ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 7 期
2018 年 7 月 15 日

目 次

近 20 年来中国典型区域 $PM_{2.5}$ 时空演变过程 …… 罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)
西安市 $PM_{2.5}$ 健康损害价值评估 …… 魏国茹,史兴民 (3014)
河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析 …… 江琪,王飞,孙业乐 (3022)
南京北郊秋季 $PM_{2.5}$ 碳质组分污染特征及来源分析 …… 徐足飞, 曹芳, 高嵩, 鲍孟盈, 石一凡, 章炎麟, 刘晓妍, 范美益, 张雯淇, 卞航,刘寿东 (3033)
临安夏季霾和清洁天气 $PM_{2.5}$ 化学组成特征比较 … 梁林林, 孙俊英, 张养梅, 刘畅, 徐婉筠, 张根, 刘旭艳, 马千里 (3042)
盘锦市秋冬季节 $PM_{2.5}$ 中碳组分特征及来源解析 …… 张蕾, 姬亚芹, 张军, 王士宝, 李越洋, 赵静琦, 张伟 (3051)
南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应 …… 黄聪聪, 马嫣, 郑军 (3057)
夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 …… 李鹏志, 李茜, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (3067)
太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 …… 叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)
杭州地区大气 CO_2 体积分数变化特征及影响因素 …… 浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)
典型工业源 VOCs 治理现状及排放组成特征 …… 景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)
地级市域工业 VOCs 排放源产排特性及其控制技术应用现状:以秦皇岛市为例 …… 胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)
青霉素发酵尾气 VOCs 污染特征及健康风险评价 …… 郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康汇,王姗姗 (3102)
轻型汽油车尾气 OC 和 EC 排放因子实测研究 …… 黄成,胡磬遥,鲁君 (3110)
南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 …… 田春晖, 杨若杼, 古丽扎尔·依力哈木, 钱新, 王金花, 李慧明 (3118)
西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析 …… 石栋奇,卢新卫 (3126)
三峡库区主要河流秋季 pCO_2 及其影响因素 …… 罗佳宸,毛璐,李思悦 (3134)
泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素 …… 寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)
生物滞留对城市地表径流磷的去除途径 …… 李立青,刘雨情,杨佳敏,王娟 (3150)
淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系 …… 杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)
抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系 …… 李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)
蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响 …… 王永平,谢瑞,晁建颖,姬昌辉,于剑 (3179)
生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响 …… 徐德福, 潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)
Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能 …… 张兰河,高伟围,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)
Fe/Cu 双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制 …… 李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)
铌酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(Ⅱ)的吸附行为及机制 …… 康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)
铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验 …… 蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 董杨, 刘文哲 (3222)
制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法 …… 仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)
电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响 … 陆宇琴, 刘金梦, 王新华, 李秀芬, 李晔 (3240)
不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的 COD 需求 …… 李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)
基质浓度对 ABR 反应器 SAD 协同脱氮除碳效能影响 …… 张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)
采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除 …… 付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)
间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性 …… 高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)
基于高通量测序的 SBR 反应器丝状膨胀污泥菌群分析 …… 洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)
纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 …… 苏润华,丁丽丽,任洪强 (3286)
气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响 …… 张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)
活性污泥胞外多聚物提取方法的比较 …… 孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)
耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌 H97 的鉴定及其好氧反硝化特性 …… 蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)
PFOS 前体物质(PreFOSs)降解菌的分离鉴定及其降解特性 …… 赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳丽芬 (3321)
采油井场土壤微生物群落结构分布 …… 蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)
铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征 …… 王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)
广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险 …… 郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)
邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 …… 杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)
成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素 …… 李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)
塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性 …… 赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)
塔里木盆地北缘绿洲 4 种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系 …… 安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)
高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制 …… 唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)
施硼对水稻幼苗吸收和分泌砷的影响 …… 朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)
不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 …… 胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)
南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估 …… 赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)
三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析 …… 程楠, 谢青, 樊宇飞, 王永敏, 张成, 王定勇 (3426)
人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 …… 时红蕾,王晓昌,李倩 (3434)
COD/SO_4^{2-} 对青霉素菌渣厌氧消化影响 …… 强虹,李玉友,裴梦富 (3443)
果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征 …… 何品晶,蒋宁羚,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)
兽用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田 NH_3 挥发的影响 …… 庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)
《环境科学》征订启事(3141) 《环境科学》征稿简则(3202) 信息(3229, 3433, 3451)

制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响：共沉淀法与机械物理混合法

仲艳[1,2]，王建燕[1,2]，陈静[1*]，张高生[3*]

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所，中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室，山东省海岸带环境工程技术研究中心，烟台 264003；2. 中国科学院大学，北京 100049；3. 广州大学，珠江三角洲水质安全与保护协同创新中心暨省部共建重点实验室，广州 510006)

摘要：为了研究制备方法对金属复合氧化物表面性质与吸附性能的影响，本文分别采用共沉淀法与机械物理混合法制备了铁钛复合氧化物 ^{C}Fe-Ti 与 ^{M}Fe-Ti. 采用 SEM、BET、XRD 与 FTIR 等表征技术，研究了两种铁钛复合氧化物 ^{C}Fe-Ti 与 ^{M}Fe-Ti 的形貌结构、比表面积、表面羟基浓度等表面特性；通过批式吸附实验，考察了其磷吸附性能. 结果表明，与纯的氧化物 FeOOH 及 TiO_2 相比，共沉淀法制备的^{C}Fe-Ti 纳米颗粒更疏松，孔结构更发达，表面羟基浓度更高，^{C}Fe-Ti 的最大磷吸附容量达 40.6 $mg\cdot g^{-1}$，高于纯 FeOOH (27.2 $mg\cdot g^{-1}$) 与 TiO_2 (16.7 $mg\cdot g^{-1}$)，分别为其 1.5 倍和 2.4 倍，展示了显著的协同效应. 而^{M}Fe-Ti 的形貌结构和表面性质与 FeOOH 及 TiO_2 相比变化不大，其磷最大吸附容量为 22.7 $mg\cdot g^{-1}$，不仅明显低于 ^{C}Fe-Ti，且低于纯 FeOOH，表明未产生协同效应. 研究也表明，磷在^{C}Fe-Ti 与^{M}Fe-Ti 表面的吸附性质未发生变化，均通过形成内层表面络合物而发生了化学吸附. 因此，金属复合氧化物的表面性质和吸附性能与其制备方法密切相关，与机械物理混合法相比，共沉淀法是一种更为简单经济制备高效能铁钛复合氧化物磷吸附剂的方法.

关键词：铁钛复合氧化物；共沉淀；机械物理混合；磷；吸附

中图分类号：X703.1；X131.2 **文献标识码**：A **文章编号**：0250-3301(2018)07-3230-10 **DOI**：10.13227/j.hjkx.201709275

Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing

ZHONG Yan[1,2], WANG Jiang-yan[1,2], CHEN Jing[1*], ZHANG Gao-sheng[3*]

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Research Center for Coastal Environment Engineering and Technology of Shandong Province, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Key Laboratory of Water Safety and Protection in Pearl River Delta, Ministry of Education, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To investigate the effect of preparation methods on surface characteristics and adsorption properties of the formed metal composite oxides, two kinds of iron-titanium binary oxides were synthesized by a coprecipitation method or a physical mixing method and were denoted as ^{C}Fe-Ti and ^{M}Fe-Ti, respectively. The prepared ^{C}Fe-Ti and ^{M}Fe-Ti were systematically characterized using SEM, XRD, BET, and FTIR techniques. Their phosphate adsorption behaviors were also studied via batch adsorption experiments. Compared with pure FeOOH and TiO_2, ^{C}Fe-Ti exhibited a looser nanostructure with more pore and surface hydroxyls. Moreover, the ^{C}Fe-Ti had a high maximal phosphorus adsorption capacity of 40.6 $mg\cdot g^{-1}$, which is about 1.5 times and 2.4 times as high as that of pure FeOOH (27.2 $mg\cdot g^{-1}$) and TiO_2 (16.7 $mg\cdot g^{-1}$), respectively. This suggests that an obvious synergistic effect is present in the ^{C}Fe-Ti system. However, the morphology and structure of ^{M}Fe-Ti were not significantly different from those of pure FeOOH and TiO_2. The maximal adsorption capacity of ^{M}Fe-Ti was 22.7 $mg\cdot g^{-1}$, which is obviously lower than that of ^{C}Fe-Ti and even lower than that of pure FeOOH. Evidently, there is no synergistic effect in the ^{M}Fe-Ti system. In addition, phosphate adsorption mechanisms at the surface of ^{C}Fe-Ti and ^{M}Fe-Ti were the same as those of their component oxides, and chemical adsorption occurred at the surface of the oxides through the formation of inner-sphere complexes. Therefore, the surface characteristics and adsorption properties of the metal composite oxides were closely related to their preparation methods. The coprecipitation method was a simpler and more economical way than the physical mixing method to fabricate a highly effective iron-titanium binary oxide for phosphate adsorption.

