59±17.45	1.32±0.33	0.887
Pb 初始浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	准二级动力学模型		
	Q_e / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_2 / $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	R^2
30	253.93±3.93	0.004 3±0.001	0.992
50	397.91±10.28	0.003 1±0.001	0.972
100	413.18±12.02	0.003 0±0.000	0.960

2.1.8 吸附等温线

为评估 ES-BC/P 对 Pb^{2+} 的去除能力, 使用 Langmuir、Freundlich 和 Langmuir-Freundlich 等温线模型, 用于拟合不同温度下的去除 Pb^{2+} 数据. 具体公式如下^[25].

Langmuir 方程表示为:

$$Q_e = \frac{K_L Q_m c_e}{1 + K_L c_e} \tag{3}$$

式中, Q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_e 为平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Q_m 为理论最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L 为吸附平衡常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), 与结合位点的亲和力有关.

Freundlich 等温线方程表示为:

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \tag{4}$$

式中, K_F 为 Freundlich 常数; n 为异质性因子.

Langmuir-Freundlich 方程表示为:

$$Q_e = \frac{K_{LF} Q_m c_e^{1/n}}{1 + K_{LF} c_e^{1/n}} \tag{5}$$

式中, K_{LF} 为吸附的亲合常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$);

不同温度下的吸附等温线如图 8 所示, 随着 Pb 初始浓度的增加, 吸附量先增加后趋于平衡, 达到该温度下的饱和吸附量. 当温度从 298 K 升高到 318 K 时, ES-BC/P 对 Pb 的吸附量逐渐升高, 即高温有利于 ES-BC/P 对 Pb^{2+} 的吸附, 为吸热反应^[28].

拟合后各模型参数如表 2 所示. 从中可知, Freundlich 模型的拟合吸附量与实际实验数据有一定差距; Langmuir-Freundlich 模型的相关系数 R^2 值较低; Langmuir 模型拟合较好, 其相关系数 R^2 在 0.991~0.996 之间, 且拟合吸附量 Q_m 值 420.38、462.38 和 493.12 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 与实验值 412.92、451.25 和 480.42

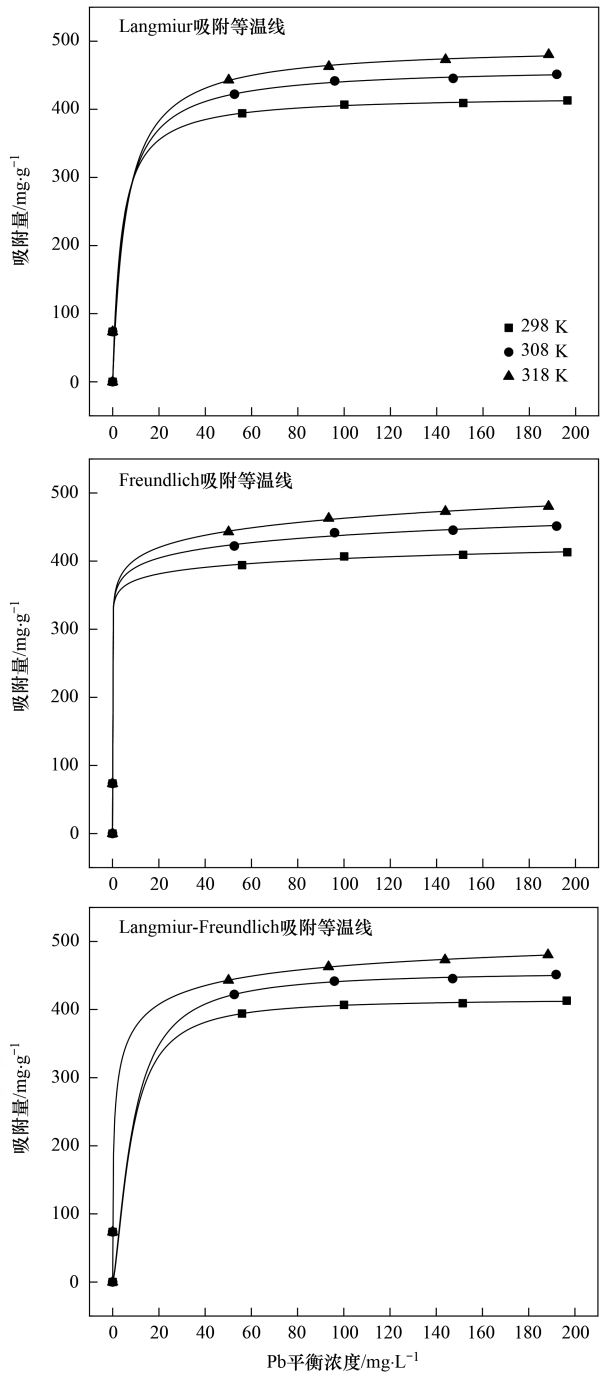


图 8 不同温度下 ES-BC/P 去除 Pb^{2+} 的吸附等温线
Fig. 8 Adsorption isotherms for Pb^{2+} removal from ES-BC/P at different temperatures

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 较接近. 结果表明, ES-BC/P 表面能量相对均匀, Pb 在 ES-BC/P 上的吸附主要为单层吸附^[23], 且单分子层吸附常表现为化学吸附, 这与准二级动力学方程的拟合结果一致^[29]. 通过 Langmuir 模型的参数拟合, 得出 ES-BC/P 在平衡时的最大吸附容量为 493.12 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (318K).

