

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)	

3 种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较

吴露^{1,2}, 刘锋¹, 龙睿^{3*}, 罗沛¹, 肖润林¹, 陈向^{1,2*}, 吴金水¹

(1. 中国科学院亚热带农业生态研究所, 亚热带农业生态过程重点实验室, 长沙 410125; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 湖南省环境监测中心站, 长沙 410014)

摘要: 为探索高效利用膨润土、红壤和炉渣去除农业污水磷污染的可行性, 对比分析了3种吸附剂对人工合成含磷污水的吸附去除特性, 结合 SEM、XDS 和 BET 等测试结果以及等温吸附、吸附动力学及 Ca^{2+} 释放量探讨了3种材料对磷的吸附机制。结果表明, 炉渣对磷的吸附能力高于膨润土和红壤, 吸附过程均适合 Langmuir 等温吸附方程 ($R^2 > 0.96$), 对磷的理论饱和吸附量为: 炉渣 ($16.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 红壤 ($1.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 膨润土 ($0.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。炉渣对磷的吸附动力学特征符合 Elovich 方程 ($R^2 = 0.966$), 而膨润土和红壤对磷的吸附特征则更适合准二级动力学方程 (R^2 为 0.982 和 0.959)。炉渣的 Ca^{2+} 释放量 ($10.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 显著大于膨润土 ($0.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和红壤 ($0.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($P < 0.05$)。红壤对磷的吸附量随着 pH 的升高而降低; 膨润土在初始 pH 为 7.0 时, 吸附量最低; 但初始 pH 值对炉渣去除磷的影响不大。相比红壤和炉渣, 膨润土解吸较快, 易于进行重复利用。综上所述, 吸附材料的磷吸附能力主要与其结构、化学组成、 Ca^{2+} 释放能力及溶液初始 pH 值等有关, 炉渣较膨润土和红壤对磷酸盐有着更强的去除能力, 适合处理农村污水磷污染。

关键词: 磷; 膨润土; 红壤; 炉渣; 吸附; 废水

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)02-0677-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201805020

Removal Performance and Mechanism for Treating Phosphorus in Agricultural Wastewater by Three Adsorbents

WU Lu^{1,2}, LIU Feng¹, LONG Rui^{3*}, LUO Pei¹, XIAO Run-lin¹, CHEN Xiang^{1,2*}, WU Jin-shui¹

(1. Key Laboratory of Agro-ecological Processes in Subtropical Region, Institute of Subtropical Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Changsha 410125, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Hunan Environmental Monitoring Center Station, Changsha 410014, China)

Abstract: To screen the optimal adsorbents for P removal from agricultural wastewater, the P adsorption capacity of bentonite, red soil, and slag was studied using synthetic wastewater. Combining the properties of three adsorbents measured by SEM, XDS, and BET methods, the isothermal adsorption, adsorption kinetics, and Ca^{2+} release capacity were analyzed to elucidate the mechanisms of P adsorption. The results showed that the P adsorption capacity of slag was higher than that of bentonite and red soil, and the Langmuir isotherm model was able to better fit the adsorption data ($R^2 > 0.96$). The P theoretical saturation sorption capacity of slag was higher ($16.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) than that of bentonite ($1.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) and red soil ($0.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($P < 0.05$). The results for adsorption kinetics indicated that slag rapidly removed 95.6% of P from $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ solution, and the Elovich equation fit the data well ($R^2 = 0.812$). The adsorption kinetics of P on bentonite and red soil were better described by the pseudo-second-order kinetic equation ($R^2 = 0.982$ and 0.959, respectively). The Ca^{2+} release capacity of slag ($10.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) was significantly higher compared to bentonite ($0.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) and red soil ($0.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($P < 0.05$). The P adsorption capacity of red soil was $0.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ when the pH value was 3, and it decreased as the pH values increased. At the initial pH of 7.0, the P adsorption capacity of bentonite was about $0.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, lower than $0.04 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at pH 3, and $0.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at pH 11. The initial pH value had little effect on the P adsorption capacity of slag. The P-loaded bentonite, red soil, and slag were effectively regenerated by using CaCl_2 solution, and bentonite was easier to reuse compared to red soil and slag. The key factors affecting the P adsorption capacity of the three adsorbents were physical and chemical properties, such as crystal structure and the content of metal ions, Ca^{2+} release capacity, and initial pH. These findings demonstrated that slag was a better choice for P removal compared to bentonite and red soil and could be used as an effective P adsorbent for agricultural wastewater treatment.