Key words: iron-titanium binary oxide; coprecipitation; physical mixing; phosphate; adsorption

收稿日期：2017-09-29；**修订日期**：2018-01-04

基金项目：国家自然科学基金项目(51478457)；中国科学院烟台海岸带研究所自主部署项目(YICY755021012)

作者简介：仲艳(1991～)，女，硕士研究生，主要研究方向为区域水环境污染过程、水污染控制技术，E-mail：zhongy_1216@163.com

* 通信作者，E-mail：jchen@yic.ac.cn；zgs77@126.com

磷是生物生长的重要营养元素之一，但过量的磷会导致水体富营养化，引发水华或赤潮，破坏水体的生态环境，进而影响人类健康和水生生物生长[1~3]. 为了有效控制水体中磷含量，工业废水和生活污水的除磷处理愈加受到重视. 常用的除磷方法主要有生物法[4]、化学混凝法[5]、吸附法[6,7]、离子交换法[8]、电化学法[9]与人工湿地法[10]等，其中，吸附法具有经济、高效、适应性强、无二次污染等优点，并且能够有效处理含磷量较低的废水，是一种具有良好应用前景的除磷方法[11, 12].

近年来，磷吸附剂的研究由传统的碳质类吸附剂、矿物类吸附剂等天然吸附材料逐渐向纳米型合成类金属氧化物转变，如铁氧化物[13, 14]、铝氧化物[15]、锌氧化物[16]、锆氧化物[17, 18]及锰氧化物[19,20]等. 而且，研究表明，将两种或两种以上金属氧化物结合在一起，制备的铁锰[7,21]、铈锆[22]、铁铝[23]和铁镧[24]等金属复合氧化物，不仅可以继承母体组分的优点，且组分间相互取长补短，比单一金属氧化物具有更好的选择性、吸附性及更高的磷吸附容量，为强化除磷提供了经济高效的新型吸附材料.

目前报道的金属复合氧化物的制备方法主要有共沉淀法、溶胶凝胶法与机械物理混合法[23,25]，不同的制备方法将会影响金属复合氧化物的形貌、比表面积、孔结构、粒径等表面性质，进而影响其吸附性能. Wang 等[26]用共沉淀法制备了铁铝摩尔比例为 1∶1的铁铝复合氧化物，平均粒径为 12.5 μm，比表面积为 80.5 $m^2 \cdot g^{-1}$，磷吸附容量为 31.2 $mg \cdot g^{-1}$ (pH 4.5)；同样的铁铝摩尔比下，De Sousa 等[23]用溶胶凝胶法制备铁铝复合氧化物介孔球，比表面积高达 239 $m^2 \cdot g^{-1}$，磷吸附容量达 61.5 $mg \cdot g^{-1}$ (pH 3.0). 然而，在实际应用中，与溶胶凝胶法相比，共沉淀法和机械物理混合法具有操作简单、耗时短、成本低等特点，更适用于大规模金属复合氧化物吸附材料的生产.

金属复合氧化物的组成与结构较为复杂，对于其所展现的优异磷吸附性能的原因，国内外仅少数研究者开展了初步研究，结果表明，对于特定复合氧化物体系，吸附剂的表面特征可能是影响吸附性能的主要因素[27,28]. 深入研究制备过程对金属复合氧化物表面性质的影响，阐释金属复合氧化物高吸附性能的原因，对开发经济、高效、新型金属复合氧化物吸附材料具有重要的指导意义. 本文分别采用共沉淀法与机械物理混合法制备了两种铁钛复合氧化物，通过磷吸附实验，采用 SEM、BET、XRD 与 FTIR 等表征技术，考察制备方法对铁钛复合氧化物表面性质的影响，分析铁钛复合氧化物表面性质与磷吸附性能的内在关系，进而阐释制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响，以期为新型高效磷吸附剂的设计与研制提供科学依据.

1　材料与方法

1.1　实验试剂与仪器

试剂：$FeCl_3 \cdot 6H_2O$、$Ti(SO_4)_2$、NaOH、HNO_3、KH_2PO_4、氨水均为分析纯，实验用水均为去离子水. 磷储备液用 KH_2PO_4 配置，磷浓度为 1 000 $mg \cdot L^{-1}$，使用时逐级稀释.

实验仪器：HZQ-C 型空气恒温振荡器，DH-201 型电热恒温干燥箱，OPTIMA7000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)，pH 计 (奥立龙 3STAR).

1.2　铁钛复合氧化物制备

共沉淀法制备铁钛复合氧化物：以 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Ti(SO_4)_2$ 为原料，按照设定的铁钛摩尔比，将一定质量的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Ti(SO_4)_2$ 溶于 400 mL 去离子水中，搅拌，向上述混合液中逐滴加入 1 $mol \cdot L^{-1}$ 氨水，至混合液 pH 为 7.0 ± 0.1，继续搅拌形成的悬浊液 1 h，陈化 4 h，倾出上清液，用去离子水洗涤沉淀物 3 ~ 4 次，过滤，55℃烘干，研磨，得到铁钛复合氧化物，记为 ^{C}Fe-Ti.

机械物理混合法制备铁钛复合氧化物：按照上述实验方法，分别将一定质量的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Ti(SO_4)_2$ 溶于去离子水中，加入氨水，形成铁氧化物和钛氧化物的悬浊液，按铁钛摩尔比为 4.25∶1的比例，将二者悬浊液混合，搅拌 1 h，陈化 4 h，洗涤，过滤，烘干，研磨，得到铁钛复合氧化物，记为 ^{M}Fe-Ti.

纯铁氧化物与钛氧化物的制备：将铁氧化物和钛氧化物的悬浊液分别陈化、洗涤、过滤、烘干、研磨，得到的单一组分的铁氧化物 FeOOH 和钛氧化物 TiO_2.

1.3　铁钛复合氧化物等材料的表征

1.3.1　SEM 观测

用扫描电子显微镜 (SEM，Hitachi S-4800，Japan) 测试观察 FeOOH、TiO_2、^{C}Fe-Ti 与 ^{M}Fe-Ti 的形貌和粒径.

1.3.2　XRD 表征

用 X 射线衍射仪 (XRD，D/max 2500VPC，Rigaku Co，Japan) 分析 FeOOH、TiO_2、^{C}Fe-Ti

与^{M}Fe-Ti 的晶体结构.

1.3.3 BET 测定

用 N_2 吸附-脱附等温线与 BET 方程结合(比表面和孔径分析仪, Quantachrome Asiq)计算 FeOOH、TiO_2、^{C}Fe-Ti 与^{M}Fe-Ti 的比表面积、孔容和孔径等参数.

1.3.4 FTIR 测定

分别取 1 ~ 2 mg 金属氧化物, 干燥研磨后与溴化钾粉末混合均匀, 装入磨具内,在压片机上压制成片,利用傅氏变换拉曼红外谱仪(Nicolet is10, Thermo SCIENTIFIC)测定其 FTIR 谱图, 分析 FeOOH、TiO_2、^{C}Fe-Ti 与^{M}Fe-Ti 的表面官能团的特征与结构信息.

1.3.5 表面羟基浓度测定

分别取 0.3 g 金属氧化物,投加到 50 mL 浓度为 20 ~ 90 mmol·L^{-1}的 NaOH 溶液中,常温下 170 r·min^{-1}搅拌 4 h,经 0.45 μm 滤膜过滤后,用 HCl 标准溶液滴定过量 NaOH,通过计算消耗 NaOH 的量,确定表面羟基浓度[29].