2.2 材料表征

ES-BC 的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布结果如图 9 所示. 图 9(a) 为 ES-BC 氮气吸附-脱附, 在较低

表 2 不同温度下不同吸附等温线的拟合参数
Table 2 Fitting parameters of different adsorption isotherms at different temperatures

温度 /K	Langmuir 吸附等温线			R^2
	Q_m /mg·g ⁻¹	K_L /L·mg ⁻¹		
298	420.38±43.91	0.27±0.75		0.996
308	462.38±43.93	0.20±0.37		0.991
318	493.12±43.81	0.17±0.25		0.993
温度 /K	Freundlich 吸附等温线			R^2
	K_F /mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ ·L ⁿ ·g ⁻¹	n		
298	342.54±157.37	0.04±0.10		0.953
308	348.68±142.98	0.05±0.09		0.949
318	350.34±132.46	0.06±0.08		0.963
温度 /K	Langmuir-Freundlich 吸附等温线			
	Q_m /mg·g ⁻¹	K_{LF} /L·mg ⁻¹	n	R^2
298	415.54±142.63	0.04±3.80	1.49±22.66	0.911
308	455.84±152.88	0.05±2.42	1.41±13.92	0.895
318	535.47±1554.63	0.84±13.52	0.45±8.33	0.824

相对压力下 ($p/p_0 < 0.1$), N_2 的吸附量较少, 表明 ES-BC 中小于 2 nm 的微孔数量较少^[30]; 随着 p/p_0 的增加, N_2 吸附量逐渐上升, 并且没有明显的饱和和吸附平台, 在 p/p_0 为 0.2~1.0 时吸附与解吸曲线之间出现磁滞回线, 根据 IUPAC^[31] 分类, ES-BC 的氮气吸附-脱附

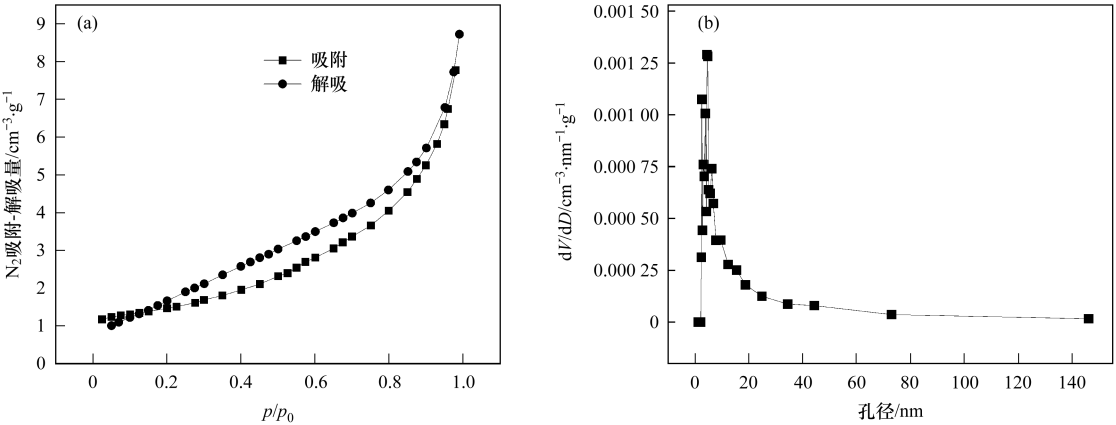


图 9 ES-BC 的 N_2 吸附-解吸等温线和孔径分布
Fig. 9 N_2 adsorption-desorption isotherm for ES-BC and pore size distribution diagram

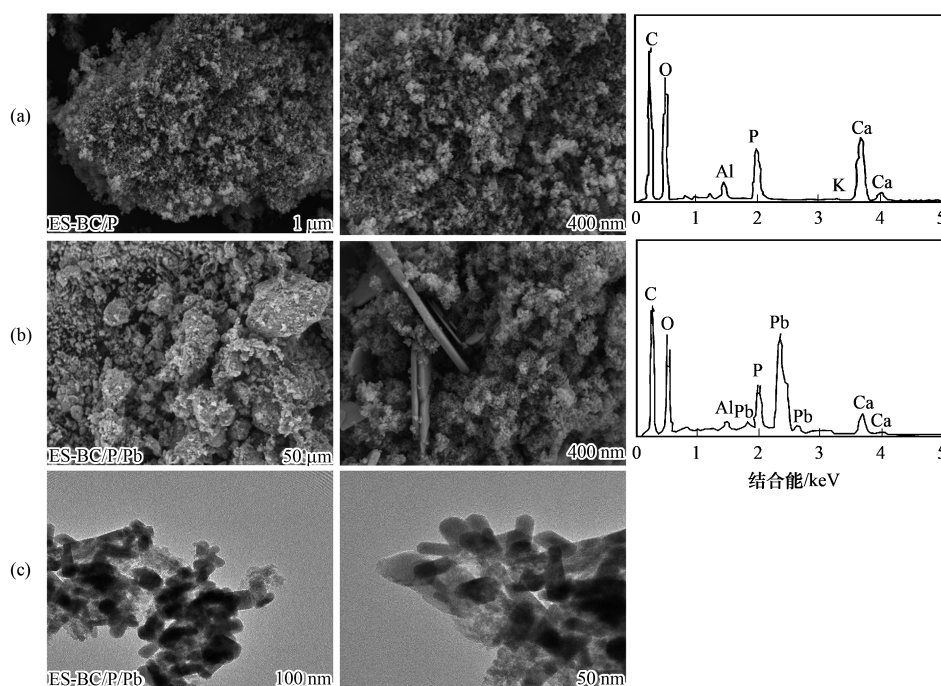
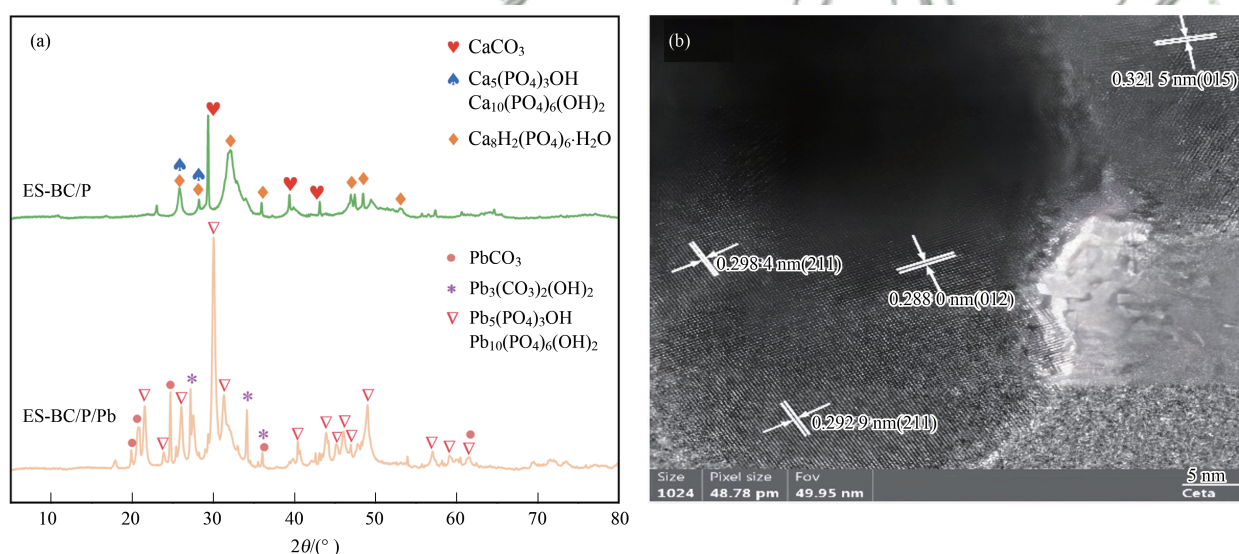
ES-BC/P 去除 Pb^{2+} 前后的 XRD 如图 11 所示. 在图 11(a) 中, 去除 Pb^{2+} 后, ES-BC/P 中的 $CaCO_3$ 与 Ca-P 化合物的特征衍射峰消失, 出现磷铅复合物与碳酸铅的特征衍射峰. 在 2θ 为 19.86° 、 20.74° 、 24.7° 、 36.04° 和 61.56° 时符合标准卡片 (No. 76-2056) 中 $PbCO_3$ 的特征衍射峰; 在 2θ 为 27.18° 、 34.12° 和 36.04° 时符合标准卡片 (No. 13-0131) 中 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 的特征衍射峰, 这与 Tenge 等^[36] 的研究相符合. 在 2θ 为 21.52° 、 23.88° 、 26.04° 、 30.02° 、 31.3° 、 40.42° 、 43.92° 、 45.22° 、 46.04° 、 46.94° 、 46.94° 、 49.02° 、 57.04° 、 59.12° 和 61.56° 时符合标

