

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.2
第40卷 第2期

目次

冬季山谷风和海陆风对京津冀地区大气污染分布的影响	李青春, 李炬, 郑祚芳, 王耀庭, 于淼 (513)
珠三角地区利用 PM _{2.5} 反演气溶胶数浓度谱方法	李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 邹宇, 刘礼, 蔡明甫, 张芷言, 周声圳 (525)
广州冬季气溶胶中水溶性有机物和类腐殖质的吸光性和荧光光谱特性	范行军, 余旭芳, 操涛, 王艳, 肖新, 谢越, 李飞跃, 宋建中, 彭平安 (532)
扬州市 PM _{2.5} 中重金属来源及潜在健康风险评估	董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 史旭荣, 易睿, 史国良, 冯银厂 (540)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析	刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 衣雅男, 魏本杰, 伏梦璇 (548)
博斯腾湖流域大气多环芳烃污染特征、干沉降通量及来源	宋世杰, 黄韬, 赵留元, 毛潇萱, 穆熙, 高宏, 马建民 (558)
某集约化肉鸡饲养场 PM _{2.5} 中抗生素抗性基因的分布特征	刘菲, 许霞, 屠博文, 汪楚乔, 江晓栋, 王利平, 薛银刚 (567)
水汽源地和局地蒸发对大气降水氢氧稳定同位素组分的影响	胡勇博, 肖薇, 钱雨妃, 刘强, 谢成玉, 张秀芳, 张文庆, 温学发, 刘寿东, 李旭辉 (573)
滇池大气沉降氮磷形态特征及其入湖负荷贡献	任加国, 贾海斌, 焦立新, 王一茹, 杨苏文, 武倩倩, 高秋生, 崔志丹, 郝子峰 (582)
基于地统计学分析的太湖颗粒态和溶解态氮、磷营养盐时空分布特征及来源分析	吕伟伟, 姚昕, 张保华, 高光, 邵克强 (590)
湖泊蓝藻水华对连通河道水质的影响	余茂蕾, 洪国喜, 许海, 朱广伟, 朱梦圆, 权秋梅 (603)
异龙湖沉积物重金属人为污染与潜在生态风险	李小林, 刘恩峰, 于真真, 张恩楼, 王荣, 沈吉 (614)
珠江河口悬浮物中重金属时空变化特征及其影响因素	杜佳, 王永红, 黄清辉, 戴琦, 杨远东 (625)
北运河粪源微生物分布特征及健康风险评价	陈磊, 李蕾芳, 邱晓沙, 张普, 戴莹, 肖月晨, 沈珍瑶 (633)
氧化还原循环过程中沉积物磷的形态及迁移转化规律	郝文超, 王从锋, 杨正健, 刘德富, 纪道斌, 赵萍, 丹勇, 胡子龙 (640)
磁性赭铁改性膨润土添加对河道底泥磷迁移与形态转化的影响	王艳, 林建伟, 詹艳慧, 张宏华, 张志斌, 何思琪, 赵钰颖, 吴小龙, 俞阳 (649)
钙预处理对磁性赭铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响	赵钰颖, 林建伟, 张宏华, 张志斌, 詹艳慧, 姜博汇, 何思琪, 俞阳, 吴小龙, 王艳, 陈璐, 李十盛 (658)
NH ₄ ⁺ 对镁改性生物炭除磷效果的影响	郭蒙蒙, 王鹏飞, 侯泽英, 曹晶, 储昭升, 杨永哲 (669)
3 种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较	吴露, 刘锋, 龙睿, 罗沛, 肖润林, 陈向, 吴金水 (677)
硝酸纤维素膜光降解水中对硝基苯酚的机制	代志峰, 赵同谦, 阴永光, 余加平, 武俐, 邵超, 孙静阳, 罗玉俊 (685)
ZnTiO ₂ -TiO ₂ 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析	张文海, 吉庆华, 兰华春, 李静 (693)
高指数晶面 TiO ₂ 对铬的吸附及光催化去除	钟德健, 张建峰, 李尧, 谢晓丹 (701)
Fe ⁰ /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同降解酸性红 B	张环, 李爽爽, 魏俊富, 傅敏, 李雪曦, 丁琦, 白蓉 (708)
不同滤料滤池启动期对铁锰离子的去除机制	蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 何静, 董杨, 王海港 (717)
SGO 改性复合纳滤膜的制备及分盐性能	张彦君, 张少峰, 赵长伟, 王军 (724)
一体式铝盐絮体-超滤膜净水效能与机制	薛文静, 李文江, 刘娟, 马百文 (730)
臭氧-CNT 膜改性联用工艺处理高盐废水及膜污染分析	王凯伦, 刘芳, 关羽琪, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马燕林, 栾桂荣, 郭瑾 (738)
多环芳烃及其衍生物在 SBR/MBBR 工艺中的分布与去除	刘淑惠, 周伟君, 周建仁, 赵婧, 王喆 (747)
微气泡曝气生物膜反应器处理低 C/N 比废水脱氮过程	刘春, 王聪聪, 陈晓轩, 张静, 张瑞娜, 张磊 (754)
从枝菌根强化型生态浮床处理煤化工模拟含盐废水	窦文清, 何皓, 宋文萍, 王曙光, 戴东伟 (761)
夏季高温下污水处理厂生物处理系统的硝化性能及强化方法	宋天伟, 盛晓琳, 王家德, 刘锐, 陈吕军 (768)
硝化包埋菌颗粒氨吸附性能及动力学特性	于德爽, 吕廷廷, 陈光辉, 王晓霞, 唐鹏, 黄硕, 刘诚诚, 杜世明 (774)
乙酸钠作为碳源不同污泥源短程反硝化过程亚硝酸盐积累特性	毕春雪, 于德爽, 杜世明, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 巩秀珍, 都叶奇 (783)
DPR-SNED 系统处理低 C/N 城市污水与硝酸盐废水的运行特性	杜世明, 于德爽, 毕春雪, 王晓霞, 陈光辉, 袁梦飞, 甄建国, 张帆, 吕廷廷 (791)
间歇曝气连续流反应器同步硝化反硝化除磷	赵智超, 黄剑明, 李健, 张为堂, 张力航, 吴雪晴, 陈永志 (799)
ABR-MBR 反硝化除磷工艺的启动及稳定运行	韦佳敏, 蒋志云, 程诚, 朱琳, 刘文如, 沈耀良 (808)
进水 C/N 对 SNEDPR 系统脱氮除磷的影响	都叶奇, 于德爽, 甄建国, 王晓霞, 陈光辉, 唐鹏, 王钧, 毕春雪, 巩秀珍, 黄硕, 刘诚诚 (816)
ABR 除碳-CANON 耦合工艺除碳脱氮特性	李田, 印雯, 王昕竹, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (823)
不同曝气密度对 CANON 工艺启动的影响	李冬, 高雪健, 张杰, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (829)
调控温度和沉降时间实现 ANAMMOX 颗粒快速启动及其稳定运行	李海玲, 李冬, 张杰, 刘博, 李帅 (837)
C/N 和污泥浓度对以 pH 值调控的亚硝化系统影响	张敏, 韦佳敏, 黄慧敏, 姜滢, 郭萌蕾, 陈重军, 沈耀良 (845)
基于活性微生物特征的供水管壁生物膜生长特性	王杨, 朱斌, 童俊, 白晓慧 (853)
黄山土壤细菌群落和酶活性海拔分布特征	姚兰, 胡立煌, 张焕朝, 方炎明, 王良梅 (859)
基于高通量测序分析的生物修复石油污染土壤菌群结构变化	祁燕云, 吴蔓莉, 祝长成, 叶茜琼, 徐会宁 (869)
硝化作用对盐碱湿地 N ₂ O 排放的影响及其环境因子分析	杨曲, 高伟峰, 刘凤琴, 王文锋, 马建华, 徐卓, 梁红, 高大文 (876)
长期定位施用牛粪对夏玉米-冬小麦体系农田 N ₂ O 和 NO 排放的影响	聂皇华, 张家升, 和周明, 安梅, 杨学云, 顾江新 (885)
地膜覆盖和施氮对菜地 N ₂ O 排放的影响	倪雪, 郝庆菊, 陈世杰, 李晓茜, 石孝均, 江长胜 (893)
双季稻品种根际特征与甲烷排放差异及其关系	肖志祥, 傅志强, 徐华勤, 苏姗, 郭昱, 张浪, 唐剑武 (904)
多年施用生物炭对河南烤烟种植区土壤呼吸的影响	李亚森, 丁松爽, 殷全玉, 李佳轶, 周迪, 刘国顺 (915)
桂林毛村不同土地利用方式下土壤呼吸空间变异特征	丁梦凯, 胡晓农, 曹建华, 吴夏, 黄芬, 王奇岗, 闵佳 (924)
工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析	李峰, 刘思源, 李艳, 史舟 (934)
膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响	林海, 靳晓娜, 董颖博, 罗明科, 赵一鸣 (945)
缙云山不同林分下土壤有机碳及矿化特征	陈仕奇, 吕盛, 高明, 黄容 (953)
复杂地形条件下根系对土壤有机碳的贡献	张彦军, 郭胜利 (961)
不同水平外源碳在稻田土壤中转化与分配的微生物响应特征	王季斐, 童瑶瑶, 祝贞科, 陈珊, 邓扬悟, 葛体达, 吴金水 (970)
宝鸡市植被叶子重金属分布规律及生态风险评价	张俊辉, 林青, 姜珊, 刘滨, 李东兴, 王彦虎 (978)
生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响	周楫, 余亚伟, 蒋越, 杨雨滢, 张成 (987)
污泥停留时间对餐厨垃圾与剩余污泥中温厌氧混合发酵系统的影响	袁宏林, 马静, 邢保山, 温俊伟, 韩宇乐, 李倩, 王晓昌 (994)
热碱-分步酶水解-厌氧消化工艺处理秸秆畜禽粪混合物料及其甲烷高值化条件	卞爱琴, 远野, 张璐璐, 付强, 陈天明, 何磊, 丁成, 王爱杰 (1003)
《环境科学》征订启事 (547)	
《环境科学》征稿简则 (828)	
信息 (581, 933, 952)	