Key words: phosphate; bentonite; red soil; slag; adsorption; wastewater

磷是重要的植物营养元素,也是造成地表水富营养化的一个重要因素^[1]。它主要来源于农业种植、城市雨水径流、市政和工业废水以及畜禽粪便排放等面源污染^[2~4]。农业面源污染使我国太湖、巢湖、滇池等众多河流均受到不同程度的富营养化影响,且磷是水体富营养化的限制性因素^[5]。目前国内外采用的除磷方法主要有化学沉淀法、生物去除法及吸附法^[6~8]等。其中,吸附法由于操作简单、

处理成本低、除磷效率高等优点得到广泛的应用。寻找低价、高效的吸附剂是近年来除磷的研究热点。

收稿日期: 2018-05-02; 修订日期: 2018-09-04

基金项目: 中国科学院前沿科学重点研究项目 (QYZDJ-SSW-DQC041); 国家自然科学基金项目 (41701566, 41771302)

作者简介: 吴露 (1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境与农业生态, E-mail: 13677493641@163.com

* 通信作者, E-mail: 8690624@qq.com; xchen@isa.ac.cn

黏土矿物是我国重要的非金属矿产资源,优越的表面性能和特殊的电化学性质使其在环境保护领域和污染物净化处理中得以广泛地应用^[9, 10]. 如 Yin 等^[11]通过天然海泡石处理初始浓度 5 ~ 1 000 mg·L⁻¹的人工模拟含磷废水,得到最大吸附量为 32.0 mg·g⁻¹,显著高于其它天然黏土矿物,并发现溶液初始 pH 值对磷的吸附效果影响很大. Moharami 等^[12]通过膨润土、方解石、高岭土和沸石处理含磷废水,得到 4 种吸附剂磷的最大吸附量分别为 0.28、1.82、0.32 和 0.37 mg·g⁻¹. 此外,一些富含铁、铝、钙、镁等金属活性物质的工业副产物也具有较强的吸附除磷能力. 如 Barca 等^[13]发现电弧炉钢渣和碱性氧气炉钢渣具有较大的磷去除能力,并且认为钢渣对磷酸盐的去除主要是通过钙元素与磷酸盐产生的共沉淀复合物. Blanco 等^[14]研究了碱性氧气炉渣在批量实验中对磷的去除率达到 84% ~ 99%,去除能力在 0.12 ~ 8.78 mg·g⁻¹之间,在连续运行的柱状实验中处理初始浓度为 15 mg·L⁻¹时,对磷酸盐的去除率高达 99% 以上,去除能力为 3.1 mg·g⁻¹. 有研究表明,黏土矿物与炉渣等工业副产物对磷具有一定的吸附去除效应. 然而同时对比分析不同类型吸附材料对农业废水中磷污染的去除及其机制研究的相关报道却很少,且鲜有报道研究材料 Ca²⁺ 释放能力对磷吸附效果的影响以及利用 4 种动力学模型分析吸附材料的动力学过程.

鉴于此,本文对比研究黏土矿物膨润土、红壤与工业副产物炉渣对人工模拟含磷废水中磷酸盐的去除效率. 利用扫描电镜(SEM)、能量色散 X 射线能谱仪(XDS)、BET 比表面积、孔径分析和阳离子交换量(CEC)对样品结构和性质进行表征分析. 分析了溶液中磷酸盐初始浓度及 pH 值对吸附效果的影响,并通过等温吸附、吸附动力学实验及 Ca²⁺ 释放量,探讨 3 种材料对磷的吸附特征及其磷去除的主要机制,并探索 3 种材料的脱附再生能力,以期选取适用于处理含磷废水的吸附材料提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所采用 3 种吸附材料分别为膨润土、红壤和炉渣. 红壤取自湖南省长沙县白沙镇旱地土,膨润土购自河南郑州海洲化工产品有限公司,炉渣取自长沙金薯食品有限公司. 所选吸附材料在实验之前用蒸馏水清洗 3 次,烘干至恒重,过 20 目标准筛(<1 mm),备用.

1.2 材料表征方法

膨润土、红壤和炉渣的表面形貌特征用扫描电子显微镜(SU8010, 日立公司, 日本)测定;化学成分采用能量色散 X 射线能谱仪(SU8010, 日立公司, 日本)测定;比表面积、孔体积和孔径特征采用 BET 比表面仪(Quadrascorb SI, 康塔仪器公司, 美国)测定. 阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵交换法测定^[15, 16].

1.3 吸附实验

1.3.1 吸附材料的磷吸附特征

称取 1.00 g 膨润土、红壤和炉渣样品置于 100 mL 离心管中,加入 50 mL 初始浓度为 10、50、100 mg·L⁻¹(以 P 计)的 KH₂PO₄ 标准溶液,恒温振荡 24 h(180 r·min⁻¹, 25℃),离心(4 000 r·min⁻¹, 5 min),取上清液采用钼锑抗分光光度法测定溶液中磷的质量浓度. 实验设置 3 个重复. 吸附材料的吸附量 Q_e [式(1)]和去除率 η [式(2)]计算如下:

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

$$\eta = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, Q_e 为吸附剂对磷的吸附量(mg·g⁻¹); η 为磷去除率(%); c_0 为溶液中磷的初始质量浓度(mg·L⁻¹); c_e 为吸附平衡时磷质量浓度(mg·L⁻¹); V 为溶液体积(L); m 为吸附剂质量(g).

1.3.2 等温吸附实验

P 溶液初始质量浓度分别设为 1 ~ 300 mg·L⁻¹, 吸附时间为 24 h. 等温线模型 Langmuir 方程[式(3)]和 Freundlich 方程[式(4)]用于拟合等温吸附实验数据:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{aQ_m c_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (3)$$

$$Q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (4)$$

式中, Q_m 为理论最大吸附量(mg·g⁻¹); a 为吸附系数,与能量有关的常数; k 为 Freundlich 模型参数,是与最大吸附量有关的常数; n 是与温度有关的常数,可表征吸附剂与吸附质之间的亲和力.

