

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.9

第40卷 第9期

目次

气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征	杜翔, 赵普生, 董群, 苏捷 (3849)
郑州市 2014~2017 年大气污染特征及气象条件影响分析	郭蒙蒙, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (3856)
济南市背景区域大气 PM _{2.5} 污染特征及其对能见度的影响	别淑君, 杨凌霄, 高颖, 姜盼, 李岩岩, 杨雨蒙, 赵彤, 王文兴 (3868)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中多环芳烃来源解析及健康风险评估	刘晓迪, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 周贝贝, 刘子亭, 衣雅男, 李静, 魏本杰, 伏梦璇 (3875)
2001~2017 年全国气溶胶光学厚度时空分布及变化趋势	刘海知, 郭海燕, 马振峰, 徐辉, 包红军, 徐成鹏 (3886)
长三角地区吸收性气溶胶时空分布特征	赵楠, 曹梵诗, 田晴, 陈勇航, 刘琼, 黄艺伟, 王羽佳 (3898)
燃煤锅炉颗粒物化学组成排放特征	杨艳蓉, 周雪明, 秦娟娟, 谭吉华, 胡京南, 陈荣志, 段菁春, 李艳 (3908)
高速公路沿线 PM _{2.5} 中重金属污染特征	李晓宝, 廖祖文, 赵红, 彭成辉, 谭腾飞, 黄萍 (3916)
北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险	胡月琪, 郭建辉, 张超, 王铮, 颜旭, 杨懂艳, 刘兆莹 (3924)
风蚀扬尘抑尘剂效率测试方法与应用	秦建平, 李贝贝, 杨涛, 宋博, 黄玉虎, 张春荣 (3935)
京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析	刘文文, 方莉, 郭秀锐, 聂磊, 王敏燕 (3942)
成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱	周子航, 邓也, 吴柯颖, 谭钦文, 周小玲, 宋丹林, 黄凤霞, 曾文斌 (3949)
工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估	孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 崔焕文, 王亘 (3962)
典型华北农村地区冬季 HONO 的浓度水平及来源分析	王玉征, 薛朝阳, 张成龙, 刘鹏飞, 张圆圆, 陈晖, 陈建民, 牟玉静, 刘俊峰 (3973)
不同方法制备 Co ₃ O ₄ 催化剂 CO-SCR 性能及机制	仲雪梅, 张涛, 李佳萌, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振 (3982)
全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征	崔杰文, 彭吉星, 谭志军, 翟毓秀, 郭萌萌, 李兆新, 牟海津 (3990)
江苏水源地型水库异味物质发生风险及影响因素	史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 邹伟, 胡林娜, 笪文怡, 季鹏飞 (4000)
城镇流域水体-沉积物中溶解性有机质的荧光特性及影响因素: 以宁波市小浞江为例	高凤, 邵美玲, 唐剑锋, 曹昌丽, 易辉 (4009)
水华对沉积物中氮的转化和去除的影响	肖琳, 杨佳怡 (4018)
沉积物有效态磷对湖库富营养化的指示及适用性	刘辉, 胡林娜, 朱梦圆, 赵林林, 许海, 邹伟, 史鹏程, 韩慧洁, 季鹏飞, 朱广伟 (4023)
汾河下游雨季硝酸盐污染源解析	汪银龙, 冯民权, 董向前 (4033)
新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律	魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (4042)
基于多个扩增子的 DNA metabarcoding 技术探究黄海微型真核浮游植物多样性	张莉, 张远, 林佳宁, 王书平 (4052)
FG、MFG 和 MBFG 浮游植物功能群的比较: 以贵州三座水库为例	陈倩, 李秋华, 马欣洋, 熊梅君, 何应, 韩孟书 (4061)
天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制	邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 杨林生, 杨硕 (4072)
镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb ²⁺ 的去除	何豪, 朱宗强, 刘杰, 朱义年, 阎起明, 刘阳, 莫南, 玄惠灵, 魏婉莹 (4081)
2,6-二氨基蒽醌/石墨烯复合电极强化电吸附 Pb ²⁺	晋圣兆, 向阳, 张隽瑀, 张凯, 吉庆华 (4091)
钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验	白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善 (4098)
大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除	贾其隆, 陈浩, 赵昕, 李磊, 聂云汉, 叶建峰 (4105)
A ² /O 流量分配处理低 C/N 污水性能与微生物结构优化	荣懿, 刘小钗, 何音旋, 章武首, 金鹏康 (4113)
上向流厌氧滤池 (UAF) 处理城市生活污水的运行效能	杨忠启, 刘秀红, 李海鑫, 刘智斌, 刘润雨, 杨庆 (4121)
微氧条件下自养-异养联合反硝化工艺的电子平衡分析	张若晨, 陈川, 邵博, 王威, 徐熙俊, 任南琪 (4128)
基于反硝化除磷的低温启动与稳定运行的中试试验	张帆, 于德爽, 刘杰, 王晓霞, 宋新新, 李传举, 赵峰辉 (4136)
聚己内酯与聚羟基丁酸戊酸酯的脱氮性能对比	易成豪, 秦伟, 陈湛, 文湘华 (4143)
厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学	唐鹏, 于德爽, 陈光辉, 张培玉, 王晓霞, 吕廷廷, 黄硕, 刘诚诚 (4152)
Ca ²⁺ 对污泥硝化活性和絮凝沉降性能的影响	张兰河, 赵倩男, 张海丰, 贾艳萍, 李正, 陈子成, 郭静波, 赵天鹏 (4160)
从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷	畅萧, 曾薇, 王保贵, 许欢欢 (4169)
信号分子联合脱氮硫杆菌对同步脱氮除硫的影响	徐金兰, 陈紫薇, 张少枫, 魏清旋 (4177)
海水养殖尾水直排对河道沉积物细菌群落的影响	胡越航, 宣丽霞, 裴琼芬 (4185)
耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析	赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 梁俊宇, 刁兴兴, 张鑫, 孟了 (4195)
稻秸添加对两种水稻土产甲烷古菌及细菌的影响	保琼莉, 王凤花, 保万魁, 黄益宗 (4202)
地膜覆盖对稻-油轮作农田温室气体排放的影响	陈世杰, 江长胜, 倪雪, 李晓茜, 郝庆菊 (4213)
氮肥深施及间种白三叶草对茶园 N ₂ O 排放的影响	吕天新, 伍延正, 沈健林, 陈丹, 姜文倩, 王娟, 李勇, 吴金水 (4221)
三峡库区及其下游溶解氧化亚氮 (N ₂ O) 分布和释放	程芳, 丁帅, 刘素美, 宋国栋, 张桂玲 (4230)
沉降除藻协同沉积物覆盖对藻华水体甲烷释放的影响	朱琳, 于江华, 施文卿, 易齐涛, 曹华勇, 蒲寅羽 (4238)
新建铅蓄电池集聚区对周边土壤环境的影响: 基于重金属空间特征	丁亚丽, 廖敏, 方至萍, 陈树森, 张云, 郭佳雯, 梁雨琦 (4244)
不同碳氮磷源改良剂对铅锌尾矿废弃地植被与土壤性质的影响	杨胜香, 李凤梅, 彭禧柱, 曹建兵, 高智席 (4253)
基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法	张云慧, 杜平, 何赢, 仲小飞, 罗会龙, 秦晓鹏, 徐刚 (4262)
缙云山不同土地利用方式下土壤植硅体碳的含量特征	罗东海, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 李娇, 高明 (4270)
西南喀斯特土地利用变化对植物凋落物-土壤 C、N、P 化学计量特征和土壤酶活性的影响	田静, 盛茂银, 汪攀, 温培才 (4278)
调理剂+淹水措施对 Cd 污染稻田控 Cd 效果分析	彭鸥, 刘玉玲, 铁柏清, 何钟响, 杨蕊嘉, 李丹阳, 刘寿涛, 罗海艳 (4287)
海螺沟植物和积雪中有机磷酸酯的分布及来源	陈阳, 印红玲, 吴迪, 罗怡, 邓旭, 徐维新, 柳锦宝 (4295)
《环境科学》征订启事 (3923) 《环境科学》征稿简则 (3941) 信息 (4041, 4051, 4229)	

镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb^{2+} 的去除

何豪^{1,2}, 朱宗强^{1,2*}, 刘杰^{1,2}, 朱义年^{1,2*}, 阎起明^{1,2}, 刘阳³, 莫南^{1,2}, 玄惠灵^{1,2}, 魏婉莹^{1,2}

(1. 桂林理工大学岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541004; 2. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541004; 3. 深圳市建筑设计研究总院有限公司, 深圳 518000)

摘要: 选择 Mg^{2+} 为掺杂离子, 通过溶胶-凝胶法制备了不同比例的镁-钙羟基磷灰石吸附剂, 研究其对水溶液中 Pb^{2+} 的去除特性和过程机制. 结果表明, 吸附剂表面以羟基磷铅矿化合物 $[\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 为主, 其晶体结构由短棒状转变为针状结构; 在温度 25°C , pH 为 5 时, 镁-钙羟基磷灰石吸附 Pb^{2+} 在 720 min 内达到平衡, 吸附剂的最佳投加量为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最大吸附量为 $813.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 热力学实验结果: $\Delta G^\theta < 0$, $\Delta S^\theta > 0$ 和 $\Delta H^\theta > 0$, 表明镁-钙羟基磷灰石吸附 Pb^{2+} 的过程是自发的吸热、熵增的过程, 升温有利于吸附; 吸附过程符合伪二级动力学方程, Langmuir 吸附模型能更好地描述等温吸附行为; 材料表征与吸附实验分析表明, 表面络合与溶解-沉淀是镁-钙羟基磷灰石去除 Pb^{2+} 的主要机制.

