

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

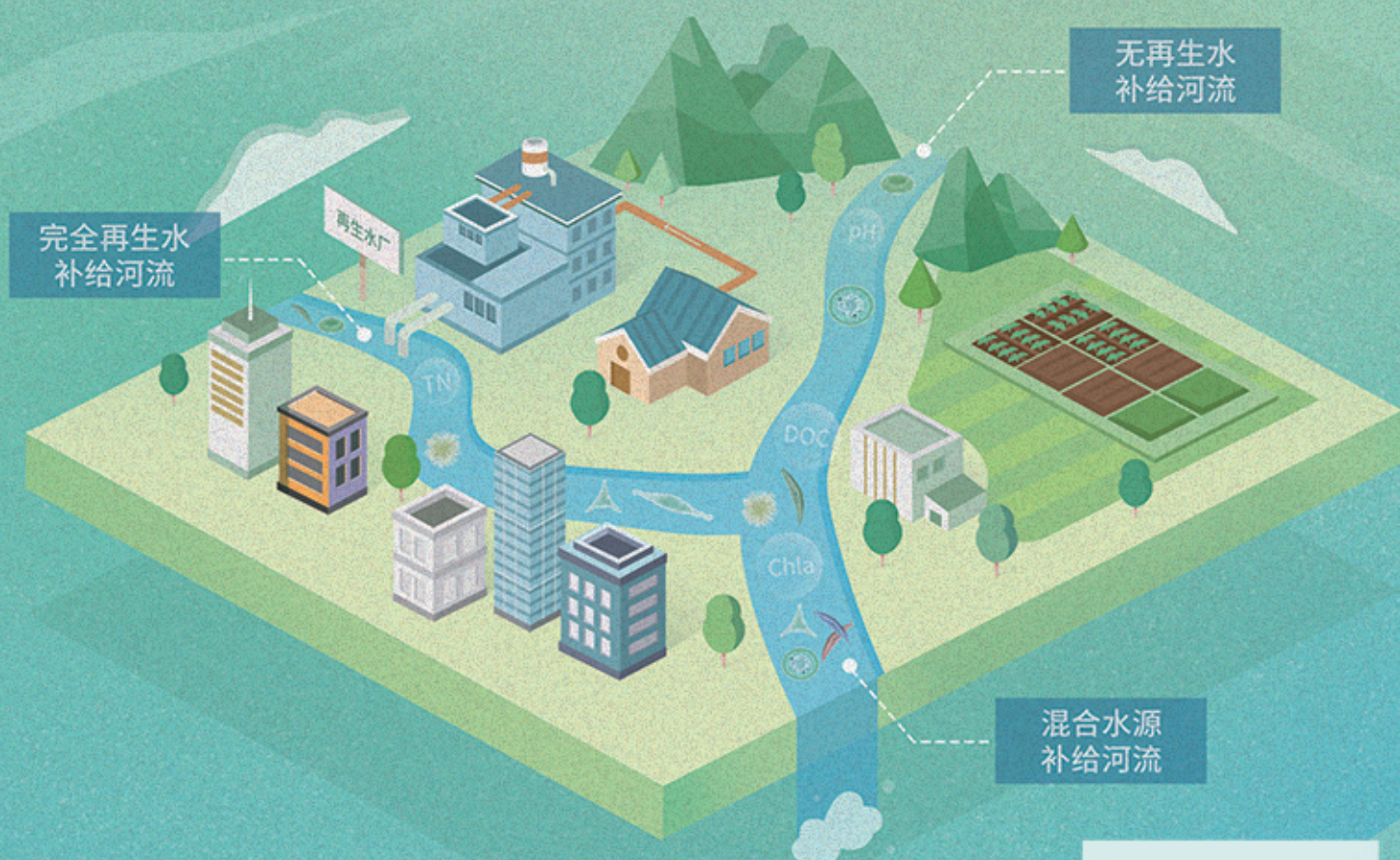
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系

侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年12月

第43卷 第12期

Vol.43 No.12

目次(卷终)

关中平原城市群 PM _{2.5} 时空演变格局及其影响因素	张军, 金梓函, 王玥, 李旭, 戴恩华 (5333)
中原城市群 PM _{2.5} 浓度驱动因子联动效应及非线性影响	周志衡, 周廷刚, 秦宁 (5344)
长株潭城市群 PM _{2.5} 和 O ₃ 浓度时空分布特征及影响因素分析	刘贤赵, 张国桥, 杨文涛, 吴业荣, 李朝奎, 任毅 (5354)
张掖市城区大气细颗粒物 PM _{2.5} 的化学组成及来源解析	潘成珂, 黄韬, 高宏, 常莉敏, 宋世杰, 毛潇萱, 王佳欣, 赵渊, 马建民 (5367)
2018~2019年冬季天津和青岛 PM _{2.5} 中重金属污染特征与健康风险评估	赵明升, 任丽红, 李刚, 刘亚妮, 赵刚, 张佳浩, 高元官, 杨小阳 (5376)
青岛大气降水中金属浓度、溶解度及其来源解析	孔令冬, 祁建华, 张旭 (5387)
2015~2021年陕西关中城市群臭氧污染变化趋势	赵伟, 王硕, 庞晓蝶, 高博, 卢清, 刘明, 陈来国, 范绍佳 (5399)
海南省背景区域臭氧及其前体物污染特征	谢文晶, 邢巧, 谢东海, 吴晓晨, 胡珊珊, 徐文帅 (5407)
基于双维度校验的珠三角区域臭氧生成机制长期时空演化特征识别	杨雷峰, 谢丹平, 杨俊, 韩静磊, 刘丽君, 袁自冰 (5421)
郑州市夏季大气 VOCs 污染特征及来源解析	齐一谨, 王玲玲, 倪经纬, 何海洋, 赵东旭, 龚山陵 (5429)
兰州市夏季挥发性有机物污染特征及来源解析	杨燕萍, 陈强, 孟宪红, 孙健, 王莉娜, 陶会杰, 杨丽丽 (5442)
地下停车场 VOCs 污染特征与健康风险评估	刘妍, 杨宁, 孙露娜, 吴亚君, 宋鹏飞, 赵耀, 姜昆, 毛洪钧 (5453)
缸内直喷汽油车颗粒物化学组分特征	李家琛, 葛蕴珊, 王浩浩, 王欣, 郝利君, 谭建伟 (5464)
废弃物焚烧处理温室气体排放情景模拟与预测	严薇, 刘舒乐, 吴正方, 高庆先, 杜海波, 马占云, 冯鹏 (5470)
长江颗粒(类)金属元素分布、来源和向海输送	刘珈铭, 吴文涛, 刘笑天, 刘军, 王昊, 臧家业, 张爱周, 冉祥滨 (5478)
澜沧江水系氮磷污染及硝酸盐来源解析	郭树芳, 陈安强, 刁斌, 居学海, 黄宏坤, 刘建香, 毛妍婷, 郭云周, 雷宝坤 (5491)
小浪底水库水沙调控期滨河湿地地下水与河水转化关系	肖春艳, 刘怡凡, 赵同谦, 郭晓明, 陈飞宏, 杨晨 (5499)
磨刀门水道输水水库群饮用水水源水质的时空变化	张坤峰, 昌盛, 张琦, 王思瑞, 谢琼, 张茉莉, 樊月婷, 杨光, 付青 (5509)
疫情背景下长江中游地区典型饮用水源中 PPCPs 分布特征与风险评估	樊月婷, 昌盛, 张坤峰, 涂响, 杨光, 王山军, 张茉莉, 谢琼, 付青 (5522)
北江中上游地表水和沉积物中 PAHs 和 PCBs 污染特征和风险评估	昌盛, 白云松, 涂响, 付青, 张坤峰, 潘杨, 王山军, 杨光, 汪星 (5534)
平朔矿区不同水体水化学特征及氟分布成因	孙龙, 刘廷玺, 段利民, 张文瑞, 郑国峰 (5547)
三峡水库典型消落带土壤 DOM 组分特征及其对有效态镉释放影响	张宝豪, 武亚遵, 徐东昱, 高丽, 李艳艳, 王启文, 高博 (5560)
不同溶解氧条件下沉积物-水体系磷循环	刘笑天, 刘军, 王以斌, 刘珈铭, 吴文涛, 冯耀, 臧家业, 冉祥滨 (5571)
2011~2019年鄱阳湖水质演化特征及主要污染因子解析	谢慧钰, 胡梅, 嵇晓燕, 曹炳伟, 贾世琪, 徐建, 金小伟 (5585)
乌梁素海表层沉积物中营养盐和重金属分布特征以及风险评价	杜彩丽, 黎佳茜, 李国文, 李晓光, 赵琛, 张列宇 (5598)
生物炭吸附雨水径流难生物降解有机氮效能及机制	苏增辉, 孙萍, 陈友媛, 罗冠杨, 王秀海, 郑天元 (5608)
不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系	侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中 (5616)
锰氧化物改性生物炭基质材料对典型喹诺酮类抗生素的吸附及其在人工湿地的应用	高惠子, 田伟君, 张子钰, 邹梦圆, 杨淑洁, 赵婧, 储美乐, 江俊峰 (5627)
KOH 活化小麦秸秆生物炭对废水中四环素的高效去除	徐晋, 马一凡, 姚国庆, 张宇珊, 杨李琪, 周娜, 范世锁 (5635)
改性凹凸棒负载硫化亚铁的制备及其对水中 Mo(VI)的吸附机制	练建军, 郭洪艳, 叶天然, 孔巧平, 徐晴, 吴朝阳, 陈波, 牛司平 (5647)
桉树生物炭负载绿色合成纳米零价铁去除水中 Cr(VI)	刘沁文, 丁爱中, 梁信, 谢领辉, 鄢俊彬, 李娜 (5657)
镁改性硅藻土回收废水氮磷产物对水中 Pb ²⁺ 和 Zn ²⁺ 的去除	吴盈秋, 夏鹏, 李远, 王学江 (5667)
钠化改性河南南部膨润土吸附亚甲基蓝性能分析	程飞鹏, 杨冬亮, 常乐, 吴登峰 (5676)
上海市典型工业用地土壤和地下水重金属复合污染特征及生态风险评价	李晓曼, 李青青, 杨洁, 黄沈发, 张施阳, 吉敏 (5687)
重庆市煤矸山周边农用地土壤重金属污染评价和定量溯源解析	马杰, 刘萍, 刘今朝, 郭春会, 张秀, 王玲灵 (5698)
典型石油场地周边土壤重金属形态特征及源解析	官健, 何连生, 李强, 王耀锋, 曹莹, 刘晓雪, 高存富 (5710)
基于 PMF 模型的垃圾焚烧厂周边农田土壤重金属源解析	张恬雨, 胡恭任, 于瑞莲, 林承奇, 黄华斌 (5718)
香河县农田土壤重金属污染生态与健康风险评估	陈瑜佳, 屈星辰, 张斌, 李现涛, 朱国平, 查同刚 (5728)
地质构造单元交接带表土中重金属污染特征对比及源解析:以重庆城口地区为例	刘永林, 吴梅, 刘睿, 李军, 倪润祥, 刘双燕, 田兴磊, 赵家宇, 刘怡, 夏传波 (5742)
新疆典型地区植物和土壤多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评估	杨北辰, 解启来, 郑芊, 郑晓波, 叶金明, 唐成金, 梁晓晖 (5751)
肥料调控强化象草对重度 Cd 污染农田修复效果	伍港繁, 周航, 唐棋, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (5761)
微碱性土壤施用烟秆生物炭与磷酸盐降低小麦籽粒镉积累	杨艳征, 张银鸽, 李畅, 扶海超, 秦世玉, 王龙, 刘亥扬, 刘红恩, 睢福庆, 赵鹏 (5769)
产多胺细菌提高小麦 Cd 抗性和消减 Cd 吸收机制	姬明飞, 吴雪姣, 李晓哲, 陈兆进, 姚伦广, 张君, 庞发虎, 韩辉 (5778)
硫酸盐还原菌对碱性和酸性农田土壤中重金属的钝化效果及其作用机制	高羽, 刘雨辰, 郭晓方, 吉莉, 张桂香, 张哲海, 夏红丽, 何文峰, 张博远 (5789)
巨大芽孢杆菌对土壤理化性质及植物富集镉的影响	王萍, 李一曼, 王雪佳, 许亚琼, 张书强, 李倩, 徐凯莉, 李荣华, 张增强 (5798)
嘉陵江滨岸带不同土地利用类型土壤真菌群落结构与功能多样性	竹兰萍, 徐飞, 王佳颖, 朱智豪, 张拓, 张富斌 (5808)
添加生物炭对琼北地区双季稻田生物固氮的影响	赵炎, 袁新生, 唐瑞杰, 邵晓辉, 李凯凯, 文昌丽, 陈琦琦, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (5819)
基于 g-C ₃ N ₄ 研究环境中甲氧苄啶的光降解行为及其毒性	朱娜, 王星阳, 焦俊恒, 王磊, 梁栋, 李广科, 桑楠 (5832)
“双碳”目标下中国省域碳排放核算分析	杨柏, 秦广鹏, 郭钦 (5840)
长株潭城市群地类转移的碳传导效应与预测	杨旭, 刘贤赵 (5850)
基于分类的张家港市生活垃圾典型处置情景环境效益分析	张涛, 郑钧文, 孙煜豪, 白冬锐, 杨婷, 张冰, 郭含文, 陈坦, 王洪涛 (5861)
《环境科学》第43卷(2022年)总目录	(5873)
《环境科学》征订启事(5386) 《环境科学》征稿简则(5521) 信息(5607,5741,5768)	

