

网络出版时间:2018-09-27 09:46 DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2019.04.012
网络出版地址:<http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20180927.0945.024.html>

铁锰氧化物改性铝污泥对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能

蒋亚辉, 张增强, 李荣华, 王权, 郭瞻宇, 肖然

(西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘要] 【目的】以陕西杨凌某自来水厂铝污泥(Al-WTRs)为原料,对其进行改性,研究改性后铝污泥对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能,以期为 Al-WTRs 的利用提供途径。【方法】采用 $KMnO_4$ 和 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 对 Al-WTRs 进行改性,制备铁锰氧化物改性铝污泥(M-Al-WTRs),采用比表面(BET-N2)、扫描电镜(SEM-EDS)、X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)等方法对改性前后 Al-WTRs 进行表征分析,并探讨不同 pH、吸附时间、重金属初始质量浓度、温度和离子强度等条件下 M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能。【结果】与 Al-WTRs($9.10 m^2/g$)相比,M-Al-WTRs 比表面积显著增大到 $100.8 m^2/g$;SEM-EDS,XRD,FTIR 分析结果显示,M-Al-WTRs 表面粗糙,且负载许多颗粒,并保持无定形态。M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量随着 pH 的增加逐渐增大,最终趋于稳定,其中当 pH=5 时,M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量分别为 67.18 和 20.81 mg/g,分别比 Al-WTRs 提高了 109.1% 和 68.64%。M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附动力学符合准二级吸附动力学模型,吸附等温线符合 Langmuir 等温模型。热力学分析表明,M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附是自发、吸热、增熵的过程。M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附几乎不受离子强度的影响,属于专性吸附。【结论】成功制备了对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 具有良好吸附效果的 M-Al-WTRs。

[关键词] 铝污泥; 铁锰氧化物; 重金属吸附

[中图分类号] X703.1

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2019)04-0091-10

Adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} on alum water treatment residuals modified by iron manganese oxides

JIANG Yahui, ZHANG Zengqiang, LI Ronghua, WANG Quan, GUO Zhanyu, XIAO Ran

(College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】The adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} on modified alum water treatment residuals were investigated to improve the utilization of Al-WTRs. 【Method】Al-WTRs from a water plant in Yangling, Shaanxi were modified by $KMnO_4$ and $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ to obtain M-Al-WTRs. Adsorbents (Al-WTRs and M-Al-WTRs) were characterized by BET-N2, SEM-EDS, XRD and FTIR. Batch adsorption experiments were conducted to investigate the effects of pH, adsorption time, initial mass concentration of heavy metals, temperature and ion strength on adsorption properties of Pb^{2+} and Cu^{2+} by M-Al-WTRs. 【Result】Compared with Al-WTRs($9.10 m^2/g$), specific surface of M-Al-WTRs was significantly increased to $100.8 m^2/g$. SEM-EDS, XRD, and FTIR showed that the surface of M-Al-WTRs was rough and loaded with many particles, and the amorphous structure was well maintained after modification. Adsorption capacities of Pb^{2+} and Cu^{2+} on M-Al-WTRs increased with increasing pH and reached steady gradually. When pH=5, the adsorption capacities of Pb^{2+} and Cu^{2+} on M-Al-WTRs were 67.18 and 20.81 mg/g, which were

[收稿日期] 2018-01-16

[基金项目] 陕西省科技统筹创新工程计划项目“重金属污染土壤的稳定化修复技术与示范”(2016KTCQ03-20)

[作者简介] 蒋亚辉(1992—),女,四川绵阳人,硕士,主要从事固体废弃物资源化利用研究。E-mail:yahuijiangyi@126.com

[通信作者] 张增强(1963—),男,陕西扶风人,教授,博士生导师,主要从事固体废弃物资源化利用研究。

E-mail:zhangzq58@126.com

109.1% and 68.64% higher than that of Al-WTRs, respectively. The adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} by M-Al-WTRs could be described with the pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption isotherm fitted Langmuir model well. Thermodynamic analysis showed that the adsorption process of Pb^{2+} and Cu^{2+} on M-Al-WTRs was spontaneous, endothermic and entropy increasing. The adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} on M-Al-WTRs was hardly affected by ionic strength. 【Conclusion】 M-Al-WTRs with relative good adsorption capacities of Pb^{2+} and Cu^{2+} could be prepared by alum water treatment residuals.

Key words: Al-WTRs; iron manganese oxides; heavy metal adsorption

重金属是大多数采矿、冶金、电镀、印染、铅蓄电池等企业的重要污染物,常通过不合理的污水灌溉、固体废弃物处置及大气沉降等过程进入水体和土壤,直接或间接危害公众健康和生态安全^[1]。其中, Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 是工业废水中最常见的重金属污染物,即使在低浓度时也会对人体健康产生多种负面影响^[2]。目前,去除工业废水中 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 等重金属离子的方法主要有化学沉淀法、离子交换法和吸附法等^[3]。吸附法由于吸附材料来源广,去除效率高,不产生有害副产物等优点在环境治理中备受关注^[4],尤其是基于廉价吸附剂如生物炭、黏土矿物和工业废弃物等的吸附研究^[5-8]。

自来水厂污泥(WTRs)是自来水处理过程中所产生的副产物,其主要由水处理过程中加入的盐类(铝盐或铁盐)、粘土颗粒和少量有机物等通过凝结和絮凝作用形成^[9]。随着城镇化的发展,WTRs 产量日益增多。目前,处理 WTRs 的方式主要有干化填埋和直接排放两种,但均有产生二次污染的潜在风险^[10]。由于 WTRs 兼具黏土和铁/铝氧化物的特性,孔隙结构发达,且易与离子配位络合^[11-12]。因此,WTRs 作为廉价吸附剂已被广泛应用于 PO_4^{3-} 、 ClO_4^- 、 Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 等离子污染物的吸附^[13-14]。但现有的研究多以未经处理的 WTRs 作为吸附剂,其吸附性能有限^[15]。

改性是提升吸附剂吸附性能的重要方法^[16-17]。例如,通过铁锰氧化物改性,可以丰富吸附剂表面的官能团,提高其对重金属污染物的吸附能力^[18-19]。秦艳敏等^[20]研究发现,铁锰氧化物改性可以提高桑树杆生物炭对 Cr(VI) 的吸附量,提升率达 33.02%。任刚等^[21]研究发现,铁锰氧化物改性后沸石表面松散的颗粒杂质显著减少,多孔状结构得到加强,改性沸石更适用于较高浓度的 Cr(VI) 吸附。

