

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第12期

Vol.37 No.12

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

基于数值计算的细颗粒物采样管路传输损失评估 罗李娜,程真,朱雯斐,张强,楼晟荣,乔利平,晏乃强(4457)

南京北郊重金属气溶胶粒子来源分析 秦鑫,张泽锋,李艳伟,沈艳,赵姝慧(4467)

南京青奥会期间不同天气条件下大气气溶胶中水溶性离子的分布特征 师远哲,安俊琳,王红磊,邹嘉南,王俊秀(4475)

苏州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的季节变化及来源分析 王念飞,陈阳,郝庆菊,王欢博,杨复沫,赵晴,薄宇,贺克斌,姚玉刚(4482)

成都西南郊区春季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属潜在生态风险评价 杨怀金,杨德容,叶芝祥,张恒德,马学款,汤志亚,毛冬艳(4490)

泉州市大气降尘中稀土元素地球化学特征及来源解析 张棕巍,于瑞莲,胡恭任,胡起超,王晓明(4504)

青奥会期间基于δ¹³C观测的大气 CO₂ 来源解析 徐家平,李旭辉,肖薇,次仁旺姆,温学发,刘寿东,杜雪婷,曹畅(4514)

民航飞机起飞过程气态污染物排放特征分析 韩博,黄佳敏,魏志强(4524)

畜禽养殖场空气中可培养抗生素耐药菌污染特点研究 张兰河,贺雨伟,陈默,高敏,仇天雷,王旭明(4531)

有序介孔材料过滤脱除纳米颗粒物 邢奕,王骢,路培,李子宜,刘应书,于晗(4538)

基于 DOC + CDPF 技术的公交车燃用生物柴油气态物道路排放特性 楼狄明,张允华,谭丕强,胡志远(4545)

亚热带浅水池塘水-气界面甲烷通量特征 龙丽,肖尚斌,张成,张文丽,谢恒,李迎春,雷丹,穆晓辉,张军伟(4552)

浙江汤浦水库浮游植物季节演替及其影响因子分析 马沛明,施练东,张俊芳,胡菊香,赵先富(4560)

太湖典型沉水植物生理指标对水质的响应 高敏,胡维平,邓建才,胡春华(4570)

利用 UV-vis 及 EEMs 对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性 黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,龙圣海,李扬,夏超,从海兵(4577)

三峡前置库汉丰湖试运行年水体水质现状及控制效果评估 杨兵,何丙辉,王德宝(4586)

太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评价 武旭跃,邹华,朱荣,王靖国(4596)

滇池不同湖区沉积物正构烷烃的分布特征及其环境意义 余丽燕,韩秀秀,黄晓虎,吴亚林,杨浩,黄涛,余艳红,黄昌春(4605)

洱海入湖河口湿地干湿季沉积物氮、磷、有机质垂向分布特征及污染风险差异性 王书锦,刘云根,王妍,侯磊,张超(4615)

蠡湖表层沉积物氮矿化过程及其赋存形态变化 赵丽,王书航,姜霞,黄晓峰,陈俊伊(4626)

三峡库区表层沉积物重金属含量时空变化特征及潜在生态风险变化趋势研究 卓海华,孙志伟,谭凌智,吴云丽,兰静(4633)

模拟巢湖流域氯菊酯的迁移转化和生态风险 刘亚莉,王继忠,彭书传,陈天虎(4644)

有机质胶体对卡马西平在多孔介质中迁移影响模拟实验 张思,何江涛,朱晓婧(4651)

无机型城市景观水体表观污染的悬浮颗粒物粒度分布特征:以中国运河苏州段为例 李倩倩,潘杨,贡丹燕,黄勇,夏侯刚(4662)

清水江流域岩石风化特征及其碳汇效应 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,吴永贵(4671)

南方典型农田区浅层地下水污染特征 郭卉,虞敏达,何小松,罗岳平(4680)

水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用 马燕华,苏春利,刘伟江,朱亚鹏,李俊霞(4690)

粗放型绿色屋顶对多环芳烃的控制效果 沈庆然,侯娟,李田(4700)

超滤的预处理工艺对比研究:化学混凝与电絮凝 赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志(4706)

QCM-D 与 AFM 联用解析 EfOM 在 SiO₂ 改性 PVDF 超滤膜表面的吸附机制 姜家良,王磊,黄丹曦,黄松,朱振亚,徐亚伟,李青青(4712)

群体感应淬灭菌的分离及其膜污染控制性能 赵畅,王文昭,徐期勇(4720)

水力负荷对生物沉淀池污染物净化性能的影响特性 王文东,马翠,刘荟,范银萍,刘国旗,张珂(4727)

外加微量 N₂H₄ 下 SBR 中硝化微生物特性 肖芄颖,张代钧,卢培利(4734)

部分半硝化 AGS-SBR 工艺的启动及其种群结构分析 鲁航,信欣,管蕾,邹长武,余静(4741)

典型油田多环芳烃污染对土壤反硝化微生物群落结构的影响 姚炎红,王明霞,左小虎,李振轮,罗锋,周志峰(4750)

生物强化膜生物反应器(MBR)处理邻苯二甲酸二乙酯(DEP)效果及微生物群落结构分析 张可,关允,罗鸿兵,陈伟,陈佳,陈强(4760)

开闭路条件下沉积物微生物燃料电池阳极细菌群落差异解析 吴义诚,邓全鑫,王泽杰,郑越,李岱霖,赵峰(4768)

全氟辛酸(PFOA)厌氧生物可降解性 李飞,陈轶丹,周真明,廖晓斌,马红芳,苑宝玲(4773)

水肥用量对玉米季土壤 CO₂ 排放的综合影响 杨硕欢,张保成,王丽,胡田田(4780)

福建西部山地水土流失区土壤呼吸的空间异质性 姚雄,余坤勇,曾琪,杨玉洁,张今朝,刘健(4789)

基于不确定性分析的土壤-水稻系统镉污染综合风险评估 杨阳,陈卫平,李艳玲,王美娥,彭驰(4800)

北京市不同地区土壤中的球囊霉素荧光特征及其与土壤理化性质的关系 柴立伟,刘梦娇,蒋大林,樊灏,曹晓峰,黄艺(4806)

准东煤炭产业区周边土壤重金属污染与健康风险的空间分布特征 刘芳,塔西甫拉提·特依拜,依力亚斯江·努尔麦麦提,王楠,杨春,夏楠,高宇潇(4815)

河北平原潮土中微生物对氮降解特征 张灿灿,庞会从,高太忠,张静,李晓玉,付胜霞(4830)