钙预处理对磁性锆铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响

赵钰颖¹, 林建伟^{1*}, 张宏华^{2*}, 张志斌³, 詹艳慧¹, 姜博汇¹, 何思琪¹, 俞阳¹, 吴小龙¹, 王艳¹, 陈璐¹, 李十盛¹

(1. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306; 2. 浙江工业大学环境学院, 杭州 310032; 3. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 济南 250101)

摘要: 研究制备了2种不同Ca²⁺含量的磁性锆铁改性膨润土(ZrFeBTs), 即磁性锆铁改性原始膨润土(ZrFeRBT)和磁性锆铁改性钙预处理膨润土(ZrFeCaBT), 并通过吸附实验考察了ZrFeRBT和ZrFeCaBT对水中磷酸盐的吸附特征, 以确定Ca²⁺预处理对ZrFeBTs吸附水中磷酸盐的影响。结果发现, 本研究所制备的ZrFeBTs包含Fe₃O₄和Zr, 并且ZrFeCaBT中可交换Ca²⁺的含量明显高于ZrFeRBT。ZrFeBTs对水中磷酸盐吸附平衡实验数据可以很好地采用Langmuir等温吸附模型加以描述, 动力学实验数据可以很好地采用准二级动力学模型和颗粒内扩散模型进行描述。根据Langmuir模型确定的ZrFeRBT和ZrFeCaBT对水中磷酸盐的最大单位吸附量(以磷计)分别为8.70 mg·g⁻¹和11.5 mg·g⁻¹。ZrFeBTs吸附水中磷酸盐的过程属于化学吸附。随着pH值的增加, ZrFeBTs对水中磷酸盐的吸附效果逐渐降低。当溶液共存Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、Na⁺、K⁺、Mg²⁺和Ca²⁺等阴阳离子时, ZrFeBTs对水中磷酸盐的吸附具有很好的选择性, 并且溶液共存的Ca²⁺会极大地促进ZrFeBTs对水中磷酸盐的吸附。采用Ca²⁺对膨润土进行预处理, 极大地提高了ZrFeBTs对水中磷酸盐的吸附能力。

关键词: 磁性锆铁改性膨润土; 钙预处理; 吸附; 磷酸盐; 影响

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)02-0658-11 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201806232

Influence of Calcium Ion Pre-treatment on Phosphate Adsorption onto Magnetic Zirconium/Iron-modified Bentonite

ZHAO Yu-ying¹, LIN Jian-wei^{1*}, ZHANG Hong-hua^{2*}, ZHANG Zhi-bin³, ZHAN Yan-hui¹, JIANG Bo-hui¹, HE Si-qi¹, YU Yang¹, WU Xiao-long¹, WANG Yan¹, CHEN Lu¹, LI Shi-sheng¹

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 3. College of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract: Two kinds of magnetic zirconium/iron-modified bentonites (ZrFeBTs), including magnetic zirconium/iron modified raw bentonite (ZrFeRBT) and magnetic zirconium/iron-modified Ca²⁺-pretreated bentonite, (ZrFeCaBT) were prepared and characterized. Their phosphate adsorption characteristics were compared to determine the effect of the Ca²⁺ pre-treatment on the adsorption of phosphate onto ZrFeBTs. The results showed that the as-prepared ZrFeBTs contained Fe₃O₄ and Zr, and the content of exchangeable Ca²⁺ in ZrFeCaBT was much higher than that in ZrFeRBT. The adsorption isotherm data exhibited good agreement with the Langmuir isotherm model, with maximum monolayer phosphate adsorption capacities of 8.70 mg·g⁻¹ and 11.5 mg·g⁻¹ for ZrFeRBT and ZrFeCaBT, respectively. The isotherm and kinetics studies showed that the adsorption of phosphate on ZrFeBTs was a chemisorption process. The phosphate adsorption capacities for ZrFeBTs decreased with increasing solution pH. The ZrFeBTs exhibited a high selective adsorption for phosphate in the presence of anions and cations, including Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺. Furthermore, coexisting Ca²⁺ greatly enhanced the adsorption of phosphate onto ZrFeBTs. The pre-treatment of raw bentonite with Ca²⁺ significantly improved the adsorption of phosphate onto ZrFeBTs.

Key words: magnetic zirconium/iron-modified bentonite; calcium ion pre-treatment; adsorption; phosphate; effect

水体富营养化现已成为当今世界所面临的重大水环境问题, 而磷浓度过高则是引起水体富营养化的主要因素^[1~3]。水体中磷的来源分为外源输入和内源释放^[4]。当外源输入得到有效控制之后, 研发内源磷释放控制技术已经成为近年来备受关注的研究课题^[5]。最近, 许多方法被开发用于底泥内源磷释放的控制, 包括底泥疏浚^[6]、铝盐钝化法^[7]、曝气供氧^[8]、水生植物修复^[9]、硝酸盐原位处理^[10]以及固态活性材料原位覆盖/改良^[11~13]等。其中, 固态活性材料原位覆盖/改良, 受到国内外研究人

员的广泛关注。目前, 已经受到国内外学者关注的固态活性材料有铜改性膨润土^[11~13]、富含钙黏土矿物^[14]、给水处理厂铁铝泥^[15]、水化硅酸钙^[16]、

收稿日期: 2018-06-29; 修订日期: 2018-08-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51408354, 50908142); 上海市自然科学基金项目(15ZR1420700); 上海海洋大学优秀本科生进实验室项目; 上海海洋大学本研一体化教学团队项目

作者简介: 赵钰颖(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水域生态环境修复理论与技术, E-mail: 734289211@qq.com

* 通信作者, E-mail: jwlin@shou.edu.cn; zhh124@zjut.edu.cn

铝改性沸石^[17]、镧改性沸石^[18]以及锆基钝化剂^[19-22]等。其中, 锆基钝化剂是将锆负载到价格低廉的天然矿物上制备得到的固态材料, 因其具有安全、高效且经济的特点而受到国内外学者的较多关注^[19-22]。

膨润土是一种以蒙脱石为主要矿物成分的层状黏土矿物, 具有阳离子交换容量高、比表面积大、来源广泛和价格低廉等特点, 适合作为锆的载体^[23]。文献[21]已经报道了锆改性膨润土适合作为一种底泥改良剂控制河道内源磷的释放。但是, 锆改性膨润土投加到底泥中后很难回收, 这就会增加成本, 也不符合可持续发展的理念, 并且吸附磷后的锆改性膨润土仍然位于底泥中, 当外界环境发生改变时这部分磷可能会发生再次释放, 这就降低了它的控磷效率。而如果将锆改性膨润土进一步改性为磁性锆铁改性膨润土, 就能很好地解决这一问题, 因为磁性材料不仅具有良好的吸附磷的能力, 而且还可以通过磁分离的方式被回收进行再次利用^[24]。

揭示磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附特征与机制, 对于确定磁性锆铁改性膨润土活性覆盖/改良技术控制底泥磷释放的效果, 是非常重要的。先前的研究发现, 膨润土中可交换钙离子含量对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐起到重要的作用, 可交换钙离子含量越高, 锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力越强^[25]。由此可以推测, 如果膨润土中可交换钙离子含量越高, 磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力预计越强。阳离子交换反应是增加膨润土中可交换钙离子量的常见方法^[25]。如果采用钙离子对膨润土进行预处理, 所获得的磁性锆铁改性钙预处理膨润土(ZrFeCaBT)对水中磷酸盐的吸附能力预计强于磁性锆铁改性原始膨润土(ZrFeRBT), 即钙预处理预计提高了磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力。揭示钙预处理对磁性锆铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响, 有助于弄清膨润土中可交换钙离子对磁性锆铁改性膨润土吸附水中磷酸盐所起的作用, 进而有助于阐明磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附特征与机制。但是, 目前国内外关于钙预处理对磁性锆铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响, 还鲜见报道。

为此, 本研究首先制备 2 种不同类型的磁性锆铁改性膨润土, 即 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT, 再通过批量实验对比考察 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的吸附等温线和吸附动力学, 然后考察溶液 pH 值、共存阳离子、共存阴离子和反应温度对吸附的影响, 最终揭示钙预处理对磁性锆铁改性膨润土吸

附水中磷酸盐的影响, 以期应用磁性锆铁改性膨润土控制底泥磷释放提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所用的 CaCl_2 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 、 KH_2PO_4 、 NaNO_3 、 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 、 NaCl 、 KCl 和 MgCl_2 等化学药剂采购于中国国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯。实验所用的原始膨润土购于上海试四赫维化工有限公司。实验所用的水均为去离子水。采用 KH_2PO_4 和去离子水配制磷酸盐储备液, 再通过稀释的方式获得磷酸盐使用液。磷酸盐使用液的浓度均以元素磷计。

1.2 材料制备和表征

ZrFeCaBT 的制备步骤为: 将 10 g 膨润土和 100 mL 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液倒入锥形瓶中, 将此锥形瓶放入温度为 25°C 、转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡器中振荡 24 h 后离心分离, 即可得到钙预处理过的膨润土, 再用 100 mL 的去离子水将钙预处理过的膨润土转移至 1 L 的锥形瓶中; 称取 5.99 g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 11.6 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 100 mL 的去离子水中, 再将它们与钙预处理的膨润土进行混合; 将锥形瓶置于可控温磁力搅拌器上, 当反应液温度达到 70°C 后, 缓慢滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 直至反应液 pH 值达到 10, 再稳定 1 h; 之后, 等锥形瓶中的混合液冷却后, 加入 100 mL 的 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 八水氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)溶液; 随后, 继续缓慢滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 直至反应液 pH 值达到 10; 然后采取磁分离的方式用去离子水将锥形瓶中的固体材料清洗 5 遍, 再将获得的固体材料置于 35°C 烘箱中烘干, 并研磨成粉末状, 装入自封袋中备用。ZrFeRBT 的制备步骤, 除了没有采用钙离子对原始膨润土进行预处理外, 其余步骤都与 ZrFeCaBT 的制备步骤相同。

