

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

南京北郊大气降水中水溶性无机氮和有机氮沉降特征

张佳颖, 于兴娜, 张毓秀, 丁铨, 侯思宇



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年7月

第43卷 第7期

Vol.43 No.7

目次

两种模式下中国未来发电行业发展情景及其环境效益分析 刘春景, 吕建斌, 赵汶畅, 徐卿, 金玉佳(3375)

基于 LEAP 模型的兰州市道路交通温室气体与污染物协同减排情景模拟 庞可, 张芊, 马彩云, 祝禄祺, 陈恒葵, 孔祥如, 潘峰, 杨宏(3386)

基于半级别的城市空气质量预报评估方法探讨 王晓彦, 朱莉莉, 许荣, 高愈霄, 朱媛媛, 汪巍, 刘冰(3396)

厦门港大气 PM_{2.5} 中重金属污染特征及健康风险评价 肖思晗, 蔡美君, 李香, 黄屋, 王坚, 朱清墩, 吴水平(3404)

南京北郊大气降水中水溶性无机氮和有机氮沉降特征 张佳颖, 于兴娜, 张毓秀, 丁敏, 侯思宇(3416)

晋中盆地主要城市冬季 PM_{2.5} 传输特征分析 王小兰, 王雁, 闫世明, 岳江, 郭伟, 郝振荣(3423)

鄂尔多斯市夏秋季黑碳气溶胶时间演变特征及其来源解析 孔祥晨, 张连霞, 张彩云, 王红磊, 许晶, 郑佳锋(3439)

济源冬季 VOCs 污染特征、来源和 SOAP 王芳, 李利霞, 王红果, 赵宗生, 张建平, 张栋(3451)

长株潭城区 8 月 VOCs 污染特征及来源分析 罗达通, 张青梅, 刘湛, 尤翔宇, 黄杰, 宋云飞, 张敬巧(3463)

2019 年 7 月石家庄市 O₃ 生成敏感性控制策略解析 朱家贤, 王晓琦, 欧盛菊, 张新宇(3473)

华北平原 AOD 时空演化与影响因素 郭霖, 孟飞, 马明亮(3483)

基于地基太阳光度计观测的长安区气溶胶光学特性变化及其与颗粒物浓度的关系 郑玉蓉, 王旭红, 崔思颖, 冯子豪, 张秀, 刘康(3494)

基于长时序“地-星”数据的京津冀大气污染时空分布及演变特征 王耀庭, 殷振平, 郑祚芳, 李炬, 李青春, 孟春雷, 李威(3508)

近十年洪泽湖富营养化状态变化趋势及原因分析 陈天宇, 刘常清, 史小丽, 李云, 范子武, 贾本有, 廖轶鹏(3523)

高原湖泊周边浅层地下水: 磷素时空分布及驱动因素 杨恒, 李桂芳, 叶远行, 陈清飞, 崔荣阳, 张丹, 陈安强(3532)

三峡水库不同支流库湾蓄水区溶解氧分层特性及差异性 纪道斌, 方娇, 龙良红, 杨正健, 赵星星, 杨霞, 郭亚丽(3543)

典型喀斯特城市湖库溶解性有机质成分特征及来源解析 倪茂飞, 周慧, 马永梅, 苏印, 王晓丹, 王志康(3552)

骆马湖表层水和沉积物中全氟化合物赋存特征、来源及健康风险评估 黄家浩, 吴玮, 黄天寅, 陈书琴, 项颂, 庞燕(3562)

千岛湖浮游植物群落结构的垂向分布特征及其影响因素 王吉毅, 霍翟, 国超旋, 朱广伟, 龚志军, 范亚文, 王建军(3575)

泗河水系沉积物磷的存在形态及其空间分布特征 张子涵, 张鑫茹, 贾传兴, 甘延东, 王世亮(3587)

降雨径流过程中土地利用优化配置对磷流失的影响 周豪, 陈方鑫, 罗义峰, 龙翼, 周继, 王小燕, 李丹丹, 陈晓燕(3597)

典型生物滞留设施重金属累积分布特征与风险评价 储杨阳, 杨龙, 周媛, 王喜龙, 王嗣禹, 张敏(3608)

筑坝蓄水对不同水深浮游微生物群落结构和种间互作模式的影响 王洵, 张佳佳, 袁秋生, 胡斌, 刘胜(3623)

天津独流减河流域不同等级河流沉积物细菌区系及功能辨识 刘嘉元, 丰玥, 杨雪纯, 张彦, 李德生, 刘福德(3635)

地表水悬浮态多环芳烃时空变化特征及主要输入源响应机制 彭珂醒, 李瑞飞, 周亦辰, 卓泽铭, 张晋, 李梅, 李雪(3645)

北京市通州区河流中微塑料组成的空间分布及潜在来源解析 门聪, 李頔, 左剑恶, 邢薇, 刘梦瑶, 魏凡钦, 胡嘉敏, 谢珍雯, 邢鑫, 沈杨贵(3656)

微塑料对鲫鱼生长、肝脏损伤和肠道微生物组成的影响 胡嘉敏, 左剑恶, 李金波, 张艳艳, 艾翔, 龚大惠, 张继文, 孙丁明(3664)

不同类型脱水药剂对底泥固化效果和理化性质的影响 任俊, 殷鹏, 王威振, 唐婉莹, 尹洪斌, 朱丽娟(3672)

微纳米粒径生物炭的结构特征及其对 Cd²⁺ 吸附机制 马文艳, 裴刚刚, 高歌, 孙约兵(3682)

不同生物炭对磷的吸附特征及其影响因素 连神海, 张树楠, 刘锋, 邢宏霖, 吴金水(3692)

Mg-La-Fe/沸石复合材料的制备及其处理低浓度含磷废水的性能 印学杰, 宋小宝, 丁陈蔓, 冯彦房, 杨祺, 何世颖, 薛利红(3699)

一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺污泥膨胀发生和恢复过程中微生物群落演替及 PICRUS2 功能预测分析 李亚男, 闫冰, 郑蕊, 姚丽, 隋倩雯, 魏源送(3708)

丝状菌膨胀污泥好氧颗粒化稳定性及微生物多样性 高春娣, 杨箫阳, 欧家丽, 韩颖璐, 程丽阳, 彭永臻(3718)

2000~2020 年长江流域植被 NDVI 动态变化及影响因素探测 徐勇, 郑志威, 郭振东, 窦世卿, 黄雯婷(3730)

近 40 年来福建省水稻土有效磷富集效应及潜在生态风险评估 陈中星, 邱龙霞, 陈瀚闾, 范协裕, 毋亭, 沈金泉, 邢世和, 张黎明(3741)

土地利用变化对西南喀斯特土壤团聚体组成、稳定性以及 C、N、P 化学计量特征的影响 何宇, 盛茂银, 王轲, 王霖娇(3752)

长江经济带矿山土壤重金属污染及健康风险评价 张浙, 卢然, 伍思扬, 贾智彬, 王宁(3763)

煤矸石堆积区周边土壤重金属污染特征与植物毒性 尚誉, 桑楠(3773)

燃煤工业区不同土地利用类型土壤汞含量污染评价 李强, 姚万程, 赵龙, 张朝, 张恩月, 苏迎庆, 刘庚(3781)

广州市南沙区第四区剖面镉富集特征及生物有效性 王芳婷, 包科, 黄长生, 赵信文, 顾涛, 曾敏(3789)

黔西北山区耕地重金属健康风险评价及环境基准 徐梦琪, 杨文毅, 杨利玉, 陈勇林, 景灏楠, 吴攀(3799)

土壤重金属生物可利用性影响因素及模型预测 张加文, 田彪, 罗晶晶, 吴凡, 张聪, 刘征涛, 王晓南(3811)

添加有机物料对豫中烟田土壤呼吸的影响 鲁琪飞, 叶协锋, 韩金, 潘昊东, 张明杰, 王晶, 杨佳豪, 姚鹏伟, 李雪利(3825)

不同稻作系统土壤的 CH₄ 产生潜力与产生途径 沈皖豫, 黄琼, 马静, 张广斌, 徐华(3835)

东部平原矿区复垦土壤微生物群落特征及其组装过程 马静, 董文雪, 朱燕峰, 肖栋, 陈浮(3844)

同质环境下不同锦鸡儿属植物根际土壤细菌群落结构差异及其影响因素 李媛媛, 徐婷婷, 艾喆, 魏庐璐, 马飞(3854)

岩溶与非岩溶区水稻土团聚体细菌群落结构和功能类群比较 肖筱怡, 靳振江, 冷蒙, 李雪松, 熊丽媛(3865)

紫色土中微生物群落结构及功能特征对土壤 pH 的差异化响应 王智慧, 蒋先军(3876)

有机物料还田对稻田土壤 DOM 碳源代谢能力的影响 肖怡, 李峥, 黄容, 汤奥涵, 李冰, 王昌全(3884)