镁改性硅藻土回收废水氮磷产物对水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除

吴盈秋, 夏鹏, 李远, 王学江*

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究重点实验室, 上海 200092)

摘要: 通过使用镁改性硅藻土回收废水中的氮磷营养元素, 优化制备了一种复合材料 (D-MAP), 并将其用于废水中重金属 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除. 研究探讨了材料投加量、反应时间、反应温度和溶液初始 pH 等因素对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 在 D-MAP 上吸附的影响. D-MAP 吸附去除 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的最优条件为: D-MAP 投加量分别为 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 初始浓度分别为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液初始 pH 为 5.0. 在此条件下, 其对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 去除率分别可达 78.67% 和 89.66%. 动力学和热力学的结果表明, D-MAP 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附更符合准二级动力学模型; 其吸附等温线可用 Langmuir 模型描述, 吸附是自吸热的过程. Langmuir 等温拟合结果指出, D-MAP 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的最大吸附容量分别为 $901.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $206.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 使用 SEM/EDS、XRD 和 FT-IR 等手段对吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 前后的吸附剂进行表征, 结果表明, D-MAP 是一种鸟粪石-硅藻土复合材料, 可通过与 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 生成 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 去除废水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} . D-MAP 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除效果随着 pH 的增加而增加, 且最终产物形态随 pH 不同产生变化.

关键词: 硅藻土; 鸟粪石; 氮磷回收; 重金属; 吸附

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)12-5667-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202203063

Removal of Pb(II) and Zn(II) from Wastewater via Magnesium-Modified Diatomite Product Recovering Nitrogen and Phosphorus

WU Ying-qi, XIA Peng, LI Yuan, WANG Xue-jiang*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: By using magnesium-modified diatomite to recover nitrogen and phosphorus nutrients from wastewater, a composite material (D-MAP) was applied to remove the heavy metal ions Pb^{2+} and Zn^{2+} in wastewater. The effects of material dosage, reaction time, reaction temperature, and initial pH of the solution on the adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} on D-MAP were studied. The optimum conditions were as follows: the dosage of D-MAP was $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the initial concentrations of Pb^{2+} and Zn^{2+} were $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the initial pH of the solution was 5.0. Under these conditions, the removal rates of Pb^{2+} and Zn^{2+} reached 78.67% and 89.66%. The results of kinetics and thermodynamics showed that the adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} by D-MAP was more consistent with the quasi-second-order kinetic model, and the adsorption isotherm was described by the Langmuir model. The adsorption was a spontaneous endothermic process, and the maximum adsorption capacities for Pb^{2+} and Zn^{2+} were $901.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $206.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The adsorbents before and after adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} were characterized by SEM/EDS, XRD, and FT-IR. The results showed that D-MAP was a struvite-diatomite composite, which could be combined with Pb^{2+} and Zn^{2+} to form $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The removal efficiency of Pb^{2+} and Zn^{2+} by D-MAP increased with the increase in pH, and the morphology of the final product changed with differing pH.

Key words: diatomite; struvite; nitrogen and phosphorus recovery; heavy metal; adsorption

铅(Pb)和锌(Zn)是水土环境中的常见重金属污染物,废水中的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 主要来源于金属矿开采、冶炼加工和机械制造等行业^[1,2]. 含铅锌废水外排会造成水资源浪费及严重环境污染^[3], 废水中的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 毒性高且难以降解,易通过生物富集等方式威胁人类的健康^[4], 因此,有必要采取绿色经济的技术手段去除废水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 等重金属. 废水中重金属处理常用技术主要包括离子交换法^[5,6]、化学沉淀法^[7,8]、吸附法^[9,10,11]、电化学^[12,13]和膜分离方法等^[14,15]. 其中,吸附法因可行性好、适应性广而成为处理重金属废水最常用的方法之一^[16]. 目前,已有多项研究工作致力于开发低成本吸附剂,如黏土矿物^[17]、磷酸盐材料^[18,19]、生物炭^[20]和沸石^[21]等,以用于废水重金属处理.