1.3.3 吸附动力学实验

P 溶液初始质量浓度为 10 mg·L⁻¹, 吸附时间设置为 0、1、2、5、10、20、30、60、120、180、240、480、720、1 440 和 2 160 min. 4 个典型动力学方程[式(5) ~ (8)]用于拟合吸附动力学数据.

准一级动力学方程:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (5)$$

准二级动力学方程:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (6)$$

Elovich 动力学方程:

$$Q_t = a + b \ln t \quad (7)$$

颗粒内扩散模型:

$$Q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (8)$$

式中, Q_t 为任意时刻 t 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 和 k_2 分别为准一级动力学和准二级动力学方程的速率常数; t 为吸附时间 (min); a 和 b 为 Elovich 动力学参数; k_i 为颗粒内扩散速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$); C 为常数, 表示吸附剂的边界层数, 其值越大说明边界层对吸附的影响越大。

1.3.4 初始 pH 值对磷吸附效果的影响

P 溶液初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 值依次为 3、5、7、9 和 11, 吸附时间为 24 h, 并测定吸附后溶液 pH 值。

1.3.5 Ca^{2+} 释放特征

加入 50 mL 蒸馏水, 吸附时间设置为 0、1、2、5、10、20、30、60、120、180、240、480、720、1 440 和 2 160 min, 原子吸收法测定溶液中 Ca^{2+} 浓度。

1.3.6 磷的解吸

首先按照上述步骤进行吸附实验 (吸附材料投加量为 1 g, 磷溶液初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度为 25°C) 通过离心获得含磷的膨润土、红壤和炉渣, 并测定上清液中磷酸盐的剩余浓度, 再用 50 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液恒温振荡反应 24 h 后, 离心, 测定溶液中磷酸盐的剩余浓度, 共循环 4 次。解吸率 [式 (9)] 的计算如下:

$$\text{解吸率} = (\text{解吸量} / \text{吸附量}) \times 100\% \quad (9)$$

2 结果与讨论

2.1 吸附材料的理化性质

X 射线荧光光谱分析结果表明, 3 种吸附材料

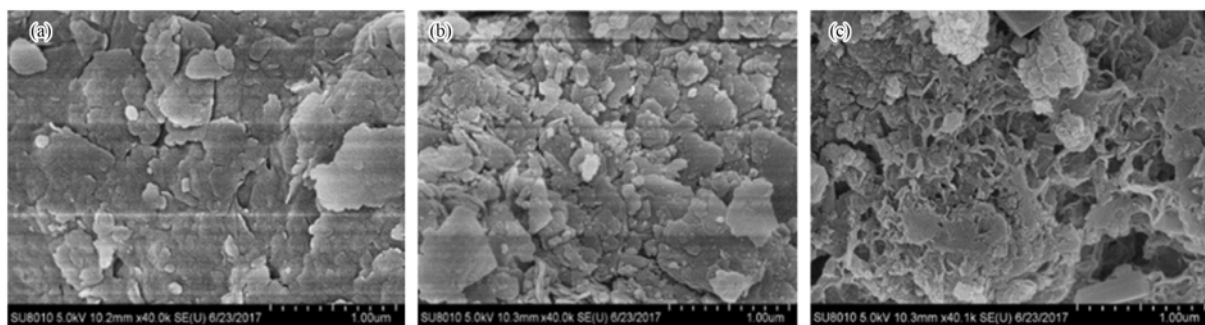
的主要化学成分差异明显 (表 1)。其中, Mg 和 Al 元素含量差别较小, 而 Ca 和 Fe 含量差异较大, 可能是 3 种材料除磷差异的主要原因之一。有研究表明, 材料的磷吸附能力与 Ca、Mg、Al 和 Fe 等金属氧化物成正相关^[17]。水中的磷素可以与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 及 Al^{3+} 等离子及其水合物和氧化物反应形成难溶性化合物, 从而使磷得以去除^[18, 19]。吸附材料中主要金属离子的含量和化学形态是除磷的重要影响因素。

天然矿物材料特殊的表面化学特性使其具有阳离子交换能力, 从而对磷酸盐等有机-无机化合物具有一定的吸附能力^[20]。但有研究表明, 填料的化学成分及其化学形态是影响其磷吸附能力的重要因素, 填料的物理特性与其磷吸附能力相关关系相对较小^[21]。物理结构显示, 3 种材料的比表面积和孔径相差较小, 但膨润土的阳离子交换量 (CEC) ($32.8 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 明显大于红壤 ($7.67 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和炉渣 ($9.13 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

表 1 吸附材料部分物理化学特征

理化性质	膨润土	红壤	炉渣
主要化学成分/%			
Ca	0.67	0.005	3.68
Fe	4.72	2.17	1.42
Al	15.67	21.29	29.97
Mg	1.67	0.75	1.93
物理结构			
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	21.85	24.98	26.44
总孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.023	0.081	0.048
孔径/nm	3.97	4.54	3.79
CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	32.8	7.67	9.13
pH (固:液 = 1:2.5)	8.19	4.90	8.76

SEM 分析结果显示, 3 种材料的表面形貌差异明显 (图 1)。炉渣的表面粗糙多孔, 形似蜂窝状, 孔径大小不一, 因而导致其比表面积相对较大 ($26.44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); 膨润土为层状结构, 表面构造紧致, 比表面积相对较小 ($21.85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。由于比表



(a) 膨润土; (b) 红壤; (c) 炉渣

图 1 吸附材料 SEM 图

Fig. 1 SEM images of the three adsorbents

面积较小, 磷吸附位点相对较少, 也可能是导致膨润土对磷的吸附量低于红壤和炉渣的主要原因之一^[22].