《环境科学》征订启事(3403) 《环境科学》征稿简则(3462) 信息(3493, 3655, 3834)

Mg-La-Fe/沸石复合材料的制备及其处理低浓度含磷废水的性能

印学杰^{1,2}, 宋小宝^{1,3}, 丁陈蔓¹, 冯彦房^{1,2}, 杨根¹, 何世颖^{1,2*}, 薛利红^{1,2}

(1. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 南京 210014; 2. 江苏大学环境与安全工程学院, 镇江 212013; 3. 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要:以沸石为载体,选用镁、镧和铁为改性剂,采用水热法制备了一种新型高效且易于磁性分离回用的载镧磁性沸石吸附剂(MLFZ)。等温吸附和动力学研究表明,其吸附行为符合 Langmuir 等温模型和准二级动力学模型,MLFZ 饱和吸附量为 $13.46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; MLFZ 在 pH 为 3~9 范围内均表现出良好的吸附性能,共存离子条件下对磷酸根具有特异吸附能力,通过磁性吸附重复使用 5 次后,MLFZ 对磷酸盐去除率维持在 90% 左右,突显了其易于回收再利用的优点; FTIR、XPS 和 Zeta 电位表征显示,表面沉积、静电吸附作用和镧与磷酸盐通过配体交换形成内层络合物在吸附过程中为主要作用。将 MLFZ 用于处理自然池塘污水,结果显示磷酸盐浓度由 $0.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低到 $0.013 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表明该吸附剂具有良好的实际应用前景。

关键词:磷吸附剂; 载镧; 磁性; 沸石; 复合材料

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)07-3699-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202110202

Development of Zeolite Loaded Mg-La-Fe Ternary (hydr) oxides for Treatment of Low Concentration Phosphate Wastewater

YIN Xue-jie^{1,2}, SONG Xiao-bao^{1,3}, DING Chen-man¹, FENG Yan-fang^{1,2}, YANG Bei¹, HE Shi-ying^{1,2*}, XUE Li-hong^{1,2}

(1. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2. School of the Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 3. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: A novel Mg-La-Fe ternary (hydr)oxide magnetic zeolite adsorbent (MLFZ) was prepared using the hydrothermal method and employed for effective phosphate removal in this study. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) indicated that the MLFZ presented an amorphous surface with Mg, Fe, and La dispersed on the surface of the zeolite. The isothermal adsorption and kinetics results showed that the adsorption behavior of the MLFZ was consistent with that of the Langmuir isothermal model and quasi-second-order kinetics model. A relatively fast adsorption of phosphate with a short equilibrium time of 30 min was observed in the kinetics experiment, and the maximum adsorption capacity of the MLFZ was $13.46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ in the equilibrium adsorption isotherm study. The MLFZ showed effective adsorption performance over a wide pH range from 3.0 to 9.0. Moreover, the coexisting ions had an insignificant effect on phosphate adsorption. The MLFZ could easily be recovered using a magnet. After five adsorption-desorption cycles, the phosphate removal efficiency was maintained at approximately 90%. The FTIR, XPS, and Zeta potential analysis confirmed that the adsorption mechanisms were attributed to the surface deposition, electrostatic adsorption, and the inner complex formation by ligand exchange between lanthanum and phosphate. Furthermore, the MLFZ demonstrated high efficiency in scavenging phosphate from a natural pond (phosphate concentration decreased from $0.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $0.013 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), indicating that the MLFZ was an ideal material for phosphate management and treatment.

Key words: phosphorus adsorbent; lanthanum; magnetism; zeolite; composite materials

磷是农作物生长的必要元素之一,在农业生产中磷肥利用率极低,仅有 10%~20%^[1],大量磷元素未能被农作物吸收,就随着农田灌溉退水直接流入河道,进而造成水体富营养化现象,严重威胁了生物多样性安全^[2,3]。因此,水体富营养化问题亟待解决,开发简单高效的除磷技术是众多环保工作者的研究重点。常见的除磷方法有化学法、生物法和吸附法等^[4~6],其中吸附法凭借其高效性、适应范围广泛和操作方法简单等优点而具有良好的应用前景。开发高效除磷、方便回收和经济效益高的吸附剂是目前研究的重点。镧基吸附剂性能稳定、环境友好和对磷酸盐的特异吸附性受到国内外研究者的青睐^[7~9]。但粉末态吸附剂由于分散性差、易流失和难以回收的问题,限制了镧化合物的实际应用^[10],将吸附性能高效的材料负载到表面积大的载

体上,可以解决粉末状吸附剂分散性差的问题,常见的载体材料有沸石、蒙脱土和矿渣等^[11,12]。Xu 等^[13]制备了镧掺杂膨润土/壳聚糖复合吸附剂,处理高浓度磷酸盐废水($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)时,20 min 内迅速达到吸附平衡,去除率高达 93.2%,大大提高了吸附剂的处理效率。此外,吸附剂还存在回收困难的问题,磁性吸附剂在外加磁场的作用下,可实现将污染物与废水快速分离^[14~16],是水处理领域的研究热点。本研究团队前期工作中^[17],以水热生物炭为载体,将磁性 Fe_3O_4 和 $\text{La}(\text{OH})_3$ 同时固定于其表面,制备了载镧磁性水热生物炭吸附剂,显示

收稿日期: 2021-10-26; 修订日期: 2021-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(41771295)

作者简介: 印学杰(1996~),男,硕士研究生,主要研究方向为纳米材料治理污水, E-mail: yxj15298663719@163.com

* 通信作者, E-mail: hshiyng@hotmail.com

了良好的除磷效果.在此基础上,本研究选用常见廉价的天然沸石作为载体^[18,19],负载 Fe 和 La 氧化物的同时,引入 Mg 元素,进一步提高吸附剂的等电点^[20-22],制备一种磁性 Mg-La-Fe/沸石复合材料;此外,目前除磷吸附剂的研究主要集中在工业和养殖业等高浓度含磷废水的处理,对于低浓度含磷污水的研究较少,而大部分自然水体中磷含量较低,但也存在 P 超标的问题,因此本研究考察了载镧磁性沸石吸附剂的除磷性能、吸附机制和实际处理能力,以期对微污染水体除磷提供理论基础和技术支持.

1 材料与方 法

1.1 主要试剂

本研究所用的六水三氯化铁、四水氯化亚铁、六水氯化镁、七水氯化镧、磷酸二氢钾、氨水和钼酸铵均为分析纯,沸石为人工沸石.

1.2 MLFZ 复合材料的制备

1.2.1 磁性沸石材料的制备

取 200 mL 去离子水加入三颈烧瓶,通 30 min 的氮气以排尽烧瓶内空气.称量 1.243 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 3.379 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到三颈烧瓶中,充分溶解后加入 0.5 g 沸石,在氮气保护下剧烈搅拌 1 h.用浓氨水调节溶液 pH 至 11,升温到 80℃ 熟化 1 h.取出后用去离子水和无水乙醇交替清洗 4 次,磁性分离获得黑色产物,将其置于真空烘箱内 60℃ 下烘干得到负载纳米氧化铁的沸石(磁性沸石 FZ).

1.2.2 MLFZ 复合材料的制备

根据已有报道^[21]:量取 200 mL 去离子水加入三颈烧瓶,通入 30 min 的氮气以排尽烧瓶内空气.准确称量 1.0 g FZ、0.502 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.275 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到三颈烧瓶中,剧烈搅拌至充分溶解.用浓氨水调节溶液 pH 至 11,搅拌 30 min 后转移至反应釜中,在 200℃ 烘箱内保持 10 h.取出后用去离子水和无水乙醇交替清洗 4 次,磁性分离出样品置于真空烘箱内 60℃ 下烘干得到 1-MLFZ.此过程中,调整 3 种前驱体的投入比得到 2-MLFZ(镧镁前驱体投加量较 1-MLFZ 增加一倍)和 3-MLFZ(镧镁前驱体投加量较 1-MLFZ 增加两倍).

1.3 表征与分析

材料的形貌结构和表面元素由蔡司 Merlin 型扫描电子显微镜分析;材料的晶体结构由 SmartLab 型 X 射线衍射仪分析;材料的表面电荷由 Zetasizer Nano Zs90 型电位仪测定;材料的磁性由 PPMS-9T 型振动样品磁强计测定;材料的特征

官能团由 NicoletS10 型的傅里叶红外光谱仪测定;材料的比表面积等参数由 ASAP 3020 型物理吸附仪测定;材料及水体中的元素含量由 720-ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪和 ICS-1100 型离子色谱仪测定.

1.4 实验方法

配制初始浓度为 100 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的磷酸根母液,再按具体实验需求稀释至不同浓度,溶液 pH 由 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 调节,吸附剂投加量均为 0.1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,实验均在 pH = 7, 25℃ 的恒温振荡器中以 200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度振荡 3 h,磁性分离后测定磷酸盐浓度.