含磷材料如磷酸盐和羟基磷灰石等,在水环境中可产生大量的磷酸根离子,其产生的磷酸根可与大多数重金属离子形成高化学稳定性的沉淀物^[22,23]. 因此,含磷材料在废水重金属钝化去除方面极具潜力. 然而,磷作为一种不可再生和有限的资源,在全球范围内正日益枯竭^[24]. 利用鸟粪石结晶法从污水中同步回收氮磷是环境修复领域研究热点,兼具经济和环保效益^[25,26]. 有研究使用载镁炭质黏土回收废水中的氮磷^[27],并将回收产物用于废水中 Cu^{2+} 的去除,其结果表明,鸟粪石炭质黏土复

收稿日期: 2022-03-07; 修订日期: 2022-04-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC3201302-03)

作者简介: 吴盈秋(1999~),女,硕士研究生,主要研究方向为污水处理及资源化利用, E-mail: yqw0815@163.com

* 通信作者, E-mail: wangxj@tongji.edu.cn

合材料对 Cu^{2+} 吸附量可达 $182.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 去除率可达 93.04%.

硅藻土是一种硅质生物沉积岩, 本身具有一定吸附能力^[28], 同时可以作为污水中生成鸟粪石的载体便于后续分离回收^[29], 因此, 在本课题组使用氧化镁改性硅藻土回收模拟废水中氮磷的研究基础上^[30], 本文以所得的氮磷回收产物鸟粪石-硅藻土复合材料(D-MAP)为吸附剂, 考察其在不同条件下对废水中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除能力和相关去除机制, 以期为废水氮磷资源化及重金属废水污染治理提供有效途径.

1 材料与方法

1.1 材料制备

将硅藻土按照固液比为 1:20 加入到 MgCl_2 溶液中, 混合搅拌 30 min, 按照 $\text{OH}^-/\text{Mg}^{2+}$ 为 2:0 缓慢滴加 NaOH 溶液至硅藻土混合溶液中, 将混合溶液在振荡培养箱中以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速反应陈化 24 h, 将过滤后的沉淀清洗和烘干后, 置于马弗炉中, 在 450°C 下煅烧 2 h, 即得镁改性硅藻土 D-MgO. 将适量 $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 溶解于水中制备氮磷浓度均为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液, 在 1 L 模拟氮磷废水中加入 0.30 g 的 D-MgO, 并将混合物置于振荡培养箱中, 在 25°C 和 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下反应 12 h 后, 将沉淀过滤和洗涤后, 在 80°C 下烘干, 即得 D-MAP 材料.

实验所用药品均采购自国药集团, 分析纯. 原材料硅藻土由天津某化工公司提供. 实验用水皆为超纯水.

1.2 实验方法

将一定量的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解于超纯水中制备实验所用的模拟 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 废水, 使用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节溶液 pH 值. 反应前后溶液经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 采用 ICP-Agilent 720ES 光谱仪测定溶液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度. 采用 GB 11893-89 钼酸铵分光光度法测定溶解性磷酸盐浓度 (P_T).

1.2.1 材料投加量优化

配制一系列 50 mL Pb^{2+} ($300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 Zn^{2+} ($60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的溶液, 分别投加入 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45 和 0.50 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 D-MAP 材料, 调节溶液初始 pH 为 5.0, 置于恒温振荡培养箱中, 在 25°C 和 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下反应 12 h 后, 取样测定 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和剩余磷的浓度.

1.2.2 吸附动力学

向 50 mL Pb^{2+} 初始浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液

中投加 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 D-MAP, 向 50 mL Zn^{2+} 初始浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中投加 $0.30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 D-MAP, 调节溶液初始 pH 为 5.0, 将混合液置于恒温振荡培养箱中, 在 25°C 和 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下反应, 每隔一定时间取样测定 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度, 并计算吸附量.

1.2.3 吸附热力学

向 50 mL Pb^{2+} 初始浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中投加 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 D-MAP, 向 50 mL Zn^{2+} 初始浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中投加 $0.30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 D-MAP, 调节溶液初始 pH 为 5.0, 将混合液置于恒温振荡培养箱中, 在不同温度 (288、298 和 308 K), $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下反应, 取样测定 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度, 并计算吸附量.

1.2.4 溶液初始 pH 的影响

向一系列 50 mL Pb^{2+} 初始浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中投加 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 D-MAP, 向 50 mL Zn^{2+} 初始浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中投加 $0.30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 D-MAP, 调节溶液初始 pH 分别为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0, 将混合液置于恒温振荡培养箱中, 在 25°C 、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下反应, 取样测定 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度, 并计算吸附量.

1.3 材料表征

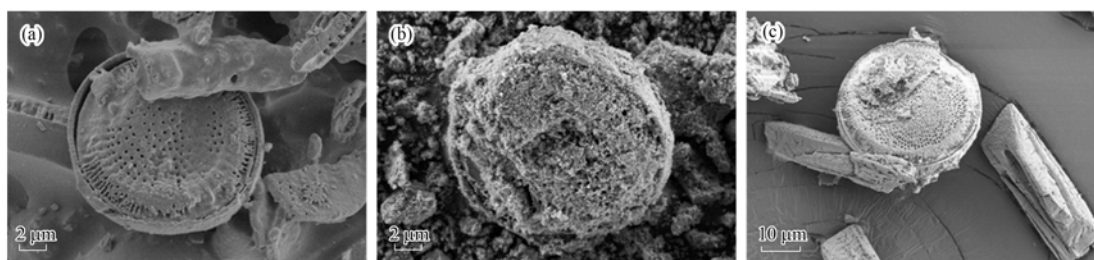
采用 Zeiss Ultra 55 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观测材料表面的微观形貌; 采用 X 射线能谱仪 (EDS) 分析材料表面局部的化学组成, 采用 Bruker D8 advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对材料进行物相分析, 采用 Nicolet Nexus 470 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 对材料进行分子结构分析.

2 结果与讨论

2.1 D-MAP 的表征

图 1 (a) 和 1 (b) 的结果指出, 硅藻土原土具有蜂窝状结构, 且表面光滑, 经 MgO 改性后, 材料表面微孔结构被纳米氧化镁覆盖. 图 1 (c) 结果指出, 回收氮磷后, D-MgO 表面负载的 MgO 颗粒消失, 材料中可观察到棒状结晶附着在硅藻土表面. 对棒状结晶进行 EDS 扫描, 结果指出, 其组成元素主要为 Mg、N 和 P 元素.

FT-IR 表征结果如图 2 所示. 由图 2 (a) 可知, 回收氮磷后, 材料中对应于 MgO 的衍射峰消失, 并在 2θ 为 15.85° 、 20.91° 、 21.50° 和 31.97° 处观察到对应于 MgNH_4PO_4 (JCPDS 07-0239) (020)、(111)、(021) 和 (040) 晶面的特征衍射峰, 结合 EDS 的结果可确定, D-MAP 中棒状结晶主要成分为鸟粪石. 由图 2 (b) 可知, D-MAP 的 FT-IR 图谱中,



(a) 硅藻土; (b) D-MgO; (c) D-MAP

图1 硅藻土、D-MgO 和 D-MAP 的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of diatomite, D-MgO, and D-MAP