关键词: 羟基磷灰石; 铅离子 (Pb^{2+}); 吸附动力学; 等温吸附; 去除机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)09-4081-10 DOI: 10.13227/j.hjks.201901082

Removal of Pb^{2+} from Aqueous Solution by Magnesium-Calcium Hydroxyapatite Adsorbent

HE Hao^{1,2}, ZHU Zong-qiang^{1,2*}, LIU Jie^{1,2}, ZHU Yi-nian^{1,2*}, YAN Qi-ming^{1,2}, LIU Yang³, MO Nan^{1,2}, XUAN Hui-ling^{1,2}, WEI Wan-ying^{1,2}

(1. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 3. Shenzhen General Institute of Architectural Design and Research Co., Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract: A novel magnesium-calcium hydroxyapatite adsorbent was prepared by the Sol-gel method with different proportions of Mg/(Ca + Mg) using Mg^{2+} as doped ions, and the removal characteristics and process mechanism of Pb^{2+} on the magnesium-calcium hydroxyapatite in an aqueous solutions were studied. The results show that the surface of the adsorbent is composed mainly of a hydroxyphosphonite compound $[\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. The morphological characteristics of the magnesium-calcium hydroxyapatite adsorbent surface was investigated as crystal structure changes from short rods to needle structures according to scanning electron microscopy (SEM). Testing at a temperature of 25°C and pH of 5 showed that the adsorption of Pb^{2+} by magnesium-calcium hydroxyapatite reached equilibrium within 720 min. The adsorption capacity was determined to be $813.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at a dosage of $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The thermodynamic test results of $\Delta G^\theta < 0$, $\Delta S^\theta > 0$, and $\Delta H^\theta > 0$ indicated that the adsorption process of Pb^{2+} by magnesium-calcium hydroxyapatite is a spontaneous process with endothermic reaction and entropy increments, and higher temperatures were considered be favorable for adsorption at a range of $25\text{--}45^\circ\text{C}$. The adsorption could be effectively described by a pseudo-second-order kinetic equation. The equilibrium data were found to follow the Langmuir adsorption model. Material characterization and adsorption tests showed that surface complexation and dissolution-precipitation were the main mechanisms for the removal of Pb^{2+} by magnesium-calcium hydroxyapatite in an aqueous solution.

Key words: hydroxyapatite; lead ions (Pb^{2+}); adsorption kinetics; isotherm adsorption; removal mechanism

自然界的铅具有分布广、易提取、易加工等特点, 是人类最早使用的金属之一. 进入水环境的铅不能被降解, 可通过直接饮用或食物链进入人体, 从而给人体健康带来极大危害^[1]. 处理含铅废水的方法主要有化学沉淀法、离子交换法、膜过滤法和吸附法等, 其中吸附法是处理含铅废水的一种常用方法^[2].

羟基磷灰石 (HAP) 是目前研究较热的新型环境功能材料^[3], 其晶系为六方晶系, 单位晶胞中含有 10 个 Ca^{2+} 、6 个 PO_4^{3-} 和 2 个 OH^- ^[4], 可以与众多阳、阴离子发生交换作用. 20 世纪初, 日本学者

Suzuki 等^[5,6]首次将 HAP 作为吸附材料处理 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 污染废水, 发现 HAP 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 具有良好的吸附能力. 而后有大量学者开展了 HAP 对重金属离子吸附去除过程和能力研究^[7].

收稿日期: 2019-01-09; 修订日期: 2019-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21707024, 41763012, 51638006); 广西自然科学基金项目 (2018GXNSFAA050044); 广西科技计划项目 (桂科 AD18126018); 广西创新驱动发展专项 (桂科 AA17204047); 广西高等学校高水平创新团队及卓越学者计划项目 (桂财教函[2018]319 号)

作者简介: 何豪 (1994 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境功能材料制备及其应用, E-mail: 553544203@qq.com

* 通信作者, E-mail: zhuzongqiang@glut.edu.cn; zhuyinian@glut.edu.cn

但纯 HAP 的吸附容量小, 吸附过程易堵塞, 需对其掺杂改性, 优化 HAP 的表面性质, 提高 HAP 的离子交换能力和吸附能力. Mg^{2+} 的掺杂可以影响 HAP 的结晶状态, 使晶格缺陷增加, 促进 HAP 的溶解, 有利于吸附过程的进行, 同时掺杂 Mg^{2+} 也可以改变羟基磷灰石的表面带电情况, 增加表面化学吸附位点, 增大比表面积, 从而提高羟基磷灰石的吸附性能^[8]. 本研究利用溶胶-凝胶法, 通过 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ca})$ 的调节, 优化合成了镁-钙羟基磷灰石吸附剂 (Mg-HAP), 分析了其对 Pb^{2+} 的热力学与动力学过程行为, 确定其吸附关键参数水平及吸附容量, 并探讨了其微观去除机制, 以期对镁-钙羟基磷灰石处理含铅废水的实际应用提供科学依据和技术支持.

1 材料与方法

1.1 不同比例 Mg-HAP 的制备

将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 配制浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 按照摩尔比 $[x = \text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})]$ 分别为 0、0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45 和 0.5 取一定体积的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合, 再按照摩尔比 $[(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{P} = 1.67]$ 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液混合均匀, 同时加入氨水调节 pH 至 10.5 左右, 将溶液搅拌 30 min 后, 在 50°C 条件下水浴加热 120 h. 到达反应时间后, 将溶胶凝胶物离心洗涤 3 次 ($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 5 min), 在 80°C 下干燥 24 h, 研磨细后过 100 目 ($\leq 0.149 \text{ mm}$) 标准筛制得镁-钙羟基磷灰石 (Mg-HAP) 系列.

1.2 Mg-HAP 中 $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ 最佳比例的确定

称取 0.01 g Mg-HAP 系列粉末于一系列 100 mL 的离心管中, 用 NaOH 和 HNO_3 将含 Pb^{2+} 浓度为 25、50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 pH 调至 7, 再分别取以上溶液 50 mL 于离心管中, 加盖摇匀后置于回旋式水浴恒温振荡器中在 25°C 条件下以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温振荡至平衡, 过滤, 取样. 用电感耦合等离子体发射光谱仪 (7000DV, 美国 PE 公司) 测定溶液中残留 Pb^{2+} 的质量浓度.

1.3 HAP 的表征

采用 X 射线衍射仪 (X'Pert PRO, 荷兰帕纳科公司) 对不同比例的 Mg-HAP 进行分析, 通过比较实验获得的图谱以及和标准卡片的对比确定固溶体的晶体类别. 本实验设定的衍射角范围 2θ 在 $10^\circ \sim 90^\circ$ 之间. 利用傅里叶变换红外吸收光谱仪 (470 FT-IR, 美国热电尼高力公司) 对 Mg-HAP 进行材料表

征, 获取样品表面官能团的相关信息, 红外光谱的设置范围是 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$. 采用扫描电子显微镜及能谱仪 (JSM-6380 LV, 日本) 对样品进行微观形态分析, 获取其相貌特征和表面构型等. 测试前需对样品做喷金处理, 采用能谱仪对样品的元素及其摩尔比进行测试与计算.

1.4 吸附实验

1.4.1 吸附剂投加量对吸附的影响

配制初始浓度为 150、200 和 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含 Pb^{2+} 模拟废水, 调节 pH 至 5, 再逐一投加 0.01 ~ 0.10 g 粒径小于 100 目的 Mg-HAP 吸附剂于 100 mL 的离心管中, 再分别取以上溶液 50 mL 于离心管中, 加盖后将其放入到回旋式水浴恒温振荡器中, 在 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 25°C 条件下恒温振荡至平衡后测定滤液中残余 Pb^{2+} 的质量浓度.

1.4.2 溶液 pH 值对吸附的影响

在 25°C 的条件下, 将吸附剂投加量为 0.03 g 不同浓度的含 Pb^{2+} 模拟废水 50 mL 置于离心管中, 再将溶液的 pH 值分别调为 1、2、3、4、5、6、7 和 8, 加盖密封后在水浴振荡器中进行振荡至平衡, 取出样品后测定滤液中残余 Pb^{2+} 的质量浓度.

1.4.3 溶液初始浓度对吸附的影响

配制一系列不同初始浓度的含 Pb^{2+} 模拟废水, 取 0.03 g 粒径小于 100 目的吸附剂于 100 mL 的离心管中, 加盖后分别置于 25°C 、 35°C 和 45°C 的水浴振荡器中进行振荡, 振荡频率为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 吸附平衡后测定滤液中残余的 Pb^{2+} 的质量浓度.

1.4.4 吸附等温线实验

在 100 mL 的离心管中分别称取 0.03 g 粒径小于 100 目的 Mg-HAP 吸附剂, 并加入 50 mL pH 值为 5 的不同初始浓度含 Pb^{2+} 模拟废水, 加盖后置于水浴振荡器中进行振荡至平衡, 测定滤液中残余的 Pb^{2+} 的质量浓度.

1.4.5 吸附动力学

在 100 mL 的离心管中分别称取 0.03 g 粒径小于 100 目的 Mg-HAP 吸附剂, 并加入 50 mL 初始浓度分别为 400、450 和 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 5 的含铅模拟废水, 加盖后置于水浴振荡器中进行振荡, 反应时间设置为 5 ~ 1440 min, 吸附平衡后测定滤液中残余 Pb^{2+} 的质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 Mg-HAP 最适比例

如图 1 所示, 可以看出 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ca})$ 比例变化对 Pb^{2+} 的吸附平衡浓度会产生影响. 随着含镁比例的增加, Pb^{2+} 的平衡浓度整体呈下降趋势, 吸附

剂在 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ca})$ 为 0.25 ~ 0.3 时的去除效果较好. 本研究选择 $[\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ca}) = 0.25]$ 的镁-钙羟基磷灰石作为实验吸附剂, 探究该材料对 Pb^{2+} 的吸附特性.