2.2 3 种材料的磷吸附能力比较

3 种材料对磷的吸附能力差异明显(图 2). 在不同磷浓度条件下, 炉渣对磷的吸附量大于膨润土和红壤. 如在磷初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 炉渣对磷的吸附量为 $0.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 远大于膨润土($0.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)及红壤($0.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($P < 0.05$). 3 种材料对磷的吸附量随初始浓度的增加有不同程度地变化. 当初始浓度增加到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 炉渣对磷的吸附量为 $4.69 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 去除率达到 90% 以上. 而随着磷初始浓度的升高, 膨润土对磷的吸附量基本保持不变, 红壤的吸附量却在逐渐下降, 但趋势不明显($P > 0.05$).

有研究表明, 炉渣能有效降低水体中磷含量, 其主要原因是炉渣中含有大量能吸附可溶性无机磷酸盐的钙, 通过钙磷沉淀实现废水中磷的去除^[23,24]. 红壤中 Ca^{2+} 含量较低, 而 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 含量较高(表 1), 易与磷酸盐反应生成溶解性低的铁磷和铝磷, 甚至进一步生成有效性更低的闭蓄态磷, 使磷在红壤中固定起来^[25], 对磷的有效性影响很大, 造成红壤的吸附量较低. 膨润土对磷的吸附能力小于红壤和炉渣, 主要可能原因是膨润土表面硅氧结构极强的亲水性, 以及在层间大量可交换性阳离子水解的共同作用下, 其表面通常被一层薄水膜所包裹, 阻碍了对磷酸根等阴离子的吸附作用^[26,27]. 因此, 为了提高膨润土处理污水的能力, 需对其进行改性处理, 以增强其对污染物(如 P)的吸附能力及去除效果^[16].

2.3 3 种吸附材料对磷的吸附特征

2.3.1 等温吸附过程

3 种吸附材料对磷的等温吸附特征如图 3 所示. 随着溶液中 P 初始浓度的增加, 炉渣对磷的吸

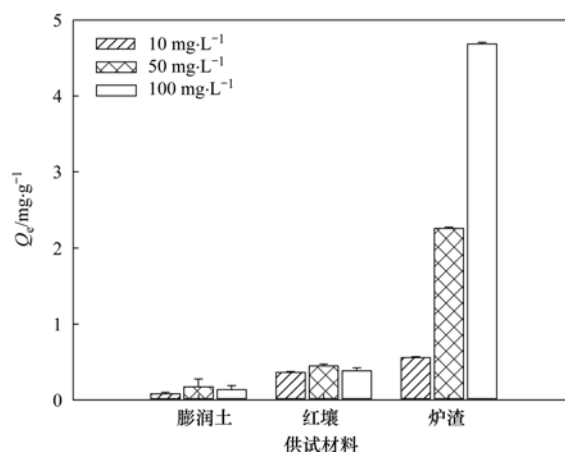


图 2 3 种吸附材料对磷的吸附能力比较

Fig. 2 Comparison of the phosphorus adsorption capacity of the three adsorbents

附量呈快速增加趋势, 去除率达到 91.3%. 膨润土和红壤随着溶液中 P 浓度的增大, 吸附量也随之增加. 在低初始浓度时 ($< 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 红壤和膨润土的吸附量均快速增长, 但达到吸附平衡时, 红壤的吸附量高于膨润土; 在高初始浓度时 ($> 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 红壤的吸附量基本趋于平稳, 呈现出吸附饱和状态, 而膨润土经过缓慢增长而后达到吸附饱和状态.

等温吸附拟合结果表明(表 2), Langmuir 模型能更好地描述 3 种吸附材料对磷的等温吸附过程 (R^2 为 0.995、0.969、0.963), 表明 3 种吸附材料对磷的吸附以同质单层吸附为主^[28,29], 理论最大吸附量分别为炉渣 ($16.870 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 红壤 ($1.203 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 膨润土 ($0.921 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). 研究表明, 材料的磷吸附能力与所含 Ca、Mg、Al 和 Fe 等金属氧化物成正相关, 同时, pH 值、CEC、比表面积和孔容对吸附容量也起重要作用^[17]. 炉渣的 Ca、Fe 含量明显大于膨润土和红壤, Al 含量也较高, 且具有较大的比表面积和孔容积, 因此对磷的理论饱和吸附量也较高.