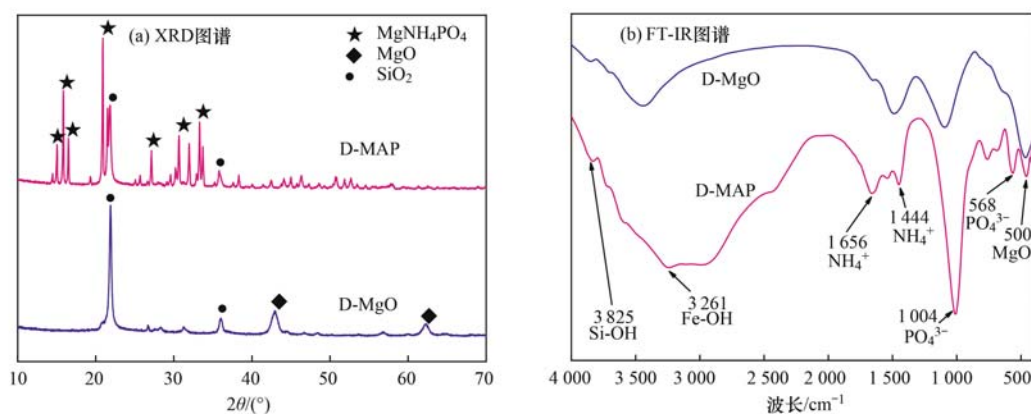


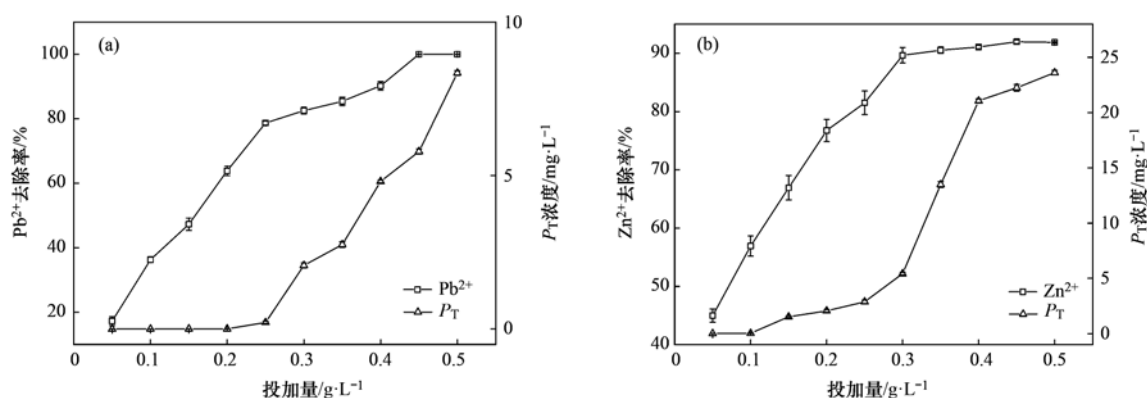
图2 D-MgO 和 D-MAP 的 XRD 和 FT-IR

Fig. 2 XRD patterns and FT-IR spectrum of D-MgO and D-MAP

在波数为 $3\,825\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,261\text{ cm}^{-1}$ 处的弱吸收峰代表 O—H 的伸缩振动 ($\equiv\text{Si—OH}$ 和 $\equiv\text{Fe—OH}$)^[31] 与 D-MgO 相比较, D-MAP 位于 500 cm^{-1} 的 MgO 吸收峰减弱, 在波数为 568 cm^{-1} 和 $1\,004\text{ cm}^{-1}$ 处观察到了对应于 PO_4^{3-} 的吸收峰, 在波数为 $1\,444\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,656\text{ cm}^{-1}$ 处观察到了对应于 NH_4^+ 的吸收峰^[32]. 上述结果指出, 在以 D-MgO 回收废水中氮磷组分的过程中, 氮磷以鸟粪石结晶的形式附着在硅藻土基质上, 所得 D-MAP 是一种硅藻土和鸟粪石的复合材料.

2.2 材料投加量优化

吸附剂的投加量会影响其吸附效果^[33]. 图3反映了不同 D-MAP 投加量下, 溶液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 去除率和溶液中剩余磷 P_T 浓度的变化. 由图3(a)可知, 在投加量小于 $0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 溶液中 Pb^{2+} 的去除率随投加量增加而快速增加, 去除率迅速提高到 78.67% , 当投加量高于 $0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 材料对 Pb^{2+} 的去除率变化趋势放缓, 同时, 溶液中的 P_T 浓度由初始的较低状态开始陡增, 这可能是由于 D-MAP 投加过量, 材料在溶液中所释放的磷酸根与铅沉淀出

(a) 投加量对 D-MAP 去除 Pb^{2+} 的影响; (b) 投加量对 D-MAP 去除 Zn^{2+} 的影响图3 材料投加量对 D-MAP 去除 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的影响Fig. 3 Effect of material dosage on the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} by D-MAP

现过剩. 同样,图 3 (b) 的结果也指出,溶液中 Zn^{2+} 的去除率也随着投加量的增加而快速上升,投加量达到 $0.30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除率为 89.66%. 当投加量超过 $0.30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后达到平衡,溶液中 P_{T} 浓度也开始上升. 参考重金属离子的去除率和溶液中的磷浓度,D-MAP 去除溶液中 Pb^{2+} 最佳投加量选取 $0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除溶液中 Zn^{2+} 时则选取 $0.30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3 吸附动力学

图 4 给出了 D-MAP 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附动力学曲线,使用准一级动力学和准二级动力学模型^[34,35] 对实验数据进行拟合分析. 从中可知,D-MAP 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量分别在 120 min 和 60 min 内迅速增加,之后逐渐趋于平衡,反应时间延长并不能显著提升吸附容量. D-MAP 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的平衡吸附量则分别达到 $835.78\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $174.72\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

2 种动力学模型的参数如表 1 所示. D-MAP 吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的准二级动力学模型的相关

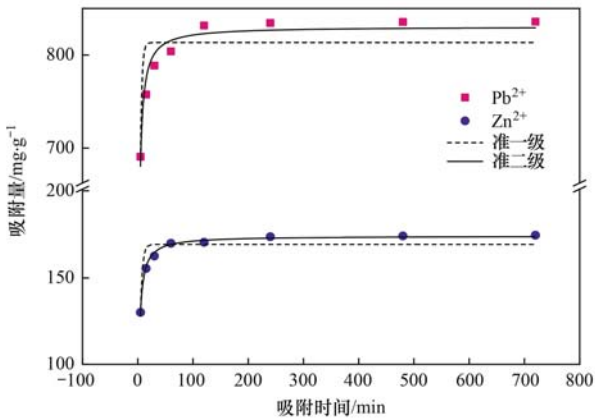


图 4 反应时间对 D-MAP 去除 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} by D-MAP

系数 R^2 ,要显著高于准一级动力学拟合的相关系数,且拟合所得的 q_e 更接近于实际值. 因此,准二级动力学模型可以更好地解释 D-MAP 对溶液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附性质,这表明在吸附过程中可能伴随着较强的化学作用力^[36].

表 1 D-MAP 吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的准一级和准二级动力学模型拟合参数

吸附质	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	R^2
Pb^{2+}	813.41	0.372 1	0.669 1	830.44	0.001 1	0.944 8
Zn^{2+}	169.42	0.281 8	0.817 2	174.26	0.003 3	0.993 5

2.4 吸附热力学

图 5 给出了不同反应温度对 D-MAP 去除 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的影响结果,由图 5 (a) 可知,D-MAP 对 Pb^{2+} 的吸附量随着溶液中 Pb^{2+} 平衡浓度的增加而

增加,在 Pb^{2+} 平衡浓度较低时,D-MAP 对 Pb^{2+} 的吸附量快速上升,当 Pb^{2+} 平衡浓度达到 $198.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,D-MAP 对 Pb^{2+} 的吸附趋于饱和. D-MAP 对溶液中 Zn^{2+} 的吸附也呈现出类似趋势[图 5 (b)].