砷-非对蜈蚣草根不同碳基团的影响 廖晓勇,龚雪刚,阎秀兰,马旭,吴泽赢(4841)

碱性固体对污泥的调质堆肥影响及产品对土壤的改良潜力 蔡函臻,宁西翠,王权,张增强,任秀娜,李荣华,王美净, Mukesh Kumar Awasthi(4848)

不同热解及来源生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响 孙航,蒋煜峰,石磊平,慕仲锋,展惠英(4857)

南丹矿业活动影响区人群头发中重金属含量特征 田美玲,钟雪梅,夏德尚,伏凤艳,陆素芬,李黎,宋波(4867)

Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) 复合氧化物制备及其除氟性能 汪爱河,周康根,刘行,陈泉州,刘芳(4874)

铁锰复合氧化物/壳聚糖珠:一种环境友好型除磷吸附剂 付军,范芳,李海宁,张高生(4882)

不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属毒性浸出及生物可给性 王春峰,陈冠飞,朱艳臣,姚丹,皇晓晨,王连军(4891)

《环境科学》第37卷(2016年)总目录 (4899)

《环境科学》征稿简则(4466) 《环境科学》征订启事(4699) 信息(4489,4881)

铁锰复合氧化物/壳聚糖珠:一种环境友好型除磷吸附剂

付军¹, 范芳^{2,3}, 李海宁², 张高生^{2*}

(1. 中日友好环境保护中心, 北京 100029; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台 264003; 3. 西安工程大学环境与化学工程学院, 西安 710048)

摘要: 采用两步法制备了一种环境友好型除磷基吸附剂——铁锰复合氧化物/壳聚糖珠 (FMCB), 对其进行了表征, 并对其磷吸附行为进行了系统研究. 表征结果表明, 该吸附剂为多孔纤维结构, 比表面积为 $248 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.37 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 吸附实验结果表明, FMCB 对磷的吸附容量远高于纯的壳聚糖颗粒, 且 Langmuir 模型能更好地拟合 FMCB 对磷的吸附, 最大吸附量为 $13.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH 7.0); 准二级动力学模型能更好地拟合 FMCB 对磷吸附的动力学实验数据; 溶液 pH 对磷的吸附影响较大, 随着 pH 的增大, 磷的吸附量逐渐降低; 共存的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对磷吸附略有促进, 而共存阴离子对磷吸附具有抑制作用, 影响大小顺序为: $\text{SiO}_3^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \geq \text{Cl}^-$. 吸附磷后的 FMCB 可用 NaOH 溶液进行脱附再生, 并可重复使用. 在进水磷初始浓度为 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 吸附达到穿透时 (出水磷浓度达 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 可处理约 800 个柱体积的模拟含磷废水.

关键词: 铁锰复合氧化物; 壳聚糖珠; 磷; 吸附; 废水

中图分类号: X131.2; X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)12-4882-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201608168

Fe-Mn Binary Oxide Impregnated Chitosan Bead (FMCB): An Environmental Friendly Sorbent for Phosphate Removal

FU Jun¹, FAN Fang^{2,3}, LI Hai-ning², ZHANG Gao-sheng^{2*}

(1. Sino-Japan Friendship Center for Environmental Protection, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead (FMCB), an environmental friendly sorbent for phosphate removal, was fabricated through impregnating Fe-Mn binary oxide into chitosan matrix. The FMCB was characterized by SEM and BET surface area measurement. The adsorption behavior of phosphate on the FMCB was systemically investigated. The FMCB showed a porous and fibrous structure, with a high BET specific surface area of $248 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and a pore volume of $0.37 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. It had a much higher phosphate adsorption capacity than pure chitosan bead. Langmuir model was more suitable for describing the adsorption behavior and the maximal adsorption capacity was as high as $13.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at pH 7.0. The kinetic data were well fitted by the pseudo second order model. The phosphate adsorption on FMCB was pH-dependent and decreased with increasing solution pH. Coexisting Ca^{2+} and Mg^{2+} enhanced slightly the adsorption of phosphate, while the coexisting anions hindered the phosphate adsorption in the order of $\text{SiO}_3^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \geq \text{Cl}^-$. The phosphate-loaded FMCB could be effectively regenerated using NaOH solution and repeatedly used. In column tests, about 800 bed volumes of simulated groundwater containing $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ were treated before breakthrough (phosphate concentration in effluent reached $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Key words: Fe-Mn binary oxide; chitosan bead; phosphate; adsorption; wastewater

近年来, 水体富营养化成为人类广泛关注的严重环境问题之一. 磷是生物体生长的必需元素. 然而, 自然水体中过量磷的存在通常会导致富营养化现象的产生, 从而导致水质恶化, 危害水体生态系统^[1-3]. 因此, 为了保护自然水体环境, 防止水体富营养化, 人们越来越关注含磷工业废水及生活污水的磷去除. 目前, 多种技术已经用于磷的去除, 如生物法^[4,5]、化学混凝法^[6]、离子交换法^[7]、膜分离法^[8,9]、人工湿地法^[10]、电化学法^[11]、吸附法^[12]等, 其中, 吸附法被认为具有较好的应用前景, 由于其具有高效、经济、易操作及无二次污染等优点^[12,13]. 据文献报道, 常用的磷吸附剂有针铁矿^[14]、粉煤

灰^[15]、硅藻土^[16]、铁铝复合氧化物^[17]、铁钴复合氧化物^[18]、稀土氧化物^[19]、锰氧化物^[20]等, 其中铁锰复合氧化物^[21]制备简单、环境友好, 并对磷具有良好的吸附效果. 然而, 粉末状铁锰复合氧化物由于其较低的渗透系数, 易板结等缺点, 导致其很难在固定床及其他流动床系统中应用^[22].