1.4 磷吸附实验

吸附实验均在 100 mL 规格的塑料瓶中进行(吸附动力学实验除外),其中去离子水配制的含磷溶液总体积 50 mL,背景电解质为 $NaNO_3$ 0.01 mol·L^{-1},使用 NaOH 或 HNO_3 调节 pH 值,使稳定在 7.0 ±0.1(pH 影响除外); 将塑料瓶放入恒温振荡器振荡一定时间(25℃, 170 r·min^{-1}),经 0.45 μm 滤膜过滤后,采用 ICP-OES 测定磷浓度.

1.4.1 不同铁钛比例^{C}Fe-Ti 的磷吸附性能

配制一系列磷浓度为 20 mg·L^{-1}的溶液,投加不同铁钛摩尔比例^{C}Fe-Ti 吸附剂,其投加量为 200 mg·L^{-1},吸附完毕后取样,过膜,测定溶液中磷浓度.

1.4.2 吸附等温线

在一系列盛有 50 mL 不同磷浓度(2 ~ 60 mg·L^{-1})的溶液中进行吸附等温线测定实验,吸附剂投加量为 200 mg·L^{-1},吸附完毕后取样,过膜,测定溶液中磷浓度.

1.4.3 吸附动力学

在 1.5 L 的磷溶液中进行吸附动力学实验,吸附剂投加量为 200 mg·L^{-1},每隔一定时间取样,过膜后分析溶液中的磷浓度.

1.4.4 pH 及离子强度对磷吸附的影响

配制一系列磷浓度为 10 mg·L^{-1}的溶液,吸附剂投加量为 500 mg·L^{-1},考察不同最终 pH 值(3.0 ~ 11.0)和 $NaNO_3$ 这 3 种不同离子强度(0.1、0.01、0.001 mol·L^{-1})时对磷吸附的影响. 用 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH,使最终 pH 稳定在不同预定值.

1.5 数据分析方法

1.5.1 吸附等温线模型拟合

吸附等温线用于描述不同磷平衡浓度下的吸附容量,通过对吸附过程的拟合可以得到吸附剂对磷的最大吸附容量. 对磷的吸附等温线用 Langmuir 方程[公式(1)]和 Freundlich 方程[公式(2)]进行拟合.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \tag{1}$$

$$\lg q_e = \frac{1}{n}\lg c_e + \lg k_F \tag{2}$$

式中,c_e(mg·L^{-1})是吸附达到平衡时的溶液中磷浓度,q_e(mg·g^{-1})是吸附达到平衡时的磷吸附量,q_m(mg·g^{-1})是最大磷吸附容量,k_L(L·mg^{-1})是与吸附能相关的吸附常数,k_F 和 n 是 Freundlich 常数.

1.5.2 吸附动力学模型拟合

吸附剂对磷的吸附速率通过吸附动力学实验进行考察. 本研究选择准一级动力学模型[公式(3)]、准二级动力学模型[公式(4)]来描述此过程的吸附动力学.

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \tag{4}$$

式中,q_e(mg·g^{-1})和 q_t(mg·g^{-1})分别是平衡态时和时间 t 时的磷吸附量,k_1(min^{-1})是准一级吸附速率常数,k_2[mg·(g·min)$^{-1}$]是准二级吸附速率常数.

2 结果与讨论

2.1 铁钛摩尔比(量比)对^{C}Fe-Ti 磷吸附性能的影响

不同铁钛摩尔比(Fe∶Ti)的铁钛复合氧化物^{C}Fe-Ti 磷吸附性能如图 1 所示. 当铁钛摩尔比为 1∶0与 0∶1时,分别为单一组分的纯铁氧化物 FeOOH 以及纯钛氧化物 TiO_2,实验条件下,其磷吸附量分别为 18.9 与 10.2 mg·g^{-1}. 随着钛的加入,^{C}Fe-Ti 的磷吸附量不断增加,当铁钛摩尔比为 4.25∶1时,其磷吸附量最大,为 29.2 mg·g^{-1},分别约为 FeOOH 与 TiO_2 磷吸附量的 1.5 倍与 2.9 倍; 随着钛含量的进一步增加,^{C}Fe-Ti 的磷吸附量却逐渐降低,当铁钛摩尔比为 1∶2时,磷吸附量降至 19.2 mg·g^{-1},仍然

高于纯 FeOOH 与 TiO_2 的磷吸附量. 显然,共沉淀法制备的铁钛复合氧化物^{C}Fe-Ti 的磷吸附性能明显优于单一组分氧化物 FeOOH 与 TiO_2,展示了显著的协同效应,而且铁钛摩尔比对^{C}Fe-Ti 的磷吸附性能具有一定影响,实验条件下,铁钛摩尔比为 4.25∶1 时,^{C}Fe-Ti 的磷吸附量最高,因此,选用铁钛摩尔比为 4.25∶1的^{C}Fe-Ti 进行以下研究.

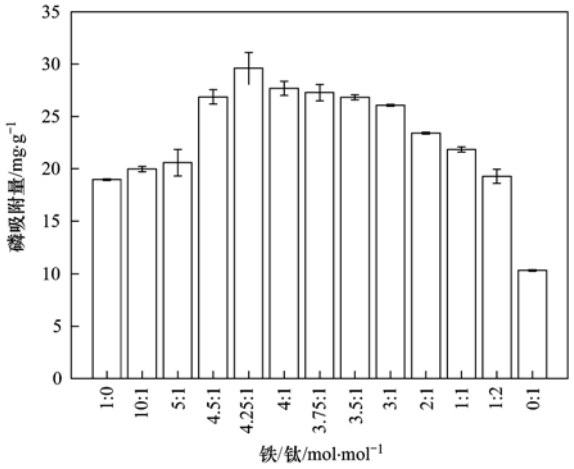


图 1　铁钛摩尔比对^{C}Fe-Ti 磷吸附性能的影响

Fig. 1　Effect of different Fe/Ti molar ratios on phosphate adsorption by ^{C}Fe-Ti

2.2　铁钛复合氧化物的表征

2.2.1　SEM 表征

FeOOH、TiO_2、^{C}Fe-Ti 与^{M}Fe-Ti 的扫描电镜照片如图 2 所示. 从中可知, 4 种材料均是由纳米级的颗粒团簇而成,其中, FeOOH 与 TiO_2 中的颗粒堆积紧密,表面凹凸不平,颗粒较小. 共沉淀法制备的复合氧化物^{C}Fe-Ti,颗粒较疏松,表面更粗糙,具有多孔结构; 而机械物理混合法制备的^{M}Fe-Ti 形貌与 FeOOH、TiO_2 无较大差异. 这可能是因为共沉淀法制备^{C}Fe-Ti 过程中,使材料表面形貌发生了变化,而机械物理混合法仅是将生成的 FeOOH 与 TiO_2 进行物理混合,是组分间简单掺杂混合,对材料的形貌影响不大.

2.2.2　XRD 表征

FeOOH、TiO_2、^{C}Fe-Ti 与^{M}Fe-Ti 的 XRD 图谱如图 3 所示,表明 4 种材料均为无定型结构的金属氧化物. 其中 FeOOH 图谱在大约 35.4°和 62.2°的位置出现两个特征峰,这与两线水合氧化铁结构相似[30]; TiO_2 图谱在 20°~30°之间有一个较宽的振动峰,类似锐钛型 TiO_2 结构; ^{C}Fe-Ti 图谱中,两个特征峰的位置与 FOOH 特征峰基本一致,但峰强减弱,无 TiO_2 的特征峰出现; ^{M}Fe-Ti 图谱中特征峰强度较弱,但既有与 FeOOH 相近的两个特征峰,也存在与 TiO_2 相似的较宽的特征峰. 由此推测,共沉淀法制备的^{C}Fe-Ti 中,可能是铁氧化物包覆在钛氧化物表面,改变了钛氧化物之间的结合方式,使得钛氧化物的特征峰消失; 而机械混合法制备的^{M}Fe-Ti 中,仅是简单的物理掺杂,不影响铁氧化物与钛氧化物的结合方式,这与 SEM 表征结果也具有一致性.