采用的 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 布鲁克公司, 德国)对 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 的相结构进行分析。采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, XRF-1800, 岛津公司, 日本)对 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 的化学成分进行测定。

1.3 批量吸附实验

采用批量吸附实验探究了 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的吸附等温线和吸附动力学, 接着探究溶液 pH 值、共存阳离子、共存阴离子和反应温度对 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的影响。具体的吸附实验步骤为: ① 首先配置一

定质量浓度的磷酸盐溶液,其中吸附等温线实验中,磷初始质量浓度分别为 2、4、6、8、10、15、20、25、30、35 和 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其它实验的磷初始质量浓度均为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,在共存阴阳离子影响实验中,磷酸盐溶液中所加入的共存电解质(NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 或 NaNO_3)浓度分别为 0、2、6 和 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,其它实验则不需要加入共存电解质;②采用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 HCl 来调节磷酸盐溶液的 pH 值,其中溶液 pH 值影响实验中,磷酸盐溶液的 pH 值分别为 4、5、6、7、8、9、10 和 11,其它实验的磷酸盐溶液的 pH 值均为 7;③再称取一定质量的吸附剂材料与 25 mL 磷酸盐溶液一起置于 50 mL 的锥形瓶中,其中吸附动力学实验中吸附剂的投加量为 40 mg,其他实验的吸附剂投加量均为 25 mg;④然后将锥形瓶放置在恒温水浴振荡器(150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)中控制一定的温度(对于温度影响实验,温度控制在 20、30 和 40 $^{\circ}\text{C}$;对于其他实验,温度控制在 25 $^{\circ}\text{C}$)进行振荡,反应一定的时间,其中吸附动力学的反应时间范围为 15~1440 min,其它实验的反应时间均为 24 h;⑤将锥形瓶取出,进行离心分离,最后采用磷钼蓝分光光度法测定上清液中的磷酸盐浓度.需要指出的是,在共存阴阳离子影响实验中,共存电解质的磷酸盐配制方法为:向容量瓶中加入磷酸盐溶液与某一电解质溶液,再定容后制备得到.

1.4 数据处理

ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的平衡单位吸附量(q_e , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)和 t 时刻单位吸附量(q_t , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)可以分别通过公式(1)和(2)进行计算.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (2)$$

式中, c_0 、 c_e 和 c_t 分别是初始时刻、平衡时刻和 t 时刻溶液中磷酸盐质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液的体积(L); m 为吸附剂材料的投加量(g).

初始时刻 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的平均吸附速率 $[v, \text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}]$ 可以通过公式(3)进行计算.

$$v = \frac{q_2 - q_1}{t_2 - t_1} \quad (3)$$

式中, t_1 和 t_2 为反应时间(min); q_1 和 q_2 分别为对应 t_1 和 t_2 的单位吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

采用 3 种等温线模型对等温线数据进行拟合分析,这 3 种模型为 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-

Radushkevich(D-R)等温线模型.

Langmuir 等温吸附模型假设吸附质被吸附到均相吸附剂表面上形成单分子层覆盖,它的线性方程表达式为^[26]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (4)$$

式中, q_e 为吸附剂对水中吸附质的单位吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_e 为平衡时刻水中吸附质的质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_m 为吸附剂对水中吸附质的最大单层单位吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 吸附常数($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

Freundlich 等温吸附模型假定的是吸附质被吸附到不均匀吸附剂表面上,用线性方程表达的公式为^[27]:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(c_e) \quad (5)$$

式中, K_F 为 Freundlich 吸附常数 $[\text{mg}^{(1-1/n)}\cdot\text{L}^{(1/n)}\cdot\text{g}^{-1}]$; $1/n$ 是与吸附强度有关的非均质因子.

D-R 等温线模型的线性表达式为^[28]:

$$\ln(q_e) = \ln(q_{DR}) - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (6)$$

式中, q_{DR} 为吸附剂对水中吸附质的最大单位吸附量($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$); K_{DR} 为与吸附自由能有关的 D-R 等温吸附模型常数($\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$); ε 是波兰尼势, $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/c_e)$,其中, R 为理想气体常数 $[8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}]$; T 为反应温度(K).

吸附的平均自由能($E, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)是指将 1 mol 的吸附质从水溶液转移至吸附剂表面所需要的能量,它的计算公式为^[28]:

$$E = (2K_{DR})^{-0.5} \quad (7)$$

通过 E 值可以确定吸附过程是化学吸附还是物理吸附.当 E 值的取值范围为 0~8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,则是物理吸附过程;当 E 值的取值范围为 8~16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,则是化学吸附过程^[28].

采用准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对吸附动力学数据进行拟合分析.

准二级动力学模型^[29]:

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

颗粒内扩散模型^[29]:

$$q_t = k_{ip} t^{1/2} + C \quad (9)$$

式中, t 为反应时间(min); q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时刻吸附剂对水中吸附质的单位吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_2 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$] 是准二级动力学的吸附速率常数; k_{ip} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$) 是颗粒内扩散常数; C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 是与边界层厚度有关的纵坐标截

距, 并且 C 值越大, 则边界层越厚. 如果 q_t 和 $t^{0.5}$ 拟合成的曲线为线性且经过原点, 那么吸附剂对吸附质的吸附过程只受到颗粒内扩散的影响^[29]. 但是, 如果 q_t 和 $t^{0.5}$ 拟合成的曲线为线性但不经过原点, 那么吸附过程则受到颗粒内扩散和膜扩散的共同影响^[29].

2 结果与讨论

2.1 材料表征

XRD 分析表明, 原始膨润土含蒙脱石和石英这 2 种矿物成分^[21]. 图 1 为 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 的 XRD 图谱. 从中可见, ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 同样含蒙脱石和石英这 2 种矿物成分. 这说明采用锆铁或锆铁钙对膨润土进行改性, 并不会改变膨润土中蒙脱石和石英的相结构. 另外, 从图 1 中发现, ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 还包含 Fe_3O_4 . 这意味着, 采用本研究所用的改性方法成功地将 Fe_3O_4 结合进了锆铁改性膨润土中, 使得本研究所制备的锆铁改性

膨润土具备磁性. ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 的磁分离特性可以进一步从图 2 中得到证实. 从中可见, 将 ZrFeRBT 或 ZrFeCaBT 与去离子水混合后, 再将一块磁铁靠近样品瓶中的混合物, 发现样品瓶中的 ZrFeRBT 或 ZrFeCaBT 很快被磁铁吸引到一边, 瓶中的悬浮液由原先的混浊状态变为澄清状态. 这证实了 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 具有良好的磁分离能力. 表 1 为 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 的化学元素组成. 原始膨润土仅仅含少量的 Fe (3.18%), 且不含 Zr^[21]. ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 中 Fe 所占质量分数则远远高于原始膨润土, 并且 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 中 Zr 所占质量分数分别高达 9.31% 和 10.25%. 这说明, 本研究采用锆铁或锆铁钙对原始膨润土进行改性, 已经成功地将锆和铁结合进磁性锆铁改性膨润土中. 此外, 从表 1 中还可以看出, ZrFeCaBT 中 Ca 所占质量分数远高于 ZrFeRBT. 这说明采用钙对原始膨润土进行预处理, 显著地提高了磁性锆铁改性膨润土中可交换 Ca 离子的含量.

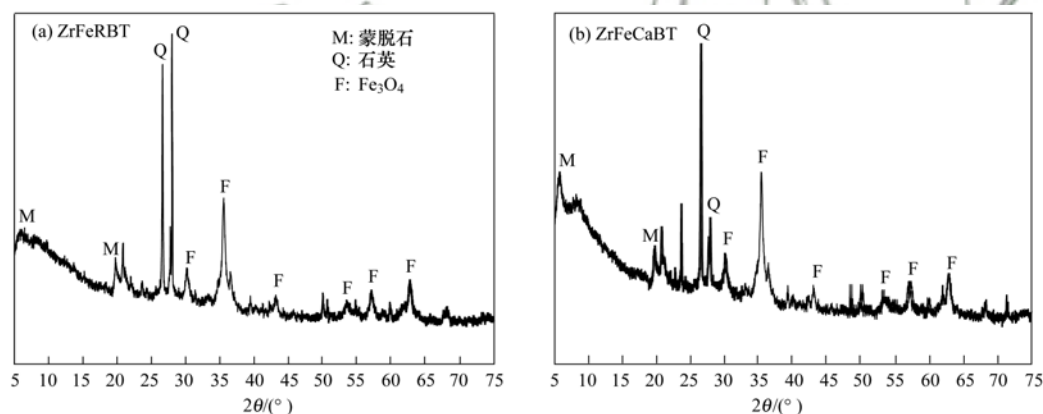


图 1 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of ZrFeRBT and ZrFeCaBT

表 1 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 的化学元素组成/%

Table 1 Chemical compositions of ZrFeRBT and ZrFeCaBT/%

材料	C	O	Al	Si	Na	Mg	K	Ca	Fe	Zr
ZrFeRBT	5.68	37.91	4.13	12.22	0.68	0.67	0.30	0.84	28.25	9.31
ZrFeCaBT	5.82	40.62	3.03	9.01	0.00	0.45	0.19	2.09	28.54	10.25

2.2 吸附等温线

通过改变初始磷浓度获得了 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐吸附等温线, 结果见图 3 (a). 从中可以看出, 当初始磷浓度增加时, ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的单位吸附量首先不断增加, 当初始磷浓度达到一定的数值时, 对磷酸盐的单位吸附量曲线就会趋于平缓, 即达到最大值. 此外, 当溶液的初始磷质量浓度位于 4 ~ 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间时, ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的吸附效果要明显优于 ZrFeRBT.