为了解决这一问题, 一些研究者将铁锰复合氧化物负载到硅藻土、树脂表面, 制成颗粒状吸附剂,

收稿日期: 2016-08-24; 修订日期: 2016-09-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51478457)

作者简介: 付军 (1981 ~), 男, 博士, 主要研究方向为水处理技术和环境管理政策, E-mail: fujunccc@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: gszhang@yic.ac.cn

展现出了较好的水力特性^[23,24]。壳聚糖为一种广泛存在的天然高分子聚合物,是粉末吸附剂成型的良好黏结剂和骨架支撑材料^[25~27],具有可生物降解、无毒、环境友好等特点。最近,本课题组以壳聚糖为骨架支撑材料,把铁锰复合氧化物注入其中,制备得到一种环境友好型的铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB)吸附剂^[28],其展示了良好的砷吸附性能以及较高的渗透能力。基于铁锰复合氧化物对磷具有的良好吸附效能,预期 FMCB 亦是一种潜在的高效除磷吸附剂。但到目前为止,关于 FMCB 吸附除磷的研究未见报道,因此,本文通过优化铁锰复合氧化物中铁锰比例(铁锰物质的量比为 6:1),制备了一种新型铁锰复合氧化物/壳聚糖珠吸附剂,系统研究了磷吸附等温线、动力学、溶液 pH 和共存离子等对磷吸附的影响,考察了吸附剂的再生性能,并初步探讨了可能的磷吸附去除机制。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

试剂: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 KMnO_4 、 NaOH 、 HNO_3 、 KH_2PO_4 均为分析纯,实验用水均为去离子水。

实验仪器: HZQ-C 型空气恒温振荡器, DH-201 型电热恒温干燥箱, TU-1810 型紫外可见分光光度计。

1.2 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB)的制备

根据本课题组之前的研究,铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB)的制备^[28]具体分为两步:第一步是将 12.16 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 12.51 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 水配制成混合溶液 a,然后将 2.37 g KMnO_4 和 8.4 g NaOH 溶于 200 mL 水配成混合溶液 b,确保最终 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: NaOH : KMnO_4 的物质的量比为 3:3:14:1。在快速搅拌的条件下,将混合溶液 b 缓缓滴入混合溶液 a 中。加毕,继续搅拌 0.5 h,陈化 4 h 后,反复清洗至溶液呈中性,过滤后 55 °C 烘干,研磨,过 80~100 目筛后,制得铁锰复合氧化物;第二步将 2 g 壳聚糖溶于 100 mL 0.2 mol·L⁻¹ 的 HCl 中,然后将铁锰复合氧化物与壳聚糖按质量比为 4:1 混合均匀后,将其转移到 250 mL 的分液漏斗中,然后在分液漏斗前端配一个 10 mL 的移液枪头(口径约 1.8 mm)。混合溶液通过移液枪头缓缓滴入到 0.4 mol·L⁻¹ 的 NaOH 中,加毕,反复清洗所制得颗粒至中性,然后 55 °C 烘干,即得到铁锰复合氧化物/壳聚糖珠。

采用同样的方法,将 2 g 壳聚糖溶于 100 mL

0.2 mol·L⁻¹ 的 HCl 中,然后缓缓滴入到 0.4 mol·L⁻¹ 的 NaOH 中,后续过程同上,即得到纯壳聚糖颗粒。

1.3 磷吸附实验

除吸附动力学以外,吸附实验均在 100 mL 规格的聚乙烯塑料瓶中进行,用去离子水配置的含磷溶液总体积为 50 mL,背景电解质为 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaNO_3 ,吸附剂的投加量均为 1.0 g·L⁻¹。在 (25 ± 0.1) °C, 170 r·min⁻¹ 振荡器中振荡 36 h,使用 NaOH 或 HNO_3 调节 pH,前 6 h 每 2 h 调一次 pH,后 24 h 调 3 次 pH,使 pH 稳定在 7.0 ± 0.1 (pH 对吸附的影响除外)。吸附完成后样品过 0.45 μm 醋酸纤维素膜,采用钼锑抗分光光度法测定磷浓度。

1.3.1 吸附等温线

在一系列盛有 50 mL 不同磷浓度 (0 ~ 45 mg·L⁻¹) 溶液中进行吸附等温实验 (25 ± 0.1) °C,吸附剂的投加量为 1.0 g·L⁻¹,吸附完成后,取样、过膜,测定磷浓度。

1.3.2 吸附动力学

在 1.5 L 磷浓度分别为 5.0、10.0 mg·L⁻¹ 的烧杯中进行吸附动力学实验。吸附剂的投加量为 1.0 g·L⁻¹,每隔一定时间 (0、5、10、20、40、60 min 及 2、4、6、8、12、14、24、28、32、36 h) 取样、过膜,测定磷浓度。每隔一定时间,调节一次 pH,使 pH 稳定在 7.0 ± 0.1。

1.3.3 溶液 pH 的影响

在一系列盛有 50 mL 浓度分别为 5.0、10.0、20.0 mg·L⁻¹ 磷溶液的聚乙烯塑料瓶中投加 1.0 g·L⁻¹ 的吸附剂,分别考察不同 pH (5.0 ~ 11.0) 对磷吸附效果的影响。用 HNO_3 和 NaOH 调节酸度,使最终 pH 稳定在不同预定值。

1.3.4 共存离子影响

在一系列盛有 50 mL 浓度分别为 5.0 mg·L⁻¹ 磷溶液的聚乙烯塑料瓶中投加 1 g·L⁻¹ 的吸附剂,分别考察 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 这 6 种离子在不同浓度 (0、0.1、1.0、10.0 mmol·L⁻¹) 时对磷吸附效果的影响。

1.3.5 吸附剂的再生和重复利用

采用吸附脱附循环实验评估铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB)的重复利用性能。吸附实验在盛有 0.5 L 浓度为 5.0 mg·L⁻¹ 和 10.0 mg·L⁻¹ 磷溶液的烧杯中进行,吸附剂的投加量为 500 mg,背景电解质为 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaNO_3 ,pH 为 7.0 ± 0.1, 25 °C 下持续搅拌 24 h 后取样,过膜后分析溶液中的

磷浓度,计算磷吸附量. 脱附实验是将负载有磷的 FMCB 加入 100 mL 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液中,5 °C 下持续搅拌 8 h 后固液分离,烘干、称量,然后进行下一次的吸附脱附实验,共进行 4 次循环.

1.3.6 柱实验

磷初始浓度为 3.0 mg·L⁻¹,加入 25 g 吸附颗粒于直径为 1.90 cm 的柱子中,此时吸附剂在柱中长度为 24 mm,一个柱体积约为 68 mL,空床接触时间分别为 10 min 和 20 min.

1.4 数据分析

1.4.1 吸附等温线模型拟合

吸附等温线是用于描述吸附剂在不同平衡浓度下的吸附容量,通过对吸附过程的拟合得到对吸附质的最大吸附容量. 对磷的吸附等温线用 Langmuir 吸附模型及 Freundlich 模型进行拟合,拟合公式如式(1)、式(2)所示.