因此,本研究以陕西杨凌某自来水厂的 WTRs 为原料,利用 $KMnO_4$ 和 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 对其进行改性,对改性所得 M-Al-WTRs 的理化特性进行表征分析,并考察其对水中重金属 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附

性能及机理,以期为 WTRs 的资源化利用及重金属污染防治提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要材料 WTRs 取自陕西杨凌某自来水厂,该厂净水剂主要为聚合氯化铝,故将 WTRs 命名为铝污泥(Al-WTRs)。Al-WTRs 经自然风干后,研磨过孔径 0.15 mm 筛,储存备用。Al-WTRs 的基本理化性质为:pH 7.68,EC 157.63 $\mu S/cm$,有机碳 31.85 g/kg,阳离子交换量 47.72 cmol/kg,Al 52.634 mg/kg,Fe 1.780 mg/kg,Cu 42.16 mg/kg,Zn 118.7 mg/kg,Pb 26.43 mg/kg,Cd 0.57 mg/kg。试验所用试剂有 $KMnO_4$ 、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $Pb(NO_3)_2$ 、 HNO_3 和 $NaOH$ 等,均为分析纯,购自西陇化工有限公司。

1.1.2 主要仪器 PHS-3C 型 pH 计(上海雷磁),Z-5000 火焰原子吸收分光光度计(日本日立),V-Sorb 2800P 全自动活性炭比表面积测定仪(北京金埃谱),S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)及 EDS 元素分析仪(日本日立)、Vertex70 傅里叶变换红外光谱分析仪(美国),XRD-7000 X 射线衍射分析仪(日本岛津)。

1.2 Al-WTRs 的改性

取 5 g Al-WTRs 于 250 mL 烧杯中,加入 0.21 mol/L $KMnO_4$ 溶液 25 mL 搅拌 2 h,再加入 0.49 mol/L $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 溶液 25 mL 继续搅拌 2 h,最后用 1 mol/L $NaOH$ 调节溶液 pH 至 6~7 并继续反应 2 h。整个过程均在 40 ℃ 的水浴锅中进行,待反应结束,取出静置 24 h,利用蒸馏水冲洗数次至中性后,烘干,过孔径 0.147 mm 筛,得到改性后 Al-WTRs,命名为 M-Al-WTRs,保存备用^[19-20]。

1.3 M-Al-WTRs 的表征

采用 V-Sorb 2800P 全自动活性炭比表面积测定仪测定吸附剂的比表面积。吸附剂的形貌特征和表面元素分布利用 S-4800 场发射扫描电子显微镜

(SEM)及EDS元素分析仪进行分析。吸附剂表面官能团利用Vertex70傅里叶变换红外光谱分析仪通过压片法测定,吸附剂与KBr粉末质量比为1:200,测试波长为(4 000~400)cm⁻¹。通过XRD-7000 X射线衍射分析仪分析吸附剂的晶体结构(Cu靶K_α辐射,40 kV,30 mA,衍射角2θ为7°~80°)。

1.4 吸附试验

准确称取0.05 g M-Al-WTRs加入到30 mL含有Pb(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂·3H₂O的溶液中,在25 °C、150 r/min振荡一定时间取样,样品过0.45 μm微孔滤膜,用火焰原子吸收分光光度计测定滤液中Pb²⁺和Cu²⁺质量浓度,每个试验3次重复。

1.4.1 溶液pH的影响 Pb²⁺和Cu²⁺初始质量浓度分别为120和60 mg/L,用1 mol/L HNO₃或NaOH调节溶液pH分别为2,3,4,5,6和7,平衡24 h后取样,对比不同pH下M-Al-WTRs的吸附效果。

1.4.2 吸附时间的影响 准确称取0.3 g M-Al-WTRs于250 mL塑料瓶中,分别加入120 mg/L Pb²⁺和60 mg/L Cu²⁺溶液各180 mL,调节溶液pH为5,平衡0.083,0.333,0.667,1,2,4,8,12,24,36和48 h后取样,分析吸附时间对M-Al-WTRs吸附效果的影响。

1.4.3 初始质量浓度及温度的影响 在25,35和45 °C下,设置Pb²⁺初始质量浓度分别为5,10,20,40,80,120,200和300 mg/L,Cu²⁺初始质量浓度分别为5,10,20,40,80,120和200 mg/L,调节溶液pH为5,平衡24 h后取样,分析重金属初始质量浓度及温度对M-Al-WTRs吸附效果的影响。

1.4.4 离子强度的影响 Pb²⁺和Cu²⁺初始质量浓度分别为120和60 mg/L,调节溶液pH为5,同时设置背景溶液NaNO₃的浓度分别为0,0.01,0.05,0.1,0.3和0.5 mol/L,平衡24 h后取样,分析离子强度对M-Al-WTRs吸附效果的影响。

1.5 数据处理及分析

1.5.1 吸附量 吸附量的计算公式如下:

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

式中:Q_e为吸附平衡时的吸附量,mg/g;C₀和C_e分别为溶液中重金属离子的初始质量浓度和平衡质量浓度,mg/L;V为加入重金属离子溶液的体积,L;m为加入到体系的吸附剂质量,g。

1.5.2 动力学模型 用准一级吸附动力学模型、准二级吸附动力学模型、颗粒内扩散模型^[22]对试验数据进行拟合。

准一级吸附动力学模型:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (2)$$

准二级吸附动力学模型:

$$Q_t = K_2 Q_e^2 t / (1 + K_2 Q_e t) \quad (3)$$

颗粒内扩散模型:

$$Q_t = K_3 t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中:Q_t为t时刻的吸附量,mg/g;Q_e为吸附平衡时的吸附量,mg/g;K₁为准一级动力学常数,min⁻¹;t为反应时间,min;K₂为准二级动力学常数,g/(mg·min);K₃为内扩散模型的速率常数,mg/(g·min^{1/2});C为与吸附剂表面特性有关的常数。