1.5 分析方法

1.5.1 计算平衡吸附量公式

$$q_e = (c_0 - c_e)V/m \quad (1)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_0 为初始磷酸盐浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_e 为吸附平衡时浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液的体积, mL; m 为吸附剂的投加量, g.

1.5.2 计算磷酸盐去除率和脱附率公式

$$\eta = (c_0 - c_e)/c_0 \times 100\% \quad (2)$$

$$\beta = c_d \times V_d / (c_0 \times \eta \times V_0) \times 100\% \quad (3)$$

式中, η 为磷酸盐的去除率, %; β 为磷酸盐的脱附率, %; V_0 为吸附过程中溶液的体积, mL; V_d 为脱附过程中溶液的体积, mL; c_d 为脱附后的磷酸盐浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.5.3 吸附等温线模型

Langmuir 等温吸附方程:

$$q_e = q_{\max} K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (4)$$

Freundlich 等温吸附方程:

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

K_F 为 Freundlich 模型的吸附常数, $\text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$.

Langmuir 方程的基本特征由无量纲分离因子 R_L 体现,若 $0 < R_L < 1$,则吸附为优惠吸附,如下式所定义:

$$R_L = 1 / K_L c_0 \quad (6)$$

式中, q_{\max} 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 模型的吸附常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

1.5.4 吸附动力学模型

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (8)$$

式中, q_e 和 q_t 分别为吸附平衡时和 t 时刻的吸附

量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学模型常数, h^{-1} ; k_2 为准二级动力学模型常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 MLFZ 复合材料表征

利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察材料的表面形貌, 图 1(a) 为沸石, 呈现块状骨架结构, 结构之间存在较大的孔隙, 能够为纳米材料提供大量附着位

点; 图 1(b) 为负载 Mg、La 和 Fe 元素的 2-MLFZ 材料, 可观察到沸石的总体轮廓, 能够清晰地看到沸石表面负载的纳米材料, 表面变得粗糙蓬松; 图 1(c) 为 2-MLFZ 局部放大后的 SEM 图, 显示沸石的表面及孔道内负载了致密的纳米活性层. 选取图 1(b) 的局部区域进行能谱扫描来确定 2-MLFZ 的表面成分, 结果证实了镁、镧、铁及其氧化物成功负载于沸石材料表面.

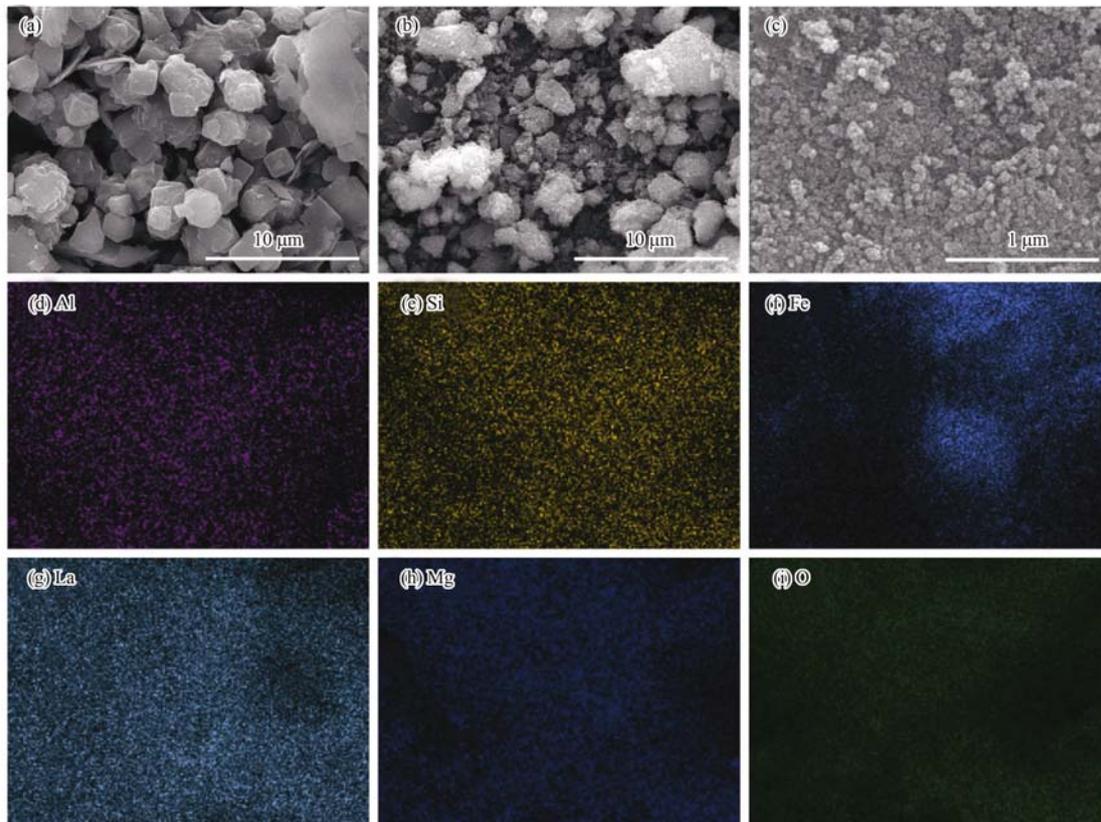


图 1 材料的 SEM 和 EDS 谱图

Fig. 1 SEM and EDS images of the materials

图 2(a) 和 2(b) 展示了改性前后沸石材料的 N_2 吸附-解吸曲线. 由国际理论与化学应用协会 (IUPAC) 孔径分类标准可知, 沸石和 2-MLFZ 的吸附-脱附等温线符合“I”和“IV”型等温线的特征, 且曲线上出现 H_3 型滞后环, 表明材料表面存在一定的微孔和介孔结构^[23,24]. 图 2(c) 材料的孔径分布则进一步证实材料表面主要为介孔结构. 定量分析材料的形貌结构可知: 沸石的比表面积为 $29.18 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.073 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径为 7.62 nm ; 2-MLFZ 材料的比表面积为 $175.68 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.135 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径为 22.3 nm . 2-MLFZ 材料具有更大的比表面积、孔径和孔容, 在吸附过程中可提供更多的吸附位点, 有利于充分发挥材料的吸附性能.

磁学性能是磁性吸附剂的重要参数之一, 磁滞回线谱图如 2(d) 所示: FZ、1-MLFZ 和 2-MLFZ 的饱

和磁化强度分别为 54.74 、 33.94 和 $21.16 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 表明材料吸附磷酸盐完成后能够通过外加磁场快速回收, 由于镁和镧的负载使得磁性有了一定程度的衰减. 3-MLFZ 材料的磁性强度没有达到磁性分离的要求.

XRD 谱图如图 2(e) 所示, 沸石的特征峰与 X 型沸石 JCPDS card 38-0237 的数据基本吻合, 但是在负载 Fe_3O_4 后, 在 FZ 材料上只观察到了代表 Fe_3O_4 (JCPDS card 19-0629) 的 6 个典型晶面衍射峰, 这可能是由于 Fe_3O_4 晶体的结晶度更高, 掩盖了其他的衍射峰^[25]. 2-MLFZ 的 XRD 谱图除了原有的 Fe_3O_4 特征峰, 还能观察到分别代表 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的特征峰, 其中 (100)、(110)、(101)、(211) 和 (201) 晶面衍射峰对应于 $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS card 36-1481)^[26]; (001)、(100)、(011)、(012)、(110)

和(111)晶面衍射峰对应于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (JCPDS card 36-1481)^[27]. XRD 谱图证明 Fe_3O_4 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 成功负载于沸石上.

FTIR 谱图如图 2(f) 所示, FZ 和 2-MLFZ 在 561 cm^{-1} 处的特征峰与 Fe_3O_4 的 $\text{Fe}-\text{O}$ 晶格振动相关,

表明 Fe_3O_4 成功加载在沸石上^[28]. 负载 La 和 Mg 元素后, 可以观察到与 La 和 Mg 相关的特征峰, 654 cm^{-1} 处和 1379 cm^{-1} 处可归于 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的 $\text{La}-\text{O}$ 振动和 $\text{La}-\text{OH}$ 振动^[29,30]; 3676 cm^{-1} 处对应 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 $\text{Mg}-\text{OH}$ 伸缩振动^[31,32].