等温曲线属于 IV 型吸附等温线和 H3 型磁滞回线, 表明 ES-BC 中有片状或块状颗粒聚集形成狭缝状孔^[32], 且出现磁滞回线的区间较宽, 这表明 ES-BC 中的孔主要以介孔为主^[33]. ES-BC 孔径分布 [图 9(b)] 中的结果进一步佐证了材料介孔的存在, 其中显示孔径大部分介于 2~7 nm 之间. 结果表明, ES-BC 具有多孔结构, 且由大量的狭缝状介孔组成^[34], 根据 BET 的测量结果显示, ES-BC 的比表面积为 $5.137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.013 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 4.443 nm.

ES-BC/P 去除 Pb^{2+} 前后的表征如图 10 所示. 图 10(a) 为 ES-BC/P 的 SEM 图, ES-BC 在去除磷酸盐后蛋壳的气孔结构消失, 材料表面和孔隙之中出现了许多不规则的松散状颗粒; EDS 图显示除 P 后材料上有明显的 P 峰出现, 表明磷酸盐已被 ES-BC 捕获. 图 10(b) 为 ES-BC/P 除 Pb 后的 SEM 图和 EDS 图, 除 Pb 后材料颗粒边缘的棱角变得较为平滑, 呈块状、颗粒状; EDS 图显示, 除 Pb 后材料上的 Ca 元素减少, Pb 元素比例上升, 表明 Pb 被成功吸附于材料上. 图 10(c) 为 ES-BC/P 除 Pb 后的 TEM 图, 除 Pb 后材料边缘光滑, 具有明显的棒状、片状结构, 这与李东平^[35] 制备的磷酸铅粒子的形态相似, 磷酸铅粒子呈球状和椭球状, 而白铅矿 ($PbCO_3$) 呈片状^[6].

准卡片 (No. 08-0259)、(No. 51-1648) 中 $Pb_3(PO_4)_3OH$ 、 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 的特征衍射峰^[37,38]. ES-BC/P 去除 Pb^{2+} 后的 HRTEM 图如图 11(b) 所示, 晶格条纹间距为 0.2929 nm 和 0.2984 nm 对应于 $Pb(PO_4)_3OH$ 的 (211) 特征晶面^[39], 晶格条纹间距为 0.288 nm 对应于 $PbCO_3$ 的 (012) 特征晶面, 晶格条纹间距为 0.3215 对应的是 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 的 (015) 特征晶面^[40], HRTEM 结果再次证实了磷铅复合物与碳酸铅复合物的生成.