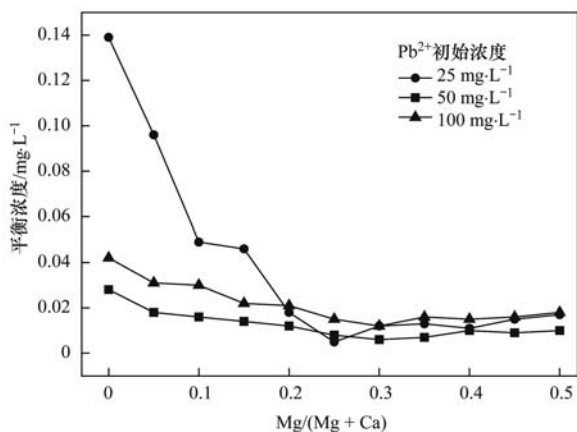


图1 铅离子的平衡浓度随镁含量的变化

Fig. 1 Variation of equilibrium concentration of lead ions with magnesium content

2.2 吸附剂投加量对铅吸附的影响

由图2可知, Mg-HAP 对不同浓度 Pb^{2+} 的去除率随着吸附剂投加量的增加而增大, 当投加量增加到 0.03 g 以上, 去除率曲线逐渐趋于平缓. 而随着吸附剂投加量的增加, Mg-HAP 对 Pb^{2+} 的吸附量却逐渐降低. 当溶液体积和初始吸附质浓度一定时, 吸附剂投加量增加, 吸附剂表面可用的活性位点随之增加, Pb^{2+} 的去除率也随之增加^[9], 但吸附质的数量有限, 从而导致吸附剂对吸附质的单位吸附量减少. 当吸附剂的投加量为 $0.03 \text{ g} \cdot (50 \text{ mL})^{-1}$ 时, 对不同浓度 Pb^{2+} 的去除率均在 99% 以上, 随着吸附剂投加量增加吸附容量逐渐降低, 为了保证吸附剂对 Pb^{2+} 的去除效率和相对吸附容量最大, 投加量选择为 $0.03 \text{ g} \cdot (50 \text{ mL})^{-1}$.

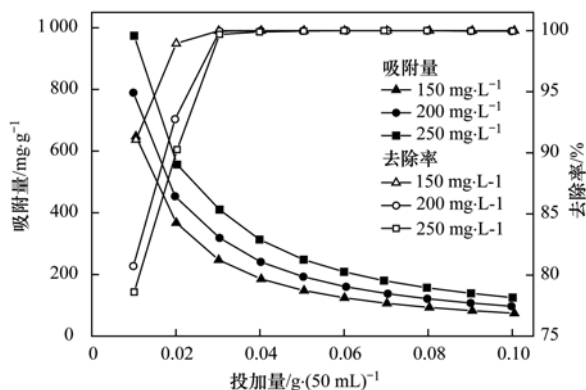


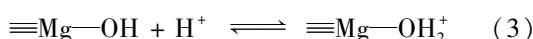
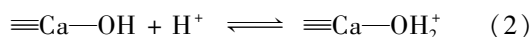
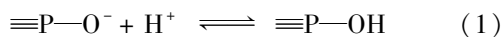
图2 吸附剂投加量对 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 的影响

Fig. 2 Influence of adsorbent dose on adsorption of Pb^{2+} onto Mg-HAP

2.3 初始 pH 值对铅吸附效果的影响

溶液的 pH 值是吸附过程中的一个重要参

数^[10]. 从图3中可以看出, 当溶液的 pH 值在 1 ~ 3 时, 随着 pH 值增大, 去除率显著升高; 当溶液 pH 值继续增大至 4 ~ 8 时, 对 Pb^{2+} 去除率基本上保持不变. 这是由于溶液体系 pH 值不仅影响了吸附剂表面电荷、离子化程度及种类, 还决定了 Pb^{2+} 在溶液中的存在形态. 在不同 pH 值下铅离子主要会以 Pb^{2+} 、 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 等形态存在, 从而导致吸附剂在不同 pH 值条件下吸附性能存在较大差别^[10,11], 当铅离子浓度为 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度为 25°C 时, 利用 Visual MINTEQ v3.0 软件模拟在不同 pH 值下铅离子的存在形式. 如图4所示, pH 值小于 6.0 时, 铅离子主要以 Pb^{2+} 形式存在; $6.0 < \text{pH} < 9.0$ 时, Pb^{2+} 的浓度迅速降低, 此时铅离子主要以 PbOH^+ 和 $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ 形式存在; 当 pH 值大于 8.0 时, 开始生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, 且在 pH 值为 11.0 时达到最大值. 吸附剂在水溶液中存在式(1)、(2)、(3)平衡^[12], 在 $\text{pH} < 3$ 的酸性条件下, Mg-HAP 部分溶解, P-O^- 和 Ca-OH 、 Mg-OH 基团消耗 H^+ , 化学平衡方程向右进行, 此时镁-钙羟基磷灰石表面的基团主要以 P-OH 、 Ca-OH_2^+ 和 Mg-OH_2^+ 形式存在, 从而使吸附剂表面带正电, 与 H^+ 产生竞争吸附, 同时对 Pb^{2+} 产生静电排斥, 不利于对 Pb^{2+} 的去除. 溶液 pH 值逐渐升高, 化学平衡方程向右移动的趋势减弱, 正电荷之间的竞争降低, 其表面活性位点的负电性增强^[13], 此时吸附剂以吸附 Pb^{2+} 为主. 由于羟基磷灰石具有良好的缓冲性能, 在溶液初始 pH 值为 3 ~ 7 时, 反应平衡后的 pH 值均维持在等电点 ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 7.44$) 附近, 此时溶液中铅主要以 Pb^{2+} 和少量的 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 存在^[12], $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 的形成对于铅的去除也起着一定作用. 对于 Pb^{2+} 的去除, 150、200 和 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含 Pb^{2+} 废水在不同 pH 值的去除率的变化范围分别从 7.03%、6.32% 和 2.80% 升高到 99.80%. 说明 pH 值在弱酸条件下去除效果较好, 结合以上分析选择 pH 值应在 3 ~ 6 之间, 该吸附反应适应的 pH 值范围较宽, 这有利于将 Mg-HAP 运用于实际中. 本研究选择在 $\text{pH} = 5$, 此时没有铅离子的其他存在形态, 去除能力足够高, 且与文献中的结果一致^[10].



2.4 溶液初始浓度对铅吸附的影响

由图5可见, 随着 Pb^{2+} 初始浓度的增加, Mg-HAP 对 Pb^{2+} 的去除能力逐渐增加. Pb^{2+} 初始浓度

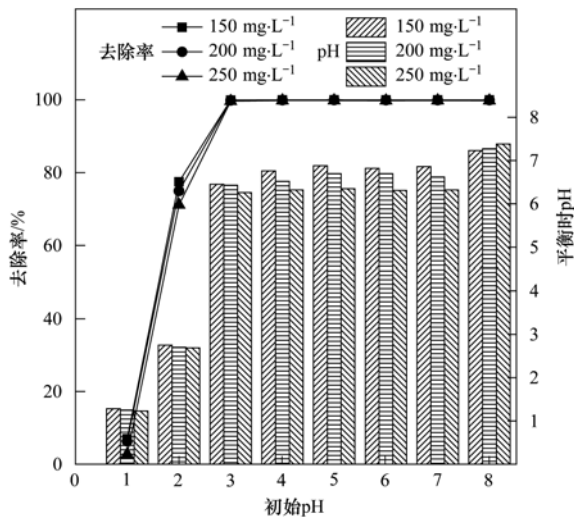
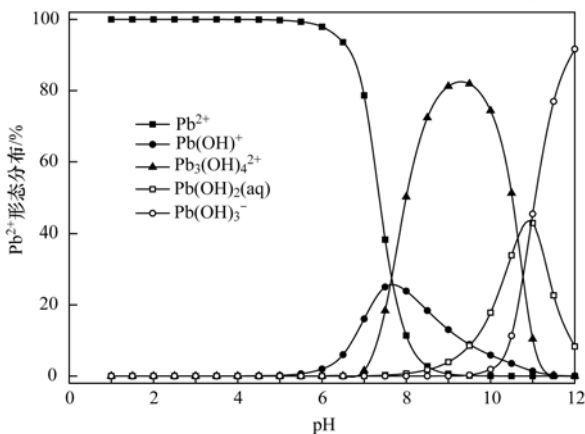
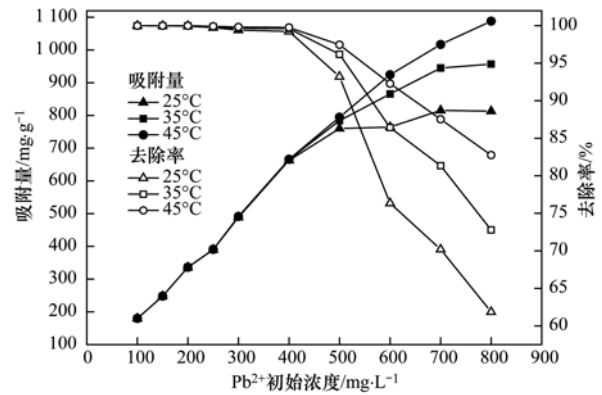
图3 溶液初始 pH 对 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 影响Fig. 3 Influence of initial pH of the solution on the adsorption of Pb^{2+} onto Mg-HAP