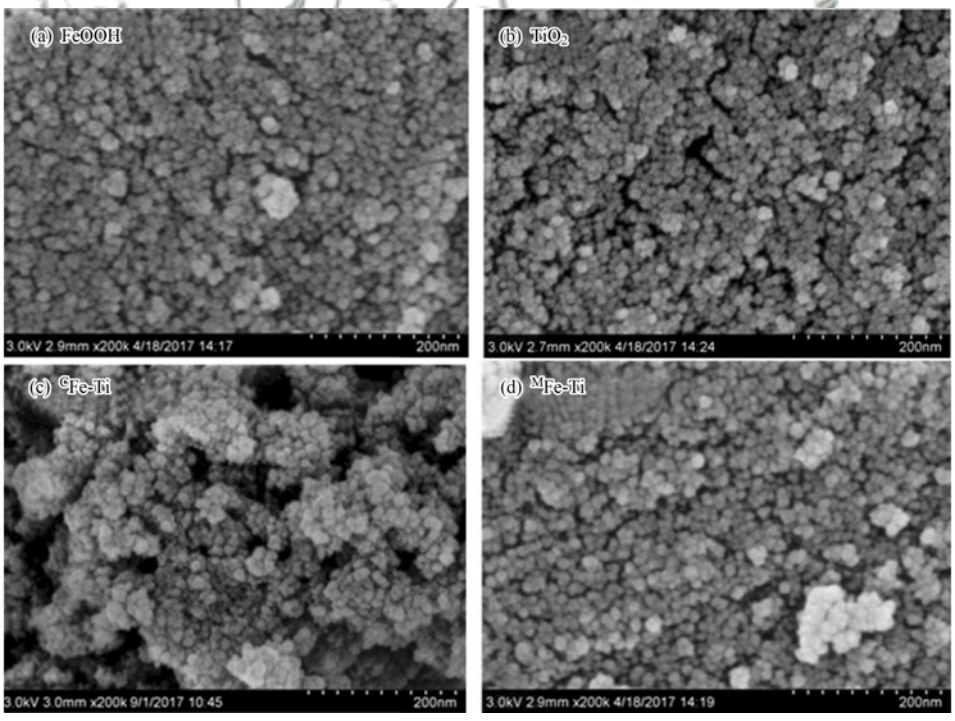


图 2　扫描电镜照片

Fig. 2　SEM micrographs

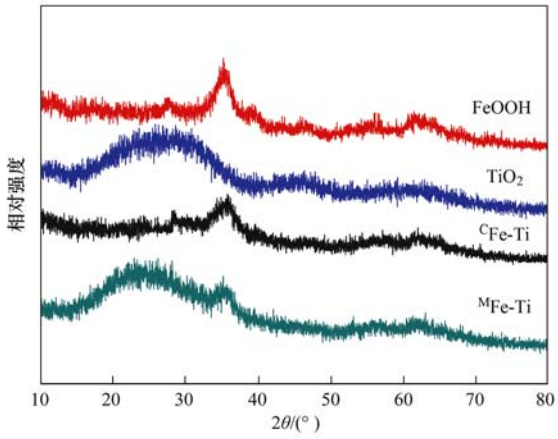


图 3 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns

2.2.3 BET 表征

FeOOH、TiO_2、^{C}Fe-Ti 与 ^{M}Fe-Ti 的 N_2 吸附-脱附等温线图谱如图 4 所示，4 种材料的 N_2 吸附-脱附等温线均属于 IUPAC 分类中的 IV 型[31]，且 N_2 吸附-脱附等温线中均存在一个回滞环，说明 FeOOH、TiO_2、^{C}Fe-Ti 与 ^{M}Fe-Ti 这 4 种吸附剂均为介孔材料. 从表 1 中可以看出，由于比表面积较低的钛氧化物加入，^{C}Fe-Ti 与 ^{M}Fe-Ti 比 FeOOH 的比表面积稍低，但 ^{C}Fe-Ti 仍具有较大的比表面积，为 223.3 $m^2 \cdot g^{-1}$，而且其孔容与孔径明显高于 FeOOH、TiO_2、^{M}Fe-Ti 和理论计算值，这可能是在共沉淀法制备 ^{C}Fe-Ti 过程中，铁氧化物不同程度的包覆在钛氧化物表面，使 ^{C}Fe-Ti 结构更疏松，增大了 ^{C}Fe-Ti 的孔容和孔径，而 ^{M}Fe-Ti 的比表面积、孔容和孔径与理论计算值则较为接近，进一步说明把 FeOOH 与 TiO_2 掺杂混匀的机械物理混合法对铁钛复合氧化物的表面结构影响较小.

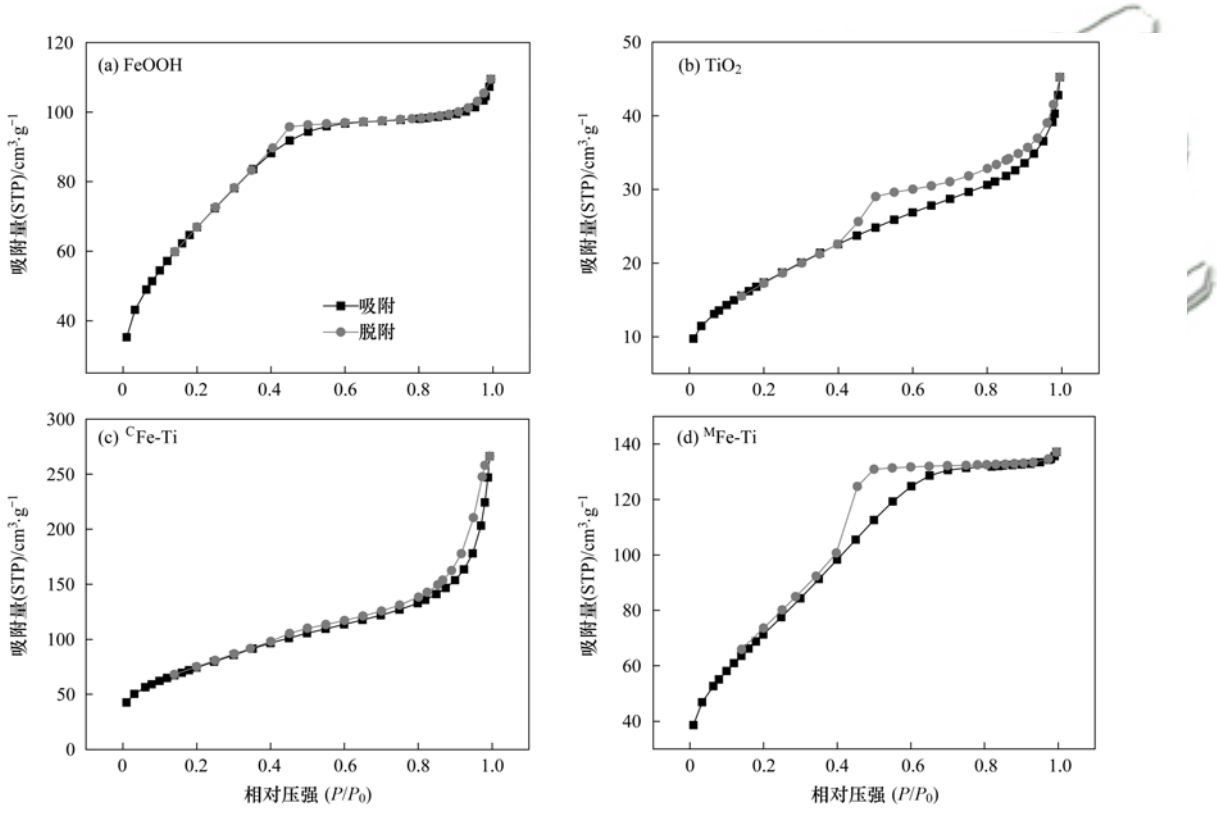


图 4 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 4 N_2 adsorption and desorption isotherms

表 1 4 种吸附材料的比表面积、孔容和孔径

Table 1 BET specific surface area, pore volume and pore diameter of the adsorbents

项目	FeOOH	TiO_2	^{C}Fe-Ti	^{M}Fe-Ti	理论计算值1)
比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	249.0	64.1	223.3	214.5	220.2
平均孔容/$cm^3 \cdot g^{-1}$	0.159	0.061	0.286	0.132	0.132
平均孔径/nm	25.67	37.76	51.23	30.42	28.18