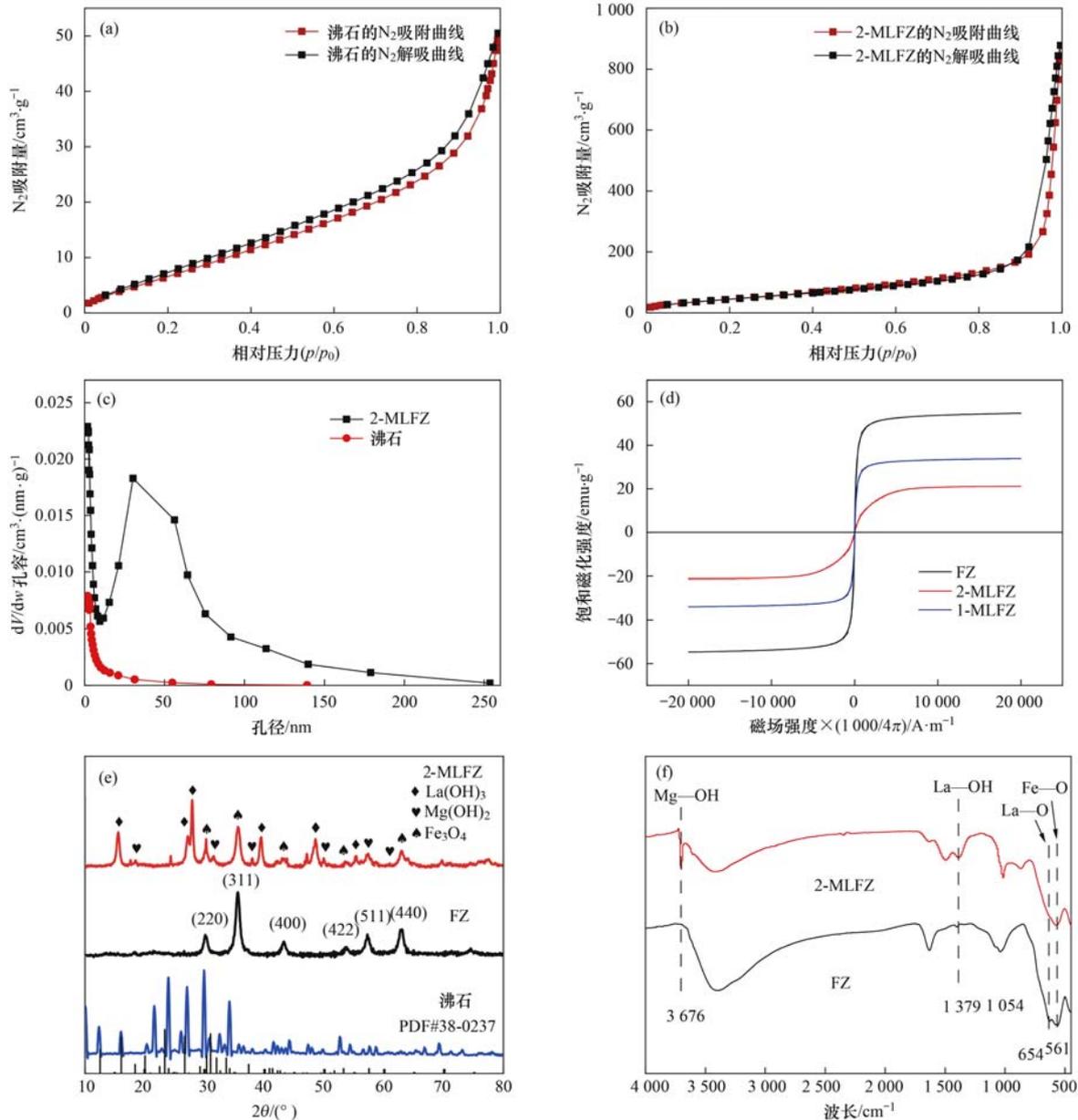


图 2 材料的 N_2 等温吸附脱附曲线、磁滞回线、XRD 和 FTIR 谱图

Fig. 2 N_2 absorption-desorption isotherms, magnetization curves, XRD, and FTIR for the materials

2.2 2-MLFZ 对磷酸盐的吸附能力

通过批式吸附实验考察不同镧镁负载量对除磷性能的影响, 结果如图 3(a) 所示: 当初始磷酸盐浓度为 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 沸石对于磷酸盐的吸附性能不佳, 这是由于沸石表面所呈现的负电性抑制了吸附作用; 负载纳米 Fe_3O_4 后提高了材料的亲磷活性, 吸附能力略有增加^[33]; 以镧、镁及其氧化物对 FZ 进一步改性后, 一方面由于镧对磷的特异吸附性, 另一

方面是镁及其氧化物的负载提高了吸附剂的零电荷点^[34], 材料的吸附性能显著提升, 2-MLFZ 的饱和吸附量最高为 $13.46\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Zeta 电位证明, 2-MLFZ 的零电荷点明显提高为 7.76, 表明其在比较宽泛的 pH 范围内 ($3\sim 7.76$) 表面呈正电状态, 显著提高了材料对负电荷的吸附性能.

2.3 吸附等温线和吸附动力学研究

图 4(a) 是 2-MLFZ 对初始磷酸盐浓度为 $0.5\sim$

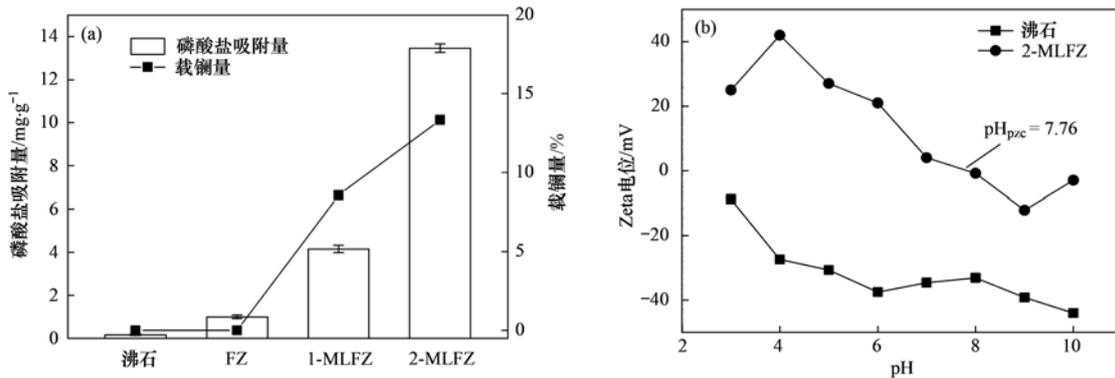


图3 镧镁负载量对吸附性能和 Zeta 电位

Fig. 3 Effect of lanthanum magnesium loading on adsorption properties and Zeta potential

$12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的等温吸附拟合曲线,表 1 列出了相关热力学参数,结果显示 Langmuir 等温模型对于吸附数据的拟合度更高,表明 2-MLFZ 的吸附行为属于单层均相吸附过程^[35]. 经计算,材料对于磷酸盐的理论饱和吸附量为 $13.65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与实际测出的数据 ($13.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 基本相符. 无量纲分离因子 R_L 为 0.007,证明材料吸附磷酸盐的实验过程属于优惠吸附.

吸附动力学参数决定了磷酸盐回收时间,是吸

附剂实际应用中的重要参数. 图 4(b) 是 2-MLFZ 对初始磷酸盐浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的动力学吸附拟合曲线,可以看出吸附剂能够在 30 min 内去除 97.6% 的磷酸盐,能够迅速达到吸附平衡. 吸附动力学参数见表 1,准二级动力学的拟合相关系数 ($R^2 = 0.989$) 优于准一级动力学模型的拟合相关系数 ($R^2 = 0.888$),表明吸附过程以化学吸附为主,材料对于磷酸盐的吸附作用是由表面反应过程控制,不是吸附质扩散过程控制.

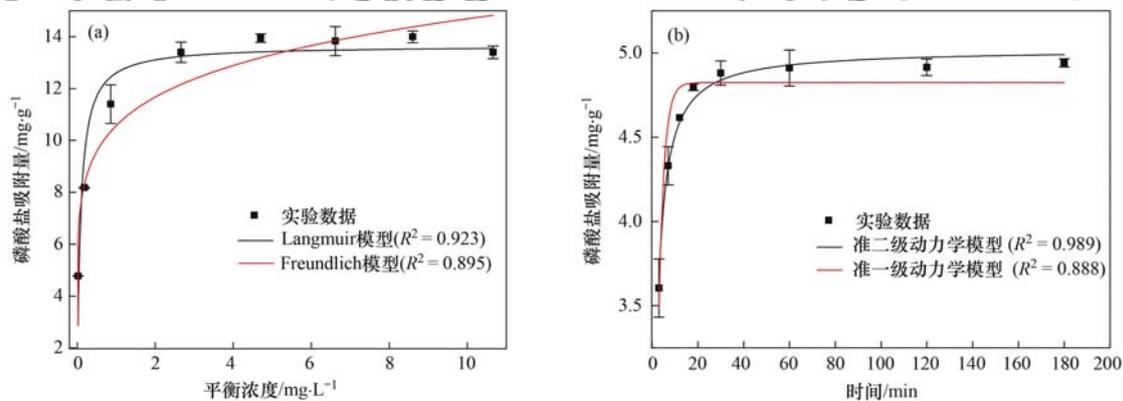


图4 2-MLFZ 的吸附等温线和反应动力学曲线

Fig. 4 Adsorption isotherms and reaction kinetics curves of 2-MLFZ

表 1 2-MLFZ 吸附磷酸盐的热力学和动力学参数¹⁾

Table 1 Isotherm and kinetic parameters of phosphate adsorption on 2-MLFZ

项目	参数	数值
Langmuir 模型	$q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	13.65
	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	11.95
	R^2	0.923
Freundlich 模型	n	7
	$K_F/\text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$	10.57
准一级动力学模型	R^2	0.895
	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	4.82
	k_1/h^{-1}	0.43
准二级动力学模型	R^2	0.888
	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	5.02
	$k_2/\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$	0.176
	R^2	0.989