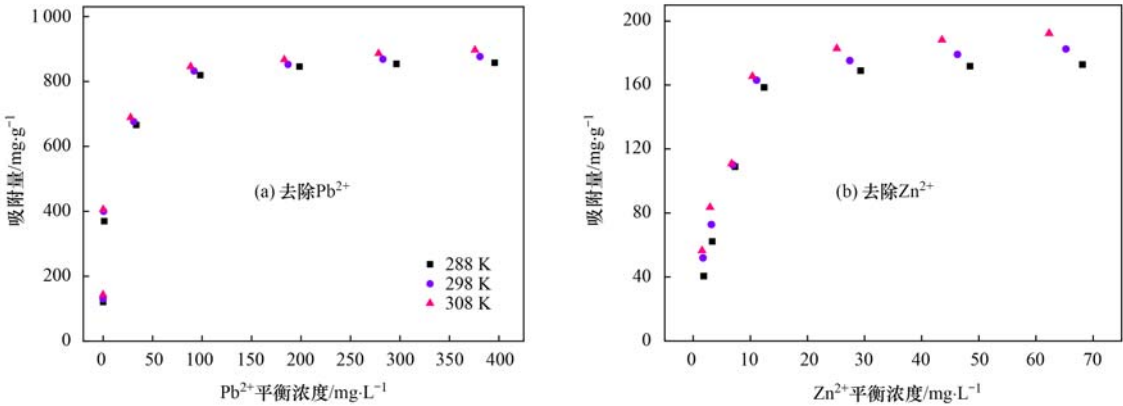


图 5 反应温度对 D-MAP 去除 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的影响

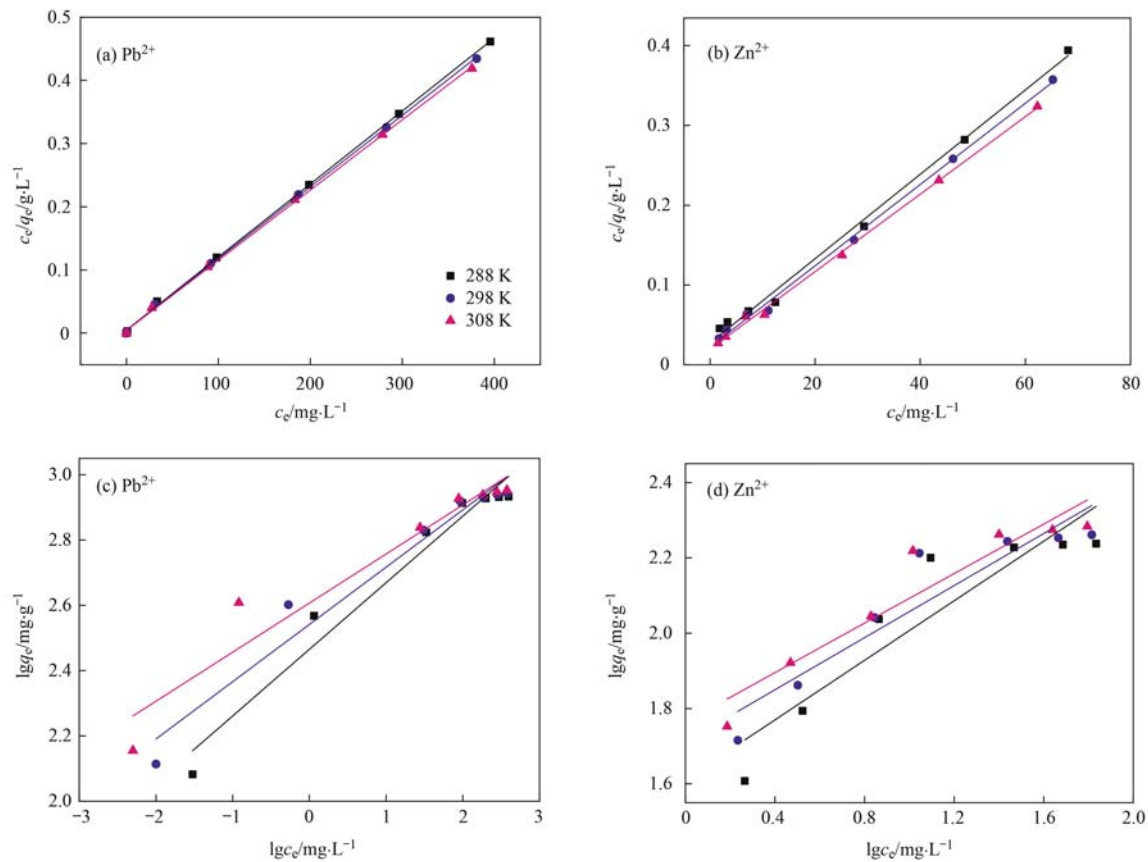
Fig. 5 Effect of reaction temperature on the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} by D-MAP

采用 Langmuir 和 Freundlich 两种等温吸附模型^[37,38] 对数据进行拟合,拟合结果如表 2 和图 6 所示. 在 $T=308\text{ K}$ 时,D-MAP 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量最高,当温度下降时,其对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附量也随之下降. 上述结果说明,D-MAP 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸

附过程是吸热反应,高温对二者在 D-MAP 上的吸附有促进作用,在 308 K 下,D-MAP 对二者的最大吸附量分别为 $901.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $206.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Langmuir 模型对 D-MAP 吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 数据拟合的相关系数 R^2 均大于 0.99,结果指出,Langmuir 模型

表 2 D-MAP 吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的 Langmuir 和 Freundlich 热力学模型的参数
Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm parameters for Pb^{2+} and Zn^{2+} adsorption by D-MAP

吸附质	T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2
Pb^{2+}	288	862.1	0.244	0.999	292.0	0.204	0.955
	298	885.0	0.250	0.999	348.0	0.175	0.951
	308	901.0	0.262	0.999	404.5	0.150	0.922
Zn^{2+}	288	189.0	0.194	0.995	40.92	0.395	0.823
	298	196.5	0.229	0.997	51.48	0.346	0.851
	308	206.2	0.246	0.998	58.09	0.329	0.875



(a) 和(b) 为 Langmuir 模型的线性拟合; (c) 和(d)为 Freundlich 模型的线性拟合

图 6 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 在 D-MAP 上的等温吸附模型拟合结果

Fig. 6 Fitting results of adsorption isotherm of Pb^{2+} and Zn^{2+} on D-MAP

可以更好地描述 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 在 D-MAP 上的等温吸附,其吸附机制更倾向于单层化学型吸附。

使用范特霍夫方程对不同温度下, Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 在 D-MAP 材料上的吸附等温线^[39]进行拟合,并计算相应吸附的热力学参数^[40],结果如表 3 所示。从

中可知, Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 在 D-MAP 材料上吸附过程的 ΔG^0 都为负值,说明在实验条件下, Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附过程都是自发的。此外, Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 在 D-MAP 上吸附的 ΔH^0 的值分别为 $2.62\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $8.81\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,这进一步证明了 D-MAP 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+}

表 3 D-MAP 吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的热力学参数

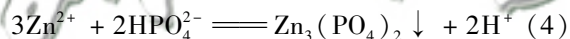
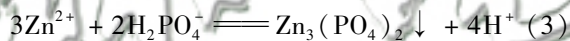
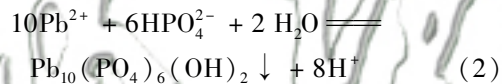
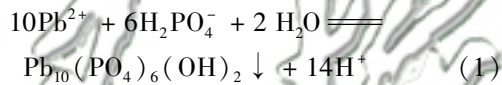
Table 3 Thermodynamic parameters for Pb^{2+} and Zn^{2+} adsorption by D-MAP

吸附质	T/K	$K_d/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
Pb^{2+}	288	50 508	-25.94	2.62	99.1
	298	51 750	-26.93		
	308	54 234	-27.92		
Zn^{2+}	288	12 416	-22.57	8.81	108.9
	298	14 656	-23.66		
	308	15 744	-33.55		

的吸附都是吸热过程. 随着反应温度的升高, ΔG^θ 减小, 这表明高温对吸附过程更有利. Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附的 ΔS^θ 值都为正值, 表明吸附过程固/液界面无序性增强^[41].

2.5 溶液初始 pH 的影响

溶液 pH 是吸附的重要影响因素, 溶液 pH 不仅会影响吸附质在溶液中的赋存形态, 还会影响吸附剂在溶液中的性质, 从而影响到吸附剂对溶液中重金属的去除效果^[42]. 图 7 给出了不同初始 pH 对 D-MAP 去除 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的影响, 当初始 pH 在 3.0 ~ 7.0 之间时, D-MAP 可以有效去除 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} , 且随着溶液 pH 的升高, D-MAP 对溶液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附能力随之提升, 原因可能是在该初始 pH 范围下, D-MAP 水解释放出来的磷酸盐在溶液中以 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 的形式存在^[43], 较易和 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 发生络合反应形成沉淀; 此外, 随 pH 升高, 溶液中 H^+ 的浓度降低, 这可减弱 H^+ 与 Pb^{2+} 或 Zn^{2+} 对 D-MAP 表面带有负电荷的吸附位点的竞争^[44]. Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 在 D-MAP 上的吸附过程可能发生下述反应:



对不同初始 pH (3、5 和 7) 条件下, D-MAP 吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 后的回收产物进行 XRD 和 SEM 表征分析, 以探讨 D-MAP 对溶液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除机制. 图 8 给出了 Pb^{2+} 溶液在不同初始 pH 条件下回收产物的 XRD 图, 在初始 pH 为 3.0 时, 回收产物中除了有铅羟基磷灰石 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 外, 还有部分 PbHPO_4 生成, 而在相对较高的 pH 下, 回收产物中主要成分为 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 且其特征峰更尖锐, 强度更大, 结晶度更高. $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 在水溶液中溶解度极低, 使 Pb^{2+} 转化为

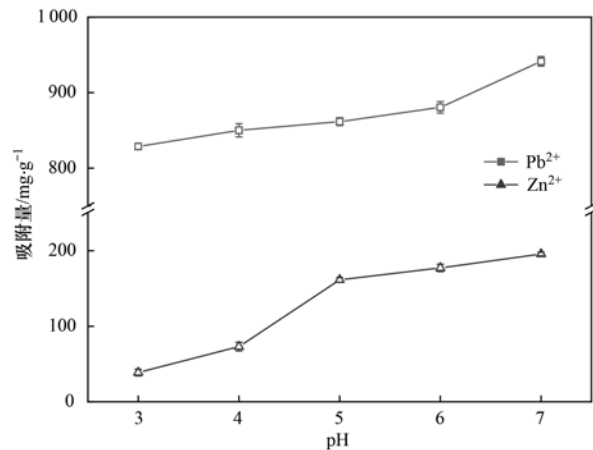


图 7 初始 pH 对 D-MAP 去除溶液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的影响

Fig. 7 Effect of initial pH on the removal of Pb^{2+} and Zn^{2+} by D-MAP

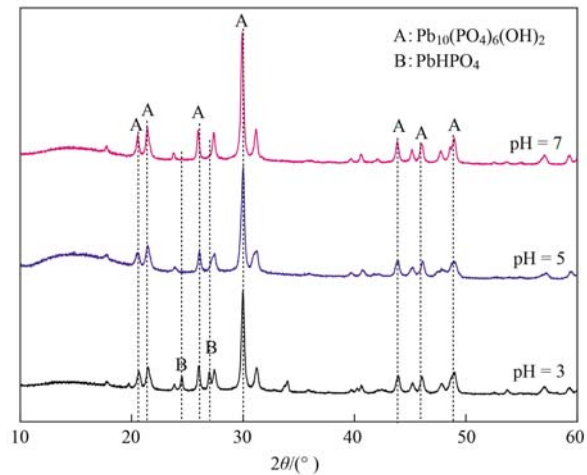
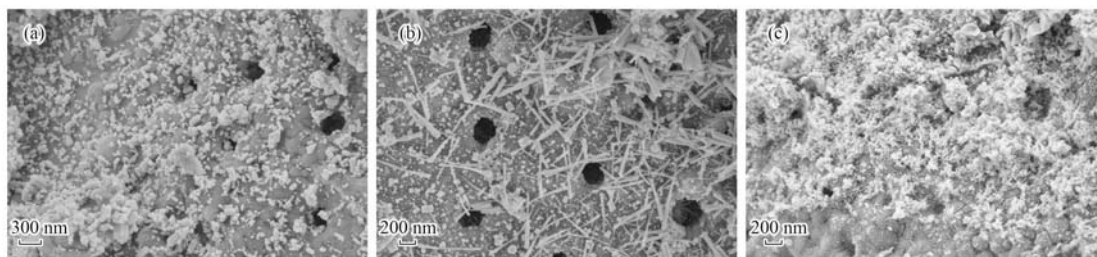