通过 Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温模型对实

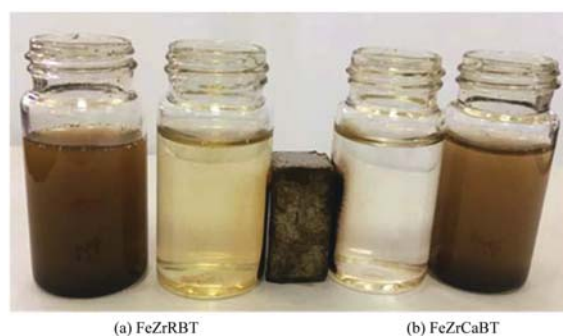


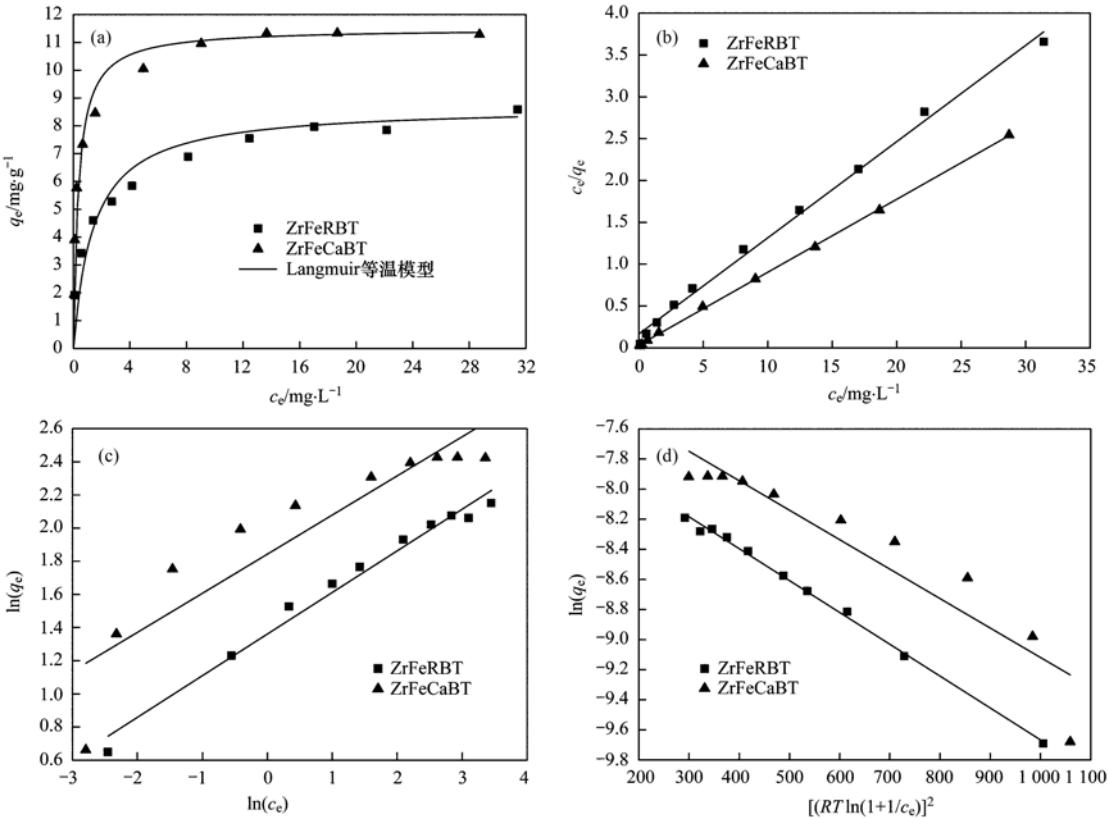
图 2 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 的磁分离效果

Fig. 2 Efficiency of the magnetic separation of ZrFeRBT and ZrFeCaBT in aqueous solution under the action of a magnet

验数据进行进一步的分析拟合,线性拟合曲线见图 3 (b)~3(d), 根据线性拟合曲线计算得出的各项参数见表 2. 从中可见, ZrFeRBT 对水中磷酸盐的吸附等温数据可以较好地采用 Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温模型进行描述, 且 Langmuir ($R^2 = 0.995$) 和 D-R ($R^2 = 0.997$) 模型的拟合效果优于 Freundlich ($R^2 = 0.982$) 模型. 与此不同的是, Langmuir ($R^2 = 0.999$) 等温吸附模型对 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐实验数据的拟合效果, 明显优于 Freundlich ($R^2 = 0.835$) 和 D-R ($R^2 = 0.879$) 等温吸附模型.

通过 Langmuir 等温模型可知, ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的最大吸附量分别为 8.70

$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $11.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 非常接近于最大的实验值, 这证明了使用 Langmuir 等温模型来预测磁性锆铁改性膨润土的最大饱和吸附容量是可靠的. ZrFeCaBT 的磷酸盐最大单分子层饱和吸附容量要高于 ZrFeRBT. 这进一步说明了采用钙离子对原始膨润土进行预处理, 显著提高了磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力. 根据 D-R 等温吸附模型计算得到的 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 的 E 值分别为 $16.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $24.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 都高于 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 这说明, 当初始磷酸盐溶液 pH 值为 7 和反应温度为 25°C 时, ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的吸附过程为化学吸附.



(a) 吸附量的实验值和预测值与吸附平衡浓度的关系; (b) 线性 Langmuir 图; (c) 线性 Freundlich 图; (d) 线性 D-R 图

图 3 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of phosphate onto ZrFeRBT and ZrFeCaBT

表 2 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的吸附等温模型参数

Table 2 Fitting results of isotherms for phosphate adsorption onto ZrFeRBT and ZrFeCaBT			
等温模型	参数	ZrFeRBT	ZrFeCaBT
Langmuir 等温模型	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	8.70	11.5
	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	0.697	2.78
	R^2	0.995	0.999
Freundlich 等温模型	$K_F/\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)} \cdot \text{g}^{-1}$	3.90	6.32
	$1/n$	0.251	0.236
	R^2	0.982	0.835
D-R 等温模型	$q_{DR}/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	0.002 12	0.001 96
	$K_{DR}/\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$	15.4	16.0
	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	16.3	24.1
	R^2	0.997	0.879

2.3 吸附动力学

图 4 为 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的吸附动力学拟合曲线. 根据图 4 实验数据计算得到的初始吸附阶段 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的平均吸附速率, 详见图 5. 从中可见, ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的单位吸附量随着时间的增加而增加, 直至达到吸附平衡; 在吸附的早期阶段, 由于吸附剂材料表面存在着大量的活性点位, 所以 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的吸附速率很大, 单位吸附量随着反应时间的增加而快速增加; 在经过最初的快速吸附之后, 由于吸附剂材料表面的活性点位大量减少, 所以 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的吸附速率变得较小, 单位吸附量则随着反应时间的增加而缓慢增加, 最后到达吸附平衡. 此外, 从图 4 中还可以看出, 当反应时间相同时, ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的单位吸附量要高于 ZrFeRBT. 这一现象表明, 与 ZrFeRBT 相比, ZrFeCaBT 对水中磷酸盐有着更高的亲和力. 另外, 从图 5 中还可以看出, 在早期的吸附阶段, ZrFeCaBT 的平均吸附速率要远远高于 ZrFeRBT, 随后二者的差距急剧减少. 由此可见, 在早期的吸附阶段, ZrFeCaBT 比 ZrFeRBT 能够更快地去除水中磷酸盐.

为了进一步探究吸附剂材料的吸附机制, 并确定它的吸附速率, 本文采用准二级动力学模型和颗粒内扩散模型来对图 4 动力学数据进行拟合分析. 颗粒内扩散模型的拟合曲线见图 6. 准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对图 4 中实验数据的拟合结果见表 3. 从中可见, 准二级动力学模型对 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐动力学实验数据的拟合相关系数(R^2)非常高, 分别为 0.998 和 0.999. 这说明 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 与磷酸盐之间产生的是化学吸附^[30], 这一结论与上文中根据 D-R 等温线模型 E 值所得到的结果是相一致的. 从表 3 中还可见, 计算得到的 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的初始时刻速率(h), 明显大于 ZrFeRBT. 这说明, 采用钙离子对原始膨润土进行预处理, 可以极大地增加磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的初始吸附速率. 这与根据图 5 所获得的结论是一致的.

从图 6 可以看出, ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的动力学过程可以分为 3 个阶段, 即: 快速表面吸附阶段、逐渐吸附阶段以及最终平衡阶段. 在快速表面吸附阶段, 水中的磷酸盐会穿过吸附剂周围的边界层快速地被吸附, 该阶段的速率限制步骤主要是膜扩散^[23,29]. 在逐渐吸附阶段, 颗粒内扩散是该阶段的速率限制步骤; 考虑到该阶段的

拟合曲线不通过原点, 故该阶段的吸附速率限制步骤不仅仅只是颗粒内扩散, 而是颗粒内扩散和膜扩散的共同作用^[23,29]. 在最终平衡阶段, 吸附剂表面上空闲的活性位点的数量已经非常少了, 所以该阶段的吸附速率非常慢^[23,29].