1) 温度为 25°C

2.4 pH 和共存离子对磷酸盐吸附的影响

溶液的 pH 决定了磷酸根离子的存在状态,本研究考察了不同 pH 体系中 2-MLFZ 对于初始浓度 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐吸附性能及自身稳定性. 结果如图 5(a) 所示,材料在 pH 为 3~9 的水体中的磷酸盐去除率维持在 85% 以上,表现出良好的 pH 稳定性. pH 小于 7.76 (等电点) 时, 2-MLFZ 表面质子化带正电荷,此时磷酸盐的存在状态主要是 H_2PO_4^- ^[36],静电吸引作用促进磷酸盐向材料表面迁移,有利于吸附作用的进行; pH 大于 7.76 时,吸附剂表面电位为负值,此时磷酸盐的主要存在方式为 HPO_4^{2-} ,二者之间的静电排斥作用对吸附作用起到抑制效果,而 2-MLFZ 在 pH 为 7~9 的体系中仍保

持较高的磷酸盐去除率,这是由于 2-MLFZ 与磷酸盐还存在化学键的作用^[37],使其保持一定的吸附性能.当 pH 大于 10 时吸附性能急剧下降,静电排斥起主要作用,限制了磷酸盐的吸附^[38].图 5(a)中不同 pH 下吸附剂的镧释放量曲线可以看出,在 pH 范围为 3~11 水体中的镧释放量基本可以忽略,体现了该吸附剂的稳定性.

为考察 2-MLFZ 吸附剂对于磷酸盐的特性吸附性,选择 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 和 NO_3^- 这 4 种代表性共存离子,设置了 3 组不同浓度的实验进行探究.结果如 5(b)所示,水体中共存的 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对于吸附作用影响不大,磷酸盐去除率均达到 95% 以上,体现出 2-MLFZ 对于磷酸盐的高度选择性; HCO_3^- 的存在对于磷酸盐吸附过程影响较为明显,当水体 HCO_3^- 浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,磷酸盐去除率仅为 54.38%,原因应该是 HCO_3^- 与镧基吸附剂能够形成 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$,从而影响磷酸盐的去除^[39].

2.5 重复利用实验及实际污水处理研究

重复利用性是评估吸附剂性能的基本指标,而磷酸盐脱附率是反映污水磷回收效率的重要参数.设计方案如下:通过磁铁回收饱和和吸附的 2-MLFZ,用 100 mL 浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液进行脱附 1 h,磁性收集后置于 60°C 的烘箱中烘干,再用于下一次循环,共进行 5 次重复利用实验.图 5(c)表明 5 次循环内,对磷酸盐去除率均可维持在 90% 左右,表现出良好的可再生性,体现出良好的应用前景.

此外考察了 2-MLFZ 处理实际低浓度污水的效果,污水来源于江苏省南京市玄武区某池塘,初步过滤出 50 mL 水样用于实验,吸附剂投加量为 $0.2 \sim 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.图 5(d)表明投加量为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,污水中的磷酸盐浓度由 $0.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低到 $0.013 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表明 2-MLFZ 吸附剂具有应用潜力.

2.6 吸附机制研究

吸附前后 2-MLFZ 的红外谱图 6(a)显示: 3410 cm^{-1} 处的 O—H 键伸缩振动归属于 2-MLFZ 表面吸附的水分子, 1639 cm^{-1} 处的特征峰对应羟基基团的弯曲振动.吸附磷酸盐后的 2-MLFZ 的 O—H 键的伸缩振动峰由 3410 cm^{-1} 转移至 3370 cm^{-1} 处,证实了磷酸盐与吸附剂表面的羟基之间形成配体交换^[40];原有的 1020 cm^{-1} 处的尖峰变为 1048 cm^{-1} 处的宽峰是由于 1054 cm^{-1} 处特征峰(对应的是典型的 P—O 键的非对称伸缩振动)与原有 M—O 键特征峰(M 为 Si 和 Al)重叠导致的^[21,41];新出现的 618 cm^{-1} 和 543 cm^{-1} 处的特征峰则对应了 O—P—O 键的弯曲振动,证明了内络合物的形成^[42].

2-MLFZ 吸附磷酸盐后的 XRD 衍射谱图如图 6

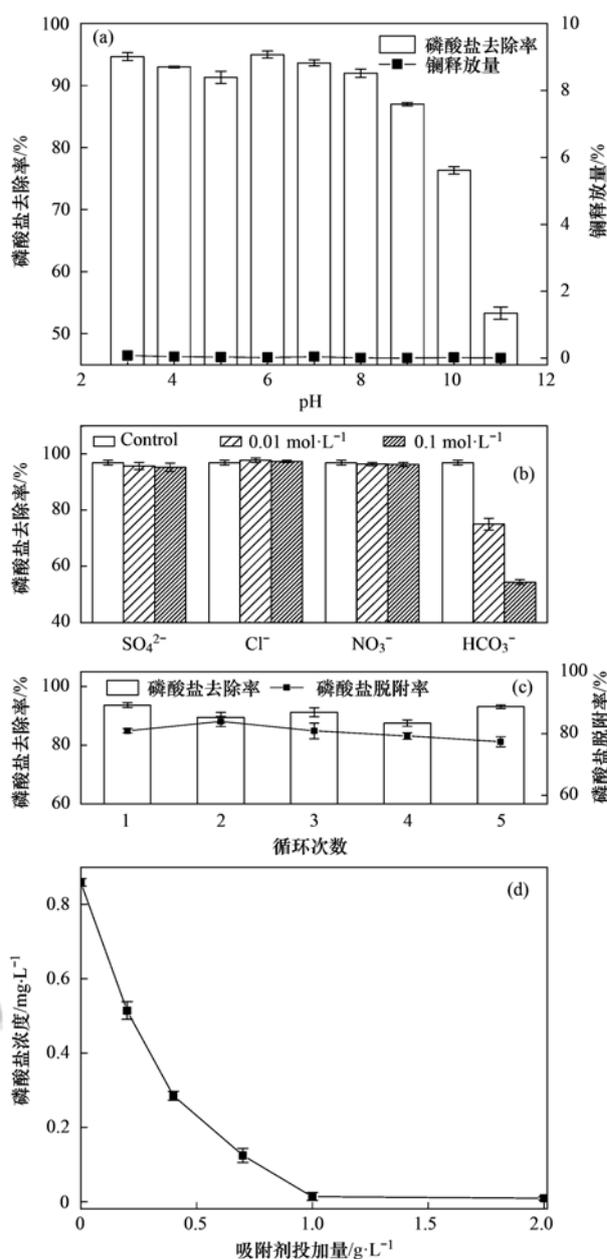


图 5 2-MLFZ 的抗干扰实验、循环利用实验和实际污水处理实验
Fig. 5 Anti-interference experiment, recycling experiment, and actual sewage treatment experiment of 2-MLFZ

(b),吸附前后的 XRD 衍射峰没有显著变化,但是仍可在 14.5° 、 20.1° 和 25.3° 观察到 3 处细微的特征衍射峰,与 LaPO_4 的 JCPDS card 19-0629 数据一致对应,分别代表了 (100)、(101) 和 (110) 的晶面衍射峰;其余晶面如 (200)、(102)、(112) 和 (210) 的特征衍射峰与 2-MLFZ 的衍射峰重合,因晶格强度较低,未能表现出典型的特征峰.此外,部分磷酸盐以非晶体形态吸附于 2-MLFZ 表面^[43].

利用 XPS 对吸附前后 2-MLFZ 元素化学状态进行测定,图 6(c) 为 XPS 全谱图,主峰对应的分别为 Fe 2p、La 3d、O 1s、Si 2p、Al 2p、C 1s 和 Mg 1s,表明沸石表面成功负载了镁、镧、铁及其氧化物;吸附磷酸盐后的 XPS 谱图中出现了 P 2p 的特征峰,图

6(e)中指出 P 2*p* 轨道的结合能为 133.2 eV^[44]. 图 6(d)是根据氧不同的结合能,分析了 O 1*s* 吸附前后的 XPS 图谱,拟合后 O 1*s* 可分为 O²⁻ (Fe—O 和 La—O)、—OH 和吸附的 H₂O, 结合能分别位于 529.35、531.08 和 532.71 eV, 吸附磷酸盐后, O²⁻ 的相对含量由 11.9% 增加为 22.9%, —OH 的相对

含量由 79.6% 减小为 64.6%, 进一步证实了磷酸盐取代了羟基基团与吸附剂通过络合作用形成内层配合物^[45,46]. La 3*d* 的两处结合能分别由 834.81 eV 和 851.69 eV 增加到 835.35 eV 和 852.06 eV, 表明 La 3*d* 轨道发生了电子转移[图 6(f)], 从而证实了 LaPO₄·*x*H₂O 内层络合物的形成^[44,47].