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L c_e}{1 + k_L c_e} \quad (1)$$

$$q_e = k_F c_e^{1/n} \quad (2)$$

式中, q_e 为吸附平衡吸附量 (mg·g⁻¹), q_{\max} 为吸附剂饱和吸附量 (mg·g⁻¹), c_e 为平衡时溶液中剩余磷浓度 (mg·L⁻¹), k_L 为与热力学有关的常数 (L·mg⁻¹), k_F 为与吸附强度有关的常数, n 为与吸附能力有关的常数.

1.4.2 吸附动力学模型拟合

吸附动力学是用于描述吸附剂对吸附质的吸附速率. 利用准一级和准二级动力学模型来拟合磷的吸附动力学过程.

(1) 准一级动力学模型

准一级动力学模型基于假定吸附受扩散步骤控制,吸附速率正比于平衡吸附量与 t 时刻吸附量的差值^[29],其速率方程为:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

(2) 准二级动力学模型

准二级动力学模型基于假定吸附速率受化学吸附机制的控制,该机制涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移^[30].

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡态时的吸附量 (mg·g⁻¹), k_1 为准一级吸附速率常数 (h⁻¹), k_2 为准二级吸附速率常数 [g·(mg·h)⁻¹].

1.5 磷测定方法

磷的测定采用钼锑抗分光光度法^[31]测定. 测

定步骤如下.

1.5.1 校准曲线的绘制

取数支 50 mL 具塞比色管,分别加入 0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.0、15.0 mL 2 mg·L⁻¹ 的磷酸盐标准使用液,加水至 50 mL 刻线.

(1) 显色 向比色管中加入 1 mL 10% 抗坏血酸溶液,混匀. 30 s 后加 2 mL 钼酸盐溶液充分混匀,放置 15 min.

(2) 测量 用 10 mm 比色皿,于 700 nm 波长处,以零浓度溶液为参比,测量吸光度.

1.5.2 样品的测定

分取适量经滤膜过滤 (含磷量不超过 0.6 mg·L⁻¹) 加入 50 mL 比色管中,用水稀释至刻线. 以下按绘制校准曲线的步骤进行显色和测量. 减去空白实验的吸光度,并从校准曲线上查出含磷量.

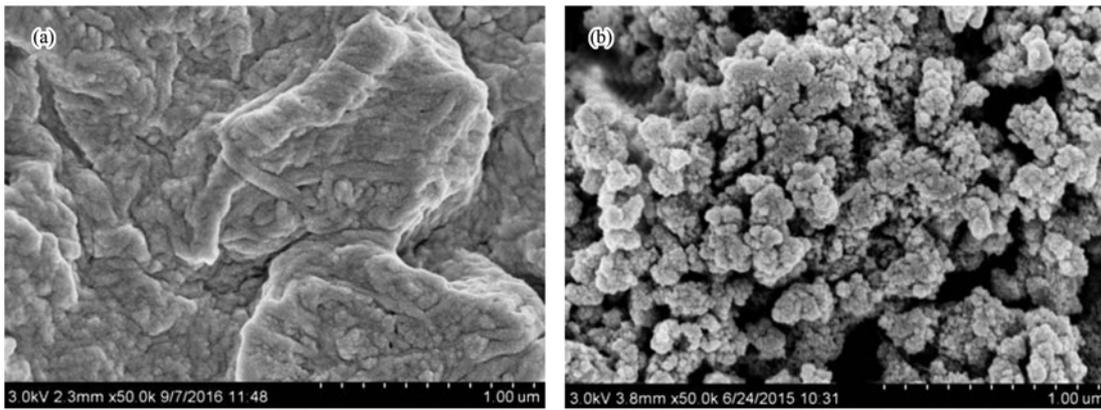
2 结果与讨论

2.1 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠的表征

铁锰复合氧化物/壳聚糖珠 (FMCB) 形状为不完全的球形,其组成成分中 80% 为铁锰复合氧化物,20% 的为壳聚糖. 随机挑选 100 个颗粒,对它的直径和机械强度进行测量发现,颗粒直径主要分布在 1.8 ~ 2.1 mm 之间,机械强度在 1.5 ~ 3.0 N 之间. 壳聚糖颗粒及 FMCB 的扫描电镜照片如图 1 所示. 从图 1(a) 可以看出纯壳聚糖颗粒表面比较密实,而从图 1(b) 发现,加入铁锰复合氧化物后,制得的 FMCB 的表面较粗糙,表面为多孔纤维结构. 这一结果也表明, FMCB 可能比壳聚糖颗粒具有更高的渗透性,更有利于溶液向吸附剂颗粒内部扩散. BET 的分析结果显示, FMCB 的比表面积为 248 m²·g⁻¹,孔容为 0.37 cm³·g⁻¹;而纯铁锰复合氧化物的比表面积和孔容分别为 309 m²·g⁻¹ 和 0.42 cm³·g⁻¹^[21]. 这表明成型过程并未显著降低吸附剂的比表面积,暗示 FMCB 可能具有良好的吸附性能.

2.2 吸附等温线

铁锰复合氧化物/壳聚糖珠 (FMCB) 以及纯壳聚糖颗粒对磷的吸附等温线如图 2 所示. 分别采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对实验数据进行拟合 (表 1), Langmuir 等温吸附模型适用于吸附剂表面发生单分子层吸附,且各吸附位置分布均匀,吸附质分子之间互不作用; Freundlich 等温吸附模型则更适用于有多分子层吸附发生的吸附过程^[18]. 结果表明, Langmuir 模型 ($R^2 = 0.963$) 较 Freundlich 模型 ($R^2 = 0.953$) 能更好地描述 FMCB 对磷的吸附过



(a) 壳聚糖颗粒; (b) FMCB

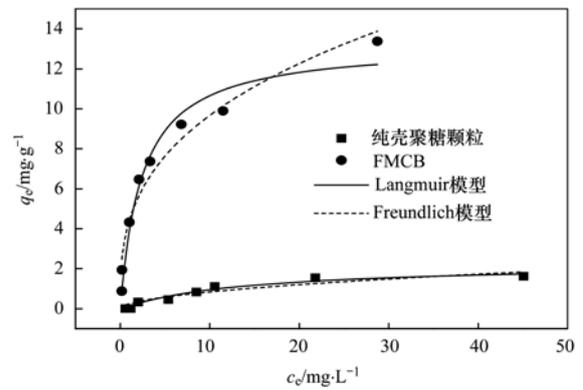
图 1 壳聚糖颗粒和 FMCB 的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of chitosan bead and FMCB

程. FMCB 对磷的吸附主要为单分子层吸附. 按 Langmuir 模型计算 FMCB 对磷最大的吸附容量为 $13.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 是纯壳聚糖颗粒 ($q_{\text{max}} = 2.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 5.8 倍, 同文献中报道的其他吸附剂 (表 2) 相比, FMCB 亦具有较高的吸附容量, 这暗示 FMCB 是一种具有较好应用前景的除磷吸附剂.