图4 不同 pH 值下铅离子的存在形式

Fig. 4 Presence of lead ions at different pH values

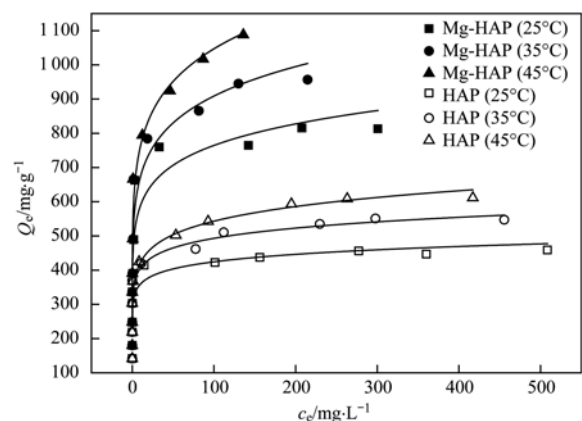
在 $100 \sim 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Mg-HAP 对 Pb^{2+} 的去除率保持恒定. 在 Pb^{2+} 初始浓度较低时, Pb^{2+} 与 Mg-HAP 表面有效吸附位点或离子交换位点数量的比值较小, 因此在低浓度下去除效果与初始浓度无关^[12]. 当初始浓度在 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, Mg-HAP 对 Pb^{2+} 的去除率显著降低, 此时初始浓度是影响去除效果的主要因素, 这可能是由于 Mg-HAP 吸附剂在定量情况下, 随着 Pb^{2+} 浓度增大, 溶液传质驱动力以及 Pb^{2+} 从本体溶液到颗粒表面的通过率增加, 越来越多的 Pb^{2+} 会聚集在 Mg-HAP 表面活性位点附近, 从而使吸附量增加. 在 Pb^{2+} 初始浓度较高时, 吸附剂表面活性位点被充分占据, Mg-HAP 不能再吸附多余的 Pb^{2+} , 吸附量已接近饱和, 去除率也就随之降低^[14]. 从图 5 中还可以得知温度会影响吸附程度和速率. 随着温度的升高, 吸附量和去除率增加, 特别当温度为 45°C 、 Pb^{2+} 浓度为 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最大吸附量 $1088 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 可能是温度的升

高使吸附剂表面可利用的活性位点增多, 或者使吸附质的扩散速率增高, 说明升温有利于吸附^[15].

图5 溶液初始浓度和温度对 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 的影响Fig. 5 Influence of initial solution concentration and temperature on adsorption of Pb^{2+} onto Mg-HAP

2.5 等温吸附

从图 6 可知, 吸附容量 Q_e 随着溶液平衡浓度 c_e 的升高而增加, HAP 在 25、35 和 45°C 下的最大吸附量分别为 459.00 、 547.17 和 $611.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 Mg-HAP 的最大吸附量分别为 813.17 、 956.75 和 $1088.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明 Mg-HAP 对 Pb^{2+} 的去除能力要优于 HAP. 单位质量的 Mg-HAP 与 Pb^{2+} 结合位点有限, 随着溶液初始浓度的增加, 吸附容量的增速逐渐放缓, 即去除率逐渐降低. Mg-HAP 与 HAP 对 Pb^{2+} 的吸附容量随着温度的升高而增加, 且 Mg-HAP 对 Pb^{2+} 的吸附容量增加效果显著. 随着温度的升高, 体系中分子运动速率加快, 使传质速率和扩散系数增大, 从而导致吸附量增加^[9]. 说明该材料对 Pb^{2+} 的吸附过程为吸热反应, 升高温度可以增强 Mg-HAP 与 HAP 对 Pb^{2+} 的去除能力.

图6 Mg-HAP 与 HAP 对 Pb^{2+} 的等温吸附Fig. 6 Isothermal adsorption of Pb^{2+} onto Mg-HAP and HAP

采用两种典型的吸附等温模型 (Langmuir 模型和 Freundlich 模型) 对 Pb^{2+} 的等温吸附数据进行拟合. 其表达式如下.

$$c_e/q_e = 1/(q_m K_L) + c_e/q_m \tag{4}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \tag{5}$$

式中, c_e 为吸附平衡后溶液中 Pb²⁺ 的浓度 (mg·L⁻¹), q_e 和 q_m 分别为平衡吸附容量和理论最大吸附量 (mg·g⁻¹), K_L 为吸附等温方程式系数; K_F 为 Freundlich 吸附平衡常数, n 为吸附指数. 绘制不同温度下的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温拟合曲线 (见图 7), 吸附方程参数如表 1 所示. 结果表明, 随着温度的升高, Mg-HAP 对 Pb²⁺ 的最大吸附量呈上升趋势. Langmuir 吸附等温式的相关系数 R^2 (>0.996) 要高于 Freundlich 吸附等温式. 说明 Langmuir 吸附等温模型能更好地拟合 Mg-HAP 吸附 Pb²⁺ 的过程, 吸附属于单分子层吸附, Mg-HAP 材料表面均一. 对于无量纲参数分离因子 R_L , 其表达式为 $R_L = 1/(1 + K_L c_0)$, 能够用来表示材料吸附性能: 不利吸附 ($R_L > 1$); 有利吸附 ($0 < R_L < 1$); 线性吸附 ($R_L = 1$); 不可逆吸附 ($R_L = 0$)^[16]. 由表 1 可以看出, 本实验的 R_L 均在 0~1 之间, 可见 Mg-HAP 对 Pb²⁺ 的吸附过程均为有利吸附.

2.6 热力学分析

通过吉布斯自由能 (ΔG^θ)、吸附焓 (ΔH^θ) 和吸附熵 (ΔS^θ) 的参数可以进一步确定热力学效应, 公

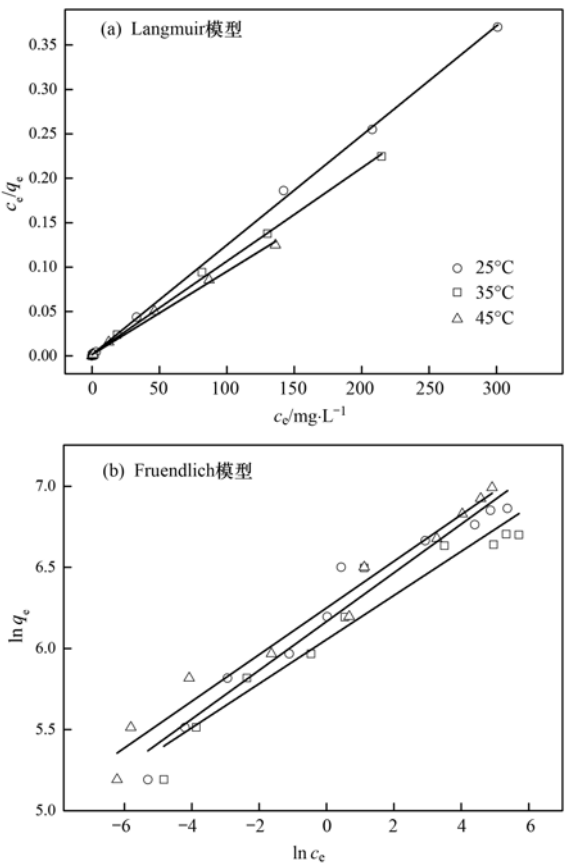


图 7 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合
Fig. 7 Langmuir and Freundlich isotherm adsorption model fitting diagram

表 1 Mg-HAP 吸附 Pb²⁺ 等温模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of isotherm model for Mg-HAP adsorption of Pb²⁺

温度/℃	Langmuir 模型				Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R_L	R^2	$K_F/\text{mg}^{1-n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-n}$	$1/n$	R^2
25	813.01	0.857	0.009~0.185	0.999	6.054	0.136	0.933
35	909.09	0.733	0.011~0.214	0.998	6.165	0.150	0.957
45	1111.11	0.643	0.012~0.237	0.996	6.249	0.144	0.973

式如下^[14]:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_L \tag{6}$$

$$\ln K_L = \Delta S^\theta/R - \Delta H^\theta/RT \tag{7}$$

式中, T 为绝对温度 (K); K_L 为吸附过程完全平衡吸附常数 (L·mol⁻¹); R 为理想气体常数 [8.314 J·(mol·K)⁻¹]; 吸附焓和吸附熵可根据吸附常数 K_L 随温度的变化对数据进行线性拟合. 拟合结果如表 2 所示, 计算得到的值均为负值, 说明 Mg-HAP 对水中 Pb²⁺ 的吸附过程是自发进行的. 温度升高, 吸附自发程度加大. 吸附焓为正值说明 Mg-HAP 对水中 Pb²⁺ 的吸附过程是吸热反应, 温度升高有利于吸附反应的进行, 进一步验证了 Langmuir 吸附等温模型得出的结论. 吸附熵的值虽小但为正值, 这表明 Pb²⁺ 与 Mg-HAP 表面活性位点结合的过程中, 会有不同类型的离子释放到液相中, 这有可

能使系统的粒子混乱程度增加从而导致熵增^[17]. 由热力学函数 $\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta < 0$ 可知, 系统温度升高 $T\Delta S^\theta$ 增大, ΔG^θ 则减小, 这有利于 Mg-HAP 对 Pb²⁺ 的吸附.

表 2 Mg-HAP 吸附 Pb²⁺ 的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of Mg-HAP adsorption of Pb²⁺

T/K	$\Delta G^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
298	-6.203	2.094	27.811
308	-6.451	2.094	27.811
318	-6.761	2.094	27.811

2.7 吸附动力学

在初始 Pb²⁺ 浓度分别为 400、450 和 500 mg·L⁻¹ 下, 从图 8 中可以观察到两个不同的去除步骤, 在初始阶段随着吸附时间的增加, 溶液中残留的 Pb²⁺ 浓度降低, Pb²⁺ 的吸附量迅速上升; 随后吸附量增速放缓至基本保持不变, 吸附反应达到平

衡. 这主要是由于反应初始阶段 Mg-HAP 为 Pb^{2+} 提供了大量的可利用吸附位点, Pb^{2+} 能快速替换 HPO_4^{2-} 中 H^+ 的位置生成表面络合物, 而且固/液界面浓度差较大, 溶液传质驱动力较大, 容易克服 Pb^{2+} 在固/液界面之间的传质阻力, 从而使吸附速率较快^[16]. 随着吸附时间的延长, Mg-HAP 表面吸附位点逐渐达到饱和, 此时主要是 Pb^{2+} 取代部分 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的离子交换过程, 固/液界面 Pb^{2+} 浓度差也逐步降低, 从而使吸附速率降低. 随着 Pb^{2+} 初始浓度的增加, 吸附量也相应增加, 这是由于 Pb^{2+} 在高浓度时产生较大驱动力, Pb^{2+} 与吸附剂接触的概率增大, 促进了 Pb^{2+} 向吸附剂内部扩散^[16]. 吸附时间在 720 min 时吸附基本达到平衡. 此时的最大吸附量分别为 663.45、737.71 和 790.20 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明该材料适用于处理高浓度的含铅废水.