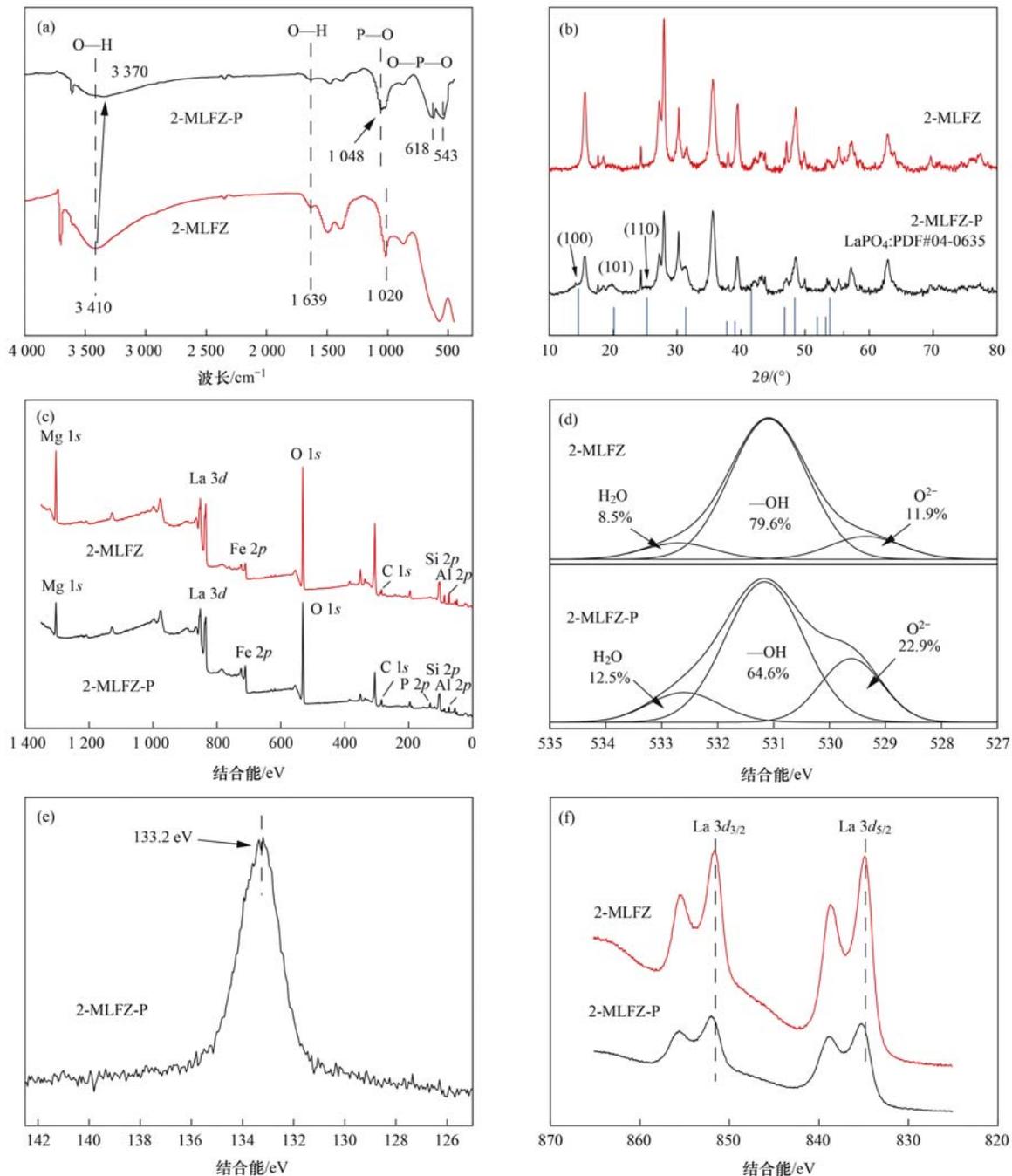


图 6 2-MLFZ 吸附磷酸盐机制

Fig. 6 Mechanism diagram of phosphate adsorption by 2-MLFZ

3 结论

(1) 本研究制备了新型吸附剂 MLFZ, 表征显示材料表面存在丰富的介孔结构, 优异的磁学性能和较高的零电荷点。

(2) 通过批式实验考察了 2-MLFZ 的磷酸盐吸附性能, 结果显示: pH 为 7 时饱和吸附量达到 13.46 mg·g⁻¹, 其吸附行为符合 Langmuir 等温模型和准二级动力学模型, 在 pH 为 3~9 或者竞争性离子(SO₄²⁻、Cl⁻和 NO₃⁻) 存在的水体中表现出良好的

吸附性能,材料在 pH 为 3 ~ 11 的溶液中镉释放量基本忽略不计,具有出色的 pH 稳定性;材料在 5 次吸附-脱附实验中的磷酸盐去除率维持在 90% 左右,并且在实际低浓度含磷污水处理中性能优异。

(3)通过 XPS、XRD 和 FTIR 等手段证实吸附机制为静电吸附作用和镉与磷酸盐通过配体交换形成内层络合物。

参考文献:

- [1] Iqbal S, Akhtar J, Naz T, *et al.* Root morphological adjustments of crops to improve nutrient use efficiency in limited environments [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2020, **51**(19): 2452-2465.
- [2] Casquin A, Gu S, Dupas R, *et al.* River network alteration of C-N-P dynamics in a mesoscale agricultural catchment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **749**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141551.
- [3] 刘韩,王汉席,盛连喜. 中国湖泊水体富营养化生态治理技术研究进展[J]. *湖北农业科学*, 2020, **59**(1): 5-10.
Liu H, Wang H X, Sheng L X. Progress of ecological control techniques for eutrophication of lakes in China [J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2020, **59**(1): 5-10.
- [4] Guisasaola A, Chan C, Larriba O, *et al.* Long-term stability of an enhanced biological phosphorus removal system in a phosphorus recovery scenario [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **214**: 308-318.
- [5] Huang H M, Liu J H, Zhang P, *et al.* Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **307**: 696-706.
- [6] Nancharaiah Y V, Sarvajith M. Aerobic granular sludge process: a fast growing biological treatment for sustainable wastewater treatment [J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2019, **12**: 57-65.
- [7] 胡轶文,王丽明,曹钊,等. 我国稀土资源冶炼分离技术研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2020, **40**(2): 151-161.
Hu Y W, Wang L M, Cao Z, *et al.* Research progress on rare earth ore metallurgy and separation technology in China [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, **40**(2): 151-161.
- [8] 倪琳洁,邱欢,刘晓玲,等. 镉改性木槿皮吸附剂制备及对废水中磷的吸附[J]. *生态与农村环境学报*, 2021, **37**(2): 234-241.
Ni L J, Qiu H, Liu X L, *et al.* A new adsorbent for phosphorus removal from bark of *Hibiscus syriacus* modified by lanthanum [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2021, **37**(2): 234-241.
- [9] Quyen V T, Jitae K, Dalahmeh S S, *et al.* Enhanced recovery of phosphate as a value-added product from wastewater by using lanthanum modified carbon-fiber[J]. *Chemosphere*, 2021, **281**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130737.
- [10] 邢明超,谢强,陈守慧,等. 单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 310-317.
Xing M C, Xie Q, Chen S H, *et al.* Preparation of the silane monolayer on magnetite nanoparticles and its performance with respect to phosphate removal from water [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 310-317.
- [11] Chen L, Chen X L, Zhou C H, *et al.* Environmental-friendly montmorillonite-biochar composites: facile production and tunable adsorption-release of ammonium and phosphate [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **156**: 648-659.
- [12] Fang D X, Huang L P, Fang Z Y, *et al.* Evaluation of porous calcium silicate hydrate derived from carbide slag for removing phosphate from wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **354**: 1-11.
- [13] Xu X H, Cheng Y, Wu X, *et al.* La (III)-bentonite/chitosan composite: a new type adsorbent for rapid removal of phosphate from water bodies [J]. *Applied Clay Science*, 2020, **190**, doi: 10.1016/j.clay.2020.105547.
- [14] 彭娟,张慧佳,郑婉莹,等. 磁性Fe₃O₄/改性煤渣复合材料的制备及其对Cr⁶⁺的吸附性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, **46**(4): 239-243.
Peng J, Zhang H J, Zheng W Y, *et al.* Preparation of magnetic Fe₃O₄/modified cinder composite and adsorption property for Cr⁶⁺ [J]. *New Chemical Materials*, 2018, **46**(4): 239-243.
- [15] Wu H B, Hao L, Chen C H, *et al.* Superhydrophobic Fe₃O₄/OA magnetorheological fluid for removing oil slick from water surfaces effectively and quickly [J]. *ACS Omega*, 2020, **5**(42): 27425-27432.
- [16] Shi S Y, Xu C H, Dong Q, *et al.* High saturation magnetization MnO₂/PDA/Fe₃O₄ fibers for efficient Pb (II) adsorption and rapid magnetic separation [J]. *Applied Surface Science*, 2021, **541**, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148379.
- [17] 宋小宝,何世颖,冯彦房,等. 载镉磁性水热生物炭的制备及其除磷性能[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 773-783.
Song X B, He S Y, Feng Y F, *et al.* Fabrication of La-MHTC composites for phosphate removal: adsorption behavior and mechanism [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 773-783.
- [18] 王琳琳,张智明,丁阿强,等. 沸石材料的改性及其对水体污染物的吸附性能[J]. *化工进展*, 2018, **37**(6): 2269-2281.
Wang L L, Zhang Z M, Ding A Q, *et al.* Modification of zeolite materials and their adsorption properties for the pollutants in aqueous solution [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, **37**(6): 2269-2281.
- [19] 崔婉莹,艾恒雨,张世豪,等. 改性吸附剂去除废水中磷的应用研究进展[J]. *化工进展*, 2020, **39**(10): 4210-4226.
Cui W Y, Ai H Y, Zhang S H, *et al.* Research status on application of modified adsorbents in phosphorus removal from wastewater [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, **39**(10): 4210-4226.
- [20] He Y H, Lin H, Dong Y B, *et al.* Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite [J]. *Chemosphere*, 2016, **164**: 387-395.
- [21] Shi W M, Fu Y W, Jiang W, *et al.* Enhanced phosphate removal by zeolite loaded with Mg-Al-La ternary (hydr) oxides from aqueous solutions: performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **357**: 33-44.
- [22] Samaraweera H, Sharp A, Edwards J, *et al.* Lignite, thermally-modified and Ca/Mg-modified lignite for phosphate remediation [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **773**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145631.
- [23] Tang Q, Shi C H, Shi W M, *et al.* Preferable phosphate removal by nano-La (III) hydroxides modified mesoporous rice husk biochars: role of the host pore structure and point of zero charge [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **662**: 511-520.
- [24] Yoshida N, Hirota Y, Uchida Y, *et al.* Solvent-free synthesis and KOH activation of mesoporous carbons using resorcinol/