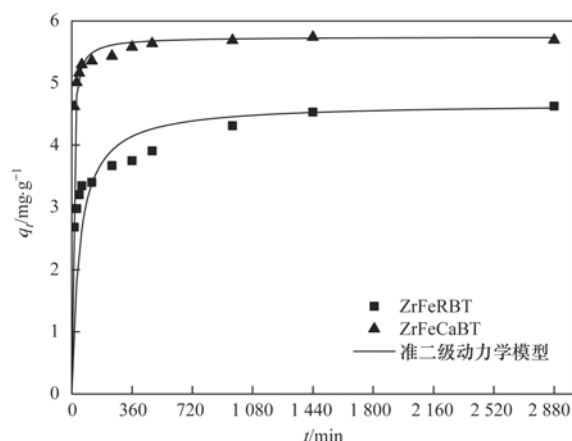


图 4 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的吸附动力学曲线

Fig. 4 Kinetics for phosphate adsorption onto ZrFeRBT and ZrFeCaBT

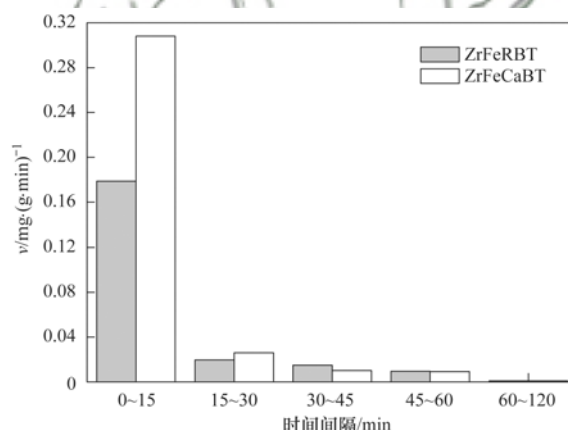


图 5 吸附前期 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的平均吸附速率

Fig. 5 Average adsorption rate of phosphate onto ZrFeRBT and ZrFeCaBT during the earlier adsorption stage

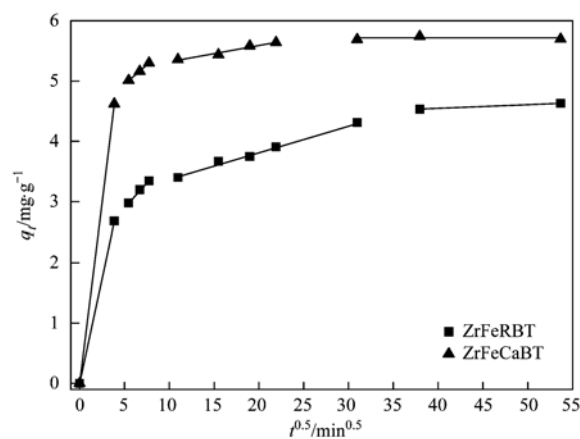


图 6 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的 q_t 和 $t^{0.5}$ 曲线

Fig. 6 Plot of q_t versus $t^{0.5}$ for phosphate adsorption onto ZrFeRBT and ZrFeCaBT

表 3 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附磷酸盐的准二级动力学和颗粒内扩散动力学模型参数

吸附剂	准二级动力学模型				颗粒内扩散模型		
	q_e /mg·g ⁻¹	k_2 /g·(mg·min) ⁻¹	h /mg·(g·min) ⁻¹	R^2	k_i /mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5}	C_i /mg·g ⁻¹	R^2
ZrFeRBT	4.67	0.004 6	0.101	0.998	0.038 6	3.086	0.932
ZrFeCaBT	5.75	0.030 2	0.998	0.999	0.024 1	5.099	0.953

2.4 pH 值对吸附的影响

溶液 pH 值可能是影响金属氧化物或氢氧化物吸附磷酸盐的一个重要参数,这可能是因为溶液 pH 值不仅能够改变溶液中磷酸盐的存在形式,而且会改变吸附剂表面的官能基团的种类和数量.为此,本文通过改变初始溶液 pH 值,来探索 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对磷酸盐的吸附随 pH 值的改变而变化的情况,结果见图 7. 从中可见,当初始溶液 pH 值为 4 时, ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 均有着对水中磷酸盐最大的吸附容量;当初始溶液 pH 值从 4 增加到 11 时, ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对磷酸盐的吸附容量均逐渐下降. 这说明,磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力依赖于溶液 pH 值, pH 值越高,越不利于其对水中磷酸盐的吸附.

先前的研究已经发现,锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的机制主要是:① 首先,吸附剂中锆与水中磷酸盐之间发生配位体交换,释放出 OH⁻;② 然后,被吸附到吸附剂表面上的磷酸盐与锆之间形成了内层络合物^[21,25]. Fe₃O₄ 基吸附剂吸附水中磷酸盐的一个主要机制是:与铁结合的表面羟基基团与磷酸盐之间发生配位体交换,进而形成了内层络合物(Fe-O-P)^[31]. 另外,根据吸附等温线和动力学研究已经确定,磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附,主要是化学吸附反应. 因此,磁性锆铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的主要机制应该是:吸附剂中与铁锆结合的表面羟基基团和水中磷酸盐之间的配位体交换作用,以及内层络合物的形成.

溶液 pH 值对磁性锆铁改性膨润土的影响,可以解释为:① 当初始溶液 pH 值从 4 增加至 11 时,溶液从以 H₂PO₄⁻ 的形式存在为主转变为以 HPO₄²⁻ 的形式存在为主,而且 H₂PO₄⁻ 比 HPO₄²⁻ 更有利于配位体交换,从而导致通过配位体交换和内层络合物形成机制被 ZrFeRBT/ZrFeCaBT 所吸附的磷酸盐量的降低^[32];② 随着初始溶液 pH 值逐渐增加,吸附剂表面的正电荷减少而负电荷增加,因此吸附剂和磷酸盐之间的静电吸引作用减弱而静电排斥作用增强,这都不利于 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对磷酸盐的吸附^[23];③ 在强碱性条件下,更多的 OH⁻ 与磷酸盐竞争吸附剂表面的活性位点,从而导致

ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对磷酸盐的吸附容量降低. 从图 7 中还可以看出,在不同 pH 值条件下, ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的吸附能力均明显强于 ZrFeRBT. 这说明,采用钙离子对原始膨润土进行预处理,可以显著增强磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力.

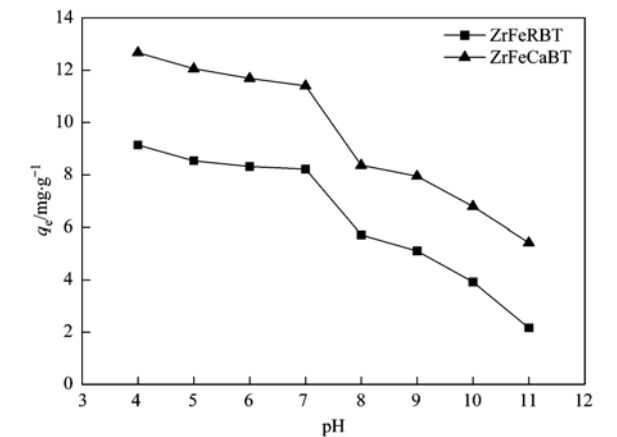


图 7 溶液 pH 值对 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的影响
Fig. 7 Effect of solution pH on phosphate adsorption onto ZrFeRBT and ZrFeCaBT

2.5 共存阳离子和阴离子对吸附的影响

天然水体中往往存在共存 Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 等阳离子,同时也往往存在 Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 等阴离子,它们可能会对磁性锆铁改性膨润土吸附水中磷酸盐产生影响. 为此,本文首先考察了溶液共存 NaCl、KCl、MgCl₂ 和 CaCl₂ 对 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的影响,结果见图 8. 溶液共存的 NaCl 略微促进了 ZrFeRBT 对水中磷酸盐的吸附,当 NaCl 浓度由 0 增加到 10 mmol·L⁻¹ 时, ZrFeRBT 对磷酸盐的单位吸附量由 6.57 逐渐增加到 7.34 mg·g⁻¹. 但是,溶液共存 NaCl 对 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的影响却很小. 先前的研究发现^[30,32],如果吸附剂通过静电吸引作用去除水中的磷酸盐,那么离子强度会降低吸附剂对水中磷酸盐的吸附去除;如果吸附机制为配位体交换和内层络合物形成,那么离子强度则对吸附无影响或者促进吸附. 溶液共存 NaCl 对 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附磷酸盐的影响规律,这证实了配位

体交换和内层络合物形成是磁性锆铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的主要机制. 这也意味着溶液共存的 Na^+ 和 Cl^- 对磁性锆铁改性膨润土吸附水中磷酸盐无负面影响. 由图 8 还可见, 溶液共存的 KCl 、 MgCl_2 和 CaCl_2 均会促进 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的吸附, 但 CaCl_2 的促进作用远远大于

KCl 和 MgCl_2 . 这说明, 溶液共存 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^+ 促进了磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附, 并且 Ca^{2+} 的促进作用远远大于 Mg^{2+} 和 K^+ . Ca^{2+} 对磁性锆铁改性膨润土吸附磷酸盐的促进作用, 与先前文献报道的 Ca^{2+} 对水合氧化锆^[33,34]、锆改性沸石^[35] 和锆改性膨润土^[25] 的影响是类似的.

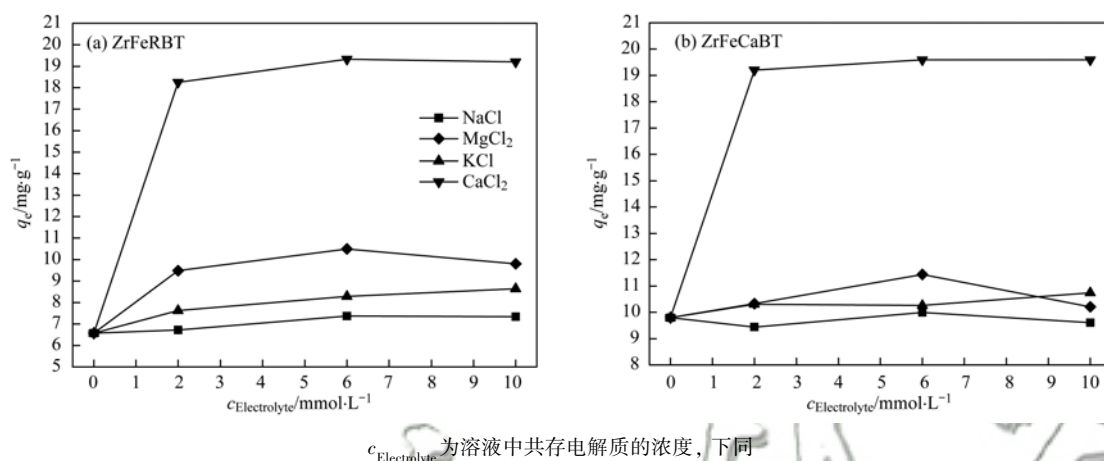


图 8 共存 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 和 CaCl_2 对 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 8 Effect of coexisting NaCl , KCl , MgCl_2 , and CaCl_2 on phosphate adsorption onto ZrFeRBT and ZrFeCaBT

本文进一步考察了 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 和 NaNO_3 对 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的影响, 结果见图 9. 从中可见, NaHCO_3 、 Na_2SO_4 和 NaNO_3 对 ZrFeRBT 吸附水中磷酸盐有略微的促进作用, 但与之略微不同的是, 这些电解质对 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐有略微的抑制作用. 考虑到 Na^+ 略微促进了 ZrFeRBT 对水中磷酸盐的吸附, 所以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等阴离子对 ZrFeRBT 吸附水中磷酸盐不会产生抑制作用. 考虑到 Na^+ 对 ZrFeRBT 吸附水中磷酸盐无影响, 所以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等阴离子略微抑制了 ZrFeRBT 对水中磷酸盐的吸附. 从总体而言, 溶液中存在的 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等阴离子对磁性锆铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响可以忽略不计.