1.5.3 吸附等温模型 用Langmuir和Freundlich等温模型^[22]对不同初始质量浓度下Pb²⁺和Cu²⁺的吸附量与平衡质量浓度数据进行拟合。

Langmuir等温模型方程为:

$$Q_e = K_L Q_m C_e / (1 + K_L C_e) \quad (5)$$

Freundlich等温模型方程为:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中:Q_e为吸附平衡时的吸附量,mg/g;K_L为Langmuir常数,L/mg;Q_m为饱和吸附量,mg/g;C_e为吸附平衡质量浓度,mg/L;K_F为Freundlich常数,[(mg/g)(L/mg)ⁿ];n为与吸附剂吸附强度有关的常数。

1.5.4 热力学方程

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a, \quad (7)$$

$$-RT \ln K_a = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ. \quad (8)$$

式中:ΔG[°]为吉布斯自由能,kJ/mol;R为理想气体常数,8.314 J/(mol·K);T为吸附试验的温度,K;K_a为吸附平衡常数,L/mol;ΔH[°]为吸附焓变,kJ/mol;ΔS[°]为吸附熵变,kJ/(mol·K)。

2 结果与分析

2.1 M-Al-WTRs的表征

吸附剂比表面积测定结果表明,与Al-WTRs(9.10 m²/g)相比,M-Al-WTRs的比表面积增大到100.8 m²/g,提高了10倍以上。进一步采用扫描电镜对改性前后吸附剂的形貌特征进行观察,结果如图1所示。由图1可知,改性前Al-WTRs呈松散光滑的层状结构,经过铁锰氧化物改性后,M-Al-WTRs表面负载许多颗粒,表面粗糙,这些颗粒物与铁锰氧化物的生成有关。由样品的元素能谱分析可知,与Al-WTRs相比,M-Al-WTRs中Fe和Mn的吸收峰明显增强,表明Fe和Mn已经成功负载在

Al-WTRs 上(图 2)。

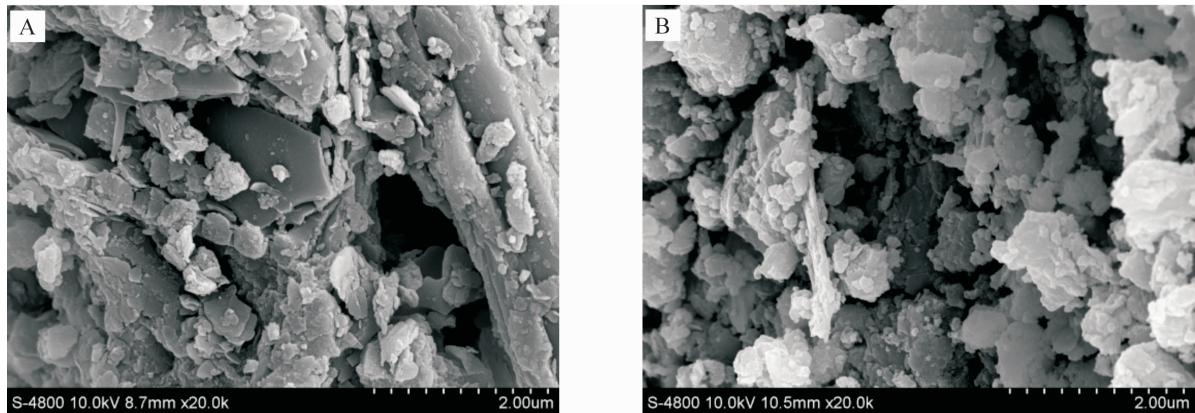


图 1 Al-WTRs(A)与 M-Al-WTRs(B)的扫描电镜观察结果

Fig. 1 SEM images of Al-WTRs(A) and M-Al-WTRs(B)

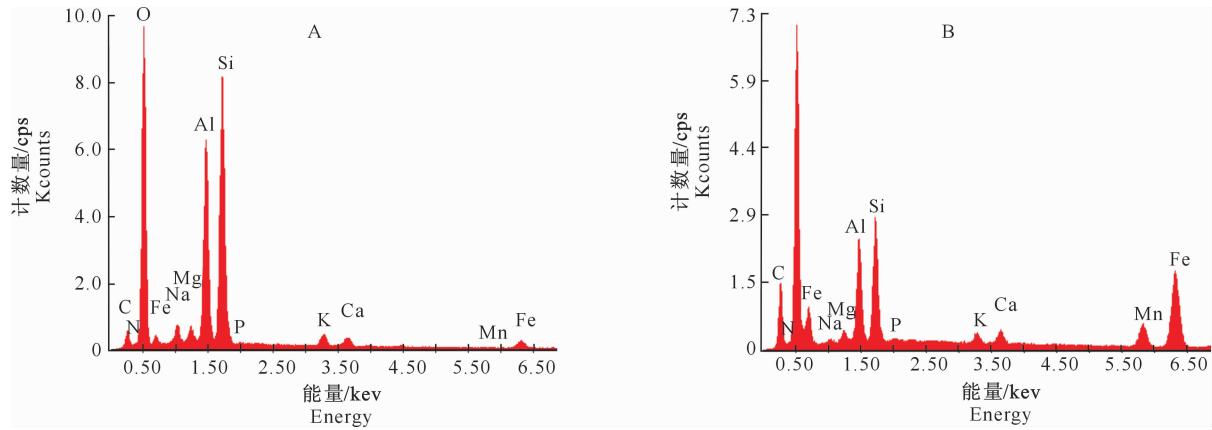


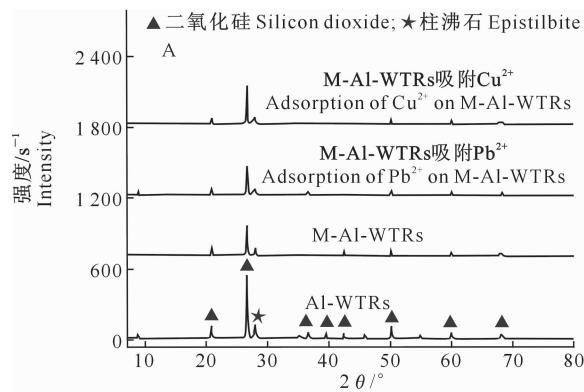
图 2 Al-WTRs(A)与 M-Al-WTRs(B)的元素能谱分析

Fig. 2 EDS images of Al-WTRs(A) and M-Al-WTRs(B)