- Pluronic F127/hexamethylenetetramine mixture and their application to EDLC [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, **272**: 217-221.
- [25] Ge M L, Xi Z Z, Zhu C P, *et al.* Preparation and characterization of magadiite-magnetite nanocomposite with its sorption performance analyses on removal of methylene blue from aqueous solutions[J]. *Polymers*, 2019, **11**(4): 607.
- [26] Tian Y, Zhao Y, Zhang Y G, *et al.* Construction of oxygen-deficient La(OH)₃ nanorods wrapped by reduced graphene oxide for polysulfide trapping toward high-performance lithium/sulfur batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(26): 23271-23279.
- [27] Wang X Y, Hao Y, Zhao H B, *et al.* 2D-layered Mg(OH)₂ material adsorbing cellobiose via interfacial chemical coupling and its applications in handling toxic Cd²⁺ and UO₂²⁺ ions [J]. *Chemosphere*, 2021, **279**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130617.
- [28] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **215**: 209-214.
- [29] Liao T W, Li T, Su X D, *et al.* La(OH)₃-modified magnetic pineapple biochar as novel adsorbents for efficient phosphate removal[J]. *Bioresource Technology*, 2018, **263**: 207-213.
- [30] Koh K Y, Zhang S, Chen J P. Hydrothermally synthesized lanthanum carbonate nanorod for adsorption of phosphorus: material synthesis and optimization, and demonstration of excellent performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **380**, doi: 10.1016/j.cej.2019.122153.
- [31] An Y Y, Zheng H L, Zheng X Y, *et al.* Use of a floating adsorbent to remove dyes from water: a novel efficient surface separation method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **375**: 138-148.
- [32] Foroutan R, Mohammadi R, Adeleye A S, *et al.* Efficient arsenic(V) removal from contaminated water using natural clay and clay composite adsorbents[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(29): 29748-29762.
- [33] Ajmal Z, Muhmood A, Usman M, *et al.* Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides; adsorption, desorption and regeneration characteristics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **528**: 145-155.
- [34] Chen Y Y, Yu S H, Yao Q Z, *et al.* One-step synthesis of Ag₂O @Mg(OH)₂ nanocomposite as an efficient scavenger for iodine and uranium [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **510**: 280-291.
- [35] Karthikeyan P, Meenakshi S. Development of sodium alginate@ZnFe-LDHs functionalized beads: Adsorption properties and mechanistic behaviour of phosphate and nitrate ions from the aqueous environment [J]. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2021, **3**: 42-50.
- [36] Fang L P, Wu B L, Lo I M C. Fabrication of silica-free superparamagnetic ZrO₂ @ Fe₃O₄ with enhanced phosphate recovery from sewage: performance and adsorption mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **319**: 258-267.
- [37] Wang Y J, Li J S, Yuan Y, *et al.* La(OH)₃ loaded magnetic nanocomposites derived from sugarcane bagasse cellulose for phosphate adsorption: characterization, performance and mechanism[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, **626**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127060.
- [38] 路一帆, 周浩, 黄梅. 纳米碳酸镧的合成及其对污染水体中磷的去除[J]. *环境工程学报*, 2021, **15**(10): 3204-3213.
- Lu Y F, Zhou H, Huang M. Preparation of nano-scale lanthanum carbonate adsorbent and its phosphate removal from water [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, **15**(10): 3204-3213.
- [39] Fu H Y, Yang Y X, Zhu R L, *et al.* Superior adsorption of phosphate by ferrihydrite-coated and lanthanum-decorated magnetite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **530**: 704-713.
- [40] Zhang B A Q, Chen N, Feng C P, *et al.* Adsorption for phosphate by crosslinked/non-crosslinked-chitosan-Fe(III) complex sorbents: characteristic and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **353**: 361-372.
- [41] Rahman S, Navarathna C M, Das N K, *et al.* High capacity aqueous phosphate reclamation using Fe/Mg-layered double hydroxide (LDH) dispersed on biochar[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **597**: 182-195.
- [42] Wei Y F, Yuan P, Liu D, *et al.* Activation of natural halloysite nanotubes by introducing lanthanum oxycarbonate nanoparticles via co-calcination for outstanding phosphate removal [J]. *Chemical Communications*, 2019, **55**(14): 2110-2113.
- [43] Wang B, Zhang W, Li L, *et al.* Novel talc encapsulated lanthanum alginate hydrogel for efficient phosphate adsorption and fixation [J]. *Chemosphere*, 2020, **256**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127124.
- [44] Wu B L, Fang L P, Fortner J D, *et al.* Highly efficient and selective phosphate removal from wastewater by magnetically recoverable La(OH)₃/Fe₃O₄ nanocomposites [J]. *Water Research*, 2017, **126**: 179-188.
- [45] Fang L P, Liu R, Li J, *et al.* Magnetite/Lanthanum hydroxide for phosphate sequestration and recovery from lake and the attenuation effects of sediment particles [J]. *Water Research*, 2018, **130**: 243-254.
- [46] Zhang Q R, Teng J, Zou G D, *et al.* Efficient phosphate sequestration for water purification by unique sandwich-like MXene/magnetic iron oxide nanocomposites [J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(13): 7085-7093.
- [47] Zhan Y H, Chang M Y, Lin J W. Suppression of phosphorus release from sediment using lanthanum carbonate as amendment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, **28**(3): 3280-3295.