从图 8 和图 9 中还可以看出, 在共存 NaCl 、 KCl 、 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 和 NaNO_3 等电解质的条件下, ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的能力仍然要明显强于 ZrFeRBT . 这说明, 采用钙离子对原始膨润土进行预处理, 可以显著地提高磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力.

2.6 反应温度对吸附的影响

图 10 为温度对 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的影响. 从中可见, 当反应温度由 20 逐渐增加到 40℃ 时, ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 对水中磷酸盐的单位吸附量分别由 6.63 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐增加到 7.36 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和由 9.06 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐增加到 10.3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 这说明, 反应温度越高, 越有利于磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附. 此外, 在不同的反应温

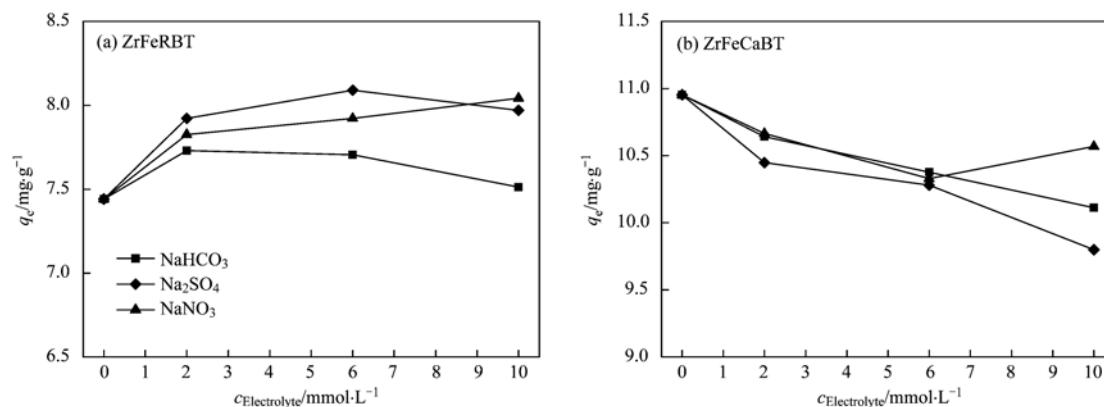


图 9 共存 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 和 NaNO_3 对 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 9 Effect of coexisting NaHCO_3 , Na_2SO_4 , and NaNO_3 on phosphate adsorption onto ZrFeRBT and ZrFeCaBT

度条件下, ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的能力均明显强于 ZrFeRBT. 这同样说明了采用钙离子对膨润土进行预处理, 可以明显提高磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力.

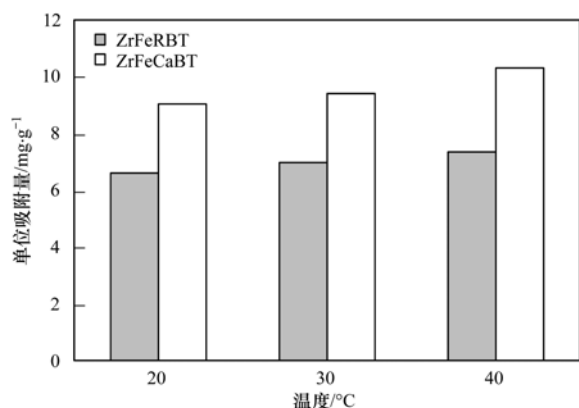


图 10 温度对 ZrFeRBT 和 ZrFeCaBT 吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 10 Influence of reaction temperature on phosphate adsorption onto ZrFeRBT and ZrFeCaBT

2.7 吸附磷酸盐后磁性锆铁改性膨润土的磁分离能力

图 11 为吸附磷酸盐后磁性锆铁改性膨润土的磁分离效果. 从中可见, 通过外加磁场的作用, 可以很容易地将吸附磷酸盐后的磁性锆铁改性膨润土从溶液中分离出来, 从而方便地实现了对磁性锆铁改性膨润土的回收.

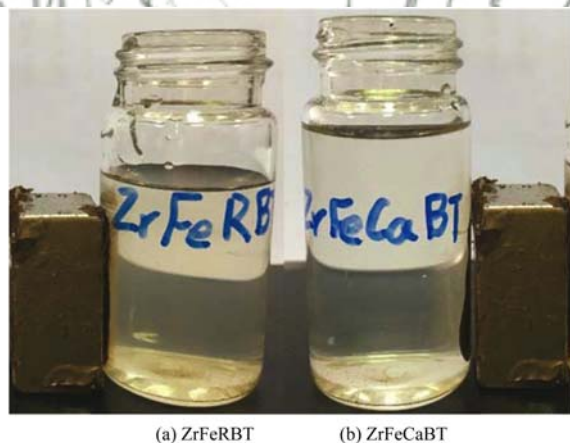


图 11 吸附磷酸盐后磁性锆铁改性膨润土的磁分离效果

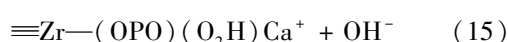
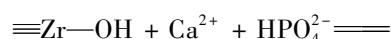
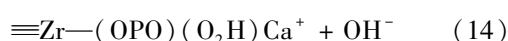
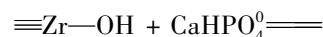
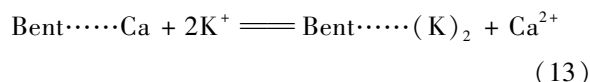
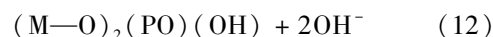
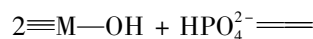
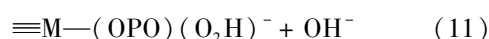
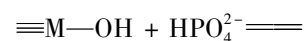
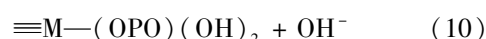
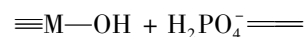
Fig. 11 Efficiency of the magnetic separation of phosphate-adsorbed zirconium/iron-modified bentonites in aqueous solution under the action of a magnet

2.8 钙离子对磁性锆铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响机制

文献[34]发现, 溶液共存 Ca^{2+} 极大地促进了水合氧化锆对水中磷酸盐的吸附, 其促进机制为: ① Ca^{2+} 首先与溶液中磷酸盐形成 CaHPO_4^0 , 然后 CaHPO_4^0 被吸附到水合氧化锆表面上, 形成 $\text{Zr}(\text{OPO})(\text{O}_2\text{H})\text{Ca}^+$; ② 磷酸盐首先被吸附到水合

氧化锆表面上, 形成 $\text{Zr}(\text{OPO})(\text{O}_2\text{H})^-$, Ca^{2+} 再被吸附到水合氧化锆表面上形成 $\text{Zr}(\text{OPO})(\text{O}_2\text{H})\text{Ca}^+$, 这降低了已吸附磷酸盐与未吸附磷酸盐之间的静电排斥力, 从而增强了水合氧化锆对水中磷酸盐的吸附. 另一先前的文献发现^[25], 锆改性膨润土中可交换 Ca^{2+} 离子对其吸附水中磷酸盐起到非常重要的作用, Ca^{2+} 含量越大, 其吸附去除水中磷酸盐的能力越强; 通过阳离子交换作用从锆改性膨润土中交换出来的 Ca^{2+} , 会与水中的磷酸盐形成了 CaHPO_4^0 , 而 CaHPO_4^0 更容易被锆改性膨润土所吸附, 从而可以促进锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附; 另外, 吸附到锆改性膨润土表面上所形成的 $\text{Zr}(\text{OPO})(\text{O}_2\text{H})\text{Ca}^+$, 降低了已吸附磷酸盐与未吸附磷酸盐之间的静电排斥力, 从而也可以促进锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附. 与锆改性膨润土类似的是, 通过阳离子交换作用从磁性锆铁改性膨润土中释放出来的 Ca^{2+} , 同样可以促进磁性锆铁改性膨润土中锆对水中磷酸盐的吸附. ZrFeCaBT 中 Ca^{2+} 含量明显高于 ZrFeRBT, 所以从前者中释放出来的 Ca^{2+} 的促进作用大于了后者, 从而导致前者的吸磷能力大于了后者. 因此, 钙预处理增强了磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附, 这主要归功于钙预处理增加了磁性锆铁改性膨润土中可交换 Ca^{2+} 含量.

综上所述, 磁性锆铁改性膨润土与水中磷酸盐之间的相互作用可以通过以下的公式加以描述^[25, 34~38]:



式中, M 是指 Zr 或 Fe; Bent 是指膨润土.

3 结论

(1) 磁性锆铁改性膨润土对水中磷酸盐吸附平衡实验数据可以很好地采用 Langmuir 等温吸附模

型加以描述, 动力学实验数据可以很好地采用准二级动力学模型和颗粒内扩散模型进行描述. 吸附等温线与吸附动力学的研究表明, 磁性赭铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的过程属于化学吸附.