通过下面的方程^[17]来研究 Mg-HAP 对 Pb^{2+} 吸附动力学.

伪一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{8}$$

伪二级动力学方程:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \tag{9}$$

Morrist 颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_3 t^{1/2} + b \tag{10}$$

Elovich 动力学方程:

$$q_t = (1/\beta_E) \ln(\alpha_E \beta_E) + (1/\beta_E) \ln t \tag{11}$$

式中, q_e 和 q_t 分别为平衡时和 t 时刻的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_1 (h^{-1}) 和 k_2 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$] 分别为伪一级动力学和伪二级动力学的速率常数, k_3 为颗粒内扩散模型的速率常数 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$], α_E 为初始吸附速率常数, $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$; β_E 为脱附速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$.

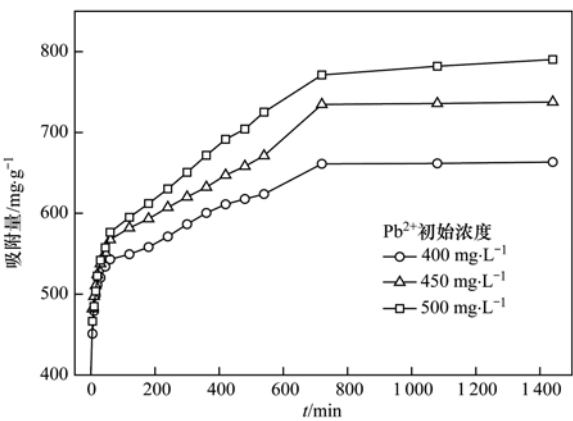


图 8 Mg-HAP 对 Pb^{2+} 吸附量随时间的变化

Fig. 8 Change in Pb^{2+} adsorption amount onto Mg-HAP with time

从表 3 可以看出, 伪一级动力学模型拟合所得的相关系数 R^2 均较低, 且理论平衡吸附量与实验所得的结果相差较大. 这是因为伪一级动力学模型有其局限性, 一般只适合吸附初始阶段的动力学描述, 并不能准确地描述吸附的全过程^[2]. 伪二级动力学模型的相关系数 R^2 分别为 0.999、0.996 和 0.996, 相应得到的理论平衡吸附量分别为 666.67、735.29 和 769.23 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 与实验所得的结果 663.45、737.72 和 790.20 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 基本吻合, 说明该材料吸附 Pb^{2+} 的动力学过程符合伪二级动力学模型, 伪二级模型包含了吸附的全部过程, 如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等, 可以更加真实全面地反映 Pb^{2+} 在 Mg-HAP 上的吸附机制^[2]. 化学键的形成是影响伪二级动力学的主要因素, 可以推测该材料对 Pb^{2+} 的吸附主要受化学反应的影响^[19]. Elovich 方程模型的拟合相关系数也较高, 表明 Mg-HAP 与 Pb^{2+} 之间可能存在离子交换.

从 Morrist 颗粒内膜扩散模型可以看出, 吸附过程分为 3 个阶段, $t^{1/2}$ 小于 6.708 时, 吸附量上升速度

表 3 Mg-HAP 对 Pb^{2+} 的吸附动力学模型及拟合参数

Table 3 Adsorption kinetic model and fitting parameters of Mg-HAP for Pb^{2+}

模型类型	$c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	表达式	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
伪一级动力学方程	400	$\ln(q_e - q_t) = -0.0077t + 5.9933$	400.73	0.808
	450	$\ln(q_e - q_t) = -0.0077t + 6.3591$	577.73	0.804
	500	$\ln(q_e - q_t) = -0.0074t + 6.5660$	710.52	0.738
伪二级动力学方程	400	$t/q = 0.0015t + 0.0303$	666.67	0.999
	450	$t/q = 0.0013t + 0.0387$	735.29	0.996
	500	$t/q = 0.0013t + 0.0410$	769.23	0.996
Morrist 颗粒内扩散模型	400	$q_t = 5.7774t^{1/2} + 481.33$	—	0.918
	450	$q_t = 7.5087t^{1/2} + 491.07$	—	0.954
	500	$q_t = 9.5085t^{1/2} + 482.21$	—	0.952
Elovich 动力学方程	400	$q_t = 36.611\ln t + 391.40$	—	0.960
	450	$q_t = 45.986\ln t + 381.94$	—	0.930
	500	$q_t = 59.011\ln t + 340.24$	—	0.953

很快,说明此吸附阶段以膜扩散为主; $t^{1/2}$ 为 6.708 ~ 26.833 时, q_t 上升速度开始放缓,直至 $t^{1/2}$ 大于 26.833 时, q_t 增量趋于平缓,达到吸附平衡状态,此阶段属于颗粒内扩散过程. 拟合曲线未过原点,说明颗粒内扩散不是控制 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 唯一的过程,吸附速率也受膜扩散的影响^[20].

2.8 材料饱和吸附量对比

将该材料对 Pb^{2+} 的最大吸附量与近年来文献中报道的同类型材料进行对比. 从表 4 可以看出,本研究合成的 Mg-HAP 材料吸附 Pb^{2+} 表现出一定

的优势:对 Pb^{2+} 具有相对较高的饱和吸附量,大部分吸附剂吸附 Pb^{2+} 的最佳 pH 值为 5 ~ 7,更加有利于羟基磷灰石材料对天然水体和地下水中 Pb^{2+} 的去除.

2.9 镁-钙羟基磷灰石的表征

图 9 为 Mg-HAP 吸附 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 铅离子前后的 XRD 谱图, Mg-HAP 有 5 个主要特征峰 (2θ 为 26.13° 、 32.03° 、 39.43° 、 47.03° 和 49.74°). 吸附 Pb^{2+} 后的 Mg-HAP 图谱的特征衍射峰偏移到低的衍射角度(最大衍射峰 $2\theta = 32.03^\circ$ 偏移至 $2\theta =$

表 4 不同吸附剂对 Pb^{2+} 吸附能力

Table 4 Adsorption capacity of different adsorbents for Pb^{2+}					
吸附剂	初始 pH	初始浓度 c_0 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	吸附剂投加量 / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	饱和吸附量 q_{max} / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
HAP/ Fe_3O_4	5	10 ~ 500	0.50	598.80	[21]
HAP/ MnO_2	5	50 ~ 600	0.25	769.00	[22]
HAP	5	50 ~ 500	0.25	526.30	[21]
Sr-CHAP	3	300 ~ 1500	1.00	985.10	[23]
掺硅碳羟基磷灰石	6	50 ~ 500	10.00	149.10	[24]
Mg-HAP	5	100 ~ 800	0.60	813.17	本研究
HAP	5	100 ~ 800	0.60	459.00	本研究

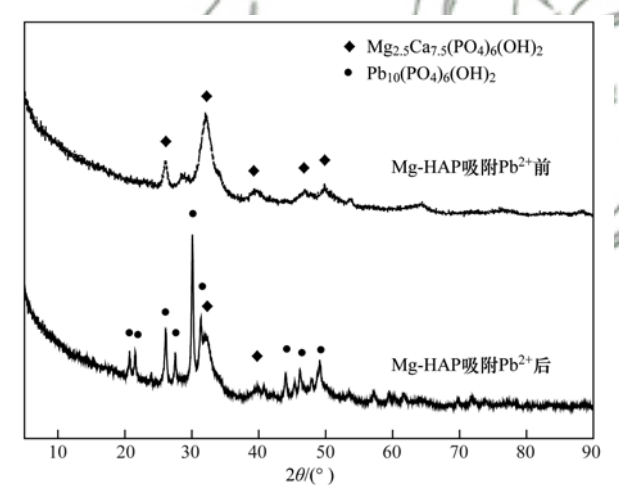


图 9 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 前后的 XRD 图
Fig. 9 XRD pattern before and after adsorption of Pb^{2+} onto Mg-HAP

31.92°),主峰强度有所降低,并出现了新的特征衍射峰,说明 Mg-HAP 中的 Ca^{2+} 与 Pb^{2+} 发生了较

大的交换,导致其结构发生了膨胀^[13,25]. 利用 XRD 分析软件(X'Pert HighScore Plus)分析得出 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 后的材料形成了羟基磷铅矿化合物 [$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$].

扫描电镜 (SEM) 主要被用作观看样品的表面形貌结构. 从图 10 可以看出, Mg-HAP 在吸附重金属离子前是由细小的颗粒组成,晶体生长紧凑且呈短棒状的结构,表面粗糙且比表面积较高,颗粒粒径较小,孔隙结构明显,有利于对重金属离子的吸附. 吸附后晶体由短棒状结构变成针状结构,结合 XRD 图来看,可能是 Mg-HAP 中溶解的 PO_4^{3-} 与 Pb^{2+} 发生化学沉淀反应形成了 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 化合物. 在针状结构周围有絮状体存在,可能是 Pb^{2+} 与 Mg-HAP 发生了表面络合反应,也有可能存在物理吸附现象^[10,26].