为进一步分析所生成的颗粒物化学组成和物相特点,对样品进行了 XRD 分析,结果如图 3 所示。由图 3-A 可知,Al-WTRs 的主要晶体组成为石英 (SiO_2),含有少量柱沸石,无明显结晶态铝,与前人研究结果相似^[23-24]。M-Al-WTRs 的特征峰位置与 Al-WTRs 对应的特征峰基本一致,无新峰产生,但是峰强明显减弱,说明包覆在 Al-WTRs 表面的铁锰氧化物呈无定形态^[25]。吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 后,M-Al-WTRs 的特征峰无明显变化,这与 Kera 等^[22]的研究结果相类似。

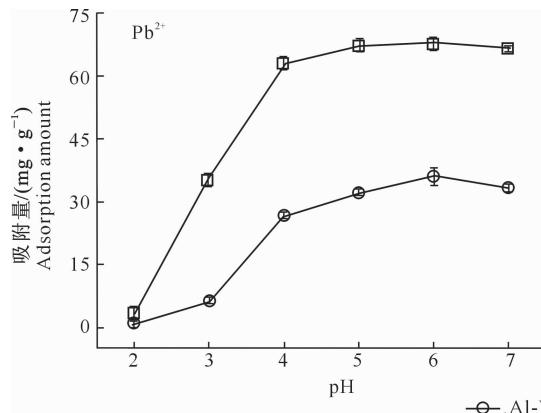
由图 3-B 可知,Al-WTRs 的红外特征图谱中,波数 3 420,1 628 cm^{-1} 对应的吸收峰分别来源于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动和弯曲振动,波数 1 030 cm^{-1} 处的强吸收峰来源于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的平面拉伸振动,波数 777 cm^{-1} 附近的吸收振动峰主要来自于 Al-WTRs 中的石英混合物,波数 526 cm^{-1} 处的吸收峰来自于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 的弯曲振动,波数 467 cm^{-1} 处的吸收峰

来自于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的弯曲振动^[26-27]。经铁锰氧化物改性后, $-\text{OH}$ 在 3 420 和 1 628 cm^{-1} 处对应的吸收峰分别位移到 3 405 和 1 630 cm^{-1} ,且吸收峰明显增强。波数 1 030 cm^{-1} 处的吸收峰无明显变化,说明铁锰氧化物改性基本没有破坏硅氧四面体结构,与 XRD 所得结果一致。但 M-Al-WTRs 在波数 584 和 550 cm^{-1} 附近分别出现 $\text{Fe}-\text{O}$ 和 $\text{Mn}-\text{O}$ 的特征振动峰,与 Xiong 等^[19]采用铁锰氧化物改性稻草活性炭的结果相似。比较 M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 前后红外光谱图发现,M-Al-WTRs 吸附重金属后整体吸收峰并未发生明显位移,但在波数 3 420,1 628,1 030,584 和 550 cm^{-1} 处吸收峰振幅下降,强度有所降低。这可能源于 M-Al-WTRs 表面上的 $-\text{OH}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}$ 和 $\text{Mn}-\text{O}$ 官能团与 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 强烈的相互作用,这与 Elkhateeb 等^[28]采用 nWTRs 吸附 Hg 结果类似。

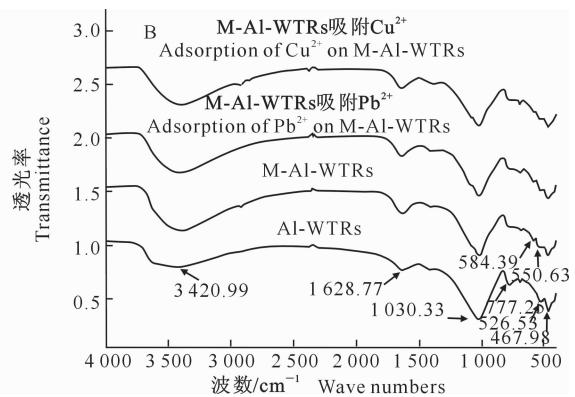
图 3 Al-WTRs、M-Al-WTRs 及 M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 后的 XRD(A) 和 FTIR(B) 特征图Fig. 3 XRD(A) and FTIR (B) spectra of Al-WTRs, M-Al-WTRs and M-Al-WTRs after Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption

2.2 M-Al-WTRs 吸附性能

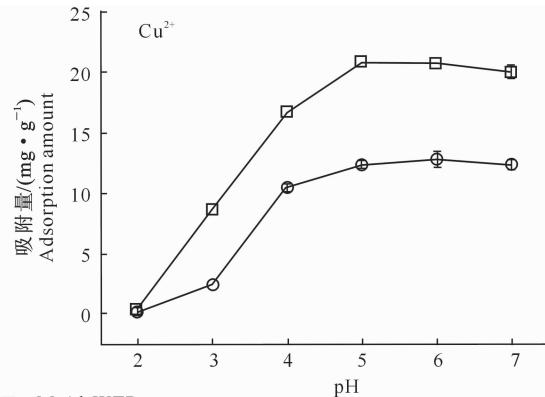
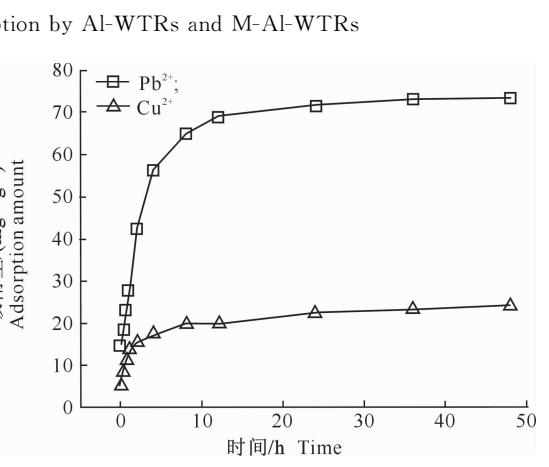
2.2.1 pH 对吸附的影响 图 4 所示为 pH 对 Al-WTRs、M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响。从图 4 可以看出, 随着 pH 的增大, Al-WTRs、M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量不断增大, 且在弱酸及中性条件下 ($pH=5\sim7$) 吸附量较高。为避免 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 沉淀, 后续试验均在 $pH=5$ 的条件下

图 4 pH 对 Al-WTRs 和 M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响Fig. 4 Effect of pH on Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption by Al-WTRs and M-Al-WTRs