图 8 Pb^{2+} 溶液在不同初始 pH 条件下回收产物的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of recycling products of a Pb^{2+} solution under different initial pH conditions

$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 可有效钝化去除废水中的铅^[45]. 图 9 给出了相应回收产物的 SEM 分析, 从中可知, 与 Pb^{2+} 反应后, D-MAP 中棒状鸟粪石结晶消失, 出现了针状的结晶体, 硅藻土作为晶种起富集结晶体的作用. 此外, 随着溶液 pH 的上升, 硅藻土表面磷酸铅化合物从细小颗粒状结晶逐渐转变为细长的针状, 最后变为颗粒状, 说明溶液初始 pH 不仅影响 D-



(a) pH=3; (b) pH=5; (c) pH=7

图 9 Pb^{2+} 溶液在不同初始 pH 条件下回收产物的 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of recycling products of a Pb^{2+} solution under different initial pH conditions

MAP 对水溶液中 Pb^{2+} 的去除性能, 也显著影响 Pb^{2+} 最终产物的形态。

图 10 给出了 Zn^{2+} 溶液在不同初始 pH 条件下回收产物的 XRD 图谱, 在初始 pH 为 3.0 时, D-MAP 对 Zn^{2+} 的吸附效果较差, 回收产物中并没有检测出磷酸锌 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 特征峰, 而在相对较高的 pH 下, 回收产物中逐渐出现 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 且强度也在变大。图 11 给出了相应回收产物的 SEM 分析, 从中可知, D-MAP 与 Zn^{2+} 反应后, 随着溶液 pH 上升, 硅藻土表面磷酸锌化合物从稀疏的颗粒结晶逐渐转变为絮状生长。

综上可得, D-MAP 材料与 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的反应产物中分别观察到 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 说明在向 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 污染的废水中投加鸟粪石-硅藻土材料 D-MAP 后, 溶液中发生了

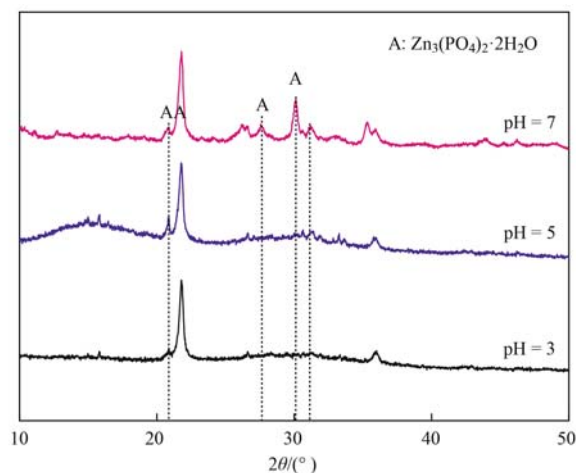


图 10 Zn^{2+} 溶液在不同初始 pH 条件下回收产物的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of recycling products of a Zn^{2+} solution under different initial pH conditions

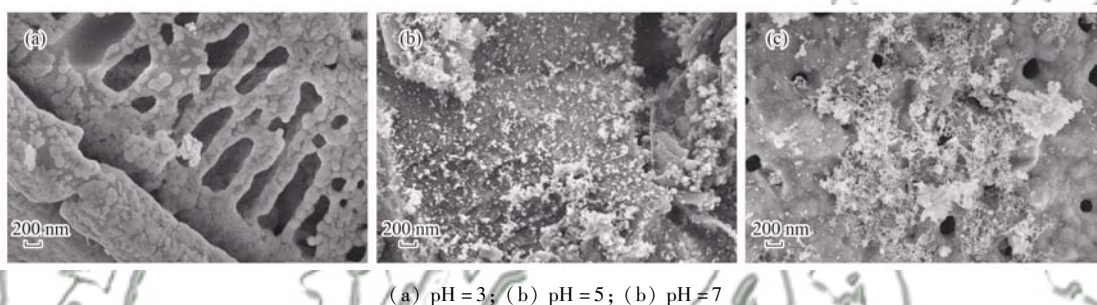


图 11 Zn^{2+} 溶液在不同初始 pH 条件下回收产物的 SEM 图像

Fig. 11 SEM images of recycling products of a Zn^{2+} solution under different initial pH conditions

材料溶出的磷酸根离子与 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的化学沉淀反应。

3 结论

(1) 溶液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的初始浓度分别为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 条件实验的结果指出, D-MAP 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 去除的最佳投加量分别为 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在此投加量下, 对二者去除率可分别达到 78.67% 和 89.66%。

(2) 吸附动力学结果指出, D-MAP 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附分别在 120 min 和 60 min 后达到平衡, 吸附过程符合准二级动力学模型; 吸附热力学结果指出, D-MAP 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附更符合 Langmuir 模型。

(3) D-MAP 对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除率随溶液初始 pH 值呈正相关。D-MAP 吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 后回收产物的 XRD 和 SEM 表征结果指出, D-MAP 主要通过生成 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀的方式, 去除废水中的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 。

参考文献:

- [1] Shahid M, Pinelli E, Dumat C. Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **219**-220: 1-12.
- [2] Pereira F V, Gurgel L V A, Gil L F. Removal of Zn^{2+} from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **176**(1-3): 856-863.
- [3] 黄俊文. 铅锌选矿废水净化处理与循环回用试验研究 [J]. 矿冶工程, 2021, **41**(3): 64-67.
Huang J W. Purification and recycling of wastewater from lead-zinc ore dressing process [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, **41**(3): 64-67.
- [4] 侯秀娟. 浅谈水中重金属的污染来源和危害及去除方法 [J]. 饮料工业, 2019, **22**(5): 73-77.
Hou X J. Discussion on the source, harm and removal method of heavy metals in water [J]. Beverage Industry, 2019, **22**(5): 73-77.
- [5] 蔡艳荣, 刘鑫. 大孔螯合树脂 HZ401 吸附去除废水中的铅 [J]. 化学研究, 2018, **29**(1): 43-48.
Cai Y R, Liu X. Removal of lead in waste water using HZ401 macroporous chelating resin [J]. Chemical Research, 2018, **29**(1): 43-48.
- [6] 罗婷, 蒋珍茂, 任志杰, 等. 树脂基纳米零价铁复合材料的制备及其去除重金属铅 $\text{Pb}(\text{II})$ 的性能研究 [J]. 环境工程, 2015, **33**(5): 1-4, 80.
Luo T, Jiang Z M, Ren Z J, et al. Preparation and performance of resin based nanoscale zero valent iron composites for removal of