1) 根据 FeOOH 与 TiO_2 的比表面积、孔容与孔径，按照铁钛摩尔比 4.25∶1，计算铁钛复合氧化物的理论比表面积、孔容与孔径

2.2.4　FTIR 表征

图 5 为 FeOOH、TiO_2、^{C}Fe-Ti 与^{M}Fe-Ti 的傅里叶红外谱图，4 种材料均在1 625 cm^{-1}处有一吸收峰，这是物理吸附的水分子弯曲振动的吸收峰，图 5 FeOOH 中的1 050、690 与 482 cm^{-1}出现的吸收峰归属于铁氧化物表面的金属羟基 Fe—OH 的摇摆振动吸收峰[28]. TiO_2 的谱图中1 401、1 050与618 cm^{-1}的吸收峰归属于钛氧化物表面的金属羟基 Ti—OH 的摇摆振动峰[27]. ^{C}Fe-Ti 谱图中1 401、1 075与690 cm^{-1}的吸收峰增强，可能是^{C}Fe-Ti 表面具有更丰富的羟基；而^{M}Fe-Ti 图谱中吸收峰强度较 FeOOH 和 TiO_2 图谱中无明显变化，也进一步表明，^{M}Fe-Ti 的表面性质与组分氧化物相比未发生明显的变化.

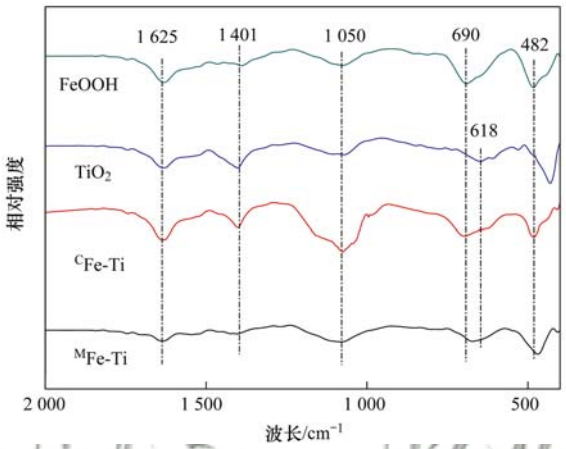


图 5　FTIR 图谱

Fig. 5　FTIR spectra

2.2.5　表面羟基浓度

图 6 为 FeOOH、TiO_2、^{C}Fe-Ti 与^{M}Fe-Ti 的表面羟基浓度，其中，^{C}Fe-Ti 的表面羟基浓度最大，为 2.91 mmol·g^{-1}，其后依次是 FeOOH（2.32 mmol·g^{-1}）、^{M}Fe-Ti（1.96 mmol·g^{-1}）、TiO_2（1.66 mmol·g^{-1}），这与 FTIR 表征结果相一致，推测可能是在共沉淀法制备^{C}Fe-Ti 的过程中，铁氧化物不同程度包覆在钛氧化物表面，改变了铁氧化物与钛氧化物原来的结合方式，使^{C}Fe-Ti 的表面性质和形貌结构与组分氧化物相比发生了变化，提高了表面羟基浓度. 而铁钛复合氧化物的表面羟基浓度理论计算值为 2.13 mmol·g^{-1}，与^{M}Fe-Ti 实验得到的数值相接近，推断机械物理混合法制备的^{M}Fe-Ti 中铁氧化物与钛氧化物的结合形式未发生明显变化，对材料表面的羟基浓度影响不大.

2.3　磷吸附性能研究

2.3.1　磷吸附等温线

图 7 为 FeOOH、TiO_2、^{C}Fe-Ti 与^{M}Fe-Ti 的磷吸附等温线，吸附量随着溶液中磷平衡浓度的升高逐渐增大，在低平衡浓度时吸附量增加较为迅速，随着平衡浓度进一步增加，吸附量增加缓慢，趋于饱和，且^{C}Fe-Ti 对磷的吸附能力明显高于 FeOOH、TiO_2 与^{M}Fe-Ti.

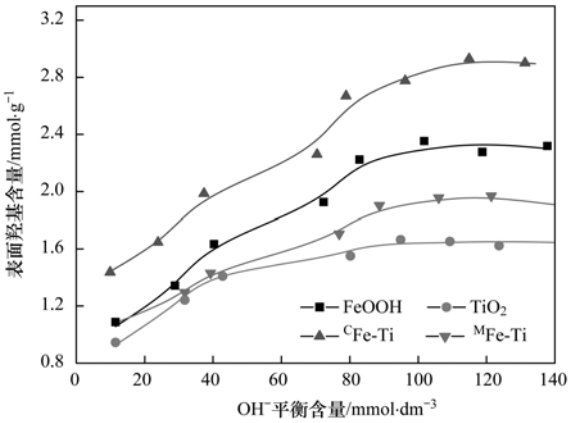


图 6　表面羟基浓度

Fig. 6　Surface hydroxyl concentrations

分别用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对 4 种材料的吸附等温线进行拟合，拟合参数如表 2 所示，Freundlich 模型的拟合结果 R^2 均高于 Langmuir 吸附模型，因此，4 种材料对磷的吸附更符合 Freundlich 吸附模型，推断磷在^{C}Fe-Ti 与 FeOOH、TiO_2、^{M}Fe-Ti 的表面均发生了多分子层吸附. 对于 Freundlich 模型，若 $0.1 < 1/n < 0.5$，则认为吸附容易进行；若 $1/n > 2$，则吸附难以进行[32]. 由拟合结果得，4 种材料对磷的吸附均容易进行，而对于吸附常数 k_F，^{C}Fe-Ti（17.52）> FeOOH（14.46）> ^{M}Fe-Ti（12.44）> TiO_2（4.61），说明^{C}Fe-Ti 对磷的吸附能力最强.

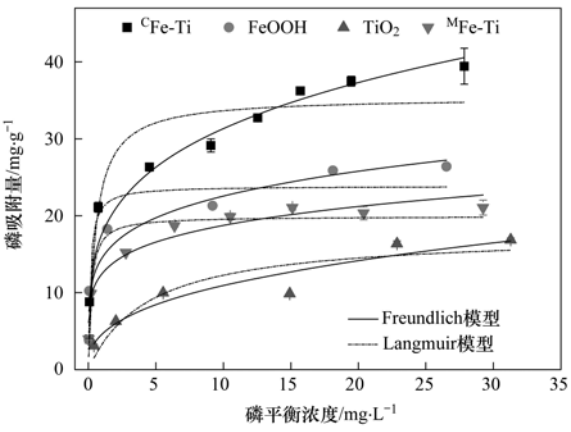


图 7　磷吸附等温线

Fig. 7　Adsorption isotherms of phosphate adsorption

对于符合 Freundlich 吸附模型的吸附材料，最大吸附容量是 Freundlich 模型拟合曲线趋于吸附等

表 2 Langmuir 和 Freundlich 磷吸附等温线拟合参数

Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm parameters for phosphate adsorption

项目	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_{max}/mg·g^{-1}	k_L/L·mg^{-1}	R^2	k_F	1/n	R^2
FeOOH	23.8	7.11	0.898	14.46	0.19	0.920
TiO_2	17.7	0.22	0.818	4.61	0.37	0.901
^{C}Fe-Ti	35.4	1.94	0.910	17.52	0.25	0.952
^{M}Fe-Ti	19.9	4.99	0.910	12.44	0.18	0.948

温线平台时对应的最大吸附量[33]，由图 7 中 Freundlich 模型的拟合曲线，得实验条件下^{C}Fe-Ti 与 FeOOH、TiO_2 的最大磷吸附容量分别为 40.6、27.2 和 16.7 mg·g^{-1}. 可见，共沉淀法制备的^{C}Fe-Ti，虽然比表面积略低于 FeOOH，但其孔结构较发达，有利于磷酸根在吸附剂内部的扩散，与材料表面吸附活性位点进行有效接触，使^{C}Fe-Ti 的磷吸附容量显著增加，分别为 FeOOH、TiO_2 的 1.5 倍、2.4 倍，展示了显著的协同效应. 而机械物理混合法制备的^{M}Fe-Ti 的最大磷吸附容量为 22.7 mg·g^{-1}，接近按铁钛摩尔比理论计算的磷最大吸附容量 25.2 mg·g^{-1}，但是明显低于^{C}Fe-Ti，且低于纯 FeOOH，表明未产生协同效应. 因此，共沉淀法制备的^{C}Fe-Ti 能够显著增强磷吸附性能，比组分氧化物 FeOOH、TiO_2 以及机械物理混合法制备的^{M}Fe-Ti 具有更高的磷吸附容量.