2.2.2 吸附动力学研究 吸附时间对 M-Al-WTRs 吸附重金属 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响如图 5 所示。图 5 显示, 随着吸附时间的延长, M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附量不断增大, 最后基本趋于稳定。在吸附前 4 h, 吸附速率较快, Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量分别达到饱和吸附量的 76.97% 和 72.06%, 且在 12 h 基本达到吸附平衡, 这与焦健等^[14]采用 WTRs 吸附 Cd^{2+} 的动力学过程相似。吸附初期, 由于 M-Al-WTRs 表面位点较多, 有利于 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附; 随着吸附时间的延长, 吸附位点逐渐被占据, 吸附速率取决于 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 从 M-Al-WTRs 外部进入内部点位的速度^[5], 所以 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量均呈现先快后慢直至平衡的模式。



进行。在 $pH=5$ 时 M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量分别为 67.18 和 20.81 mg/g, 而 Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量仅为 32.13 和 12.34 mg/g。由于改性后 Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量显著提高, 因此后续试验仅以 M-Al-WTRs 为吸附剂进行探讨。

图 5 时间对 M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响图 5 时间对 M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响Fig. 5 Effect of time on Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption by M-Al-WTRs

为了研究 M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附动力学特性,采用准一级吸附动力学模型、准二级吸附动力学模型及颗粒内扩散模型对吸附动力学过程进行拟合,拟合参数如表 1 所示。由表 1 可知,准二级吸附动力学模型对 M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和

Cu^{2+} 的决定系数 R^2 均高于准一级动力学模型和颗粒内扩散模型,表明相对于准一级吸附动力学模型和颗粒内扩散模型,准二级吸附动力学模型更能较好地描述 M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附行为。

表 1 M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的动力学拟合参数

Table 1 Kinetics parameters of Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption on M-Al-WTRs

重金属离子 Heavy metal	准一级吸附动力学模型 Pseudo-first-order kinetics model			准二级吸附动力学模型 Pseudo-second-order kinetics model			颗粒内扩散模型 Inparticle diffusion model		
	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	K_1/min^{-1}	R^2	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$K_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2	$K_3/[mg \cdot (g \cdot min^{1/2})^{-1}]$	C	R^2
Pb^{2+}	70.07	0.50	0.947	75.93	0.01	0.971	9.14	23.48	0.760
Cu^{2+}	20.93	1.05	0.846	22.39	0.07	0.941	2.47	9.60	0.794

2.2.3 等温吸附研究 图 6 显示, Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 当初始质量浓度较低时, M-Al-WTRs 吸附量随重金属 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 初始质量浓度的增加而迅速增大, 但当 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的初始质量浓度继续增大时, 吸附量增加趋势变缓而后基本保持不变。这主要是因为初始

质量浓度较低时, M-Al-WTRs 吸附位点足够多, 且吸附剂表面与溶液中吸附质浓度差梯度大, 传质作用明显, 因此吸附量增加的速度较快; 而随着重金属初始质量浓度进一步增加, 吸附位点逐渐饱和, 吸附趋势变缓^[14]。

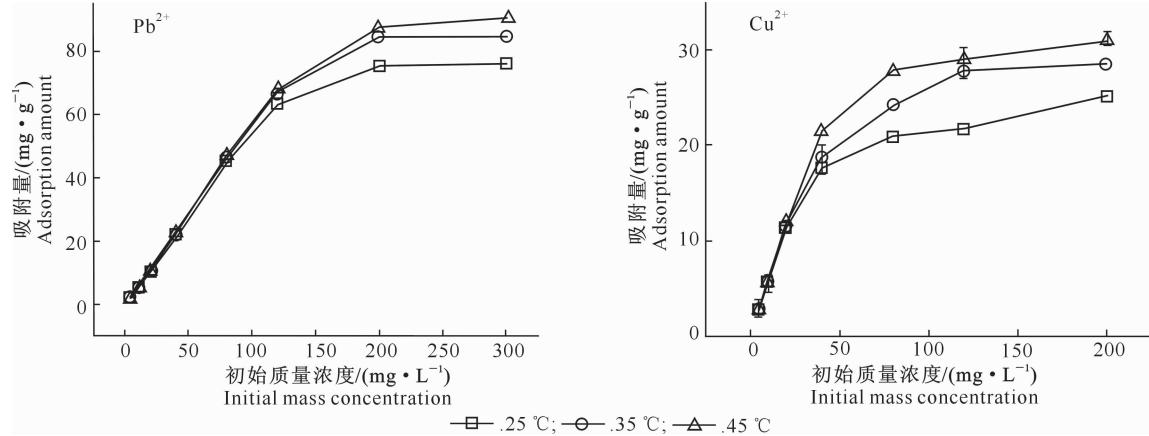


图 6 重金属初始质量浓度对 M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响

Fig. 6 Effect of initial mass concentration on Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption by M-Al-WTRs

一定温度下吸附质在溶液与吸附剂之间的分配行为通常用 Langmuir 与 Freundlich 等温模型进行分析^[1], 本研究用这两种等温模型对吸附过程进行拟合, 结果如表 2 所示。由表 2 中的决定系数 R^2 可知, 与 Freundlich 等温模型相比, Langmuir 等温模

型能更好地拟合 M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附过程, 且实际吸附量与 Langmuir 等温模型计算得到的饱和吸附量接近, 说明 M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附符合 Langmuir 等温模型, 属于单分子层吸附^[29]。

表 2 基于不同吸附等温模型拟合的 M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的参数

Table 2 Isotherm parameters of Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption on M-Al-WTRs

重金属离子 Heavy metal	温度/°C Temperature	Langmuir 等温模型 Langmuir isotherm model			Freundlich 等温模型 Freundlich isotherm model		
		$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$K_F/[(mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^n]$	n	R^2
Pb^{2+}	25	72.74	1.59	0.980	30.89	4.96	0.856
	35	79.44	2.18	0.928	42.08	6.36	0.854
	45	86.95	4.07	0.939	43.32	6.07	0.891
Cu^{2+}	25	22.30	1.66	0.952	9.21	4.88	0.935
	35	26.65	2.06	0.945	10.34	4.57	0.938
	45	29.59	2.89	0.992	12.22	4.93	0.880

Phuengprasop 等^[30]采用氧化铁污泥吸附去

除 Pb^{2+} 的最大吸附量为 57.12 mg/g; 李江山等^[8]

利用市政污泥生物炭吸附去除 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} , 其吸附量分别仅为 39.75 和 6.85 mg/g。由此可知, M-Al-WTRs 作为污泥吸附剂, 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 具有较优的吸附效果。