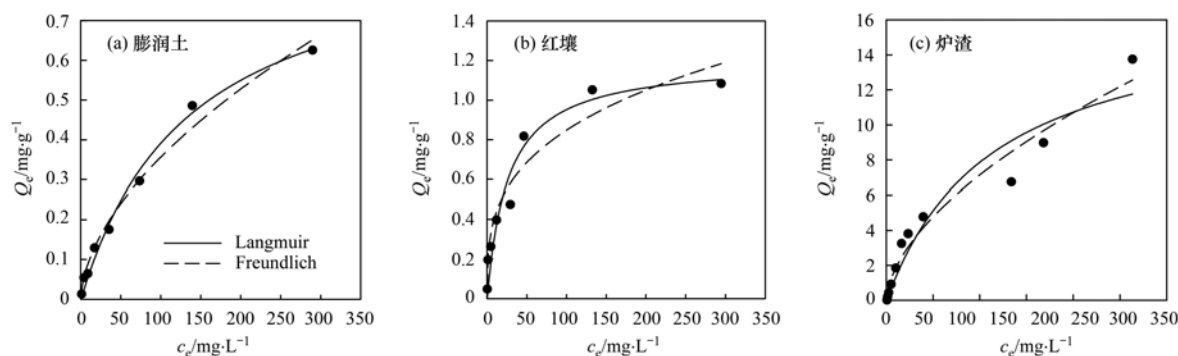


图 3 3 种吸附材料对磷等温吸附曲线

Fig. 3 Isothermal adsorption of the three adsorbents

表 2 3 种吸附材料对磷等温吸附模型拟合参数
Table 2 Isothermal adsorption parameters of the three adsorbents

吸附材料	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	a	R^2	K_F	n	R^2
膨润土	0.921	0.007	0.995	0.023	0.564	0.983
红壤	1.203	0.038	0.969	0.206	0.308	0.940
炉渣	16.870	0.088	0.963	1.885	0.581	0.957

2.3.2 吸附动力学

3 种吸附材料的磷吸附动力学特征如图 4 所示, 随吸附时间的增加, 炉渣和红壤对磷的吸附量逐渐增大, 12 h 后基本达到吸附平衡. 膨润土对磷吸附特征随时间的变化有所改变. 加入初始浓度的 30 min 时, 其对磷的吸附量达到饱和吸附量的 22%, 随着吸附时间的增长, 吸附量持续增加; 但在 30 min 到 1 h 之间, 对磷的吸附量有所下降; 在 1 h 之后, 对磷的吸附量持续增加直至到吸附平衡. 主要原因可能是由于膨润土表面比较光滑, 构造紧致(图 1), 致使在吸附初期的 30 min 内, 绝大部分磷占据了其表面活性位点. 而在 30 min 后, 由于表

面活性位点的减少而对磷的吸附量逐渐降低. 但在 1 h 后, 磷进入膨润土内部, 吸附量也随之增加, 直至达到吸附平衡.

为分析磷素在 3 种材料上的吸附过程, 本文采用准一级动力学、准二级动力学、Elovich 方程及颗粒内扩散模型拟合吸附动力学参数(表 3). 结果表明, 在初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含磷水体中, 准二级动力学方程更适合描述膨润土($R^2=0.982$)与红壤($R^2=0.959$)的磷吸附动力学特征, 表明吸附过程是化学反应^[29]; 但 Elovich 型方程对炉渣的拟合效果最好($R^2=0.812$), 说明炉渣在整个吸附过程中具有均匀分布的表面吸附能^[30].

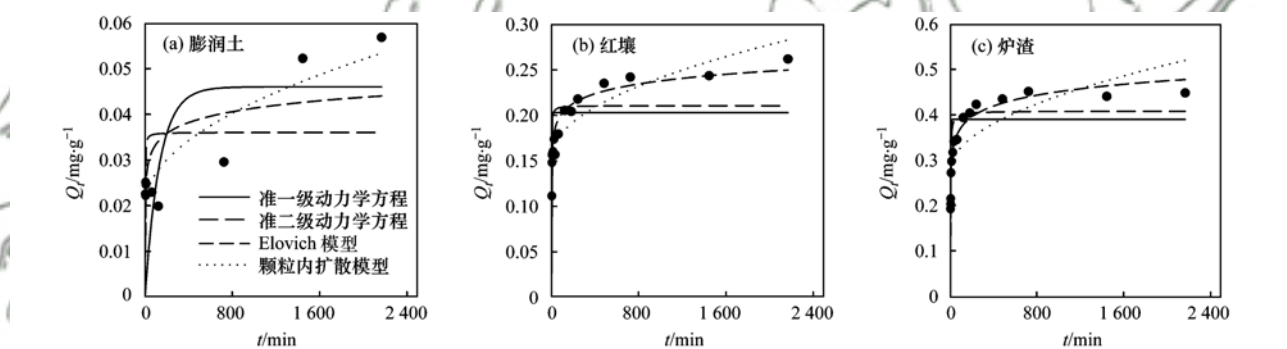


图 4 3 种吸附材料的磷吸附动力学曲线
Fig. 4 Adsorption kinetics of the three adsorbents

表 3 3 种吸附材料对磷吸附动力学模型拟合参数
Table 3 Adsorption kinetics parameters of the three adsorbents

吸附材料	准一级动力学			准二级动力学			Elovich 模型			颗粒内扩散模型		
	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1	R^2	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_2	R^2	a	b	R^2	k_i	C	R^2
膨润土	0.10	0.25	0.689	0.11	7.92	0.982	0.02	0.01	0.457	0.01	0.07	0.359
红壤	0.20	1.03	0.823	0.21	6.29	0.959	0.13	0.02	0.677	0.01	0.15	0.912
炉渣	0.39	0.38	0.594	0.41	1.23	0.721	0.21	0.04	0.812	0.01	0.28	0.810