ES-BC/P 去除 Pb^{2+} 前后的红外图谱如图 12 所示. 去除 Pb^{2+} 前后材料红外光谱的位置、峰形和强度没有

图 10 材料去除 Pb^{2+} 前后的 SEM 和 EDS 图和去除 Pb^{2+} 后的 TEM 图Fig. 10 SEM and EDS diagrams before and after Pb^{2+} removal and TEM diagrams after Pb^{2+} removal of materials图 11 材料去除 Pb^{2+} 前后的 XRD 图谱和去除 Pb^{2+} 后的 HRTEM 图Fig. 11 XRD pattern before and after Pb^{2+} removal of the material and HRTEM diagram after Pb^{2+} removal

明显变化,去除 Pb^{2+} 后的材料在 566 、 604 和 $1\,037\text{ cm}^{-1}$ 处的拉伸振动与 PO_4^{3-} 有关, 872 cm^{-1} 和 $1\,423\text{ cm}^{-1}$ 处的峰与 CO_3^{2-} 有关^[41],ES-BC/P 在 $1\,725.13\text{ cm}^{-1}$ 附近的振动峰在吸附 Pb^{2+} 后发生偏移并且伸缩振动加强了,可能是 Pb^{2+} 与 $\text{C}=\text{O}$ 发生了 $\text{Pb}^{2+}-\pi$ 键相互作用^[42]. 吸附 Pb^{2+} 后,ES-BC/P/Pb 在 $3\,443\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收振动峰略弱于 ES-BC/P,可能是由于 Pb^{2+} 置换了羟基和羧基上的 H^+ 形成了铅的络合物,导致 ES-BC/P/Pb 在 $\text{O}-\text{H}$ 附近的伸缩振动峰减弱,因此去除 Pb^{2+} 后仍存在 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 与 $\text{O}-\text{H}$ 基团^[43]. 结果表明,Pb 可能通过离子交换和化学作用过程与 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 $\text{O}-\text{H}$

基团结合而被去除^[19],此结果与 XRD 结论吻合.

2.3 去除机制研究

通过对 ES-BC/P 除 Pb 前后的表征与吸附模型拟合分析,提出 ES-BC/P 除 Pb 机制,如图 13 所示. ES-BC/P 主要由 Ca-P 化合物与 CaCO_3 组成,其中,HAP 与 CaCO_3 为主要除 Pb 物质. 除 Pb 时,ES-BC/P 可在一定程度上提高溶液的 pH 值,使 Pb^{2+} 与吸附质的反应变得容易. 由于 Ca^{2+} (0.099 nm) 和 Pb^{2+} (0.12 nm) 离子半径接近, Pb^{2+} 可在 HAP 与 CaCO_3 中直接取代 Ca^{2+} ^[44],因此 Pb^{2+} 主要通过 HAP 和 CaCO_3 发生离子交换反应,形成铅化合物沉淀而被去除. 铅化合物在 Ca^{2+} 等二

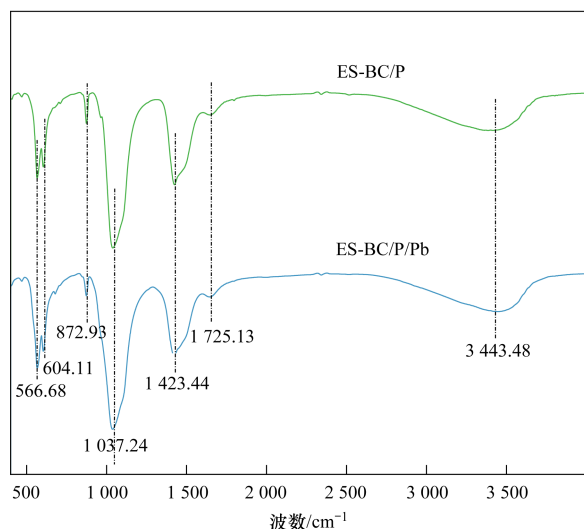


图 12 ES-BC/P 除 Pb 前后的红外图谱

Fig. 12 Infrared pattern before and after ES-BC/P Pb removal

价金属存在条件下,会使颗粒表面附带不平衡的正负电荷,从而在颗粒之间产生静电吸引作用,使沉淀物更容易团聚而进一步沉积^[43]. 通过红外与 XRD 分析,产生的铅沉淀物分别是 PbCO_3 、 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 和 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Pb^{2+} 与 HAP、 CaCO_3 的反应方程式如方程式(6)~(9)所示^[45]. 当 ES-BC/P 与 Pb 溶液接触时,离子交换反应迅速进行,表面异质成核生成铅沉淀物,并释放 Ca^{2+} ,表面沉淀物的生长会抑制内部的活性点位与 Pb^{2+} 的反应,当表面沉淀物逐渐剥落,反应才能继续进行^[46],因此反应速率先快后慢,逐渐达到平衡. 结合准二级动力学分析可得,离子交换和异质表面的化学沉淀是 ES-BC/P 除 Pb 的主要机制.

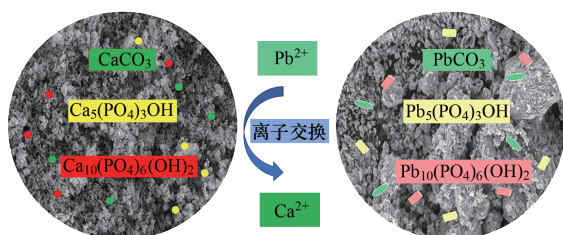
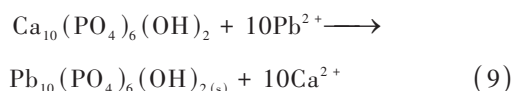
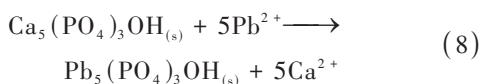
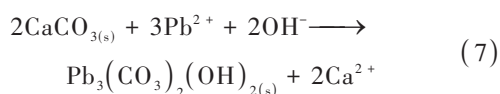


图 13 ES-BC/P 除 Pb 机制

Fig. 13 ES-BC/P Pb removal mechanism

3 结论

(1) P 在除 Pb 过程中起着重要作用, P 在 ES-BC/P (x) 中的含量越高, 去除 Pb^{2+} 效果越好.

(2) ES-BC/P 具有一定调节 pH 的能力, 酸性含 Pb 污染液 (pH=5.8) 无需调节 pH 也可达到 100% 的去除效果.

(3) 去除 Pb^{2+} 时, ES-BC/P 的 P 释放量随投加量的增加而增加, 故 ES-BC/P 投加不宜过量, 但当在较优投加量范围内时, P 的释放量较低.