2.3.2 磷吸附动力学

FeOOH、TiO_2、^{C}Fe-Ti 与^{M}Fe-Ti 对磷的吸附量随时间的变化如图 8 所示. 在初始阶段，磷吸附速率较快，吸附量随时间迅速增加，其中^{C}Fe-Ti 的磷吸附量增加最为显著，30 min 时磷吸附量约为最大吸附容量的 90%，可能在初期阶段，吸附剂表面的吸附位点较多，且丰富的孔结构有助于溶液中磷酸根扩散到材料表面，吸附速率较快. 随着吸附的进行，表面的吸附位点逐渐饱和，吸附速率变缓，在 100 min 后吸附逐渐达到平衡.

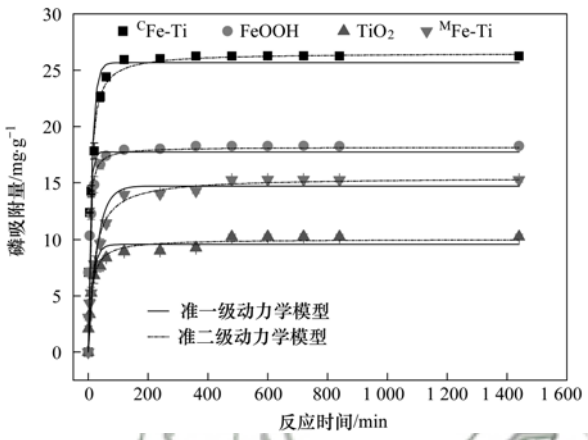


图 8 磷吸附动力学

Fig. 8 Kinetics of phosphate adsorption

分别用准一级动力学模型和准二级动力学模型对 4 种吸附材料的磷吸附动力学进行拟合，拟合结果如表 3 所示，准二级动力学模型的拟合结果 R^2 均高于准一级动力学模型，且实测的吸附量也与准二级动力学模型拟合的吸附量更接近，表明准二级动力学模型能够更好地拟合磷吸附过程，说明吸附过程中磷在吸附材料表面发生了化学吸附，表明共沉淀法与机械物理混合法两种制备方法，不影响磷在铁钛复合氧化物表面的吸附性质.

表 3 磷吸附动力学拟合参数

Table 3 Kinetic parameters for phosphate adsorption

项目	c_0	实测	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	/mg·L^{-1}	q_e/mg·g^{-1}	q_e/mg·g^{-1}	k_1/min^{-1}	R^2	q_e/mg·g^{-1}	k_2/mg·(g·min)$^{-1}$	R^2
FeOOH	9.65	18.7	17.7	0.155	0.916	18.2	0.306	0.969
TiO_2	9.98	9.8	9.6	0.068	0.939	10.0	0.103	0.979
^{C}Fe-Ti	9.69	26.8	25.7	0.084	0.940	26.5	0.148	0.976
^{M}Fe-Ti	9.76	15.3	14.7	0.034	0.949	15.5	0.054	0.977

2.3.3 溶液 pH 与离子强度的影响

图 9 为溶液 pH 与离子强度对 FeOOH、TiO_2、^{C}Fe-Ti 与^{M}Fe-Ti 吸附磷的影响，从中可知，溶液 pH 对磷吸附的影响较大，且^{C}Fe-Ti、^{M}Fe-Ti 与 FeOOH、TiO_2 受溶液 pH 影响的趋势一致，在酸性条件下，磷去除率较高，随着溶液 pH 的升高，磷去除率逐渐下降. 当溶液 pH 范围为 3 ~ 11 时，$H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 是磷主要的存在形式（pK_{a1} = 2.12，pK_{a2} = 7.20，pK_{a3} = 12.36），低 pH 条件下，有助于金属氧化物表面的质子化，质子化增强会增加金属氧化物表面的

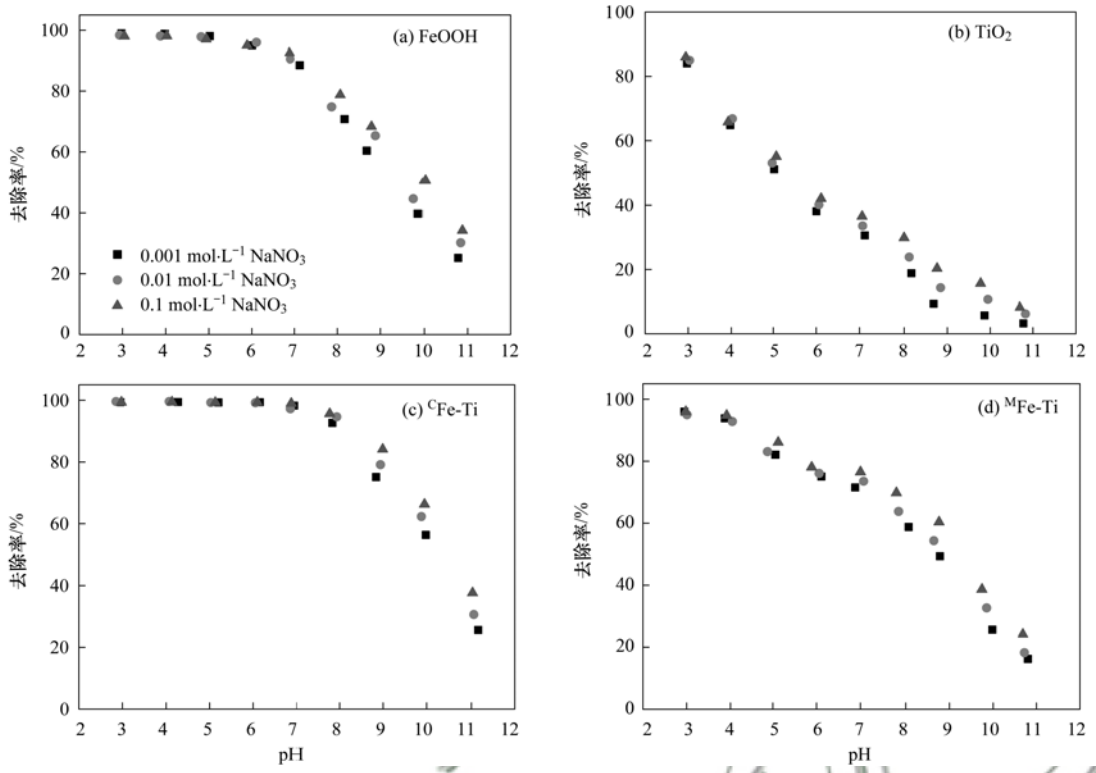


图 9　pH 及离子强度对磷吸附的影响

Fig. 9　Effect of pH and ionic strength on phosphate adsorption

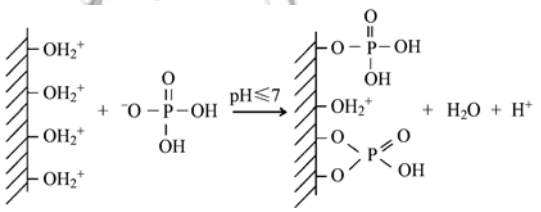
正电荷,进而增强金属氧化物表面与磷酸根之间的静电引力,促进磷的吸附; 随着溶液 pH 增高,金属氧化物表面负电荷量逐渐增加,磷酸根与金属氧化物表面之间产生静电斥力,进而导致磷的吸附量下降[21].

随着离子强度从 0.001 mol·L^{-1} 增强到 0.1 mol·L^{-1},在 pH <7 的情况下, 4 种材料的磷吸附能力未受到显著影响,当 pH >7 时,金属氧化物的吸附能力随着离子强度的增加而增大. 离子强度的变化对阴离子的内层机制吸附过程影响不大,甚至会促进阴离子的吸附,而外层机制吸附会受到其他弱吸附阴离子如 NO_3^- 的竞争影响,随着离子强度的增加而降低[30]. 因此,推断磷在金属氧化物的表面形成了内层表面络合物.