2.4 初始 pH 值对磷吸附效果的影响

初始 pH 对磷的吸附影响在 3 种材料之间差异较大(图 5). 其中, 红壤对磷的吸附量随溶液初始 pH 值增大而降低. 当 pH 为 3.0 时, 吸附量为 $0.26\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 去除率为 56.01%, 除磷效果最好; 而随着溶液 pH 值升高到 11.0 时, 吸附量下降至 $0.05\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 去除率为 10.65%. 溶液 pH 值不仅影响磷在水体中的存在形态, 还直接影响材料表面孔隙的结构和化学特性, 及材料表面碱性氧化物的带电情况^[31]. 在初始 pH 值较高时, 大量 OH^- 与 PO_4^{3-} 的

同时存在会产生竞争吸附, 或使红壤表面负电荷增多而导致吸附剂与磷的排斥力增加^[32], 从而使红壤对磷的吸附能力下降. 而炉渣对磷的吸附量随溶液初始 pH 变化基本保持不变, 平均为 $0.46\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 在本研究的 pH 范围内(3.0~11.0), 吸附饱和后的 pH 值接近于炉渣本身(8.76), 说明 pH 值的变化对炉渣去除磷的影响不大, 这与吴丽萍等^[33]的研究结果一致. 初始 pH 在小于 7.0 或大于 7.0 的两个范围内, 膨润土对水体中磷去除效果较好, 可能是在 pH 小于 7.0 时, 膨润土 Fe^{3+} 和 Al^{3+}

的活性较高,从而引起对 H_2PO_4^- 的沉淀和固定作用加强;而在 pH 大于 7.0 时,膨润土对磷的去除能力主要与矿物中的钙等离子形成的共沉淀为主^[34].

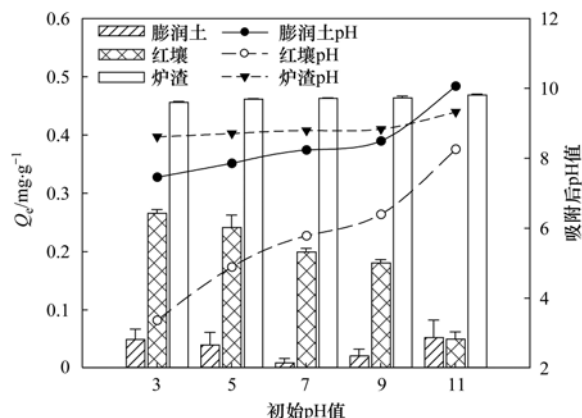


图5 初始 pH 值对磷吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on phosphate adsorption of the three adsorbents

2.5 3 种材料的 Ca^{2+} 释放能力

3 种材料的 Ca^{2+} 释放能力如图 6 所示. 炉渣的 Ca^{2+} 释放量达到 $11.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 显著大于膨润土 ($0.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和红壤 ($0.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($P < 0.05$). 有研究表明, 炉渣溶出的 Ca^{2+} 能与磷酸盐反应生成 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 沉淀, 其溶解度随 pH 的增加而减小, 因而碱性环境下可达到良好的磷酸盐去除效果^[13]. 膨润土的 Ca^{2+} 释放量较高 ($0.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 在其溶液 pH 为碱性的环境条件下, 会产生更多的 OH^- 与 HPO_4^{2-} 在膨润土表面与 Ca^{2+} 竞争结合, 从而导致膨润土表面的 Ca-P 结合能力较弱, 对磷的去除能力较差. 红壤为弱酸性黏土矿物, 其 Ca^{2+} 含量较低, 因此红壤通过 Ca-P 形式对磷酸盐的去除作用较低. 在红壤溶液中, 由于 Fe、Al 含量较高, 更容易发生 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 与 PO_4^{3-} 反应形成稳定的 AlPO_4 和 FePO_4 ^[35].

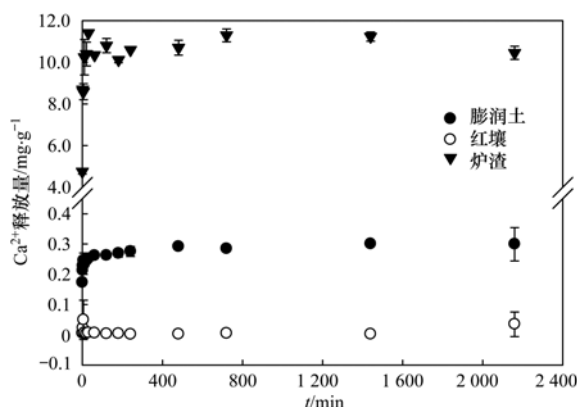


图6 3 种吸附材料的 Ca^{2+} 释放量特征

Fig. 6 Ca^{2+} release characteristics of the three adsorbents

2.6 磷的解吸

为了有效评估已使用过的膨润土、红壤和炉渣的重复利用性能,需对其进行磷的解吸^[36,37]. 本实验结果表明,红壤和炉渣的解吸率随着解吸次数的增加而增加,解吸率分别为 59.6% 和 31.6%;膨润土的解吸率在前 3 次随着解吸次数的增加而增加,当进行第 4 次解吸时,解吸率由 60.5% 下降至 38.5% (图 7). 红壤和炉渣对磷的去除率随着解吸次数的增加而下降,分别由初始的去除率 83.4% 和 53.9% 下降到 22.6% 和 31.1%, 膨润土在第 4 次循环时的去除率最大 (10.1%). 上述结果说明红壤和炉渣需要通过多次解吸才能将所吸附的磷完全释放出来,膨润土所需要的解吸次数较少,相比较红壤与炉渣,膨润土更容易进行重复利用.