2.3 吸附动力学

铁锰复合氧化物/壳聚糖珠 (FMCB) 对磷的吸附动力学如图 3 所示. 从中可知, FMCB 对磷的吸附可分为两个阶段: 快速阶段 (0 ~ 12 h) 和慢速阶段 (12 ~ 36 h) [38]. 在初始阶段, 磷吸附量随时间迅速增加, 吸附速率较快; 随着时间的延长, 吸附速率逐渐减小, 吸附进入慢速阶段, 在 24 h 后吸附基本达到平衡状态. 这是因为在吸附动力学初始阶段, 吸



溶液体积 = 50 mL, 吸附剂投加量 = $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 pH = 7.0 ± 0.1 , 转速 = $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,
 T = $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, 平衡时间 = 36 h

图 2 FMCB 对磷的吸附等温线

Fig. 2 Sorption isotherm of phosphorus on the FMCB

表 1 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线参数拟合结果

Table 1 Langmuir and Freundlich isotherms parameters for phosphate sorption

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\text{max}}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	k_F	$1/n$	R^2
壳聚糖珠	2.28	0.071	0.949	0.25	0.522	0.870
FMCB	13.3	0.408	0.963	4.40	0.342	0.953

表 2 同其他吸附剂对磷的最大吸附容量的比较

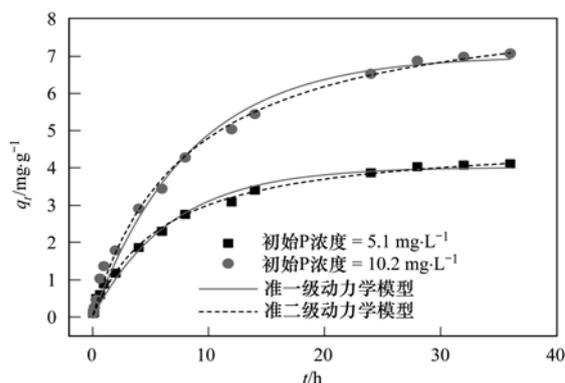
Table 2 Comparison of maximum phosphorus sorption capacities for different adsorbents

吸附剂	吸附剂形态	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	溶液 pH	$q_{\text{max}}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	文献
FMCB	颗粒	248	7.0	13.3	本研究
壳聚糖珠	颗粒	—	7.0	2.28	本研究
锆负载木质纤维素	颗粒	16.4	6.0 ± 0.2	8.75	[32]
磁性氧化铝	粉末	47.3	7.0	12.9	[33]
铁负载山杨木质纤维	颗粒	—	4.8 ± 0.2	4.30	[34]
磁性铁锆复合氧化物	粉末	106	4.0	13.7	[18]
铜氧化物负载活性炭纤维	粉末	—	4.0	29.4	[35]
铁负载陶瓷	颗粒	—	6.6	12.5	[36]
铁锰包覆海砂	颗粒	2.52	7.0	1.01	[37]
铁锰复合氧化物	粉末	309	5.6	36.0	[21]

附剂外表面吸附位点较多,液相与固表面离子浓度差较大,磷容易扩散到固体表面与之结合,故反应速率较快;随着吸附的进行,吸附位点逐渐饱和,吸附速率逐渐放缓,直至吸附平衡^[39]. 分别采用准一级和准二级动力学模型对磷吸附过程进行拟合(表3),结果表明该吸附过程比较符合准二级动力学模型. 由于准二级动力学模型是基于假定吸附速率受化学吸附机制控制的,说明磷在 FMCB 表面发生了化学吸附过程.

2.4 溶液 pH 的影响

溶液 pH 对铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB)吸附磷的影响如图4所示. 从中可知,溶液 pH 对磷吸附的影响较大. 在酸性条件下,磷的吸附容量最高;随着溶液 pH 的升高,磷的吸附量呈下降趋势. 尽管酸性条件有助于磷的吸附,但由于壳聚糖颗粒



溶液体积 = 1.5 L, 吸附剂投加量 = 1.0 g·L⁻¹,
pH = 7.0 ± 0.1, 转速 = 170 r·min⁻¹,
T = (25 ± 1) °C, 平衡时间 = 36 h

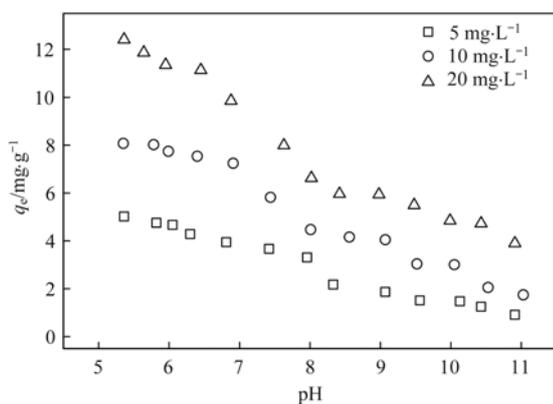
图3 吸附时间对 FMCB 吸附不同初始浓度磷的影响

Fig. 3 Effect of contact time on the adsorption capacity of phosphate with different initial concentrations by FMCB

表3 吸附动力学拟合参数

Table 3 Kinetic parameters for the phosphate adsorption by FMCB

P 初始浓度 /mg·L ⁻¹	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	q_e /mg·g ⁻¹	k_1 /h ⁻¹	R^2	q_e /mg·g ⁻¹	k_2 /g·(mg·h) ⁻¹	R^2
5.1	4.03	0.148	0.987	4.81	5.967	0.995
10.2	7.02	0.120	0.988	8.66	8.005	0.995



溶液体积 = 50 mL, 吸附剂投加量 = 1.0 g·L⁻¹,
pH = 7.0 ± 0.1, 转速 = 170 r·min⁻¹,
T = (25 ± 1) °C, 平衡时间 = 36 h