(2) 溶液 pH 对磁性赭铁改性膨润土吸附水中磷酸盐具有非常重要的影响, 随着 pH 值的增加, 对应的吸附效果逐渐降低. 当溶液共存 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等阴阳离子时, 磁性赭铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附具有很好的选择性, 并且溶液共存的 Ca^{2+} 会极大地促进了吸附剂对水中磷酸盐的吸附.

(3) 采用 Ca^{2+} 对膨润土进行预处理, 极大地提高了磁性赭铁改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力.

参考文献:

- [1] 秦伯强. 长江中下游浅水湖泊富营养化发生机制与控制途径初探[J]. 湖泊科学, 2002, 14(3): 193-202.
Qin B Q. Approaches to mechanisms and control of eutrophication of shallow lakes in the middle and lower reaches of the Yangze River[J]. Journal of Lake Sciences, 2002, 14(3): 193-202.
- [2] 曹金玲, 许其功, 席北斗, 等. 我国湖泊富营养化效应区域差异性分析[J]. 环境科学, 2012, 33(6): 1777-1783.
Cao J L, Xu Q G, Xi B D, et al. Regional heterogeneity of lake eutrophication effects in China [J]. Environmental Science, 2012, 33(6): 1777-1783.
- [3] Smith V H, Tilman G D, Nekola J C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems[J]. Environmental Pollution, 1999, 100(1-3): 179-196.
- [4] 张志斌, 周光军, 魏垒垒, 等. 主要理化因子对南四湖底泥磷释放的影响[J]. 山东建筑大学学报, 2010, 25(6): 637-641.
Zhang Z B, Zhou G J, Wei L L, et al. Effect of main physicochemical factors on the release of phosphorus from Nansi Lake sediment [J]. Journal of Shandong Jianzhu University, 2010, 25(6): 637-641.
- [5] 黎睿, 王圣瑞, 肖尚斌, 等. 长江中下游与云南高原湖泊沉积物磷形态及内源磷负荷[J]. 中国环境科学, 2015, 35(6): 1831-1839.
Li R, Wang S R, Xiao S B, et al. Sediments phosphorus forms and loading in the lakes of the mid-lower reaches of the Yangtze River and Yunnan Plateau, China [J]. China Environmental Science, 2015, 35(6): 1831-1839.
- [6] Yu J H, Ding S M, Zhong J C, et al. Evaluation of simulated dredging to control internal phosphorus release from sediments: Focused on phosphorus transfer and resupply across the sediment-water interface[J]. Science of the Total Environment, 2017, 592: 662-673.
- [7] Rydin E, Welch E B. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments[J]. Water Research, 1998, 32(10): 2969-2976.
- [8] 林建伟, 朱志良, 赵建夫. 曝气复氧对富营养化水体底泥氮磷释放的影响[J]. 生态环境, 2005, 14(6): 812-815.
Lin J W, Zhu Z L, Zhao J F. Effect of aeration on release of nitrogen and phosphorus from sediments in eutrophic waterbody [J]. Ecology and Environment, 2005, 14(6): 812-815.
- [9] 张云, 王圣瑞, 段昌群, 等. 滇池沉水植物生长过程对间隙水氮、磷时空变化的影响[J]. 湖泊科学, 2018, 30(2): 314-325.
Zhang Y, Wang S R, Duan C Q, et al. Spatial-temporal variations of nitrogen and phosphorus forms in sediment porewater as affected by submerged plant in Lake Dianchi [J]. Journal of Lake Sciences, 2018, 30(2): 314-325.
- [10] Yamada T M, Sueitt A P E, Beraldo D A S, et al. Calcium nitrate addition to control the internal load of phosphorus from sediments of a tropical eutrophic reservoir: microcosm experiments[J]. Water Research, 2012, 46(19): 6463-6475.
- [11] 朱广伟, 李静, 朱梦圆, 等. 锁磷剂对杭州西湖底泥磷释放的控制效果[J]. 环境科学, 2017, 38(4): 1451-1459.
Zhu G W, Li J, Zhu M Y, et al. Efficacy of phoslock® on the reduction of sediment phosphorus release in West Lake, Hangzhou, China [J]. Environmental Science, 2017, 38(4): 1451-1459.
- [12] Meis S, Spears B M, Maberly S C, et al. Sediment amendment with Phoslock® in Clatto Reservoir (Dundee, UK): investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 93(1): 185-193.
- [13] Wang Y, Ding S M, Wang D, et al. Static layer: A key to immobilization of phosphorus in sediments amended with lanthanum modified bentonite (Phoslock®) [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 325: 49-58.
- [14] Yin H B, Han M X, Tang W Y. Phosphorus sorption and supply from eutrophic lake sediment amended with thermally-treated calcium-rich attapulgite and a safety evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 285: 671-678.
- [15] Wang C H, He R, Wu Y, et al. Bioavailable phosphorus (P) reduction is less than mobile P immobilization in lake sediment for eutrophication control by inactivating agents [J]. Water Research, 2017, 109: 196-206.
- [16] Li C J, Yu H X, Tabassum S, et al. Effect of calcium silicate hydrates (CSH) on phosphorus immobilization and speciation in shallow lake sediment [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 844-853.
- [17] Gibbs M, Özkundakci D. Effects of a modified zeolite on P and N processes and fluxes across the lake sediment-water interface using core incubations [J]. Hydrobiologia, 2011, 661(1): 21-35.
- [18] 李佳, 林建伟, 詹艳慧. 铜改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究 [J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4266-4274.
Li J, Lin J W, Zhan Y H. Evaluation of in situ capping with lanthanum-modified zeolite to control phosphate and ammonium release from sediments in heavily polluted river [J]. Environmental Science, 2013, 34(11): 4266-4274.
- [19] Yang M J, Lin J W, Zhan Y H, et al. Immobilization of phosphorus from water and sediment using zirconium-modified zeolites [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(5): 3606-3619.
- [20] Yang M J, Lin J W, Zhan Y H, et al. Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode [J]. Ecological Engineering, 2014, 71: 223-233.
- [21] Lin J W, Wang H, Zhan Y H, et al. Evaluation of sediment amendment with zirconium-reacted bentonite to control phosphorus release [J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75

- (11): 942.
- [22] 王虹, 林建伟, 詹艳慧, 等. 锆改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果[J]. 环境科学, 2015, **36**(10): 3720-3729.
- Wang H, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Efficiency of sediment amendment with zirconium-modified kaolin clay to control phosphorus release from sediments in heavily polluted rivers[J]. Environmental Science, 2015, **36**(10): 3720-3729.
- [23] 姜博汇, 林建伟, 詹艳慧, 等. 不同锆负载量锆改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比[J]. 环境科学, 2017, **38**(6): 2400-2411.
- Jiang B H, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Comparison of phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonites with different zirconium loading levels[J]. Environmental Science, 2017, **38**(6): 2400-2411.
- [24] Funes A, del Arco A, Álvarez-Manzaneda I, *et al.* A microcosm experiment to determine the consequences of magnetic microparticles application on water quality and sediment phosphorus pools[J]. Science of the Total Environment, 2017, **579**: 245-253.
- [25] Lin J W, Jiang B H, Zhan Y H. Effect of pre-treatment of bentonite with sodium and calcium ions on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonite[J]. Journal of Environmental Management, 2018, **217**: 183-195.
- [26] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids [J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, **38**(11): 2221-2295.
- [27] Freundlich H. Colloid & capillary chemistry [M]. London: Methuen & Co. Ltd., 1926.
- [28] D'Arcy M, Weiss D, Bluck M, *et al.* Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bi-composite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, **364**(1): 205-212.
- [29] Tan K L, Hameed B H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, **74**: 25-48.
- [30] Su Y, Cui H, Li Q, *et al.* Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles[J]. Water Research, 2013, **47**(14): 5018-5026.
- [31] Cai R, Wang X, Ji X H, *et al.* Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetic biochar derived from water hyacinth[J]. Journal of Environmental Management, 2017, **187**: 212-219.
- [32] Wang Z, Xing M C, Fang W K, *et al.* One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water[J]. Applied Surface Science, 2016, **366**: 67-77.
- [33] 王星星, 林建伟, 詹艳慧, 等. 不同沉淀 pH 值条件下制备的水合氧化锆对水中磷酸盐的吸附作用[J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 1936-1946.
- Wang X X, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution on hydrous zirconium oxides precipitated at different pH values[J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 1936-1946.
- [34] Lin J W, Zhan Y H, Wang H, *et al.* Effect of calcium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **309**: 118-129.
- [35] Lin J W, Zhang Z, Zhan Y H. Effect of humic acid preloading on phosphate adsorption onto zirconium-modified zeolite [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(13): 12195-12211.
- [36] Zhan Y H, Zhang H H, Lin J W, *et al.* Role of zeolite's exchangeable cations in phosphate adsorption onto zirconium-modified zeolite[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, **243**: 624-637.
- [37] Xiong W P, Tong J, Yang Z H, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: performance and mechanism[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, **493**: 17-23.
- [38] Zach-Maor A, Semiat R, Shemer H. Adsorption-desorption mechanism of phosphate by immobilized nano-sized magnetite layer: interface and bulk interactions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, **363**(2): 608-614.