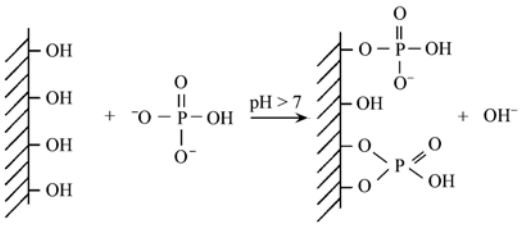
2.3.4　磷吸附机制

通过磷吸附动力学、溶液 pH 与离子强度对磷吸附影响的实验结果分析,推断磷在铁钛复合氧化物表面可能发生了内层表面络合反应. 据报道,磷在水合氧化铁表面的吸附主要是通过取代表面羟基,生成单齿单核与双齿双核的配合物,其中以双齿双核配合物为主[34~37]; 磷在 TiO_2 表面的吸附主要是取代表面羟基生成了单齿单核为主的配合物[38],由此推断磷在铁钛复合氧化物表面主要通过取代氧化物表面羟基生成了单齿单核与双齿双核的内层表面配合物,可能发生的吸附过程如下.

当溶液 pH ≤ 7 时, $H_2PO_4^-$ 是磷的主要存在形式, $H_2PO_4^-$ 在金属氧化物表面发生的反应为:



当溶液 pH >7 时, HPO_4^{2-} 是磷的主要存在形式, HPO_4^{2-} 在金属氧化物表面发生的反应为:



2.4　表面羟基浓度与磷吸附容量的关系研究

图 10 将 4 种吸附材料 FeOOH、TiO_2、CFe-Ti 和MFe-Ti 的表面羟基浓度与其对应的最大磷吸附容量进行线性拟合,拟合结果 R^2 为 0.982,即吸附材料表面羟基浓度与其磷吸附能力呈较好的正相关性,表面羟基浓度越高,磷最大吸附容量越高,磷吸

附能力越强,这与磷吸附机制相一致,亦表明共沉淀法制备的铁钛复合氧化物^{C}Fe-Ti 比其组分 FeOOH、TiO_2 以及机械物理混合法制备的^{M}Fe-Ti 具有更丰富的表面羟基,具有更强的磷吸附能力.

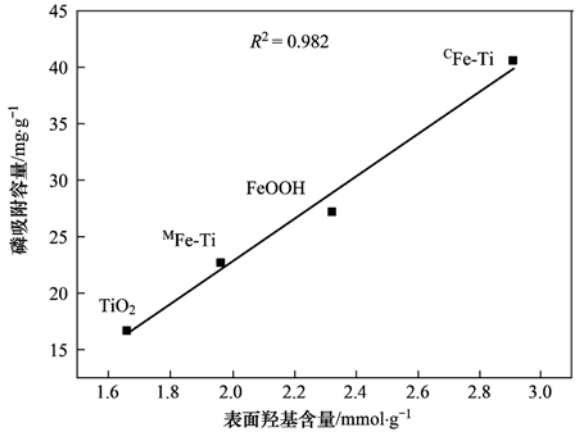


图 10 表面羟基浓度与磷吸附容量关系

Fig. 10 Relationship between surface hydroxyl concentration and phosphate adsorption capacity

3 结论

(1) 共沉淀法制备的铁钛复合氧化物^{C}Fe-Ti 的磷吸附性能优于纯铁氧化物 FeOOH 与纯钛氧化物 TiO_2,组分间存在协同效应,实验条件下,当铁钛摩尔比为 4.25∶1时,磷吸附能力较强.

(2) 与 FeOOH 及 TiO_2 相比,^{C}Fe-Ti 纳米颗粒更疏松,孔结构更发达,表面羟基浓度更高; 而机械物理混合法制备的铁钛复合氧化物^{M}Fe-Ti 的表面性质与形貌结构与其组分氧化物相比,未发生明显变化.

(3) ^{C}Fe-Ti 的最大磷吸附容量达 40.6 mg·g^{-1},分别为 FeOOH (27.2 mg·g^{-1})与 TiO_2(16.7 mg·g^{-1})的 1.5 倍与 2.4 倍,展示了显著的协同效应,而^{M}Fe-Ti 的磷最大吸附容量为 22.7 mg·g^{-1},明显低于^{C}Fe-Ti,且低于 FeOOH,未产生类似协同效应.

(4) 铁钛复合氧化物^{C}Fe-Ti 与^{M}Fe-Ti,与其组分氧化物相比,磷吸附性质未发生变化,磷在铁钛复合氧化物的表面发生了化学吸附,形成了内层表面络合物.

(5) 制备方法是影响铁钛复合氧化物形貌、表面性质及磷吸附性能的重要因素,与机械物理混合法相比,共沉淀法是一种更为简单经济地制备高效能铁钛复合氧化物磷吸附剂的方法.

参考文献:

[1] 庆旭瑶, 任玉芬, 吕志强, 等. 重庆市主城区次级河流总氮总磷污染特征分析及富营养化评价[J]. 环境科学, 2015, **36**(7): 2446-2452.
Qing X Y, Ren Y F, Lü Z Q, *et al*. Characteristics of total nitrogen and total phosphorus pollution and eutrophication assessment of secondary river in urban Chongqing [J]. Environmental Science, 2015, **36**(7): 2446-2452.

[2] 李如忠, 刘科峰, 钱靖, 等. 合肥市区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] 潘伟亮, 何强, 艾海男, 等. 重庆典型区域雨水管道沉积物中氮磷污染特征分析[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(1): 257-261.
Pan W L, He Q, Ai H N, *et al*. Analysis on characteristics of nitrogen and phosphorus in storm sewer sediments in Chongqing City[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(1): 257-261.

[4] 施川, 张盼月, 郭建斌, 等. 污泥生物炭的磷吸附特性[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(12): 7202-7208.
Shi C, Zhang P Y, Guo J B, *et al*. Phosphorus adsorption performance onto sewage sludge biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(12): 7202-7208.

[5] 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 monohydrallite-coal ash composite flocculant: phosphorus removal performance and flocculation mechanism [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(7): 2503-2511.

[6] 朱培颖, 李大鹏, 于胜楠. 灼烧净水污泥投加方式对磷吸附和磷形态的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 1957-1964.
Zhu P Y, Li D P, Yu S N. Effect of different adding means of ignited water purification sludge on phosphorus adsorption and forms[J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 1957-1964.

[7] 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.

[8] 张晓磊, 魏亮亮, 赵庆良, 等. 离子交换法去除城市污水处理厂二级处理出水中磷的效能及机理[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2013, **30**(5): 653-657.
Zhang X L, Wei L L, Zhao Q L, *et al*. Performance and mechanism of efficient recovery of phosphorus from secondary effluent of urban wastewater treatment plant using ion exchange [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2013, **30**(5): 653-657.

[9] Ebbers B, Ottosen L M, Jensen P E. Electrodialytic treatment of municipal wastewater and sludge for the removal of heavy metals and recovery of phosphorus [J]. Electrochimica Acta, 2015, **181**: 90-99.

[10] Ge Y, Wang X C, Dzakpasu M, *et al*. Characterizing phosphorus removal from polluted urban river water by steel slags in a vertical flow constructed wetland [J]. Water Science and Technology, 2016, **73**(11): 2644-2653.

[11] Li M X, Liu J Y, Xu Y F, *et al*. Phosphate adsorption on metal

oxides and metal hydroxides: a comparative review [J]. Environmental Reviews, 2016, **24**(3): 319-332.

[12] Huang W Y, Zhang Y M, Dan L. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2017, **193**: 470-482.

[13] Fang L P, Huang L Z, Holm P E, *et al*. Facile upscaled synthesis of layered iron oxide nanosheets and their application in phosphate removal[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, **3**(14): 7505-7512.

[14] Cao D, Jin X Y, Gan L, *et al*. Removal of phosphate using iron oxide nanoparticles synthesized by eucalyptus leaf extract in the presence of CTAB surfactant[J]. Chemosphere, 2016, **159**: 23-31.