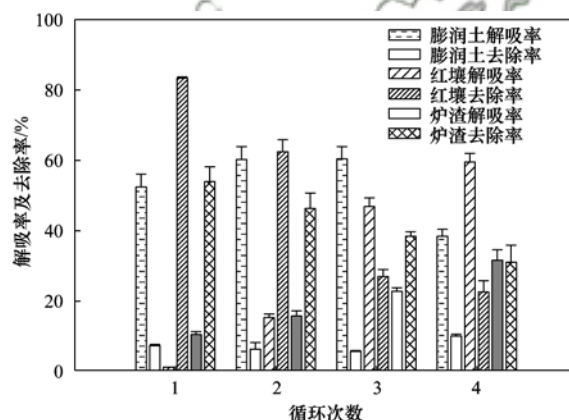


图7 吸附剂的再生

Fig. 7 Regeneration of the three adsorbents

3 结论

(1) 炉渣对废水中磷的吸附能力强于膨润土和红壤, Langmuir 方程更适合描述 3 种材料的等温吸附过程, 最大理论饱和吸附量分别为炉渣 ($16.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 红壤 ($1.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) > 膨润土 ($0.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

(2) 在不同的 pH 范围内 (3.0 ~ 11.0), 炉渣对磷都具有较高的去除率, 而红壤在酸性条件下对磷的吸附效果较好; 在 pH 为 7.0 时, 膨润土对磷的吸附量最低.

(3) 炉渣的 Ca^{2+} 的释放能力 ($11.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 远大于膨润土 ($0.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和红壤 ($0.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

(4) 较高的 Ca^{2+} 含量及稳定的 pH 范围是炉渣对磷高效去除的主要机制, 而含有较大阳离子交换量的膨润土则需要改性才能提高其对磷的吸附能力.

(5) 膨润土吸附饱和后磷的解吸效果优于红壤和炉渣, 更容易重复利用.

参考文献:

- [1] Yin H, Yan X, Gu X. Evaluation of thermally-modified calcium-rich attapulgite as a low-cost substrate for rapid phosphorus removal in constructed wetlands [J]. *Water Research*, 2017, **115**: 329-338.
- [2] Chen X, Zhou W Q, Pickett S T A, *et al.* Diatoms are better indicators of urban stream conditions: a case study in Beijing, China [J]. *Ecological Indicators*, 2016, **60**: 265-274.
- [3] Luo P, Liu F, Liu X L, *et al.* Phosphorus removal from lagoon-pretreated swine wastewater by pilot-scale surface flow constructed wetlands planted with *Myriophyllum aquaticum* [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **576**: 490-497.
- [4] Liu F, Zhang S N, Luo P, *et al.* Purification and reuse of non-point source wastewater via *Myriophyllum*-based integrative biotechnology: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **248**: 3-11.
- [5] 范艺, 王哲, 赵连勤, 等. 钆改性硅藻土吸附水中磷的研究 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(4): 1490-1496.
- Fan Y, Wang Z, Zhao L Q, *et al.* Modification of diatomite by zirconium and its performance in phosphate removal from water [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(4): 1490-1496.
- [6] 林建伟, 王虹, 詹艳慧, 等. 氢氧化镧-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(1): 208-219.
- Lin J W, Wang H, Zhan Y H, *et al.* Adsorption of phosphate by lanthanum hydroxide/natural zeolite composites from low concentration phosphate solution [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 208-219.
- [7] Zou H M, Wang Y. Phosphorus removal and recovery from domestic wastewater in a novel process of enhanced biological phosphorus removal coupled with crystallization [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **211**: 87-92.
- [8] Hauduc H, Takács I, Smith S, *et al.* A dynamic physicochemical model for chemical phosphorus removal [J]. *Water Research*, 2015, **73**: 157-170.
- [9] Sen Gupta S, Bhattacharyya K G. Adsorption of metal ions by clays and inorganic solids [J]. *RSC Advances*, 2014, **4**(54): 28537-28586.
- [10] 韩承辉, 李胜生, 何斐, 等. 天然及处理黏红土对水体磷的吸附性能比较 [J]. *生态与农村环境学报*, 2017, **33**(1): 91-96.
- Han C H, Li S S, He F, *et al.* Comparative analysis of natural and treated clay laterites in phosphate adsorption capacity in water [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2017, **33**(1): 91-96.
- [11] Yin H B, Yun Y, Zhang Y L, *et al.* Phosphate removal from wastewaters by a naturally occurring, calcium-rich sepiolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **198**: 362-369.
- [12] Moharami S, Jalali M. Use of modified clays for removal of phosphorus from aqueous solutions [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, **187**(10): 639.
- [13] Barca C, Gérente C, Meyer D, *et al.* Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe [J]. *Water Research*, 2012, **46**(7): 2376-2384.
- [14] Blanco I, Molle P, de Miera L E S, *et al.* Basic Oxygen Furnace steel slag aggregates for phosphorus treatment. Evaluation of its potential use as a substrate in constructed wetlands [J]. *Water Research*, 2016, **89**: 355-365.
- [15] Tan K H. Soil Sampling, Preparation, and Analysis [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1995. 319-321.
- [16] Chen X, Wu L, Liu F, *et al.* Performance and mechanisms of thermally treated bentonite for enhanced phosphate removal from wastewater [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(16): 15980-15989.
- [17] 王伟, 杭小帅, 张毅敏, 等. 红色黏土对磷的吸附性能及其机理初探 [J]. *生态与农村环境学报*, 2011, **27**(2): 109-112.
- Wang W, Hang X S, Zhang Y M, *et al.* Phosphorus adsorption of red clay and its mechanism [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2011, **27**(2): 109-112.
- [18] 刘平, 秦晶, 王超. 赤泥强化型河岸带模拟系统对再生水中磷去除效果的研究 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(4): 1015-1019.
- Liu P, Qin J, Wang C. Performance of phosphorus removal by simulated riparian zone enhanced with red mud treating reclaimed water [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(4): 1015-1019.
- [19] Ashekuzzaman S M, Jiang J Q. Study on the sorption-desorption-regeneration performance of Ca-, Mg- and CaMg-based layered double hydroxides for removing phosphate from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **246**: 97-105.
- [20] Jiang Y X, Wang J, Fang X H, *et al.* Study of the effect of metal ion on the specific interaction between protein and aptamer by atomic force microscopy [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004, **4**(6): 611-615.
- [21] Drizo A, Forget C, Chapuis R P, *et al.* Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite [J]. *Water Research*, 2006, **40**(8): 1547-1554.
- [22] Al-Asheh S, Banat F, Abu-Aitah L. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites [J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, **33**(1): 1-10.
- [23] Barca C, Troesch S, Meyer D, *et al.* Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in constructed wetlands: two years of field experiments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(1): 549-556.
- [24] 赵洋, 唐永智, 魏金花. 火电厂废弃炉渣除磷的实验研究 [J]. *电站系统工程*, 2016, **32**(3): 78-82.
- Zhao Y, Tang Y Z, Wei J H. Experimental study on phosphorus removal in fossil fuel power plants [J]. *Power System Engineering*, 2016, **32**(3): 78-82.
- [25] 靖彦, 陈效民, 刘祖香, 等. 生物黑炭与无机肥料配施对旱作红壤有效磷含量的影响 [J]. *应用生态学报*, 2013, **24**(4): 989-994.
- Jing Y, Chen X M, Liu Z X, *et al.* Effects of combined application of biochar and inorganic fertilizers on the available phosphorus content of upland red soil [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, **24**(4): 989-994.
- [26] 干方群, 杭小帅, 马毅杰, 等. 天然膨润土的矿物特性及其磷吸附性能研究 [J]. *土壤*, 2012, **44**(6): 996-1000.
- Gan F Q, Hang X S, Ma Y J, *et al.* Mineral characteristics of natural bentonite and its phosphate adsorption properties [J]. *Soils*, 2012, **44**(6): 996-1000.
- [27] 周底, 郭杰, 曹志勇, 等. 膨润土的改性新技术及其在废水处理中的应用 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2015, (6): 7-11.
- Zhou S, Wu J, Cao Z Y, *et al.* The new modified technology and application of bentonite in wastewater treatment [J]. *China Non-Metallic Mining Industry Herald*, 2015, (6): 7-11.
- [28] 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.
- [29] Bulut E, Özacar M, Şengil İ A. Equilibrium and kinetic data

- and process design for adsorption of congo red onto bentonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3): 613-622.
- [30] 常春, 王胜利, 郭景阳, 等. 不同热解条件下合成生物炭对铜离子的吸附动力学研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(7): 2491-2502.
- Chang C, Wang S L, Guo J Y, *et al.* Adsorption kinetics and mechanism of copper ion on biochar with different pyrolysis condition[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(7): 2491-2502.
- [31] Yang S J, Zhao Y X, Ding D H, *et al.* An electrochemically modified novel tablet porous material developed as adsorbent for phosphate removal from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **220**: 367-374.
- [32] 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.
- [33] 吴丽萍, 徐晓瑛, 文科军, 等. 不同粒径炉渣对磷的静态吸附[J]. *环境工程学报*, 2014, **8**(9): 3933-3938.
- Wu L P, Xu X Y, Wen K J, *et al.* Static phosphorus adsorption of clinkers with different particle sizes[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, **8**(9): 3933-3938.
- [34] Kamiyango M W, Masamba W R L, Sajidu S M I, *et al.* Phosphate removal from aqueous solutions using kaolinite obtained from Linthipe, Malawi[J]. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2009, **34**(13-16): 850-856.
- [35] 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.
- [36] 赖立, 谢强, 方文侃, 等. 水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 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 phosphor from water using magnetic core/shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ nanoparticles functionalized with hydrous aluminum oxide [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1444-1450.
- [37] 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.



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)