图4 溶液 pH 对 FMCB 吸附磷的影响

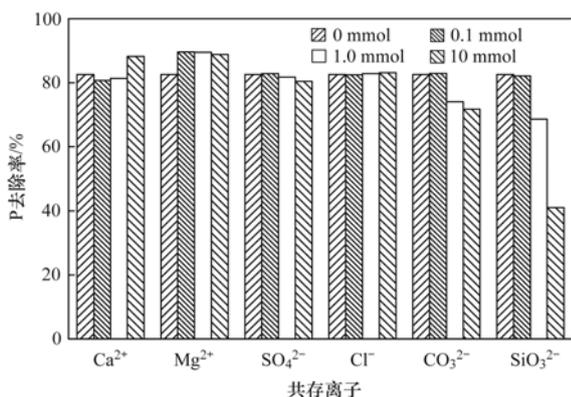
Fig. 4 Effect of pH on phosphate adsorption by FMCB

在 pH 低于 5.0 时会溶解^[40],因此,主要考察了溶液 pH 在 5 ~ 11 范围内磷的吸附. 在水溶液中,磷主要以 H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻ 的形式存在,较低的 pH 有助于吸附剂表面质子化,使吸附剂表面带正电荷,进而增加吸附剂表面与磷离子之间的静电引力,促进磷的吸附;随着 pH 的增高,吸附剂表面负电荷量逐渐增加,使磷离子和吸附剂表面产生静电斥力,进而导致

磷的吸附量下降^[21].

2.5 共存离子

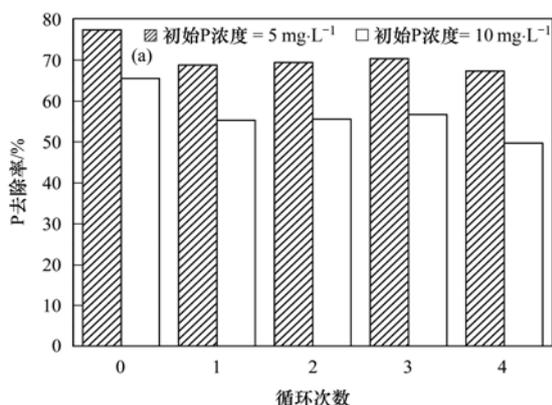
在自然水体中,通常会存在 CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、SiO₃²⁻、Ca²⁺、Mg²⁺ 等离子,其中阴离子可能通过竞争吸附抑制磷的去除,而阳离子可能通过共吸附促进磷的去除. 不同浓度的共存离子对 FMCB 吸附磷的影响如图5所示. 结果表明,阳离子 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 对吸附具有协同促进作用^[41]. 随着 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 离子浓度的增加,磷的去除率分别由 82% 增加到 88.2% 和 88.8%. 而阴离子主要通过竞争吸附抑制磷的去除. 其中, SiO₃²⁻ 对磷吸附的影响最为明显,当其浓度由 0 mmol·L⁻¹ 增大到 10 mmol·L⁻¹,磷去除率由 82.6% 降至 41.0%; CO₃²⁻ 的存在亦导致磷去除率的降低,随着其浓度由 0 mmol·L⁻¹ 增大到 10 mmol·L⁻¹,磷去除率由 82.6% 降至 71.8%;而 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 对磷的吸附几乎没有影响. 4 种离子对磷吸附的影响大小顺序为: SiO₃²⁻ > CO₃²⁻ > SO₄²⁻ ≥ Cl⁻. 这种影响顺序用离子之间的化学相似性来解释为:硅与磷位于元素周期表中同一周期的相邻位置,碳与磷位于对角线位置,硅和碳的阴离子形态与磷酸根非常相似,这样就会与磷酸根在吸附剂表面的活性位点产生较强的竞争吸附,从而导致磷去除率的



溶液体积 = 50 mL, 磷的初始浓度 = 5 mg·L⁻¹, 吸附剂投加量 = 1.0 g·L⁻¹, pH = 7.0 ± 0.1, 转速 = 170 r·min⁻¹, T = (25 ± 1) °C, 平衡时间 = 36 h

图5 共存离子对 FMCB 吸附磷的影响

Fig. 5 Effect of coexisting cations and anions on phosphate adsorption by FMCB



(a) 再生循环作用中磷去除率的变化; (b) 再生循环作用中吸附剂的损失率变化

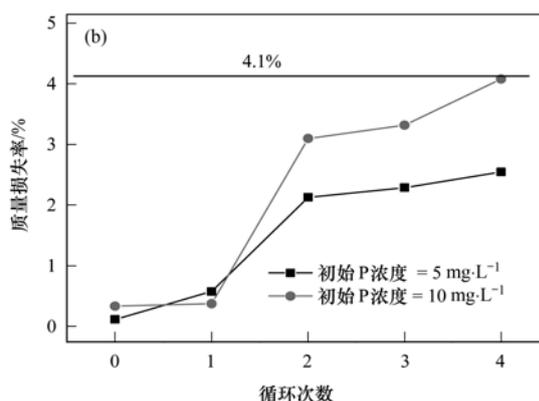


图6 吸附剂的再生

Fig. 6 Regeneration of the FMCB

mg·g⁻¹, 所以, 每次再生后对磷的去除率基本稳定. 由图6(b)可以看出, 每次再生实验后, 吸附剂质量都有一定的减少, 但前4次的质量损失率均低于初始量的4.1%, 这说明这种造粒方式有很强的可回收性. 总之, 与新制备的 FMCB 相比, 再生后的吸附剂对磷的吸附效能有所降低, 但仍保持了较高的去除率, 因此, FMCB 可以通过碱液再生后多次重复使用, 具有较强的可回收性能.

2.7 柱实验

按照地表水各个主要离子含量配制含 3 mg·L⁻¹ 磷的实验用水, 进行动态连续吸附除磷实验. 从图7(a)可以看出当空床接触时间为 10 min 条件下, 磷的出水浓度开始超出《中华人民共和国污水综合排放标准》(GB 8789-1996) 中磷酸盐的最

显著降低^[42].