CONTENTS

Development Scenarios and Environmental Benefits Analysis of Future Power Generation Industry Under Two Modes in China	LIU Chun-jing, LÜ Jian-yi, ZHAO Wen-chang, <i>et al.</i>	(3375)
Forecasting of Emission Co-reduction of Greenhouse Gases and Pollutants for the Road Transport Sector in Lanzhou Based on the LEAP Model PANG Ke, ZHANG Qian, MA Cai-yun, <i>et al.</i>	(3386)
Discussion of Air Quality Forecasting Evaluation for Cities Based on Half-level Method	WANG Xiao-yan, ZHU Li-li, XU Rong, <i>et al.</i>	(3396)
Characterization and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} in Xiamen Port	XIAO Si-han, CAI Mei-jun, LI Xiang, <i>et al.</i>	(3404)
Deposition Characteristics of Water-soluble Inorganic Nitrogen and Organic Nitrogen in Atmospheric Precipitation in the Northern Suburbs of Nanjing ZHANG Jia-ying, YU Xing-na, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i>	(3416)
Analysis of PM _{2.5} Transmission Characteristics in Main Cities of Jinzhong Basin in Winter	WANG Xiao-lan, WANG Yan, YAN Shi-ming, <i>et al.</i>	(3423)
Temporal Evolution and Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in Ordos During Summer and Autumn 2019	KONG Xiang-chen, ZHANG Lian-xia, ZHANG Cai-yun, <i>et al.</i>	(3439)
Characteristics, Sources, and SOAP of VOCs During Winter in Jiyuan	WANG Fang, LI Li-xia, WANG Hong-guo, <i>et al.</i>	(3451)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in August in the Chang-Zhu-Tan Urban Area	LUO Da-tong, ZHANG Qing-mei, LIU Zhan, <i>et al.</i>	(3463)
Ozone Sensitivity Analysis and Control Strategy in Shijiazhuang City in July 2019	ZHU Jia-xian, WANG Xiao-qi, OU Sheng-ju, <i>et al.</i>	(3473)
Spatiotemporal Variation and Influencing Factors of AOD in the North China Plain	GUO Lin, MENG Fei, MA Ming-liang	(3483)
Aerosol Optical Characteristics with Ground-based Measurements via Sun Photometer and Its Relationship with PM Particle Concentration in Chang'an ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, CUI Si-ying, <i>et al.</i>	(3494)
Spatio-temporal Distribution and Evolution Characteristics of Air Pollution in Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Long-term "Ground-Satellite" Data WANG Yao-ting, YIN Zhen-ping, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i>	(3508)
Ten-year Trend Analysis of Eutrophication Status and the Related Causes in Lake Hongze	CHEN Tian-yu, LIU Chang-qing, SHI Xiao-li, <i>et al.</i>	(3523)
Shallow Groundwater Around Plateau Lakes: Spatiotemporal Distribution of Phosphorus and Its Driving Factors	YANG Heng, LI Gui-fang, YE Yuan-hang, <i>et al.</i>	(3532)
Characteristics and Differences of Dissolved Oxygen Stratification in Different Tributaries of Three Gorges Reservoir During Impoundment Period JI Dao-bin, FANG Jiao, LONG Liang-hong, <i>et al.</i>	(3543)
Dissolved Organic Matter Component and Source Characteristics of the Metropolitan Lakes and Reservoirs in a Typical Karst Region	NI Mao-fei, ZHOU Hui, MA Yong-mei, <i>et al.</i>	(3552)
Characteristics, Sources, and Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances in Surface Water and Sediment of Luoma Lake	HUANG Jia-hao, WU Wei, HUANG Tian-yin, <i>et al.</i>	(3562)
Vertical Distribution Characteristics and Influencing Factors of Phytoplankton Community Structure in Qiandao Lake	WANG Ji-yi, HUO Di, GUO Chao-xuan, <i>et al.</i>	(3575)
Chemical Forms and Spatial Distribution of Phosphorus in the Sediment of Sihe River	ZHANG Zi-han, ZHANG Xin-ru, JIA Chuan-xing, <i>et al.</i>	(3587)
Influence of Optimal Land Use Allocation on Phosphorus Loss in the Process of Rainfall and Runoff	ZHOU Hao, CHEN Fang-xin, LUO Yi-feng, <i>et al.</i>	(3597)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Accumulated Heavy Metals in Bioretention Systems	CHU Yang-yang, YANG Long, ZHOU Yuan, <i>et al.</i>	(3608)
Effects of Damming and Impoundment on Planktonic Microbial Community Structure and Interspecific Interaction Patterns in Different Water Depths WANG Xun, ZHANG Jia-jia, YUAN Qiu-sheng, <i>et al.</i>	(3623)
Identification of Bacterial Flora and Metabolic Function of Sediments in Different Channels of Duliujian River Basin, Tianjin	LIU Jia-yuan, FENG Yue, YANG Xue-chun, <i>et al.</i>	(3635)
Spatiotemporal Distribution and Source Apportionment of Suspended Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water	PENG Ke-xing, LI Rui-fei, ZHOU Yi-chen, <i>et al.</i>	(3645)
Spatial Variation and Potential Sources of Microplastics in Rivers in Tongzhou District, Beijing	MEN Cong, LI Di, ZUO Jian-e, <i>et al.</i>	(3656)
Effects of Microplastic Exposure on Crucian Growth, Liver Damage, and Gut Microbiome Composition	HU Jia-min, ZUO Jian-e, LI Jin-bo, <i>et al.</i>	(3664)
Influence of Different Types of Dewatering Agents on the Solidification Effect and Physical and Chemical Properties of Sediment	REN Jun, YIN Peng, WANG Wei-zhen, <i>et al.</i>	(3672)
Structural Characteristics of Micro-nano Particle Size Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd ²⁺	MA Wen-yan, PEI Peng-gang, GAO Ge, <i>et al.</i>	(3682)
Phosphorus Adsorption Characteristics of Different Biochar Types and Its Influencing Factors	LIAN Shen-hai, ZHANG Shu-nan, LIU Feng, <i>et al.</i>	(3692)
Development of Zeolite Loaded Mg-La-Fe Ternary (hydr)oxides for Treatment of Low Concentration Phosphate Wastewater	YIN Xue-jie, SONG Xiao-bao, DING Chen-man, <i>et al.</i>	(3699)
Succession and PICRUSt2-based Predicted Functional Analysis of Microbial Communities During the Sludge Bulking Occurrence and Restoration in One-stage Combined Partial Nitrification and ANAMMOX Process	LI Ya-nan, YAN Bing, ZHENG Rui, <i>et al.</i>	(3708)
Aerobic Granulation Stability and Microbial Diversity of Filamentous Bulking Sludge	GAO Chun-di, YANG Xiao-yang, OU Jia-li, <i>et al.</i>	(3718)
Dynamic Variation in Vegetation Cover and Its Influencing Factor Detection in the Yangtze River Basin from 2000 to 2020	XU Yong, ZHENG Zhi-wei, GUO Zhen-dong, <i>et al.</i>	(3730)
Enrichment and Ecological Risk Assessment of Available Phosphorus in Paddy Soil of Fujian Province Over Past 40 years	CHEN Zhong-xing, QIU Long-xia, CHEN Han-yue, <i>et al.</i>	(3741)
Effects of Land Use Change on Constitution, Stability, and C, N, P Stoichiometric Characteristics of Soil Aggregates in Southwest China Karst HE Yu, SHENG Mao-yin, WANG Ke, <i>et al.</i>	(3752)
Heavy Metal Pollution and Health Risk Assessment of Mine Soil in Yangtze River Economic Belt	ZHANG Zhe, LU Ran, WU Si-yang, <i>et al.</i>	(3763)
Pollution Characteristics and Phytotoxicity of Heavy Metals in the Soil Around Coal Gangue Accumulation Area	SHANG Yu, SANG Nan	(3773)
Evaluation of Mercury Pollution in Soil of Different Land Use Types in Coal-fired Industrial Area	LI Qiang, YAO Wan-cheng, ZHAO Long, <i>et al.</i>	(3781)
Cadmium Enrichment and Bioavailability of Quaternary Profiles in Nansha District, Guangzhou, China	WANG Fang-ting, BAO Ke, HUANG Chang-sheng, <i>et al.</i>	(3789)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Heavy Metals in Cultivated Land in Mountainous Area of Northwest Guizhou Province XU Meng-qi, YANG Wen-tao, YANG Li-yu, <i>et al.</i>	(3799)
Effect Factors and Model Prediction of Soil Heavy Metal Bioaccessibility	ZHANG Jia-wen, TIAN Biao, LUO Jing-jing, <i>et al.</i>	(3811)
Effect of Organic Material Amendments on Soil Respiration in Tobacco Fields of Central Henan	LU Qi-fei, YE Xie-feng, HAN Jin, <i>et al.</i>	(3825)
Methane Production Potential and Methanogenic Pathways in Paddy Soils Under Different Rice-based Cropping Systems	SHEN Wan-yu, HUANG Qiong, MA Jing, <i>et al.</i>	(3835)
Characteristics and Assembly Process of Reclaimed Soil Microbial Communities in Eastern Plain Mining Areas	MA Jing, DONG Wen-xue, ZHU Yan-feng, <i>et al.</i>	(3844)
Differences in Bacterial Community Structure in Rhizosphere Soil of Three <i>Caragana</i> Species and Its Driving Factors in a Common Garden Experiment LI Yuan-yuan, XU Ting-ting, AI Zhe, <i>et al.</i>	(3854)
Comparison of Bacterial Community Structure and Functional Groups of Paddy Soil Aggregates Between Karst and Non-karst Areas	XIAO Xiao-yi, JIN Zhen-jiang, LENG Meng, <i>et al.</i>	(3865)
Contrasting Responses of the Microbial Community Structure and Functional Traits to Soil pH in Purple Soils	WANG Zhi-hui, JIANG Xian-jun	(3876)
Effects of Agricultural Organic Waste Incorporation on the Metabolic Capacity of Microbial Carbon Sources of Dissolved Organic Matter in Paddy Soil XIAO Yi, LI Zheng, HUANG Rong, <i>et al.</i>	(3884)