2.2.4 吸附热力学研究 由图 6 还可以看出, 随着

表 3 M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption on M-Al-WTRs

温度/K Temperature	$K_a/(L \cdot mol^{-1})$		$\Delta G^0/(kJ \cdot mol^{-1})$		$\Delta H^0/(kJ \cdot mol^{-1})$		$\Delta S^0/(kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
298	3.30×10^5	1.03×10^5	-31.48	-28.59				
308	4.52×10^5	1.31×10^5	-33.34	-30.17	37.06	22.86	0.23	0.17
318	8.44×10^5	1.84×10^5	-36.07	-32.04				

由表 3 可知, $\Delta G^0 < 0$, 说明 M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的过程是自发进行的, 且随着温度的增加, 自发性增强; $\Delta H^0 > 0$, 表明吸附为吸热过程, 升温利于吸附进行, 与试验结果一致; $\Delta S^0 > 0$, 说明吸附是一个无序度增大的过程, 这与前人研究结果^[27,32]一致。熵增的现象可能是由于 M-Al-WTRs 表面比较粗糙, 当 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 从溶液中被吸附到 M-Al-WTRs 表面时混乱度增加所致。综上所述, M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附是自发的、吸热的和熵增加的过程。

2.2.5 离子强度对吸附的影响 图 7 为离子强度对 M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响。图 7 显示, 当溶液中 $NaNO_3$ 的浓度由 0 增大到 0.5 mol/L 时, M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量基本维持在 60 和 20 mg/g 左右, 离子强度对吸附影响较小, 这与张晓蕾等^[33]利用 $NaNO_3$ 探讨离子强度对 Fe_3O_4/MnO_2 吸附去除 Pb^{2+} 的影响研究结果一致。

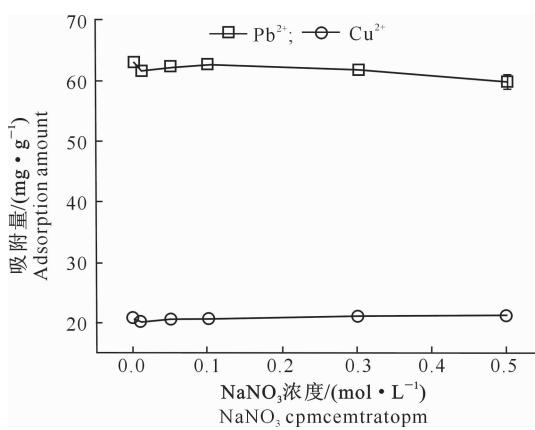


图 7 离子强度对 M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响

Fig. 7 Effect of ion strength on Pb^{2+} and Cu^{2+} adsorption by M-Al-WTRs

3 讨论

pH 通过改变吸附剂表面电荷和溶液中重金属

温度的升高, M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量均增大, 表明升温有利于吸附过程的进行。利用公式(7)和(8)做 ΔG^0 与 T 之间的关系曲线, 得到的截距和斜率分别为 ΔH^0 和 ΔS^0 ^[31], 结果列于表 3。

离子的形态, 进而影响吸附剂对金属离子的吸附, 是影响吸附剂吸附重金属离子的主要因素^[34]。在较强酸性条件下, 溶液中有大量 H^+ 存在, Al-WTRs 和 M-Al-WTRs 表面质子化, 因此对溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附有较强的竞争力和排斥力, 致使 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量不高; 随着 pH 的增加, 溶液中 H^+ 逐渐减少, 竞争作用减小, 有利于 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 吸附^[17]。因此本研究后续试验拟在 pH=5 的条件下研究 M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附过程。

本研究中, 在 pH=5 时, M-Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量分别比 Al-WTRs 对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量提高了 109.1% 和 68.64%, 这可能是由于负载在 M-Al-WTRs 上丰富的铁锰氧化物以及较大的比表面积使其对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 亲和力增大所致^[19]。总体来看, M-Al-WTRs 的比表面积较 Al-WTRs 提高了 10 倍以上, 但对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量仅提高了近 1.10 和 0.69 倍, 显然这与比表面积的提高不成正比, 因此在吸附过程中表面物理吸附可能未发挥主要作用。

本研究中, 由动力学拟合结果可知, 准二级吸附动力学模型能更好地描述 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 在 M-Al-WTRs 上的吸附行为, 这暗示该吸附过程主要受化学吸附控制, 这种吸附作用主要由 M-Al-WTRs 富含的官能团($-OH$, $Si-O-Si$, $Fe-O$ 和 $Mn-O$)与 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 络合或离子交换产生^[35]。红外光谱图中, M-Al-WTRs 吸附 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 后波数 3 420, 1 628, 1 030, 584 和 550 cm^{-1} 处吸收峰振幅均下降, 这种现象也证实了吸附过程中发挥主要作用的是化学吸附。

离子强度对吸附的影响是判断吸附过程为专性还是非专性吸附的重要依据^[36]。在实际的吸附过程中, 平衡吸附量随离子强度的增加而增加、基本不变或减小的情况都有^[37]。一般而言, 非专性吸附容

易受到其他阳离子的竞争影响,而专性吸附却基本不受此影响^[25]。因此可以推断,M-Al-WTRs 对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附为专性吸附过程^[38]。

4 结 论

1)采用 KMnO₄ 和 FeCl₂ · 4H₂O 对自来水厂 Al-WTRs 进行改性并成功制备了 M-Al-WTRs,其比表面积显著增大,但仍保持无定形结构。

2)M-Al-WTRs 对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附量总体上均先随 pH 的增加而显著增大,最后趋于稳定。在 pH=5 时,M-Al-WTRs 对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附量分别比 Al-WTRs 对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附量提高了 109.1% 和 68.64%。

3)M-Al-WTRs 对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 吸附在吸附 12 h 基本达到平衡,且符合准二级吸附动力学模型,吸附等温线符合 Langmuir 等温模型,为单分子层吸附。此外,M-Al-WTRs 对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附是自发、吸热和增熵的过程。

4)M-Al-WTRs 对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附几乎不受离子强度的影响,属于专性吸附。