[15] Xie J, Lin Y, Li C J, *et al*. Removal and recovery of phosphate from water by activated aluminum oxide and lanthanum oxide [J]. Powder Technology, 2015, **269**: 351-357.

[16] Luo Z, Zhu S Y, Liu Z M, *et al*. Study of phosphate removal from aqueous solution by zinc oxide[J]. Journal of Water and Health, 2015, **13**(3): 704-713.

[17] Qin K, Li F, Xu S, *et al*. Sequential removal of phosphate and cesium by using zirconium oxide: a demonstration of designing sustainable adsorbents for green water treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **322**: 275-280.

[18] Johir M A H, Pradhan M, Loganathan P, *et al*. Phosphate adsorption from wastewater using zirconium (Ⅳ) hydroxide: kinetics, thermodynamics and membrane filtration adsorption hybrid system studies [J]. Journal of Environmental Management, 2016, **167**: 167-174.

[19] Pan B C, Han F C, Nie G Z, *et al*. New strategy to enhance phosphate removal from water by hydrous manganese oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(9): 5101-5107.

[20] Zaman M I, Mustafa S, Khan S, *et al*. The effects of phosphate adsorption on the surface characteristics of Mn oxides[J]. Separation Science and Technology, 2013, **48**(11): 1709-1716.

[21] 付军, 范芳, 李海宁, 等. 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠：一种环境友好型除磷吸附剂[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4882-4890.
Fu J, Fan F, Li H N, *et al*. Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead (FMCB): an environmental friendly sorbent for phosphate removal[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4882-4890.

[22] Su Y, Yang W Y, Sun W Z, *et al*. Synthesis of mesoporous cerium-zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **268**: 270-279.

[23] De Sousa A F, Braga T P, Gomes E C C, *et al*. Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **210**: 143-149.

[24] 杨永珠, 江映翔, 赵李丽, 等. 铁-镧系合金氧化物污水除磷及再生[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(1): 236-241.
Yang Y Z, Jiang Y X, Zhao L L, *et al*. Phosphorous removal from wastewater by iron-lanthanum based alloy oxides and their regeneration[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(1): 236-241.

[25] 吴秋月, 陈静, 张伟, 等. 新型纳米结构铈锰复合氧化物的磷吸附行为与机制研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(6): 1824-1832.
Wu Q Y, Chen J, Zhang W, *et al*. Adsorption of phosphate on a novel nanostructured Ce-Mn binary oxide: Behavior and mechanism[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(6): 1824-1832.

[26] Wang X H, Liu F F, Lu L, *et al*. Individual and competitive adsorption of Cu(Ⅵ) and phosphate onto synthetic Fe-Al hydroxides[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, **423**: 42-49.

[27] Chen L, He B Y, He S, *et al*. Fe-Ti oxide nano-adsorbent synthesized by co-precipitation for fluoride removal from drinking water and its adsorption mechanism [J]. Powder Technology, 2012, **227**: 3-8.

[28] 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.

[29] Dou X M, Li Y H, Mohan D, *et al*. A property-performance correlation and mass transfer study of As(Ⅴ) adsorption on three mesoporous aluminas [J]. RSC Advances, 2016, **6**(84): 80630-80639.

[30] Lu J B, Liu D F, Hao J, *et al*. Phosphate removal from aqueous solutions by a nano-structured Fe-Ti bimetal oxide sorbent[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, **93**: 652-661.

[31] 王艺, 吕建波, 刘东方, 等. 介孔铁锆复合氧化物的制备及其对 Cr(Ⅵ)的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(6): 2589-2594.
Wang Y, Lü J B, Liu D F, *et al*. Synthesis of mesoporous iron-zirconium composite oxide and its adsorption property of Cr(Ⅵ) [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(6): 2589-2594.

[32] Zhu J, Baig S A, Sheng T T, *et al*. Fe_3O_4 and MnO_2 assembled on honeycomb briquette cinders (HBC) for arsenic removal from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **286**: 220-228.

[33] Chen J, Wang J Y, Zhang G S, *et al*. Facile fabrication of nanostructured cerium-manganese binary oxide for enhanced arsenite removal from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **334**: 1518-1526.

[34] Wang X M, Hu Y F, Tang Y D, *et al*. Phosphate and phytate adsorption and precipitation on ferrihydrite surfaces [J]. Environmental Science: Nano, 2017, **4**(11): 2193-2204.

[35] Khare N, Martin J D, Hesterberg D. Phosphate bonding configuration on ferrihydrite based on molecular orbital calculations and XANES fingerprinting [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, **71**(18): 4405-4415.

[36] Khare N, Hesterberg D, Martin J D. XANES investigation of phosphate sorption in single and binary systems of iron and aluminum oxide minerals [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(7): 2152-2160.

[37] Wang X M, Li W, Harrington R, *et al*. Effect of ferrihydrite crystallite size on phosphate adsorption reactivity [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(18): 10322-10331.

[38] Wang N, Feng J T, Chen J, *et al*. Adsorption mechanism of phosphate by polyaniline/TiO_2 composite from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **316**: 33-40.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 7

Jul. 15, 2018

CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of $PM_{2.5}$ in Typical Regions of China in Recent 20 Years ····· LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, *et al.* (3003)

Evaluation the Extent of Health Damage Caused by $PM_{2.5}$ Particulate in Xi'an City ····· WEI Guo-ru, SHI Xing-min (3014)

Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province ····· JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le (3022)

Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of $PM_{2.5}$ During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing ····· XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, *et al.* (3033)

Comparison of Chemical Components Characteristics of $PM_{2.5}$ Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an ····· LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, *et al.* (3042)

Characteristics and Sources of Carbon Components in $PM_{2.5}$ During Autumn and Winter in Panjin City ····· ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, *et al.* (3051)

Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing ····· HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun (3057)

Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer ····· LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, *et al.* (3067)

Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China ····· YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, *et al.* (3075)

Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO_2 Concentration in Hangzhou ····· PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, *et al.* (3082)

Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources ····· JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, *et al.* (3090)

Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City ····· HU Xu-rui, HU Xiao-yu, WANG Can (3096)

Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production ····· GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, *et al.* (3102)

Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles ····· HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun (3110)

Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing ····· TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, *et al.* (3118)

Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China ····· SHI Dong-qi, LU Xin-wei (3126)

pCO_2 in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors ····· LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue (3134)

Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River ····· KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, *et al.* (3142)

Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems ····· LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, *et al.* (3150)

Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai ····· YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, *et al.* (3158)

Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake ····· LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, *et al.* (3168)

Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface ····· WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, *et al.* (3179)

Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland ····· XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, *et al.* (3187)

Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone ····· ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, *et al.* (3194)

Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate ····· LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, *et al.* (3203)

Behavior and Mechanisms of Cd(Ⅱ) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets ····· KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, *et al.* (3212)

Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter ····· CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, *et al.* (3222)

Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing ····· ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, *et al.* (3230)

Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell ··· LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, *et al.* (3240)

COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations ····· LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, *et al.* (3247)

Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor ····· ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, *et al.* (3254)

Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor ····· FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, *et al.* (3262)

Stability of Nitritation Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration ····· GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, *et al.* (3271)

Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing ····· HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, *et al.* (3279)

Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion ····· SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang (3286)

Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process ····· ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, *et al.* (3297)

Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge ····· SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping (3306)

Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium *Pseudomonas monteilii* Strain H97 ····· CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, *et al.* (3314)

Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil ····· ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, *et al.* (3321)

Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site ····· CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, *et al.* (3329)

Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam ····· WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, *et al.* (3339)

Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi ····· GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, *et al.* (3349)

Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City ····· YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, *et al.* (3358)

Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain ····· LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, *et al.* (3365)

Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin ····· ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, *et al.* (3373)

Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin ····· AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, *et al.* (3382)

Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil ····· TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, *et al.* (3391)

Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings ····· ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, *et al.* (3400)

Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland ····· HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, *et al.* (3409)

Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China ····· ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, *et al.* (3418)

Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors ····· CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, *et al.* (3426)

Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces ····· SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian (3434)

Effect of COD/SO_4^{2-} Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues ····· QIANG Hong, LI Yu-you, PEI Meng-fu (3443)

Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application ····· HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, *et al.* (3452)

Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure ····· PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, *et al.* (3460)