(4) ES-BC/P 对 Pb 的去除过程更符合准二级动力学模型, 表明铅离子与吸附剂结合位点之间的化学吸附是限制反应速率的主要步骤; Langmuir 等温吸附模型可较好地拟合 ES-BC/P 的吸附等温线, 表明 Pb 在 ES-BC/P 上的吸附是单层吸附, 平衡时的最大吸附容量为 $493.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (318K).

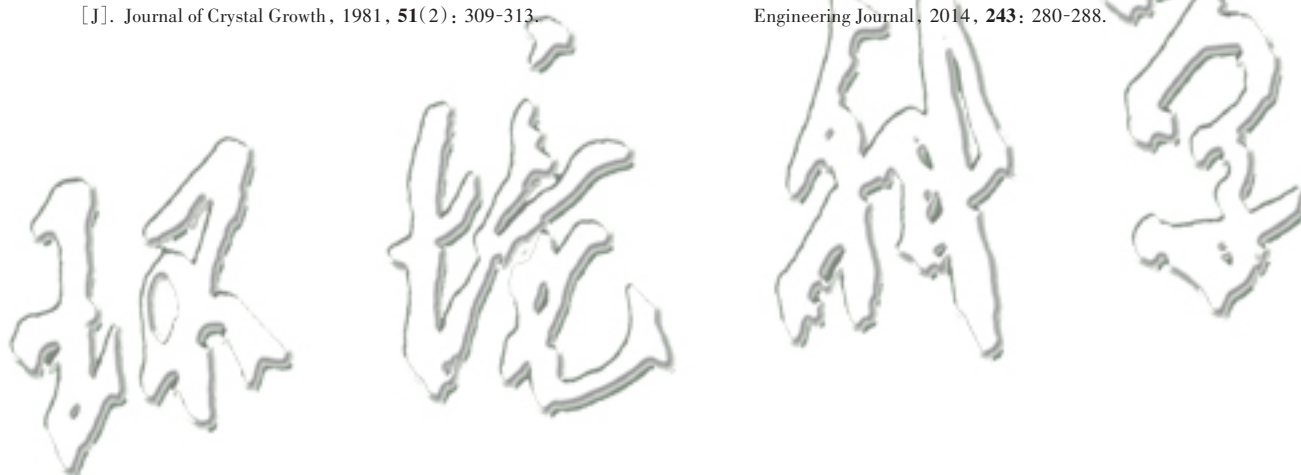
(5) Ca-P 化合物与 CaCO_3 是主要除 Pb 因子, Pb^{2+} 与 Ca^{2+} 的离子交换和异质表面的化学沉淀是 ES-BC/P 去除 Pb^{2+} 的主要机制, 主要产物为 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 、 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 PbCO_3 和 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

参考文献:

- [1] 古小超, 梅鹏蔚, 张震, 等. 含铅废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2020, 40(12): 14-19.
Gu X C, Mei P W, Zhang Z, et al. Research progress on treatment technology of lead-bearing wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(12): 14-19.
- [2] 李雅, 刘飞飞, 刘晨明, 等. 废水中不同重金属离子去除方法研究进展[J]. 湿法冶金, 2019, 38(6): 438-443.
Li Y, Liu F F, Liu C M, et al. Research progress on removal of heavy metal ions in wastewater [J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(6): 438-443.
- [3] Minh D P, Sebei H, Nzihou A, et al. Apatitic calcium phosphates: synthesis, characterization and reactivity in the removal of lead (II) from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198-199: 180-190.
- [4] Yang J, Zhang M L, Wang H X, et al. Efficient recovery of phosphate from aqueous solution using biochar derived from coprolysis of sewage sludge with eggshell [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5), doi: 10.1016/j.jece.2021.105354.
- [5] Odoemelam S A, Eddy N O. Studies on the use of oyster, snail and periwinkle shells as adsorbents for the removal of Pb^{2+} aqueous solution [J]. E-Journal of Chemistry, 2009, 6(1): 213-222.
- [6] Fiorito E, Porcedda G E, Brundu L, et al. Calcium carbonate as sorbent for lead removal from wastewaters [J]. Chemosphere, 2022, 296, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133897.
- [7] Kim W, Singh R. Modified oyster waste shells as a value-added sorbent for lead removal from water [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2022, 108(3): 518-525.
- [8] Mahdi Z, El Hanandeh A, Yu Q J. Preparation, characterization and application of surface modified biochar from date seed for improved lead, copper, and nickel removal from aqueous solutions [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7, doi: 10.1016/j.jece.2019.103379.