〔参考文献〕

- [1] 谢超然,王兆炜,朱俊民,等.核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究 [J].环境科学学报,2016,36(4):1190-1198.
Xie C R, Wang Z W, Zhu J M, et al. Adsorption of lead and copper from aqueous solutions on biochar produced from walnut green husk [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36 (4): 1190-1198.
- [2] Wan M, Kan C, Rogel B D, et al. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80(3):891-899.
- [3] 雷立,李学钊,晋银佳,等.温和水热法合成钛酸盐纳米管及其对水中重金属离子的吸附研究 [J].环境科学学报,2016,36(5):1663-1671.
Lei L, Li X Z, Jin Y J, et al. Synthesis of titanate nanotubes through a facile hydrothermal method and their adsorption behavior for heavy metal ions from waters [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(5):1663-1671.
- [4] 朱倩,李正魁,张一品,等.纳米复合水凝胶的制备及其对重金属离子的吸附 [J].环境科学,2016,37(8):3192-3200.
Zhu Q, Li Z K, Zhang Y P, et al. Preparation of nanocomposite hydrogel and its adsorption of heavy metal ions [J]. Environmental Science, 2016, 37(8):3192-3200.
- [5] 王彤彤,马江波,曲东,等.两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制 [J].环境科学,2017,38(5):2161-2171.
Wang T T, Ma J B, Qu D, et al. Adsorption of copper from aqueous solutions on biochar produced from sawdust and apple branch [J]. Environmental Science, 2017, 38(5):2161-2171.
- [6] 巫林,刘颖,李燕,等.蚯蚓粪便生物炭对水体中雌二醇的吸附 [J].环境科学研究,2016,29(10):1537-1545.
Wu L, Liu Y, Li Y, et al. Removal of 17 β-estradiol from aqueous solution by vermicompost-derived biochars adsorption [J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(10):1537-1545.
- [7] 谢婧如,陈本寿,张进忠,等.巯基改性海泡石吸附水中的 Hg (II) [J].环境科学,2016,37(6):2187-2194.
Xie J R, Chen B S, Zhang J Z, et al. Adsorption of Hg(II) in water by sulphydryl-modified sepiolite [J]. Environmental Science, 2016, 37(6):2187-2194.
- [8] 李江山,薛强,王平,等.市政污泥生物炭对重金属的吸附特性 [J].环境科学研究,2013,26(11):1246-1251.
Li J S, Xue Q, Wang P, et al. Adsorption properties of municipal sludge biochar for soluble heavy metals [J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(11):1246-1251.
- [9] Hovsepyan A, Bonzongo J J. Aluminum drinking water treatment residuals (Al-WTRs) as sorbent for mercury: implications for soil remediation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(1):73-80.
- [10] 郑育毅,余育方,李妍,等.自来水厂污泥制得陶粒对污水中磷和氨氮的吸附 [J].环境工程学报,2015,9(2):756-762.
Zheng Y Y, Yu Y F, Li Y, et al. Adsorption of phosphorus or ammonia nitrogen by ceramsite made from waterworks sludge [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(2):756-762.
- [11] Makris K C, El-Shall H, Harris W G, et al. Intraparticle phosphorus diffusion in a drinking water treatment residual at room temperature [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 277(2):417-423.
- [12] Ippolito J A, Scheckel K G, Barbarick K A. Selenium adsorption to aluminum-based water treatment residuals [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 338(1):48-55.
- [13] Ippolito J A, Barbarick K A, Elliott H A. Drinking water treatment residuals: a review of recent uses [J]. Journal of Environmental Quality, 2011, 40(1):1-12.
- [14] 焦健,裴元生.给水厂废弃铁铝泥对镉的吸附特征及影响因素 [J].环境科学学报,2016,36(3):842-849.
Jiao J, Pei Y S. Characteristics and influence factors for cadmium adsorption by ferric and alum water treatment residuals [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(3):842-849.
- [15] 高思佳,王昌辉,裴元生.热活化和酸活化给水处理厂废弃铁铝泥的吸磷效果 [J].环境科学学报,2012,32(3):606-611.
Gao S J, Wang C H, Pei Y S. Effects of phosphate removal by thermal and acid activated ferric and alum water treatment residuals [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(3):606-611.
- [16] 梁东旭,罗春燕,周鑫,等.改性小麦壳对水溶液中 Cd²⁺ 的吸附研究 [J].农业环境科学学报,2015,34(12):2364-2371.
Liang D X, Luo C Y, Zhou X, et al. Adsorption of Cd²⁺ from aqueous solution by modified wheat chaff [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(12):2364-2371.
- [17] 唐兴萍,周雄,张金洋,等. TiO₂/膨润土复合材料对 Hg²⁺