采用能谱仪对样品的元素及其摩尔比进行测

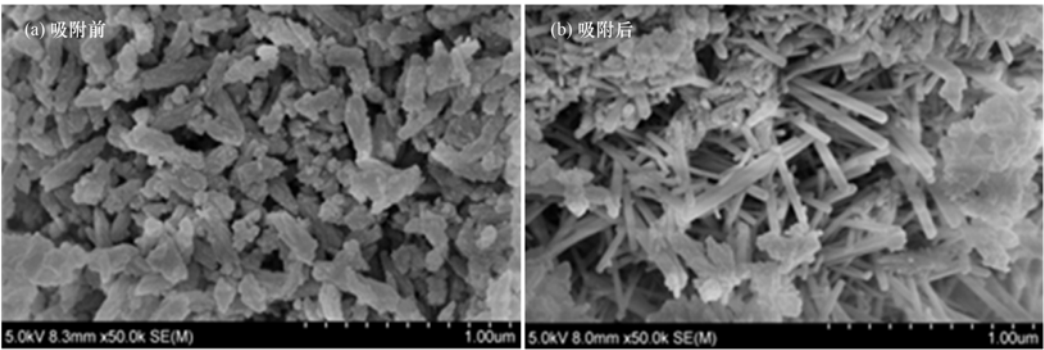


图 10 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 前后的扫描电镜图

Fig. 10 SEM photographs of Mg-HAP before and after adsorption of Pb^{2+} onto Mg-HAP

试与计算,从图 11 可以看出 HAP 中所具有的元素在测试结果中均存在,同时又有镁元素出现,表明镁作为掺杂物已经进入到羟基磷灰石晶格中.对于羟基磷灰石,HAP 中 Ca^{2+} 离子易于与许多其他金属离子进行离子交换^[12],对 HAP 掺杂 Mg 改性后,增大了比表面积,降低了粒径, Mg^{2+} (0.066 nm) 比 Ca^{2+} (0.099 nm) 的离子半径小得多, Mg^{2+} 比 Ca^{2+} 更容易从 HAP 晶体晶格中析出^[27].表 5 为 Mg-HAP 相关元素的摩尔比,结果

显示: $\text{Ca}/\text{P}=1.05$, $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})=0.25$, $(\text{Mg}+\text{Ca})/\text{P}=1.40$,均与实验设计值接近,进一步验证了所合成物质为 Mg-HAP. Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 后,在图谱上可以看到 Pb 元素的存在,在 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 后,Mg-HAP 表面 Ca 元素质量分数从吸附前的 12.98% 降低到 9.03%,Mg 元素质量分数从 4.32% 降低等 1.85%,而 Pb 元素质量分数为 9.45%.表明 Pb^{2+} 与 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 可能发生了离子交换^[28].

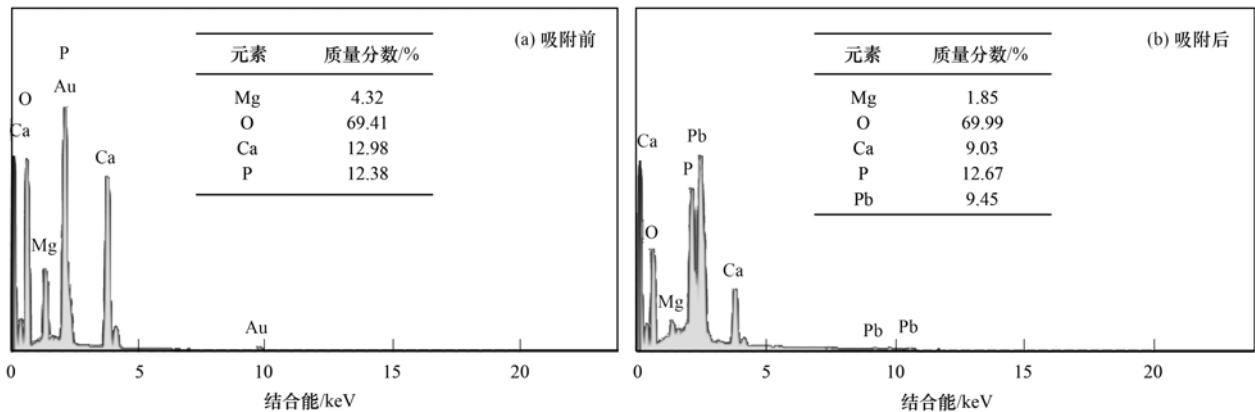


图 11 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 前后的扫描能谱图
Fig. 11 Scanning energy spectra before and after adsorption of Pb^{2+} onto Mg-HAP

表 5 Mg-HAP 元素摩尔比

Table 5 Mg-HAP element molar ratio

元素	Ca/P	Mg/(Ca + Mg)	(Mg + Ca)/P
摩尔比	1.05	0.25	1.40

对比 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 溶液前后的 FT-IR 谱图(图 12)可以看出,吸附后 Mg-HAP 仍然具有吸附前的典型特征峰,在 $3\,442.128\text{ cm}^{-1}$ 处出现的 O—H 能够在 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 时提供氢键作用,Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 后 O—H 的特征峰减弱,说明吸附后 O—H 被 Pb^{2+} 占据,分子内 O—H 的分子内氢键作用力减弱,可见离子交换存在 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 过程.离子交换是吸附表现出来的形式,是通过磷酸根和羟基的水解,再与 Pb^{2+} 形成沉淀^[29].在 $1\,044.920\text{ cm}^{-1}$ 和 563.636 cm^{-1} 处出现的是 H_2PO_4^- 、 PO_4^{3-} 的吸收峰,在吸附后出现了一定的偏移,且强度显著增大^[25],说明 PO_4^{3-} 在吸附过程中参与了化学反应,通过分析可能是溶解所产生的 PO_4^{3-} 与 Pb^{2+} 络合生成了磷酸盐络合物.

3 吸附机制分析

决定 Mg-HAP 对铅的去除效率的关键是溶液的 pH 值和吸附材料表面的活性基团,对于其去除机制学者们开始提出主要为离子交换,HAP 溶解出的 Ca^{2+} 被溶液中的 Pb^{2+} 替换,形成新的含铅化合物.

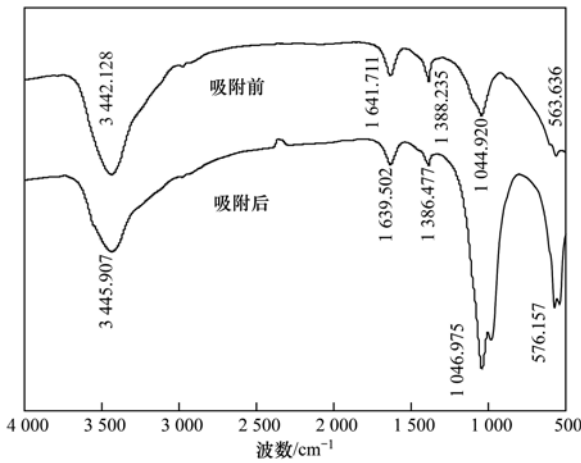


图 12 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 前后的 FT-IR 图
Fig. 12 FT-IR diagram of Mg-HAP before and after adsorption of Pb^{2+}

Suzuki^[5]认为这种离子交换发生在磷灰石晶格中,Pb 直接取代 HAP 上的 Ca. Ma 等^[30]和 Xu 等^[31]认为主要去除机制不是离子交换,他们认为 HAP 的溶解、生成磷铅矿沉淀才是去除铅的主要原因,铅的去除效率主要取决于 HAP 的溶解速率和磷铅矿石的生成速率.此外,Mavropoulos 等^[32]提出离子交换和溶解-沉淀不能完全解释羟基磷灰石去除重金属离子机制,认为表面络合可能涉及整个吸附过程.图 13 为在 35°C 时不同 Pb^{2+} 初始浓度下 Pb^{2+} 的吸附量和 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的释放量的变化情况,随着

初始 Pb^{2+} 溶液浓度增加溶液中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量也相对增加. 根据对 HAP 吸附剂的研究^[33], 从 Mg-HAP 晶格释放的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的量是推测计算 Pb^{2+} 离子交换和溶解/沉淀的吸附机制的重要因素. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的释放量与 Pb^{2+} 的吸附量不同, 说明在 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 过程中可能存在几种机制的共同影响. 在 Pb^{2+} 的吸附平衡过程中, 随着 Pb^{2+} 吸附量的增加, 溶液的最终平衡 pH 值呈逐渐下降趋势. 最终平衡 pH 值的下降表明, 由于与 Pb^{2+} 的交换, H^+ 离子从 Mg-HAP 的固体表面释放到水溶液中, 吸附剂表面配合物的形成在去除 Pb^{2+} 时起作用^[34]. 通过以上分析可以得出 Mg-HAP 吸附剂对 Pb^{2+} 的去除过程可能存在机制有: 表面络合、离子交换和溶解-沉淀作用.