- [9] Nzediegwu C, Naeth M A, Chang S X. Lead (II) adsorption on microwave-pyrolyzed biochars and hydrochars depends on feedstock type and production temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **412**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125255.
- [10] Wu J W, Wang T, Wang J W, *et al.* A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: enhanced the ion exchange and precipitation capacity [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **754**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142150.
- [11] Tao Q, Chen Y X, Zhao J W, *et al.* Enhanced Cd removal from aqueous solution by biologically modified biochar derived from digestion residue of corn straw silage [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **674**: 213-222.
- [12] 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.
- [13] 王虹茜, 吕思璐, 黄婧琪, 等. 厌氧发酵对废弃钙基生物炭制备温度的影响及对水体中除磷研究 [J]. *环境科学学报*, 2023, **43**(4): 298-307.
- Wang H Q, Lü S L, Huang J Q, *et al.* Effect of anaerobic fermentation on the preparation of calcium-contained biochar and its phosphate removal performance [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, **43**(4): 298-307.
- [14] Beatrice A, Varco J J, Dygert A, *et al.* Lead immobilization in simulated polluted soil by Douglas fir biochar-supported phosphate [J]. *Chemosphere*, 2022, **292**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133355.
- [15] Li X Y, Xie Y H, Jiang F, *et al.* Enhanced phosphate removal from aqueous solution using resourceable nano-CaO₂/BC composite: behaviors and mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **709**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136123.
- [16] Mousa S M, Ammar N S, Ibrahim H A. Removal of lead ions using hydroxyapatite nano-material prepared from phosphogypsum waste [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, **20**(3): 357-365.
- [17] Jaihan W, Mohdee V, Sanongraj S, *et al.* Biosorption of lead (II) from aqueous solution using cellulose-based bio-adsorbents prepared from unripe papaya (*Carica papaya*) peel waste: removal efficiency, thermodynamics, kinetics and isotherm analysis [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, **15**(7), doi: 10.1016/j.arabjc.2022.103883.
- [18] Mosleh N, Najmi M, Parandi E, *et al.* Magnetic sporopollenin supported polyaniline developed for removal of lead ions from wastewater: kinetic, isotherm and thermodynamic studies [J]. *Chemosphere*, 2022, **300**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134461.
- [19] Jiang J, Long Y C, Hu X J, *et al.* A facile microwave-assisted synthesis of mesoporous hydroxyapatite as an efficient adsorbent for Pb²⁺ adsorption [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, **289**, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121491.
- [20] Wang Q, Duan C J, Xu C Y, *et al.* Efficient removal of Cd (II) by phosphate-modified biochars derived from apple tree branches: processes, mechanisms, and application [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **819**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152876.
- [21] Zavareh S, Behrouzi Z, Avanes A. Cu(II) binded chitosan/Fe₃O₄ nanocomposite as a new biosorbent for efficient and selective removal of phosphate [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, **101**: 40-50.
- [22] Long Y C, Jiang J, Hu J, *et al.* Removal of Pb (II) from aqueous solution by hydroxyapatite/carbon composite: preparation and adsorption behavior [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **577**: 471-479.
- [23] Zhang Y R, Xia M Z, Wang F Y, *et al.* Experimental and theoretical study on the adsorption mechanism of Amino trimethylphosphate (ATMP) functionalized hydroxyapatite on Pb (II) and Cd (II) [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, **626**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127029.
- [24] Wang L T, Xie Y H, Yang J L, *et al.* Insight into mechanisms of fluoride removal from contaminated groundwater using lanthanum-modified bone waste [J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(85): 54291-54305.
- [25] de Farias Silva C E, da Gama B M V, da Silva Gonçalves A H, *et al.* Basic-dye adsorption in albedo residue: effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength [J]. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 2020, **32**(6): 351-359.
- [26] Jalu R G, Chamada T A, Kasirajan R. Calcium oxide nanoparticles synthesis from hen eggshells for removal of lead (Pb (II)) from aqueous solution [J]. *Environmental Challenges*, 2021, **4**, doi: 10.1016/j.envc.2021.100193.
- [27] Yang L, Wei Z G, Zhong W H, *et al.* Modifying hydroxyapatite nanoparticles with humic acid for highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, **490**: 9-21.
- [28] Moufili M, Akhil A, Jahroud N, *et al.* Removal of lead from aqueous solutions by natural phosphate [J]. *Hydrometallurgy*, 2006, **81**(3-4): 219-225.
- [29] 程爱华, 常娟. 仿生 FeS 复合材料的制备及其对 Cr(VI) 的吸附性能 [J]. *复合材料学报*, 2023, **40**(2): 884-892.
- Chen A H, Chang J. Preparation and its Cr (VI) adsorption properties of biomimetic FeS composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, **40**(2): 884-892.
- [30] He J J, Pei C H, Yang Y, *et al.* The structural design and valence state control of cerium-based metal-organic frameworks for their highly efficient phosphate removal [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **321**, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128778.
- [31] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. *Pure & Applied Chemistry*, 1985, **57**(4): 603-619.
- [32] Taweekarn T, Wongniramaikul W, Choodum A. Removal and recovery of phosphate using a novel calcium silicate hydrate composite starch cryogel [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, **301**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113923.
- [33] Luo F, Feng X N, Li Y W, *et al.* Magnetic amino-functionalized lanthanum metal-organic framework for selective phosphate removal from water [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, **611**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125906.
- [34] You K, Yang W K, Song P, *et al.* Lanthanum-modified magnetic oyster shell and its use for enhancing phosphate removal from water [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, **633**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127897.
- [35] 李东平. 微液相法制备纳米级铅盐热稳定剂的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2003.

- Li D P. Study on preparation of nanometer lead thermal stabilizer [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2003.
- [36] Teng Z D, Zhao X, Yuan J J, *et al.* Phosphate functionalized iron based nanomaterials coupled with phosphate solubilizing bacteria as an efficient remediation system to enhance lead passivation in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **419**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126433.
- [37] Fang X J, Zhu S D, Ma J Z, *et al.* The facile synthesis of zoledronate functionalized hydroxyapatite amorphous hybrid nanobiomaterial and its excellent removal performance on Pb^{2+} and Cu^{2+} [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **392**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122291.
- [38] Liao Y W, Chen S, Zheng Q, *et al.* Removal and recovery of phosphorus from solution by bifunctional biochar [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, **139**, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109341.
- [39] Ma J Z, Xia M Z, Zhu S D, *et al.* A new alendronate doped HAP nanomaterial for Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} effect absorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **400**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123143.
- [40] Franke W, Lenk K, Ittyachen M A, *et al.* The morphology of cerussite PbCO_3 grown in silica gel and on hydrothermal conditions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1981, **51**(2): 309-313.
- [41] Oun A A, Kamal K H, Farroh K, *et al.* Development of fast and high-efficiency sponge-gourd fibers (*Luffa cylindrica*)/hydroxyapatite composites for removal of lead and methylene blue [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, **14**(8), doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103281.
- [42] Wang Z Y, Liu G C, Zheng H, *et al.* Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **177**: 308-317.
- [43] Liao D X, Zheng W, Li X M, *et al.* Removal of lead (II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste [J]. *Hazard Mater*, 2010, **177**(1-3): 126-130.
- [44] Zhu Y N, Jiang Y H, Zhu Z Q, *et al.* Preparation of a porous hydroxyapatite-carbon composite with the bio-template of sugarcane top stems and its use for the Pb (II) removal [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **187**: 650-661.
- [45] Ahmed W, Xu T W, Mahmood M, *et al.* Nano-hydroxyapatite modified biochar: Insights into the dynamic adsorption and performance of lead (II) removal from aqueous solution [J]. *Environmental Research*, 2022, **214**, doi: 10.1016/j.envres.2022.113827.
- [46] Minh D P, Tran N D, Nzihou A, *et al.* Calcium phosphate based materials starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid for the removal of lead(II) from an aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **243**: 280-288.