2.6 吸附剂再生

为了有效评估已使用过的铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB)的重复利用性能, 利用不同浓度的 NaOH 溶液对其进行脱附再生, 结果表明, 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液脱附效果较好. 因此, 本研究中采用 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液对已吸附过磷的吸附剂进行脱附再生-再吸附实验, 共进行了 4 次循环, 其中, 0 次循环对应的磷去除率是指 FMCB 吸附剂初次吸附的磷去除率. 实验结果如图 6 所示. 由图 6(a)可以看出, 磷的初始浓度分别为 5 mg·L⁻¹ 及 10 mg·L⁻¹ 时, 第 1 次再生后吸附剂对磷的去除率均低于初次去除率, 第 2、3、4 次再生后磷的去除率与第 1 次再生后相差不大. 这主要是因为初始吸附后, 在接下来的吸附脱附循环实验中, 吸附剂颗粒上大约稳定残余的磷分别有 1.4 mg·g⁻¹ 和 4.5

高允许排放浓度 0.5 mg·L⁻¹ (一级标准) 时, 可处理 470 个柱体积的废水. 当空床接触时间增加到 20 min 时, 可处理的废水量可达到 800 个柱体积. 可见, 增加空床接触时间可提高废水处理量. 此外, 从图 7(b) 中发现, 在 FMCB 的吸附过程中, 铁溶出量约为 0.2 mg·L⁻¹, 锰溶出量约为 0.01 mg·L⁻¹, 不仅符合《污水综合排放标准》(GB 8789-1996) 中规定的对铁锰的排量限值, 而且也低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 中规定的铁含量 0.3 mg·L⁻¹, 锰含量为 0.1 mg·L⁻¹. 显然, FMCB 是一种环境友好、不产生二次污染的生物基吸附剂.

通过成本核算得出, 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠的合成成本为 1.6 万元·t⁻¹. 由柱实验可知, 当空床接触时间为 20 min 时, 可处理 800 个柱体积的废

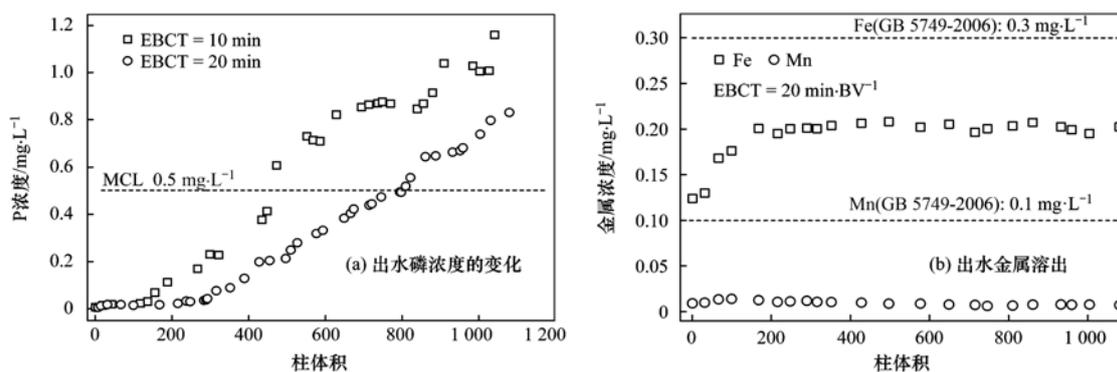


图7 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠吸附磷柱实验

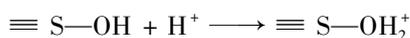
Fig. 7 Breakthrough curves for phosphate sorption from the simulated groundwater using the FMCB

水,即 25 g FMCB 可处理 54.4 L 废水. 因此,FMCB 首次吸附磷的成本为 $7.35 \text{ 元} \cdot \text{m}^{-3}$. 因 FMCB 具有良好的再生性能,一定程度上可降低除磷成本,再生费用约占 10%,则一次再生后,磷吸附成本下降为 $4.04 \text{ 元} \cdot \text{m}^{-3}$;经 4 次再生后,磷的吸附成本降为 $1.62 \text{ 元} \cdot \text{m}^{-3}$. 通过再生实验可知,再生 4 次以后,FMCB 仍然保持较高的磷去除率,因此,可以考虑增加再生次数以进一步降低磷吸附成本. 此外,由于 FMCB 是一种环境友好、无二次污染的吸附剂,由此推测,吸附磷后的 FMCB 可以作为一种潜在的磷源用于园林绿化等,这样既能避免磷的流失,也能使吸附剂得到合理的处置.

2.8 磷吸附机制

通过吸附等温线实验结果分析,铁锰复合氧化物/壳聚糖珠与磷酸根的反应主要发生在铁锰复合氧化物上. 根据文献报道,磷在铁锰复合氧化物表面发生了内表面络合吸附反应^[21]. 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB)与磷酸根可能发生的吸附过程如下.

在酸性条件下, H_2PO_4^- 是磷存在的主要形态. 可能发生的反应如下:



在弱碱性条件下, HPO_4^{2-} 是磷存在的主要形态. 可能发生的反应如下:



3 结论

(1) 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB)对磷具

有良好的吸附性能,在 $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$ 时,最大吸附容量为 $13.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;在较宽 pH 范围(5.0 ~ 10.0)对磷都有较好的吸附去除能力;共存阳离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 能促进 FMCB 对磷的吸附,共存阴离子对磷的吸附产生竞争吸附,影响大小为: $\text{SiO}_3^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \geq \text{Cl}^-$.

(2) 当磷初始浓度为 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附柱达到穿透(即出水口磷浓度达到 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,可处理 800 个柱体积的模拟含磷废水.

(3) 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠具有良好的再生性能,用 NaOH 溶液可使吸附的磷有效脱附,吸附剂可多次重复使用.

参考文献:

- [1] Awual M R, Jyo A, Ihara T, *et al.* Enhanced trace phosphate removal from water by zirconium(VI) loaded fibrous adsorbent [J]. *Water Research*, 2011, **45**(15): 4592-4600.
- [2] 李如忠, 刘科峰, 钱靖, 等. 合肥市典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价[J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1718-1726.
Li R Z, Liu K F, Qian J, *et al.* Nitrogen and phosphate pollution characteristics and eutrophication evaluation for typical urban landscape waters in Hefei City [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1718-1726.
- [3] Lu J B, Liu H J, Zhao X, *et al.* Phosphate removal from water using freshly formed Fe-Mn binary oxide: adsorption behaviors and mechanisms[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **455**: 11-18.
- [4] Delgadillo-Mirquez L, Lopes F, Taidi B, *et al.* Nitrogen and phosphate removal from wastewater with a mixed microalgae and bacteria culture[J]. *Biotechnology Reports*, 2016, **11**: 18-26.
- [5] Jena J, Kumar R, Saifuddin M, *et al.* Anoxic-aerobic SBR system for nitrate, phosphate and COD removal from high-strength wastewater and diversity study of microbial communities [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2016, **105**: 80-89.
- [6] 李柏林, 梁亚楠, 张程琛, 等. 粉煤灰-铝土矿改性制备铝铁复合混凝剂的除磷性能及混凝机理研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(7): 2503-2511.
Li B L, Liang Y N, Zhang C C, *et al.* Preparation of