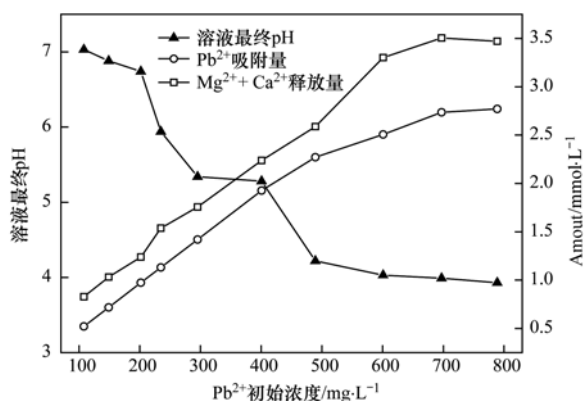
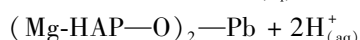
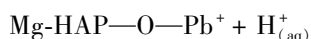
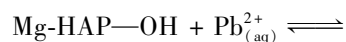


图 13 在不同初始 Pb^{2+} 浓度下 Pb^{2+} 的吸附量, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的释放量和最终溶液 pH 值的变化

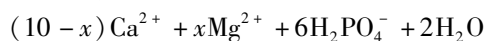
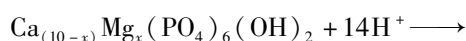
Fig. 13 Amount of Pb^{2+} adsorbed, Mg^{2+} , Ca^{2+} released, and final pH of the solution at varying initial concentrations of Pb^{2+}

在动力学反应初期, Pb^{2+} 在 Mg-HAP 表面发生快速的络合作用, 等温吸附实验最终 pH 值随着 Pb^{2+} 吸附量的增加而下降, H^+ 离子从固体表面释放到溶液中, 溶液中的 Pb^{2+} 以配位结合的方式吸附在 Mg-HAP 上, 可以证实表面络合物的形成对去除 Pb^{2+} 有影响. 具体的表面络合机制为:

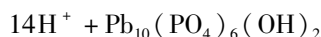


表面络合作用释放出 H^+ , 使 Mg-HAP 能够部分溶解, $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 可以沉淀析出, 溶解-沉淀机如下.

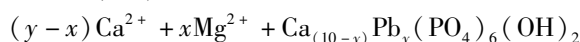
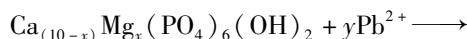
溶解:



沉淀:



Pb^{2+} 的溶度积常数 $K_{\text{sp}}[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2] = 8.00 \times 10^{-43}$ 明显小于 Mg^{2+} 的 $K_{\text{sp}}[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2] = 1.04 \times 10^{-24}$ 和 Ca^{2+} 的 $K_{\text{sp}}[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 1.0 \times 10^{-25}$, 伴随着 Mg-HAP 的溶解, 更加稳定的磷酸铅盐形成. Pb^{2+} 可与 Mg-HAP 中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 发生等电荷离子交换, 使溶液中的铅离子浓度减少.



4 结论

(1) 本研究分析了镁-钙羟基磷灰石对 Pb^{2+} 的吸附性能, 实验结果表明该吸附剂能有效去除水溶液中 Pb^{2+} . 选择 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ca}) = 0.25$ 的 Mg-HAP 在 pH 为 5 时的去除效果最佳; Pb^{2+} 的去除率随着浓度的升高呈下降趋势, 最佳投加量为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

(2) 在 25、35 和 45℃ 条件下 Langmuir 的相关系数 R^2 均大于 0.996, 不同浓度下伪二级动力学模型的相关系数 R^2 均大于 0.996, 表明该吸附过程主要是近似单分子层的化学吸附. 吸附热力学参数表明 Mg-HAP 吸附 Pb^{2+} 是一个自发、熵增的吸热过程.

(3) Mg-HAP 对 Pb^{2+} 去除机制主要包括溶解-沉淀、离子交换和表面络合. 吸附速率受膜扩散、颗粒内扩散和沉淀、离子交换等控制. 表面络合与溶解-沉淀是 Mg-HAP 去除 Pb^{2+} 的主要机制.

参考文献:

- [1] Yu J X, Wang L Y, Chi R A, *et al.* Removal of cationic dyes: basic magenta and methylene blue from aqueous solution by adsorption on modified loofah [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2013, **39**(8): 3775-3790.
- [2] 李坤权, 郑正, 蒋剑春, 等. 铅在棉秆基活性炭上的吸附动力学与热力学[J]. *环境科学*, 2010, **31**(5): 1402-1408.
Li K Q, Zheng Z, Jiang J C, *et al.* Adsorption kinetic and thermodynamic studies of lead onto activated carbons from cotton stalk [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(5): 1402-1408.
- [3] 王智勇. 羟基磷灰石微球的可控制备及其吸附 Pb^{2+} 性能的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.
Wang Z Y. Study on the controllable preparation of hydroxyapatite microspheres and their adsorption properties for Pb^{2+} [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2016.
- [4] Kay M I, Young R A, Posner A S. Crystal structure of hydroxyapatite[J]. *Nature*, 1964, **204**(4963): 1050-1052.
- [5] Suzuki T, Hatsushika T, Miyake M, *et al.* Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part 2 [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1982, **78**(12): 3605-3611.
- [6] Suzuki T, Hatsushika T, Hayakawa Y. Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in*

- Condensed Phases, 1981, **77**(5): 1059-1062.
- [7] Reichert J, Binner J G P. An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions[J]. Journal of Materials Science, 1996, **31**(5): 1231-1241.
- [8] 邹红. 镁掺杂改性羟基磷灰石的制备及其对重金属吸附行为的研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017.
- Zou H. Preparation of magnesium doped hydroxyapatite and their adsorption of heavy metals ion[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017.
- [9] 唐振平, 毕玉玺, 刘迎九, 等. 氧化石墨烯/有机改性膨润土复合材料的制备及其对 Cd(II) 的吸附[J]. 复合材料学报, 2018, **35**(11): 3196-3204.
- Tang Z P, Bi Y X, Liu Y J, *et al.* Preparation of graphene oxide/organo-modified bentonite composites and their adsorption on Cd(II) [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2018, **35**(11): 3196-3204.
- [10] Zhu Y N, Jiang Y N, 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.
- [11] 张金利, 张林林. 重金属 Pb(II) 在黏土上吸附特性研究[J]. 岩土工程学报, 2012, **34**(9): 1584-1589.
- Zhang J L, Zhang L L. Adsorption behaviors of heavy metal Pb(II) on clay[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2012, **34**(9): 1584-1589.
- [12] Zhu R H, Yu R B, Yao J X, *et al.* Removal of Cd²⁺ from aqueous solutions by hydroxyapatite[J]. Catalysis Today, 2008, **139**(1-2): 94-99.
- [13] 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.
- [14] 李超, 朱宗强, 曹爽, 等. 桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(3): 1074-1083.
- Li C, Zhu Z Q, Cao S, *et al.* Adsorption characteristics of copper in water by the porous biomorph-genetic composite of HAP/C with eucalyptus wood template [J]. Environmental Science, 2017, **38**(3): 1074-1083.
- [15] 刘伟, 杨琦, 李博, 等. 磁性石墨烯吸附水中 Cr(VI) 研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 537-544.
- Liu W, Yang Q, Li B, *et al.* Adsorption of Cr(VI) on magnetic graphene from aqueous solution [J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 537-544.
- [16] 魏建文, 韦真周, 廖雷, 等. 氨基修饰介孔分子筛 SBA-15 对水中 Pb²⁺ 吸附性能[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(5): 1825-1830.
- Wei J W, Wei Z Z, Liao L, *et al.* Aqueous Pb(II) removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica SBA-15 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(5): 1825-1830.
- [17] Huang R H, Wang B, Yang B C, *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto HACC-bentonite[J]. Desalination, 2011, **280**(1-3): 297-304.
- [18] Ren Y M, Li N, Feng J, *et al.* Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosinell MnFe₂O₄ [J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2012, **367**(1): 415-421.
- [19] Alshameri A, Yan C J, Al-Ani Y, *et al.* An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: kinetics, isotherms, and thermodynamics[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, **45**(2): 554-564.
- [20] Kołodyńska D, Wnętrzak R, Leahy J J, *et al.* Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **197**: 295-305.
- [21] Dong L J, Zhu Z L, Qiu Y L, *et al.* Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **165**(3): 827-834.
- [22] Dong L J, Zhu Z L, Qiu Y L, *et al.* Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/manganese dioxide composite [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2016, **10**(1): 28-36.
- [23] 岳燕丽, 褚伟伟, 卢真真, 等. 绣球花状掺锶碳羟基磷灰石对 Pb²⁺ 的吸附[J]. 环境化学, 2017, **36**(5): 1131-1139.
- Yue Y L, Chu W W, Lu Z Z, *et al.* Study on Pb²⁺ adsorption by hydrangea-like strontium-doped carbonate hydroxyapatite[J]. Environmental Chemistry, 2017, **36**(5): 1131-1139.
- [24] 唐文清, 冯泳兰, 李小明. 掺硅碳羟基磷灰石的制备及其对 Pb²⁺ 的吸附性能[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(6): 1017-1024.
- Tang W Q, Feng Y L, Li X M. Adsorption characteristics of Pb²⁺ from aqueous solution and synthetic silicon-substituted carbonate hydroxyapatite particles [J]. China Environmental Science, 2013, **33**(6): 1017-1024.
- [25] Pham Minh D, Tran N D, Nzihou A, *et al.* Hydroxyapatite gel for the improved removal of Pb²⁺ ions from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **232**: 128-138.
- [26] 杨慧慧, 张浩, 黄传军, 等. 磁性羟基磷灰石的制备及其 Pb(II) 吸附性能[J]. 材料研究学报, 2012, **26**(6): 621-626.
- Yang H H, Zhang H, Huang C J, *et al.* Fabrication and Pb(II) adsorption properties magnetic hydroxyapatite[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2012, **26**(6): 621-626.
- [27] 王建新. 掺杂羟基磷灰石的合成及其结构与吸附性能的表征[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- Wang J X. Synthesis and Characterization of the structure and adsorption properties of doped hydroxyapatite [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2014.
- [28] Roh H, Yu M R, Yakkala K, *et al.* Removal studies of Cd(II) and explosive compounds using buffalo weed biochar-alginate beads[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, **26**: 226-233.
- [29] 胥焕岩, 刘羽, 彭明生. 羟基磷灰石的除铅行为及作用机理研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, **26**(S1): 128-130.
- [30] Ma Q Y, Traina S J, Logan T J, *et al.* In situ lead immobilization by apatite [J]. Environmental Science & Technology, 1993, **27**(9): 1803-1810.
- [31] Xu Y P, Schwartz F W. Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1994, **15**(3): 187-206.
- [32] Mavropoulos E, Rossi A M, Costa A M, *et al.* Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(7): 1625-1629.
- [33] Stötzl C, Müller F A, Reinert F, *et al.* Ion adsorption behaviour of hydroxyapatite with different crystallinities[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009, **74**(1): 91-95.
- [34] Smičiklas I, Dimović S, Plečak I, *et al.* Removal of Co²⁺ from aqueous solutions by hydroxyapatite[J]. Water Research, 2006, **40**(12): 2267-2274.