CONTENTS

Impacts of Anthropogenic Emission Reduction on Urban Atmospheric Oxidizing Capacity During the COVID-19 Lockdown	ZHU Jian-lan, QIN Mo-mei, ZHU Yan-hong, <i>et al.</i> (617)
Transport and Potential Sources Regions of Double High Pollution in Nanjing by Different Synoptic Situations	QIN Yang, HU Jian-lin, KONG Hai-jiang (626)
Differences of Three Methods in Determining Ozone Sensitivity in Nanjing	CHEN Gan-yu, LI Xun, LI Lin, <i>et al.</i> (635)
Characteristics of Ozone Concentration in Shanghai and Its Associated Atmospheric Circulation Background During Summer Half-years from 2006 to 2021	ZHENG Qing-feng, LIANG Ping, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (645)
Distribution Characteristics of Near Surface Ozone Volume Fraction in Shanxi Province Based on Atmospheric Composition Observation Network	LI Ying, WANG Shu-min, PEI Kun-ning, <i>et al.</i> (655)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in Yining City	WANG Wen-ting, GU Chao, LI Li-ming, <i>et al.</i> (668)
Characteristics, Sources, and Ozone-sensitive Species of VOCs in Four Seasons in Yuncheng	YIN Shi-jie, LIU Xin-gang, LIU Ya-fei, <i>et al.</i> (678)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Activity Analysis of Atmospheric VOCs During Winter and Summer Pollution in Zhengzhou	LAI Meng-jie, ZHANG Dong, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (689)
Pollution Characteristics, Sources, and Secondary Generation of Organic Acids in PM _{2.5} in Zhengzhou	LI Zi-han, DONG Zhe, SHANG Lu-qi, <i>et al.</i> (700)
Nonlinear Variations in PM _{2.5} Concentration in the Three Major Urban Agglomerations in China	WU Shu-qi, GU Yang-yang, ZHANG Tian-yue, <i>et al.</i> (709)
Medium and Long-term Carbon Emission Projections and Emission Reduction Potential Analysis of the Lingang Special Area Based on the LEAP Model	WU Qiong, MA Hao, REN Hong-bo, <i>et al.</i> (721)
Dynamic Analysis on Carbon Metabolism of the Northern Region of China Under the Background of Carbon Emission Trading Policy	ZHENG Hong-mei, SHEN Fang, XU Guang-yao, <i>et al.</i> (732)
Carbon Reduction Analysis of Life Cycle Prediction Assessment of Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Considering Regional Features and Vehicle Type Differences	MA Jing, CAI Xu, ZHANG Chun-mei, <i>et al.</i> (744)
Nitrate Pollution Characteristics and Its Quantitative Source Identification of Major River Systems in China	WEI Ying-huai, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (755)
Effects of Land Use Structure and Spatial Pattern at Different Temporal and Spatial Scales on Water Quality in Suzhou Creek	TAN Juan, XIONG Li-jun, WANG Qing, <i>et al.</i> (768)
Spatial-temporal Variation in Water Quality of Rain-source Rivers in Shenzhen from 2015 to 2021 and Its Response to Rainfall	WEI Bi-ying, CHENG Jian-mei, SU Xiao-yu, <i>et al.</i> (780)
Chemical Characteristics of Shallow Groundwater in the Yellow River Diversion Area of Henan Province and Identification of Main Control Pollution Sources	WANG Shuai, REN Yu, GUO Hong, <i>et al.</i> (792)
Chemical Characteristics and Genetic Analysis of Karst Groundwater in the Beijing Xishan Area	GUO Gao-xuan, DAI Yin-dong, XU Liang, <i>et al.</i> (802)
Hydrochemical Characteristics and Its Origin of Surface Water and Groundwater in Dianbu River Basin	ZHENG Tao, QIN Xian-yan, WU Jian-xiong (813)
Hydrochemical Characteristics and Genesis Mechanism of Groundwater in the Dry Period in the Zhangjiakou Area	JIN Ai-fang, YIN Xiu-lan, LI Chang-qing, <i>et al.</i> (826)
Distribution of Typical Resistant Bacteria and Resistance Genes in Source Water of the Middle and Lower Reaches of the Yellow River	MIN Wei, GAO Ming-chang, SUN Shao-fang, <i>et al.</i> (837)
Contamination Characteristics, Detection Methods, and Control Methods of Antibiotic Resistance in Pharmaceutical Wastewater	PENG An-ping, GAO Hu, ZHANG Xin-bo (844)
Effect of Water Components on Aggregation and Sedimentation of Polystyrene Nano-plastics	TANG Duan-yang, ZHENG Wen-li, CHEN Guan-tong-yi, <i>et al.</i> (854)
Lead Removal from Water by Calcium-containing Biochar with Saturated Phosphate	LIU Tian, LÜ Si-lu, DU Xing-guo, <i>et al.</i> (862)
Preparation of Chitosan-modified Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd ²⁺ in Aqueous Solution	JIANG Ling, AN Jing-yue, YUE Xiao-qiong, <i>et al.</i> (873)
Efficacy and Mechanism of Tetracycline Adsorption by Boron-doped Mesoporous Carbon	ZOU Zhen, XU Lu, QIAO Wei, <i>et al.</i> (885)
Adsorption Properties of Magnetic Phosphorous Camellia Oleifera Shells Biochar to Sulfamethoxazole in Water	HAN Shuai-peng, TANG Li-wen, LIU Qin, <i>et al.</i> (898)
High Resolution Emission Inventory of Greenhouse Gas and Its Characteristics in Guangdong, China	LU Qing, TANG Ming-shuang, LIAO Tong, <i>et al.</i> (909)