- 的吸附性能研究 [J]. 环境科学, 2017, 38(2): 608-615.
- Tang X P, Zhou X, Zhang J Y, et al. Experimental research of Hg²⁺ removal by TiO₂/bentonite composite [J]. Environmental Science, 2017, 38(2): 608-615.
- [18] Wu K, Liu T, Xue W, et al. Arsenic(III) oxidation/adsorption behaviors on a new bimetal adsorbent of Mn-oxide-doped Al oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 192: 343-349.
- [19] Xiong Y, Tong Q, Shan W, et al. Arsenic transformation and adsorption by iron hydroxide/manganese dioxide doped straw activated carbon [J]. Applied Surface Science, 2017, 416: 618-627.
- [20] 秦艳敏,王敦球,梁美娜,等.桑树杆活性炭/铁锰氧化物复合吸附剂的制备及其对Cr(VI)的吸附 [J]. 环境化学, 2016, 35(4): 783-792.
- Qin Y M, Wang D Q, Liang M N, et al. Preparation of mulberry stem activated carbon/Fe-Mn composite sorbent and its effects on the adsorption of Cr(VI) [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(4): 783-792.
- [21] 任刚,余燕,石雷,等.铁锰氧化物改性沸石对Cr(VI)的吸附性能 [J]. 化工进展, 2015, 34(4): 1159-1164.
- Ren G, Yu Y, Shi L, et al. Experimental study on the adsorption of Cr(VI) on modified zeolite by iron and manganese oxides [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(4): 1159-1164.
- [22] Kera N H, Bhaumik M, Pillay K, et al. Selective removal of toxic Cr(VI) from aqueous solution by adsorption combined with reduction at a magnetic nanocomposite surface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 503: 214-228.
- [23] Zhou Y, Haynes R J. Removal of Pb(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions using alum-derived water treatment sludge [J]. Water Air and Soil Pollution, 2011, 215(1/2/3/4): 631-643.
- [24] 林璐,胥嘉瑞,吴昊,等.不同粒径铁铝泥对砷(III)的吸附效果 [J]. 环境科学, 2013, 34(7): 2758-2765.
- Lin L, Xu J R, Wu H, et al. Effectiveness of arsenite adsorption by ferric and alum water treatment residuals with different grain sizes [J]. Environmental Science, 2013, 34(7): 2758-2765.
- [25] 李秋梅,陈静,李海宁,等.铜在壳核结构磁性颗粒上的吸附:效能与表面性质的关系 [J]. 环境科学, 2015, 36(12): 4531-4538.
- Li Q M, Chen J, Li H N, et al. Adsorption of Cu on core-shell structured magnetic particles: relationship between adsorption performance and surface properties [J]. Environmental Science, 2015, 36(12): 4531-4538.
- [26] Pawar R R, Lalhmunsima, Bajaj H C, et al. Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: batch and column studies [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 34: 213-223.
- [27] Aytas S, Yurtlu M, Donat R. Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2/3): 667-674.
- [28] Elkhatib E, Moharem M, Mahdy A, et al. Sorption, release and forms of mercury in contaminated soils stabilized with water treatment residual nanoparticles [J]. Land Degradation & Development, 2017, 28(2): 752-761.
- [29] 王章鸿,郭海艳,沈飞,等.蚯蚓粪便制备生物炭及其对罗丹明B吸附的研究 [J]. 环境科学学报, 2015, 35(10): 3170-3177.
- Wang Z H, Guo H Y, Shen F, et al. Production of biochar by vermicompost carbonization and its adsorption to Rhodamine-B [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(10): 3170-3177.
- [30] Phuengprasop T, Sittiwong J, Unob F. Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 502.
- [31] 李荣华,岳庆玲,孟昭福,等.氨基改性SBA-15有序介孔材料对Cd(II)的吸附热力学特征研究 [J]. 环境科学学报, 2011, 31(6): 1241-1247.
- Li R H, Yue Q L, Meng Z F, et al. Thermodynamic study of Cd(II) ions adsorbed by amino-modified SBA-15 ordered mesoporous particles [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(6): 1241-1247.
- [32] Unuabonah E I, Olu-Owolabi B I, Adebawale K O. Competitive adsorption of metal ions onto goethite-humic acid-modified kaolinite clay [J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2016, 13(4): 1043-1054.
- [33] 张晓蕾,陈静,韩京龙,等.壳-核结构Fe₃O₄/MnO₂磁性吸附剂的制备、表征及铅吸附去除研究 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(10): 2730-2736.
- Zhang X L, Chen J, Han J L, et al. Preparation and evaluation of shell-core structured Fe₃O₄/MnO₂ magnetic adsorption for Pb(II) removal from aqueous solutions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(10): 2730-2736.
- [34] 郭文娟,梁学峰,林大松,等.土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究 [J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3716-3721.
- Guo W J, Liang X F, Lin D S, et al. Adsorption of Cd²⁺ on biochar from aqueous solution [J]. Environmental Science, 2013, 34(9): 3716-3721.
- [35] 龙良俊,王里奥,余纯丽,等.改性污泥腐殖酸的表征及其对Cu²⁺的吸附特性 [J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 1016-1023.
- Long L J, Wang L A, Yu C L, et al. Characterization of modified sludge-based humic acid and its adsorption properties for Cu²⁺ [J]. China Environment Science, 2017, 37(3): 1016-1023.
- [36] 吴萍萍,曾希柏,李莲芳,等.离子强度和磷酸盐对铁铝矿物及土壤吸附As(V)的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(3): 498-503.
- Wu P P, Zeng X B, Li L F, et al. The effect of ionic strength and phosphate on As(V) adsorption on different iron/aluminum minerals and soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(3): 498-503.

- [37] 王未平,戴友芝,贾明畅,等.磁性海泡石表面零电荷点和吸附 Cd²⁺ 的特性 [J].环境化学,2012,31(11):1691-1696.
Wang W P, Dai Y Z, Jia M C, et al. Surface point of zero charge of magnetic sepiolite and adsorption characteristics of cadmium [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(11): 1691-1696.
- [38] 秦艳敏,梁美娜,王敦球,等.桑树杆生物炭/铁锰氧化物复合

- 吸附剂的制备及其对 As(V)的吸附机理研究 [J].农业环境科学学报,2016,35(7):1398-1406.
Qin Y M, Liang M N, Wang D Q, et al. Preparation and arsenic adsorption and its mechanisms by mulberry stem biochar/Fe-Mn oxides composite adsorbent [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(7): 1398-1406.

(上接第 90 页)

- [23] Brooks R R, Lee J, Reeves R D. Detection of nickel ferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants [J]. Plant and Soil, 1977, 7:49-57.
- [24] 施 翔,陈益泰,王树凤,等.废弃尾矿库 15 种植物对重金属 Pb、Zn 的积累和养分吸收 [J].环境科学,2012,33(6):2021-2027.
Shi X, Chen Y T, Wang S F, et al. Pb, Zn accumulation and nutrient uptake of 15 plant species grown in abandoned mine tailings [J]. Environmental Science, 2012, 33(6): 2021-2027.
- [25] 戴树桂.环境化学 [M].2 版.北京:高等教育出版社,2006.
Dai S G. Environmental chemistry [M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- [26] 甄 泉,严 密,杨红飞,等.铜污染对野艾蒿生长发育的胁迫及伤害 [J].应用生态学报,2006,17(8):1505-1510.
Zhen Q, Yan M, Yang H F, et al. Coercion and danger of Cu

- pollution on *Artemisia lavandulaefolia* growth [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2006, 17(8):1505-1510.
- [27] 黄小娟,江长胜,郝庆菊.重庆涪溪锰矿区土壤重金属污染评价及植物吸收特征 [J].生态学报,2014,34(15):4201-4211.
Huang X J, Jiang C S, Hao Q J. Assessment of heavy metal pollutions in soils and bioaccumulation of heavy metals by plants in Rongxi Manganese mineland of Chongqing [J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(15): 4201-4211.
- [28] 徐华伟,张仁陟,谢 永.铅锌矿区先锋植物野艾蒿对重金属的吸收与富集特征 [J].农业环境科学学报,2009,28(6):1136-1141.
Xu H W, Zhang R Z, Xie Y. Accumulation and distribution of heavy metals in *Artemisia lavandulaefolia* at lead-zinc mining area [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28 (6):1136-1141.