CONTENTS

Size Distributions of Different Carbonaceous Components in Ambient Aerosols	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, DONG Qun, <i>et al.</i> (3849)
Analysis of Air Pollution Characteristics and Meteorological Conditions in Zhengzhou from 2014 to 2017	GUO Meng-meng, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (3856)
Characteristics of Atmospheric PM _{2.5} Pollution and Its Influence on Visibility in Background Areas of Ji'nan	BIE Shu-jun, YANG Ling-xiao, GAO Ying, <i>et al.</i> (3868)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM _{2.5} During Winter in Liaocheng City	LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (3875)
Temporal-Spatial Characteristics and Variability in Aerosol Optical Depth over China During 2001-2017	LIU Hai-zhi, GUO Hai-yan, MA Zhen-feng, <i>et al.</i> (3886)
Spatial-Temporal Distribution of Absorptive Aerosols in the Yangtze River Delta	ZHAO Nan, CAO Fan-shi, TIAN Qing, <i>et al.</i> (3898)
Emission Characteristics of Chemical Composition of Particulate Matter from Coal-fired Boilers	YANG Yan-rong, ZHOU Xue-ming, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (3908)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM _{2.5} Near Highway	LI Xiao-bao, LIAO Zu-wen, ZHAO Hong, <i>et al.</i> (3916)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Heavy Metals in Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, GUO Jian-hui, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (3924)
Application of Test Method for Dust Suppression Efficiency of Wind Erosion Dust Suppressant	QIN Jian-ping, LI Bei-bei, YANG Tao, <i>et al.</i> (3935)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs in Printing Enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei	LIU Wen-wen, FANG Li, GUO Xiu-rui, <i>et al.</i> (3942)
Source Profiles of VOCs Associated with Typical Industrial Processes in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, WU Ke-ying, <i>et al.</i> (3949)
Characterization and Health Risk Assessment of Exposure to Odorous Pollutants Emitted from Industrial Odor Sources	MENG Jie, ZHAI Zeng-xiu, JING Bo-yu, <i>et al.</i> (3962)
Analysis of HONO Concentration and Source in Typical Rural Area of North China	WANG Yu-zheng, XUE Chao-yang, ZHANG Cheng-long, <i>et al.</i> (3973)
CO-SCR Performance and Mechanism over Co ₃ O ₄ Catalysts	ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, <i>et al.</i> (3982)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Seawater, Sediments, and Biological Samples from Jiaozhou Bay, China	 CUI Wen-jie, PENG Ji-xing, TAN Zhi-jun, <i>et al.</i> (3990)
Occurrence and Influencing Factors of Odorous Compounds in Reservoirs Used as Drinking Water Resources in Jiangsu Province	 SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4000)
Fluorescence Characteristics and Influencing Factors of Dissolved Organic Matter (DOM) in Water and Sediment of Urban Watershed: A Case Study of Xiaojia River in Ningbo City	 GAO Feng, SHAO Mei-ling, TANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4009)
Water Bloom Modified Sediment Nitrogen Transformation and Removal	 XIAO Lin, YANG Jia-yi (4018)
Applicability of Bioavailable Phosphorus in Sediments to Indicating Trophic Levels of Lakes and Reservoirs	LIU Hui, HU Lin-na, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (4023)
Analysis of Nitrate Pollution Sources in the Rainy Season of the Lower Fenhe River	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (4033)
Hydrochemical Characteristics and Evolution of Groundwater in the Kashgar Delta Area in Xinjiang	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (4042)
Community Diversity of Eukaryotic Nano-phytoplankton in Yellow Sea Using DNA Metabarcoding Technology Based on Multiple Amplicons	 ZHANG Li, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (4052)
Comparison of Functional Groups of Phytoplankton in FG, MFG, and MBFG; Taking Three Reservoirs as an Example in Guizhou Plateau	CHEN Qian, LI Qiu-hua, MA Xin-yang, <i>et al.</i> (4061)
Adsorption and Mechanism of Arsenic by Natural Iron-containing Minerals	SHAO Jin-qiu, WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4072)
Removal of Pb ²⁺ from Aqueous Solution by Magnesium-Calcium Hydroxyapatite Adsorbent	HE Hao, ZHU Zong-qiang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4081)
Intensified Electrosorption of Pb ²⁺ by 2,6-diaminoanthraquinone/Graphene Composite Electrode	JIN Sheng-yao, XIANG Yang, ZHANG Jun-yu, <i>et al.</i> (4091)
Experiment on Recovery of Phosphorus from Aqueous Solution by Calcium Doped Fe ₃ O ₄	BAI Run-ying, LIU Jian-ming, HAO Jian-feng, <i>et al.</i> (4098)
Removal of Microplastics by Different Treatment Processes in Shanghai Large Municipal Wastewater Treatment Plants	JIA Qi-long, CHEN Hao, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (4105)
Enhanced Nutrient Removal and Microbial Community Structure in a Step-feed A ² /O Process Treating Low-C/N Municipal Wastewater	RONG Yi, LIU Xiao-chai, HE Yin-xuan, <i>et al.</i> (4113)
Performances Analysis of an Upflow Anaerobic Filter for Domestic Sewage Treatment	YANG Zhong-qi, LIU Xiu-hong, LI Hai-xin, <i>et al.</i> (4121)
Electron Equilibrium Analysis of Integrated Autotrophic and Heterotrophic Denitrification Process Under Micro-aerobic Conditions	ZHANG Ruo-chen, CHEN Chuan, SHAO Bo, <i>et al.</i> (4128)
Pilot Study on Start-up and Stable Operation at Low Temperature Based on Denitrifying Phosphorus Removal	ZHANG Fan, YU De-shuang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4136)
Comparison of Polycaprolactone and Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate for Nitrogen Removal	YI Cheng-hao, QIN Wei, CHEN Zhan, <i>et al.</i> (4143)
Rapid Cultivation of Anaerobic Ammonium Oxidation Granular Sludge and Inhibition Kinetics of Granular Sludge	TANG Peng, YU De-shuang, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (4152)
Effect of Ca ²⁺ on the Nitrification Activity and the Flocculation and Sedimentation Performances of the Activated Sludge	ZHANG Lan-he, ZHAO Qian-nan, ZHANG Hai-feng, <i>et al.</i> (4160)
Recovery of Phosphorus in the Form of Struvite from the Anaerobic Fermentation Supernatant of Excess Sludge	CHANG Xiao, ZENG Wei, WANG Bao-gui, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Signal Molecule Combined with <i>Thiobacillus denitrificans</i> on Simultaneous Removal of Nitrogen and Sulfur	XU Jin-lan, CHEN Zi-wei, ZHANG Shao-feng, <i>et al.</i> (4177)
Bacterial Community Composition in Channel Sediment in Response to Mariculture Wastewater Drainage	HU Yue-hang, XUAN Li-xia, QIU Qiong-fen (4185)
Setup and Microbial Community Analysis of ANAMMOX System for Landfill Leachate Treatment Coupling Partial Nitrification-Denitrification Process	 ZHAO Qing, LIU Meng-ying, LÜ Hui, <i>et al.</i> (4195)
Effects of Rice Straw Addition on Methanogenic Archaea and Bacteria in Two Paddy Soils	BAO Qiong-li, WANG Feng-hua, BAO Wan-kui, <i>et al.</i> (4202)
Effect of Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions from Rice-Rapeseed Rotation in Cropland	CHEN Shi-jie, JIANG Chang-sheng, NI Xue, <i>et al.</i> (4213)
N ₂ O Emissions from a Tea Field with Deep Application of Nitrogen Fertilizer and Intercropping with White Clover	LÜ Tian-xin, WU Yan-zheng, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (4221)
Distribution and Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) in Three Gorges Reservoir and Downstream River	CHENG Fang, DING Shuai, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (4230)
Synergy of Algal Sedimentation and Sediment Capping for Methane Emission Control in Bloom Waters	ZHU Lin, YU Jiang-hua, SHI Wen-qing, <i>et al.</i> (4238)
Impact of Newly Build Lead-Acid Battery Agglomeration Area on the Surrounding Soil Environment: A Study Based on the Spatial Characteristics of Heavy Metals	 DING Ya-li, LIAO Min, FANG Zhi-ping, <i>et al.</i> (4244)
Effects of Amendments with Different C/N/P Ratios on Plant and Soil Properties of a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, PENG Xi-zhu, <i>et al.</i> (4253)
Derivation of the Thresholds of Available Concentrations of Heavy Metals in Soil Based on Agricultural Product Safety	ZHANG Yun-hui, DU Ping, HE Ying, <i>et al.</i> (4262)
Content of Soil Phytolith-Occluded Organic Carbon in Different Land Use Patterns at Jinyun Mountain	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (4270)
Influence of Land Use Change on Litter and Soil C, N, P Stoichiometric Characteristics and Soil Enzyme Activity in Karst Ecosystem, Southwest China	 TIAN Jing, SHENG Mao-yin, WANG Pan, <i>et al.</i> (4278)
Effect of Conditioning Agent Combined with Flooding Measures on Absorption and Accumulation of Cadmium in Rice	PENG Ou, LIU Yu-ling, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (4287)
Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuoguo	CHEN Yang, YIN Hong-ling, WU Di, <i>et al.</i> (4295)