Ecosystem CO ₂ Exchange and Its Environmental Regulation of a Restored Wetland in the Liaohe River Estuary	LIU Si-qi, CHEN Hong, XING Qing-hui, <i>et al.</i> (920)
Effects of Biochar Application Two Years Later on N ₂ O and CH ₄ Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region of China	HU Yu-jie, TANG Rui-jie, HU Tian-yi, <i>et al.</i> (929)
Research and Application Progress of Biochar in Amelioration of Saline-Alkali Soil	WEI Ying, JIAO Le, ZHANG Peng, <i>et al.</i> (940)
Effect of No-tillage on Soil Aggregates in Farmland: A Meta Analysis	XU Yi-ping, RAO Yue-yue, MENG Yan, <i>et al.</i> (952)
Spatio-temporal Evolution and Multi-scenario Simulation of Carbon Storage in Karst Regions of Central Guizhou Province; Taking Puding County as An Example	LI Yue, LUO Hong-fen (961)
Effects of Different Modifiers on Aggregates and Organic Carbon in Acidic Purple Soil	LI Yue, XU Man, XIE Yong-hong, <i>et al.</i> (974)
Effect of Ca Modified Biochar on the Chemical Speciation of Soil Phosphorus and Its Stabilization Mechanism	ZHANG Chao, ZHAI Fu-jie, SHAN Bao-qing (983)
Plant Diversity Changes and Its Driving Factors of Abandoned Land at Different Restoration Stages in the Middle of the Qinling Mountains	YAN Cheng-long, XUE Yue, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (992)
Contamination Characteristics and Ecological Risk of Antibiotics in Contaminated Sites of Typical Pharmaceutical Factories in China	YANG Jiong-bin, HUANG Zheng, ZHAO Jian-liang, <i>et al.</i> (1004)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Guangzhou	ZOU Zi-hang, CHEN Lian, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i> (1015)
Quantifying the Contribution of Soil Heavy Metals to Ecological and Health Risk Sources	PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong (1026)
Potential Ecological Risk Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils around Typical Factories in Hunan Province Based on Monte-Carlo Simulation	LUO Hao-jie, PAN Jun, CHEN Xiao-xia, <i>et al.</i> (1038)
Health Risk Assessment for an Arsenic-contaminated Site Based on Monte Carlo Simulation and Parameters Optimization	YUAN Bei, LIU Hu-peng, DU Ping, <i>et al.</i> (1049)
Pollution Source Apportionment of Heavy Metals in Cultivated Soil Around a Red Mud Yard Based on APCS-MLR and PMF Models	SHEN Zhi-jie, LI Jie-qin, LI Cai-xia, <i>et al.</i> (1058)
Characteristics and Mechanism of Cd Release and Transport in Soil Contaminated with PE-Cd	WANG Di, XU Shao-hui, SHAO Ming-yan, <i>et al.</i> (1069)
Characterization of Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Anaerobic Consortium	LI Wei, LIU Gui-ping, LIU Jun, <i>et al.</i> (1080)
Analysis of Heavy Metal Pollution Evaluation and Correlation of Farmland Soil and Vegetables in Zhaotong City	ZHANG Hao, DONG Chun-yu, YANG Hai-chan, <i>et al.</i> (1090)
Safe Utilization Effect of Passivator on Mild to Moderate Cadmium Contaminated Farmland	WANG Xiao-jing, ZHANG Dong-ming, CAO Yang, <i>et al.</i> (1098)
Simultaneous Immobilization of Cadmium and Arsenic in Paddy Soils with Novel Fe-Mn Combined Graphene Oxide	YUAN Jing, WU Ji-zi, LIAN Bin, <i>et al.</i> (1107)
Effects of the Application of Irrigation Water Containing Zn at the Key Growth Period on the Uptake and Transport of Cd in Rice	ZHOU Xia, HU Yu-dan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (1118)
Effects of Exogenous Zinc on Growth and Root Architecture Classification of Maize Seedlings Under Cadmium Stress	ZHANG Hui-hong, WEI Chang, LIU Hai-tao, <i>et al.</i> (1128)
Mitigative Effect of Rare Earth Element Cerium on the Growth of Zinc-stressed Wheat (<i>Triticum aestivum</i> L.) Seedlings	ZHANG Jing-jing, XU Zheng-yang, JIAO Qiu-juan, <i>et al.</i> (1141)
Two-stage Inhibition Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 Application on Cadmium Uptake and Transport in Wheat	GUO Jia-jia, WANG Chang-rong, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (1150)
Effects of Combined Stress of High Density Polyethylene Microplastics and Chlorimuron-ethyl on Soybean Growth and Rhizosphere Bacterial Community	HU Xiao-yue, HUA Zi-wei, YAO Lun-guang, <i>et al.</i> (1161)
Human Accumulation and Toxic Effects of Microplastics: A Critical Review	BAO Ya-bo, WANG Cheng-chen, PENG Wu-guang, <i>et al.</i> (1173)
Overview of the Application of Machine Learning for Identification and Environmental Risk Assessment of Microplastics	BAI Run-hao, FAN Rui-qi, LIU Qi, <i>et al.</i> (1185)
Research Process on the Combined Pollution of Microplastics and Typical Pollutants in Agricultural Soils	HOU Yu-qing, LI Bing, WANG Jin-hua, <i>et al.</i> (1196)
Research Progress in Electrochemical Detection and Removal of Micro/Nano Plastics in Water	ZHENG Wei-kang, LIU Zhen-zhong, XIANG Xiao-fang (1210)
Factors Influencing Willingness of Farmers to Pay for Agricultural Non-point Source Pollution Control Based on Distributed Cognitive Theory	GUO Chen-hao, LI Lin-fei, XIA Xian-li (1222)