- Pb(II) in water solution[J]. *Environmental Engineering*, 2015, **33**(5): 1-4, 80.
- [7] Peligro F R, Pavlovic I, Rojas R, *et al.* Removal of heavy metals from simulated wastewater by in situ formation of layered double hydroxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **306**: 1035-1040.
- [8] 郭燕妮, 方增坤, 胡杰华, 等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J]. *工业水处理*, 2011, **31**(12): 9-13.
Guo Y N, Fang Z K, Hu J H, *et al.* Research development of treating wastewater containing heavy metals by chemical precipitation process[J]. *Industrial Water Treatment*, 2011, **31**(12): 9-13.
- [9] 徐文露, 张凌燕, 邱杨率, 等. 石墨基复合材料负载零价纳米铁吸附重金属离子的研究进展[J]. *环境化学*, 2022, **41**(1): 376-385.
Xu W L, Zhang L Y, Qiu Y S, *et al.* Research progress on adsorption of heavy metal ions by graphite based composites supported with nano zero valent iron[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, **41**(1): 376-385.
- [10] Wu Q L, Dong S Z, Wang L J, *et al.* Single and competitive adsorption behaviors of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} on the biochar and magnetic biochar of pomelo peel in aqueous solution[J]. *Water*, 2021, **13**(6), doi: 10.3390/w13060868.
- [11] 邹雪刚, 吕文英, 王雅兰, 等. 介孔铁锰双金属氧化物对 Pb^{2+} 的吸附及其机理研究[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(3): 982-992.
Zou X G, Lü W Y, Wang Y L, *et al.* Study on adsorption of Pb^{2+} by mesoporous Fe-Mn binary oxide and its mechanisms[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(3): 982-992.
- [12] 司艳晓, 徐孝轩, 胡家硕. 电化学氧化—絮凝系统协同去除水中砷的研究[J]. *中国给水排水*, 2021, **37**(17): 50-56.
Si Y X, Xu X X, Hu J S. Synergistic removal of arsenic by electrochemical oxidation and flocculation system[J]. *China Water & Wastewater*, 2021, **37**(17): 50-56.
- [13] 刘耀兴, 吴晓云, 廖再毅, 等. 电化学方法去除水溶液中重金属离子[J]. *环境工程*, 2014, **32**(3): 70-74, 91.
Liu Y X, Wu X Y, Liao Z Y, *et al.* Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using electrochemical method[J]. *Environmental Engineering*, 2014, **32**(3): 70-74, 91.
- [14] 赵士祥. 膜分离技术在废水重金属离子脱除中的应用进展[J]. *中国资源综合利用*, 2020, **38**(4): 123-129.
Zhao S X. Application review of membrane separation technology for removal of heavy metal ions in wastewater[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, **38**(4): 123-129.
- [15] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, **92**(3): 407-418.
- [16] Wang Y, Fang Z Q, Liang B, *et al.* Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by stabilized nanoscale zero-valent iron prepared from steel pickling waste liquor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **247**: 283-290.
- [17] Uddin M K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **308**: 438-462.
- [18] De Angelis G, Medeghini L, Conte A M, *et al.* Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **164**: 1497-1506.
- [19] Du X D, Wang C C, Zhong J, *et al.* Highly efficient removal of Pb^{2+} by a polyoxomolybdate-based organic-inorganic hybrid material $\{(4\text{-Hap})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\}$ [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, **5**(2): 1866-1873.
- [20] O'Connor D, Peng T Y, Zhang J L, *et al.* Biochar application for the remediation of heavy metal polluted land: a review of in situ field trials[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **619-620**: 815-826.
- [21] Nguyen T C, Loganathan P, Nguyen T V, *et al.* Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **270**: 393-404.
- [22] Katoh M, Makimura A, Sato T. Removal of lead by apatite and its stability in the presence of organic acids[J]. *Environmental Technology*, 2016, **37**(23): 3036-3045.
- [23] Tang C J, Liu Z G, Peng C, *et al.* New insights into the interaction between heavy metals and struvite: Struvite as platform for heterogeneous nucleation of heavy metal hydroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **365**: 60-69.
- [24] Bradford-Hartke Z, Lane J, Lant P, *et al.* Environmental benefits and burdens of phosphorus recovery from municipal wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(14): 8611-8622.
- [25] Wang H, Wang X J, Xia P, *et al.* Eco-friendly synthesis of self-existed magnesium oxide supported nanorod-like palygorskite for enhanced and simultaneous recovery of nutrients from simulated wastewater through adsorption and in-situ struvite formation[J]. *Applied Clay Science*, 2017, **135**: 418-426.
- [26] Li B, Huang H M, Sun Z T, *et al.* Minimizing heavy metals in recovered struvite from swine wastewater after anaerobic biochemical treatment: Reaction mechanisms and pilot test[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **272**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122649.
- [27] Njoroge M P, 王学江, 李远, 等. 鸟粪石炭质黏土复合材料对废水中 Cu 的去除[J]. *水处理技术*, 2021, **47**(6): 28-33.
Njoroge M P, Wang X J, Li Y, *et al.* Removal of copper ions from wastewater by struvite/humic acid supported biochar/bentonite composite[J]. *Technology of Water Treatment*, 2021, **47**(6): 28-33.
- [28] Xiong W H, Peng J. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent[J]. *Water Research*, 2008, **42**(19): 4869-4877.
- [29] Khraisheh M A M, Al-Degs Y S, Mcminn W A M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, **99**(2): 177-184.
- [30] Xia P, Wang X J, Wang X, *et al.* Struvite crystallization combined adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solutions by mesoporous MgO-loaded diatomite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, **506**: 220-227.
- [31] Ma S C, Wang Z G, Zhang J L, *et al.* Detection analysis of surface hydroxyl active sites and simulation calculation of the surface dissociation constants of aqueous diatomite suspensions[J]. *Applied Surface Science*, 2015, **327**: 453-461.
- [32] 韩秀茹, 邹华, 朱荣, 等. 鸟粪石结晶法去除某粮食发酵废水中磷的研究[J]. *安全与环境学报*, 2017, **17**(4): 1436-1441.
- [33] Han X R, Zou H, Zhu R, *et al.* On the phosphorus removal from a food fermentation sewage by struvite crystallization[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, **17**(4): 1436-1441.
- 李亚飞, 杨毅, 王一博, 等. 污泥复合玉米芯碳化吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. *应用化工*, 2021, **50**(5): 1211-1217.
- Li Y F, Yang Y, Wang Y B, *et al.* Adsorption characteristics of

- lead(II) in wastewater by carbonized adsorbent prepared from dewatered sludge and corncob [J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, **50**(5): 1211-1217.
- [34] 邓曼君, 王学江, 成雪君, 等. 鸟粪石天然沸石复合材料对水中铅离子的去除 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(3): 1310-1317.
- Deng M J, Wang X J, Cheng X J, *et al.* Removal of lead ions from water by struvite natural zeolite composite [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(3): 1310-1317.
- [35] Wang Y G, Hu L H, Zhang G Y, *et al.* Removal of Pb(II) and methylene blue from aqueous solution by magnetic hydroxyapatite-immobilized oxidized multi-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **494**: 380-388.
- [36] Huang D L, Li B, Ou J, *et al.* Megamerger of biosorbents and catalytic technologies for the removal of heavy metals from wastewater: Preparation, final disposal, mechanism and influencing factors [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, **261**, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109879.
- [37] Zhang Z H, Wang X J, Wang H, *et al.* Removal of Pb(II) from aqueous solution using hydroxyapatite/calcium silicate hydrate (HAP/C-S-H) composite adsorbent prepared by a phosphate recovery process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **344**: 53-61.
- [38] Lin L J, Tang S, Wang X S, *et al.* Hexabromocyclododecane alters malachite green and lead(II) adsorption behaviors onto polystyrene microplastics: Interaction mechanism and competitive effect [J]. *Chemosphere*, 2021, **265**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129079.
- [39] 郭春芳. 膨润土对 Pb(II) 吸附机理的研究探讨 [J]. *工业水处理*, 2019, **39**(10): 66-69.
- Guo C F. Study on the adsorption mechanism of bentonite to Pb(II) [J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, **39**(10): 66-69.
- [40] Cheng S, Xing B L, Shi C L, *et al.* Efficient and selective removal of Pb(II) from aqueous solution by modification crofton weed: Experiment and density functional theory calculation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **280**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124407.
- [41] Xu H, Hu X J, Chen Y H, *et al.* Cd(II) and Pb(II) absorbed on humic acid-iron-pillared bentonite: Kinetics, thermodynamics and mechanism of adsorption [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, **612**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.126005.
- [42] Tang J, Mu B, Zong L, *et al.* Facile and green fabrication of magnetically recyclable carboxyl-functionalized attapulgite/carbon nanocomposites derived from spent bleaching earth for wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **322**: 102-114.
- [43] Xia P, Wang X J, Wang X, *et al.* Synthesis and characterization of MgO modified diatomite for phosphorus recovery in eutrophic water [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017, **62**(1): 226-235.
- [44] Abu-Zurayk R A, Al Bakain R Z, Hamadneh I, *et al.* Adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by surfactant-modified diatomaceous earth: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, **140**: 79-87.
- [45] Xu H Y, Yang L, Wang P, *et al.* Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite [J]. *Journal of Environmental Management*, 2008, **86**(1): 319-328.