- monohydrate-coal ash composite flocculant: phosphorus removal performance and flocculation mechanism [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(7): 2503-2511.
- [7] Blaney L M, Cinar S, SenGupta A K. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater[J]. *Water Research*, 2007, **41**(7): 1603-1613.
- [8] Rai J, Kumar D, Pandey L K, *et al.* Potential of cyanobacterial biofilms in phosphate removal and biomass production [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, **177**: 138-144.
- [9] Zheng X D, Pan J M, Zhang F S, *et al.* Fabrication of free-standing bio-template mesoporous hybrid film for high and selective phosphate removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **284**: 879-887.
- [10] 魏泽军, 谢建平, 黄玉明. 潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响[J]. *环境科学*, 2012, **33**(11): 3812-3819.
Wei Z J, Xie J P, Huang Y M. Effect of the subsurface constructed wetland evolution into free surface flow constructed wetland on the removal of organic matter, nitrogen, and phosphorus in wastewater [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(11): 3812-3819.
- [11] Huang H M, Zhang P, Zhang Z, *et al.* Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **127**: 302-310.
- [12] Jia Y S, Wang H Y, Zhao X S, *et al.* Kinetics, isotherms and multiple mechanisms of the removal for phosphate by Cl-hydrocalumite[J]. *Applied Clay Science*, 2016, **129**: 116-121.
- [13] Han C Y, Liu H, Chen H R, *et al.* Adsorption performance and mechanism of As(V) uptake over mesoporous Y-Al binary oxide [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, **65**: 204-211.
- [14] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **298**(2): 602-608.
- [15] 王宇, 谌建宇, 李小明, 等. 镧改性粉煤灰合成沸石的同步脱氨除磷研究[J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(7): 1152-1158.
Wang Y, Chen J Y, Li X M, *et al.* Simultaneous removal of ammonium and phosphate in waste water by La-modified synthetic zeolite from coal fly ash [J]. *China Environmental Science*, 2011, **31**(7): 1152-1158
- [16] Chen J, Yan L G, Yu H Q, *et al.* Efficient removal of phosphate by facile prepared magnetic diatomite and illite clay from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **287**: 162-172.
- [17] Tofi A S, Taddesse A M, Tesfahun K T, *et al.* Fe-Al binary oxide nanosorbent: synthesis, characterization and phosphate sorption property [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4**(2): 2458-2468.
- [18] Long F, Gong J L, Zeng G M, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**(2): 448-455.
- [19] Guo H C, Li W J, Wang H Y, *et al.* A study of phosphate adsorption by different temperature treated hydrous cerium oxides [J]. *Rare Metals*, 2011, **30**(1): 58-62.
- [20] Mustafa S, Zaman M I, Khan S. pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO₂ [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **301**(2): 370-375.
- [21] Zhang G S, Liu H J, Liu R P, *et al.* Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **335**(2): 168-174.
- [22] Sarkar S, Guibal E, Quignard F, *et al.* Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, **14**: 715.
- [23] Chang F F, Qu J H, Liu H J, *et al.* Fe-Mn binary oxide incorporated into diatomite as an adsorbent for arsenite removal: preparation and evaluation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **338**(2): 353-358.
- [24] Li X, He K, Pan B C, *et al.* Efficient As(III) removal by macroporous anion exchanger-supported Fe-Mn binary oxide: behavior and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **193-194**: 131-138.
- [25] Sargtn I, Kaya M, Arslan G, *et al.* Preparation and characterisation of biodegradable pollen-chitosan microcapsules and its application in heavy metal removal [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **177**: 1-7.
- [26] Muzzarelli R A A. Chitosan composites with inorganics, morphogenetic proteins and stem cells, for bone regeneration[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, **83**(4): 1433-1445.
- [27] Sankar M U, Aigal S, Maliyekkal S M, *et al.* Biopolymer-reinforced synthetic granular nanocomposites for affordable point-of-use water purification [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, **110**(21): 8459-8464.
- [28] Qi J Y, Zhang G S, Li H N. Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **193**: 243-249.
- [29] Lagergreen S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe[J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, **24**(4): 1-39.
- [30] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, **34**(5): 451-465.
- [31] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 246-248.
- [32] Zong E M, Liu X H, Jiang J H, *et al.* Preparation and characterization of zirconia-loaded lignocellulosic butanol residue as a bio-sorbent for phosphate removal from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2016, **387**: 419-430.
- [33] 赖立, 谢强, 方文佩, 等. 水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用[J]. *环境科学*, 2016, **37**(4): 1444-1450.
Lai L, Xie Q, Fang W K, *et al.* Removal and recycle of phosphorus from water using magnetic core/shell structured Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles functionalized with hydrous aluminum oxide [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1444-1450.
- [34] Eberhardt T L, Min S H, Han J S. Phosphate removal by refined aspen wood fiber treated with carboxymethyl cellulose and ferrous chloride[J]. *Bioresource Technology*, 2006, **97**(18): 2371-2376.
- [35] Zhang L, Wan L H, Chang N, *et al.* Removal of phosphate from

- water by activated carbon fiber loaded with lanthanum oxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3): 848-855.
- [36] Wang D, Chen N, Yu Y, *et al.* Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **464**: 277-284.
- [37] 李海宁, 陈静, 李秋梅, 等. 铁锰复合氧化物包覆海砂的吸附除磷研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(3): 880-886.
Li H N, Chen J, Li Q M, *et al.* Adsorptive removal of phosphate from water using Fe-Mn binary oxide coated sea sand[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(3): 880-886.
- [38] 崔蒙蒙, 王殿升, 黄天寅, 等. 人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能[J]. *环境科学*, 2016, **37**(9): 3498-3507.
Cui M M, Wang D S, Huang T Y, *et al.* Adsorption characteristics of phosphorus wastewater on the synthetic ferrihydrite[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3498-3507.
- [39] Zhou Q, Wang X Z, Liu J Y, *et al.* Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol-Gel method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **200-202**: 619-626.
- [40] Khan S A, Khan S B, Kamal T, *et al.* Antibacterial nanocomposites based on chitosan/Co-MCM as a selective efficient adsorbent for organic dyes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, **91**: 744-751.
- [41] Atouei M T, Rahnemaie R, Kalanpa E G, *et al.* Competitive adsorption of magnesium and calcium with phosphate at the goethite water interface: kinetics, equilibrium and CD- MUSIC modeling[J]. *Chemical Geology*, 2016, **437**: 19-29.
- [42] Li G L, Gao S, Zhang G S, *et al.* Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **235**: 124-131.
- [43] GB 8978-1996 污水综合排放标准[S].
- [44] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年12月15日 第37卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 12 Dec. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行