CONTENTS

Influence of Mountain Valley Breeze and Sea Land Breeze in Winter on Distribution of Air Pollutants in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Qing-chun, LI Ju, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (513)
A Method of Aerosol Particle Number Size Distribution Inversed by PM _{2.5} Mass Concentration in PRD	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (525)
Light Absorption and Fluorescence Characteristics of Atmospheric Water-soluble Organic Compounds and Humic-like Substances During the Winter Season in Guangzhou	FAN Xing-jun, YU Xu-fang, CAO Tao, <i>et al.</i> (532)
Source Apportionment and Health Risk Quantification of Heavy Metals in PM _{2.5} in Yangzhou, China	DONG Shi-hao, XIE Yang, HUANGFU Yan-qi, <i>et al.</i> (540)
Pollution Characteristics and Source Analysis of <i>n</i> -alkanes and Saccharides in PM _{2.5} During the Winter in Liaohe City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (548)
Pollution Characteristics, Dry Deposition Fluxes, and Sources for Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Bosten Lake Watershed	SONG Shi-jie, HUANG Tao, ZHAO Liu-yuan, <i>et al.</i> (558)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in PM _{2.5} of a Concentrated Broiler Feeding Operation	LIU Fei, XU Xia, TU Bo-wen, <i>et al.</i> (567)
Effects of Water Vapor Source and Local Evaporation on the Stable Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation	HU Yong-bo, XIAO Wei, QIAN Yu-fei, <i>et al.</i> (573)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Formation in Atmospheric Deposition in Dianchi Lake and Their Contributions to Lake Loading ...	REN Jia-guo, JIA Hai-bin, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (582)
Temporal-spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in Lake Taihu Based on Geostatistical Analysis	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (590)
Effects of Cyanobacterial Blooms in Eutrophic Lakes on Water Quality of Connected Rivers	YU Mao-lei, HONG Guo-xi, XU Hai, <i>et al.</i> (603)
Contamination and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of Yilong Lake, Southwest China	LI Xiao-lin, LIU En-feng, YU Zhen-zhen, <i>et al.</i> (614)
Temporal and Spatial Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particulate Matter in Pearl River Estuary and Its Influencing Factors	DU Jia, WANG Yong-hong, HUANG Qing-hui, <i>et al.</i> (625)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Microorganism Pollutions in the Beiyun River	CHEN Lei, LI Lei-fang, ZHI Xiao-sha, <i>et al.</i> (633)
Speciation and Transformation of Phosphorus in Sediments During the Redox Cycle	HAO Wen-chao, WANG Cong-feng, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (640)
Effect of Magnetic Zirconium/Iron-Modified Bentonite Addition on Phosphorus Mobilization and Species Transformation in River Sediments	WANG Yan, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (649)
Influence of Calcium Ion Pre-treatment on Phosphate Adsorption onto Magnetic Zirconium/Iron-modified Bentonite	ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, ZHANG Hong-hua, <i>et al.</i> (658)
Effect of Nitrogen on Magnesium Modified Biochar Adsorption to Phosphorus	ZHI Meng-meng, WANG Peng-fei, HOU Ze-ying, <i>et al.</i> (669)
Removal Performance and Mechanism for Treating Phosphorus in Agricultural Wastewater by Three Adsorbents	WU Lu, LIU Feng, LONG Rui, <i>et al.</i> (677)
Photolysis Mechanism of <i>p</i> -Nitrophenol by Nitrocellulose Membrane in Aqueous Solution	DAI Zhi-feng, ZHAO Tong-qian, YIN Yong-guang, <i>et al.</i> (685)
Preparation of ZnTiO ₃ /TiO ₂ Photocatalyst and Its Mechanism on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (693)
Adsorption and Photocatalytic Removal of Chromium on High-index TiO ₂ Facet	ZHONG De-jian, ZHANG Jian-feng, LI Yao, <i>et al.</i> (701)
Reduction Cooperated Fenton Oxidation of Zero-valent Iron (ZVI) Immobilized in Alginate Microsphere for Degradation of Acid Red B	ZHANG Huan, LI Shuang-shuang, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (708)
Mechanism of Removing Iron and Manganese from Drinking Water Using Manganese Ore Sand and Quartz Sand as Filtering Material	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (717)
Preparation of Sulfonated Graphene Oxide Modified Composite Nanofiltration Membrane and Application in Salts Separation	ZHANG Yan-jun, ZHANG Shao-feng, ZHAO Chang-wei, <i>et al.</i> (724)
Purification Efficiency and Mechanism of Integrated Al Salt Flocculation-ultrafiltration Membrane Process	XUE Wen-jing, LI Wen-jiang, LIU Juan, <i>et al.</i> (730)
Threshold Flux and Membrane Fouling Analysis of the Hybrid Pre-ozonation and CNTs Membrane Modification Process	WANG Kai-lun, LIU Fang, GUAN Yu-qi, <i>et al.</i> (738)
Distribution and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in SBR/MBBR Process	LIU Shu-hui, TIAN Wei-jun, ZHOU Jian-ren, <i>et al.</i> (747)
Biological Nitrogen Removal Process in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor Treating Low C/N Wastewater	LIU Chun, WANG Cong-cong, CHEN Xiao-xuan, <i>et al.</i> (754)
Treatment of Simulated Saline Wastewater from the Coal Chemical Industry Using Ecological Floating Beds Enhanced with Arbuscular Mycorrhiza	DOU Wen-qing, HE Hao, SONG Wen-ping, <i>et al.</i> (761)
Nitrification and Bioaugmentation of Biological Treatment System of Sewage Treatment Plant at High Temperature in Summer	SONG Tian-wei, SHENG Xiao-lin, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (768)
Characteristics of Ammonia Adsorption and Kinetics by Nitrifying Sludge Immobilized Pellets	YU De-shuang, LÜ Ting-ting, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (774)
Nitrite Accumulation Characteristics of Partial Denitrification in Different Sludge Sources Using Sodium Acetate as Carbon Source	BI Chun-xue, YU De-shuang, DU Shi-ming, <i>et al.</i> (783)
Operating Characteristics of a DPR-SNED System Treating Low C/N Municipal Wastewater and Nitrate-containing Sewage	DU Shi-ming, YU De-shuang, BI Chun-xue, <i>et al.</i> (791)
Simultaneous Nitrification and Denitrifying Phosphorus Removal in Continuous Flow Reactor with Intermittent Aeration	ZHAO Zhi-chao, HUANG Jian-ming, LI Jian, <i>et al.</i> (799)
Start-up and Stable Operation of ABR-MBR Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, JIANG Zhi-yun, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (808)
Effect of Influent C/N Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of SNEDPR Systems	DU Ye-qi, YU De-shuang, ZHEN Jian-yuan, <i>et al.</i> (816)
Carbon and Nitrogen Removal Characteristics of ABR Decarbonization-CANON Coupling Process	LI Tian, YIN Wen, WANG Xin-zhu, <i>et al.</i> (823)
Effect of Aeration Density on Start-up of CANON Process	LI Dong, GAO Xue-jian, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (829)
Adjusting Temperature and Settling Time to Achieve ANAMMOX Particles Rapid Start-up and Stable Operation	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (837)
Effect of C/N and Sludge Concentration on the pH-Regulated Nitrification System	ZHANG Min, WEI Jia-min, HUANG Hui-min, <i>et al.</i> (845)
Growth Features of Water Supply Pipeline Biofilms Based on Active Microorganisms	WANG Yang, ZHU Bin, TONG Jun, <i>et al.</i> (853)
Elevational Distribution Characteristics of Soil Bacterial Community and Enzyme Activities in Mount Huangshan	YAO Lan, HU Li-huang, ZHANG Huan-chao, <i>et al.</i> (859)
Microbial Community Structure Shift during Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil Using High Throughput Sequencing	QI Yan-yun, WU Man-li, ZHU Chang-cheng, <i>et al.</i> (869)
Effect of Nitrification on N ₂ O Emissions and Their Environmental Factors in Saline-alkali Wetlands	YANG Qu, GAO Wei-feng, LIU Feng-qin, <i>et al.</i> (876)
Effect of Long-term Dairy Manure Amendment on N ₂ O and NO Emissions from Summer Maize-Winter Wheat Cropping Systems	NIE Huang-hua, ZHANG Jia-sheng, HE Zhou-ming, <i>et al.</i> (885)
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from a Vegetable Field	NI Xue, HAO Qing-ju, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> (893)
Differences and Relationship Between Rhizosphere Characteristics and Methane Emissions of Double-cropping Rice Variety	XIAO Zhi-xiang, FU Zhi-qiang, XU Hua-qin, <i>et al.</i> (904)
Effect of Long-Term Biochar Application on Soil Respiration in Flue-Cured Tobacco Planting Fields in Henan Province	LI Ya-sen, DING Song-shuang, YIN Quan-yu, <i>et al.</i> (915)
Spatial Variability in Soil Respiration Under Different Land Use Patterns in Maocun Village, Guilin	DING Meng-kai, HU Xiao-nong, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (924)
Spatiotemporal Variability and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in a Industrially Developed City	LI Feng, LIU Si-yuan, LI Yan, <i>et al.</i> (934)
Effects of Bentonite on Chemical Forms and Bioavailability of Heavy Metals in Different Types of Farmland Soils	LIN Hai, JIN Xiao-na, DONG Ying-bo, <i>et al.</i> (945)
Characteristics of Soil Organic Carbon and Mineralization with Different Stands in Jinyun Mountain	CHEN Shi-qi, LÜ Sheng, GAO Ming, <i>et al.</i> (953)
Contribution of Root Biomass to Soil Organic Carbon Under Complex Landforms Conditions	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (961)
Transformation and Distribution of Soil Organic Carbon and the Microbial Characteristics in Response to Different Exogenous Carbon Input Levels in Paddy Soil	WANG Ji-fei, TONG Yao-yao, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (970)
Analysis of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Assessment on Vegetation Leaves in Baoji City	ZHANG Jun-hui, LIN Qing, JIANG Shan, <i>et al.</i> (978)
Effect of Biochar on Available Heavy Metals During Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHOU Ji, YU Ya-wei, JIANG Yue, <i>et al.</i> (987)
Influence of Sludge Retention Time on the Performance and Stability of Mesophilic Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Waste Activated Sludge	YUAN Hong-lin, MA Jing, XING Bao-shan, <i>et al.</i> (994)
Performance of Treating Straw and Animal Manure Mixture by an Integrated Process of Thermo-alkali-bi-enzyme Hydrolysis-anaerobic Digestion and Conditions of High Methane Yield	BIAN Ai-qin, YUAN Ye, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1003)