CONTENTS

Temporal and Spatial Evolution Pattern of PM _{2.5} and Its Influencing Factors in Guanzhong Plain Urban Agglomeration	ZHANG Jun, JIN Zi-han, WANG Yue, <i>et al.</i> (5333)
Linkage Effect and Nonlinear Impact of PM _{2.5} Concentration Driving Factors in Central Plains Urban Agglomeration	ZHOU Zhi-heng, ZHOU Ting-gang, QIN Ning (5344)
Analysis of Spatiotemporal Distribution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} and O ₃ in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan Urban Agglomeration, China	LIU Xian-zhao, ZHANG Guo-qiao, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (5354)
Chemical Composition and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhangye City	PAN Cheng-ke, HUANG Tao, GAO Hong, <i>et al.</i> (5367)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of PM _{2.5} Heavy Metals in Tianjin and Qingdao in Winter of 2018-2019	ZHAO Ming-sheng, REN Li-hong, LI Gang, <i>et al.</i> (5376)
Concentration, Solubility, and Sources of Metal Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	KONG Ling-dong, QI Jian-hua, ZHANG Xu (5387)
Trends of Ozone Pollution in Guanzhong Urban Agglomeration from 2015 to 2021	ZHAO Wei, WANG Shuo, PANG Xiao-die, <i>et al.</i> (5399)
Pollution Characteristics of Ozone and Its Precursors in Background Region of Hainan Province	XIE Wen-jing, XING Qiao, XIE Dong-hai, <i>et al.</i> (5407)
Identification of Ozone Formation Mechanism Long-term Spatio-temporal Evolutions in PRD Based on Two-dimensional Mutual Verification	YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, YANG Jun, <i>et al.</i> (5421)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Summer Volatile Organic Compounds in Zhengzhou, China	QI Yi-jin, WANG Ling-ling, NI Jing-wei, <i>et al.</i> (5429)
Summer Pollution Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Lanzhou	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, MENG Xian-hong, <i>et al.</i> (5442)
Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in an Underground Parking Garage	LIU Yan, YANG Ning, SUN Lu-na, <i>et al.</i> (5453)
Chemical Characterizations of Particles from Direct-injection Gasoline Vehicles	LI Jia-chen, GE Yun-shan, WANG Hao-hao, <i>et al.</i> (5464)
Scenario Simulation and Prediction of Greenhouse Gas Emissions from Incineration of Solid Waste	YAN Wei, LIU Shu-le, WU Zheng-fang, <i>et al.</i> (5470)
Distribution, Sources, and Export of the (Sub-) Metal Elements in the Changjiang River	LIU Jia-ming, WU Wen-tao, LIU Xiao-tian, <i>et al.</i> (5478)
Analysis of Nitrogen and Phosphorus Pollution and Nitrogen Sources in the Lancang River	GUO Shu-fang, CHEN An-qiang, XI Bin, <i>et al.</i> (5491)
Transformation Relationship of Groundwater and River Water in Riparian Wetland During Water and Sediment Regulation of Xiaolangdi Reservoir in Yellow River	XIAO Chun-yan, LIU Yi-fan, ZHAO Tong-qian, <i>et al.</i> (5499)
Spatiotemporal Variation in Water Quality of Modaomen Waterway Conveyance Reservoir Drinking Water Sources	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (5509)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River During the COVID-19 Pandemic	FAN Yue-ting, CHANG Sheng, ZHANG Kun-feng, <i>et al.</i> (5522)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs and PCBs in Surface Water and Sediments in Middle and Upper Reaches of Beiji River	CHANG Sheng, BAI Yun-song, TU Xiang, <i>et al.</i> (5534)
Hydrochemical Characteristics and Fluorine Distribution and Causes of Different Water Bodies in Pingshuo Mining Area	SUN Long, LIU Ting-xi, DUAN Li-min, <i>et al.</i> (5547)
Characteristics of Dissolved Organic Matters and Their Influence on Labile Cadmium Release from Soils of Typical Water Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir	ZHANG Bao-hao, WU Ya-zun, XU Dong-yu, <i>et al.</i> (5560)
Phosphorus Cycling in a Sediment-water System Controlled by Different Dissolved Oxygen Levels of Overlying Water	LIU Xiao-tian, LIU Jun, WANG Yi-bin, <i>et al.</i> (5571)
Water Quality Evolution Characteristics and Pollution Factor Analysis in Poyang Lake from 2011 to 2019	XIE Hui-yu, HU Mei, JI Xiao-yan, <i>et al.</i> (5585)
Distribution and Risk Assessment on the Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments of Wuliangsu Lake	DU Cai-li, LI Jia-xi, LI Guo-wen, <i>et al.</i> (5598)
Effect and Mechanism of Biochar Adsorption on Unbiodegradable Organic Nitrogen in Stormwater Runoff	SU Zeng-hui, SUN Ping, CHEN You-yuan, <i>et al.</i> (5608)
Phytoplankton Community Structures and Their Relationship with Environmental Factors in Rivers Supplied with Different Water Sources	HOU Ying, LI Xin, BAI Ling, <i>et al.</i> (5616)
Adsorption of Typical Quinolone Antibiotics by Manganese Oxide-Modified Biochar Substrate and Its Application in CWs	GAO Hui-zi, TIAN Wei-jun, ZHANG Zi-yu, <i>et al.</i> (5627)
Effect of KOH Activation on the Properties of Biochar and Its Adsorption Behavior on Tetracycline Removal from an Aqueous Solution	XU Jin, MA Yi-fan, YAO Guo-qing, <i>et al.</i> (5635)
Preparation of Modified Attapulgite-supported Iron Sulfide and Its Adsorption Mechanism for Mo(VI)	LIAN Jian-jun, WU Hong-yan, YE Tian-ran, <i>et al.</i> (5647)
Removal of Cr(VI) from Water Using Green Synthesis Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on <i>Eucalyptus</i> Biochar	LIU Qin-wen, DING Ai-zhong, LIANG Xin, <i>et al.</i> (5657)
Removal of Pb(II) and Zn(II) from Wastewater via Magnesium-Modified Diatomite Product Recovering Nitrogen and Phosphorus	WU Ying-qiu, XIA Peng, LI Yuan, <i>et al.</i> (5667)
Adsorption of Methylene Blue on Sodium-Modified Bentonite from Southern Part of Henan	CHENG Fei-peng, YANG Dong-liang, CHANG Le, <i>et al.</i> (5676)
Compound Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Groundwater of Typical Industrial Lands in Shanghai	LI Xiao-man, LI Qing-qing, YANG Jie, <i>et al.</i> (5687)
Pollution Evaluation and Quantitative Traceability Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of a Coal Mine in Chongqing	MA Jie, LIU Ping, LIU Jin-zhao, <i>et al.</i> (5698)
Species Distribution and Source Analysis of Heavy Metals in Surrounding Soil Around Typical Petroleum Sites	GONG Jian, HE Lian-sheng, LI Qiang, <i>et al.</i> (5710)
Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soil Around a Waste Incineration Plant Based on PMF Model	ZHANG Tian-yu, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (5718)
Ecological and Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of Xianghe County	CHEN Yu-jia, QU Xing-chen, ZHANG Bin, <i>et al.</i> (5728)
Comparison of the Concentrations, Sources, and Distributions of Heavy Metals in Topsoils of the Junction Zone of Geological Tectonic Units: A Case Study in Chengkou County, China	LIU Yong-lin, WU Mei, LIU Rui, <i>et al.</i> (5742)
Occurrence, Source Analysis, and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Plants and Soils from Typical Areas of Xinjiang, China	YANG Bei-chen, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i> (5751)
Effects of Strengthening <i>Pennisetum purpureum</i> Schumacher with Fertilizer Application Strategy on Remediation of Severely Cadmium-polluted Farmland	WU Gang-fan, ZHOU Hang, TANG Qi, <i>et al.</i> (5761)
Tobacco Stem Biochar and Phosphate Application Decrease Wheat Grain Cadmium Accumulation in Alkaline Soils	YANG Yan-zheng, ZHANG Yin-ge, LI Chang, <i>et al.</i> (5769)
Polyamine-producing Bacteria Improve Cd Resistance and Reduce Uptake of Cd in Wheat	JI Ming-fei, WU Xue-jiao, LI Xiao-zhe, <i>et al.</i> (5778)
Effect and Mechanism of Sulfate-Reducing Bacteria on the Passivation of Heavy Metals in Alkaline and Acidic Agricultural Soils	GAO Yu, LIU Yu-chen, GUO Xiao-fang, <i>et al.</i> (5789)
Effects of <i>Bacillus megaterium</i> on Soil Physicochemical Properties and Its Effects on the Accumulation of Cd and Zn in Plant	WANG Ping, LI Yi-man, WANG Xue-jia, <i>et al.</i> (5798)
Soil Fungal Community Structure and Function Diversity of Different Land Use Types in the Waterfront Area Along the Jialing River	ZHU Lan-ping, XU Fei, WANG Jia-ying, <i>et al.</i> (5808)
Effect of Biochar Application on Biological Nitrogen Fixation in Double Cropping Paddy Field in Northern Hainan	ZHAO Yan, YUAN Xin-sheng, TANG Rui-jie, <i>et al.</i> (5819)
Photodegradation Behaviors and Toxicity Characteristics of Trimethoprim into Different Environmental Media with the Presence of g-C ₃ N ₄	ZHU Na, WANG Xing-yang, JIAO Jun-heng, <i>et al.</i> (5832)
Analysis of Provincial CO ₂ Emission Accounting in China Under the Carbon Peaking and Carbon Neutrality Goals	YANG Bai, QIN Guang-peng, WU Qin (5840)
Temporal and Spatial Differences in Carbon Conduction and Prediction Effect of Land Type Transfer in Chang-Zhu-Tan Urban Agglomeration	YANG Xu, LIU Xian-zhao (5850)
Environmental Benefit Analysis of Municipal Solid Waste Typical Disposal Scenarios in Zhangjiagang City Based on Classification	ZHANG Tao, ZHENG Jun-wen, SUN Yu-can, <i>et al.</i> (5861)