

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



**2020**

Vol.41 No.2  
第41卷 第2期

目次

|                                                           |                                                           |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 基于GAM模型分析中国典型区域网格化PM <sub>2.5</sub> 长期变化影响因素              | 南洋, 张倩倩, 张碧辉 (499)                                        |
| 我国PCDD/Fs网格化大气排放清单                                        | 陈露露, 黄韬, 陈凯杰, 宋世杰, 高宏, 马建民 (510)                          |
| 成都平原PM <sub>2.5</sub> 中碳质组分时空分布特征与来源                      | 史芳天, 罗彬, 张巍, 刘培川, 郝宇放, 杨文文, 谢绍东 (520)                     |
| 南京江北新区冬季PM <sub>2.5</sub> 中化学组分的昼夜变化特征及其来源解析              | 邱晨晨, 于兴娜, 丁铖, 时政, 张瑞芳, 侯思宇, 侯新红 (529)                     |
| 南京北郊四季PM <sub>2.5</sub> 中有机物的污染特征及来源解析                    | 李栩婕, 施晓雯, 马嫣, 郑军 (537)                                    |
| 长三角背景点夏季大气PM <sub>2.5</sub> 中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析          | 薛国艳, 王格慧, 吴灿, 谢郁宁, 陈玉宝, 李杏茹, 王心培, 李大鹏, 张思, 葛双双, 丁志健 (554) |
| 2017年秋季长春市PM <sub>2.5</sub> 中多环芳烃的污染来源及健康风险评价             | 张艺璇, 曹芳, 郑涵, 张东东, 翟晓瑶, 范美益, 章炎麟 (564)                     |
| 京津冀及周边区域PM <sub>2.5</sub> 叠加沙尘重污染过程特征及预报效果分析              | 朱媛媛, 高愈霄, 柴文轩, 王帅, 李亮, 王威, 王光, 刘冰, 王晓彦, 李健军 (574)         |
| 河南省臭氧污染特征与气象因子影响分析                                        | 齐艳杰, 于世杰, 杨健, 尹沙沙, 程家合, 张瑞芹 (587)                         |
| 河南省气溶胶光学特性的时空变化特征                                         | 张瑞芳, 于兴娜 (600)                                            |
| 黑炭气溶胶质谱仪(SP-AMS)分析春季PM <sub>2.5</sub> 中水溶性有机气溶胶           | 黄雯倩, 陈彦彤, 李旭东, 赵竹子, 马帅帅, 叶招莲, 盖鑫磊 (609)                   |
| 南京市黑碳气溶胶时间演变特征及其主要影响因素                                    | 杨晓旻, 施双双, 张晨, 王红磊, 王振彬, 朱彬 (620)                          |
| 连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势                                 | 乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 赵秋月 (630)                                   |
| 挥发性有机物污染控制方案的运行费用效能比较                                     | 羌宁, 史天哲, 缪海超 (638)                                        |
| 西安市大气降水污染和沉降特征及其来源解析                                      | 丁铖, 于兴娜, 侯思宇 (647)                                        |
| 4种动物养殖场空气中抗生素耐药菌的多样性及群落结构                                 | 沙云菲, 孙兴滨, 辛文鹏, 高浩泽, 程首涛, 高敏, 王旭明 (656)                    |
| 辽宁省2000~2030年机动车排放清单及情景分析                                 | 金嘉欣, 孙世达, 王芃, 林应超, 王婷, 吴琳, 魏宁, 常俊雨, 毛洪钧 (665)             |
| 国六柴油机DPF再生时VOCs排放特性                                       | 钱枫, 薛常鑫, 许小伟, 马东, 李朋, 祝能 (674)                            |
| 南小河流域地表水和地下水的稳定同位素和水化学特征及其指示意义                            | 郭亚文, 田富强, 胡宏昌, 刘亚平, 赵思晗 (682)                             |
| 乐安河中下游重金属时空分布特征及风险评价                                      | 余杨, 吕雅宁, 王伟杰, 渠晓东, 刘聚涛, 温春云 (691)                         |
| 温榆河水环境质量与浮游植物群落结构的时空变化及其相互关系                              | 朱利英, 陈媛媛, 刘静, 王亚炜, 王春荣, 魏源送, 张育新 (702)                    |
| 新安江水库河口区水质及藻类群落结构高频变化                                     | 宣文怡, 朱广伟, 黎云祥, 吴志旭, 郑文婷, 兰佳, 王裕成, 许海, 朱梦圆 (713)           |
| 环渤海芦苇湿地磷的吸附容量及释放风险评估                                      | 宋佳伟, 徐刚, 张扬, 吕迎春 (728)                                    |
| 洱海藻类水华高风险期沉积物氮磷释放通量时空变化                                   | 刘思儒, 赵继东, 肖尚斌, 倪兆奎, 王圣瑞 (734)                             |
| 西安市降雪中DOM荧光特性和来源分析                                        | 杨毅, 韩丽媛, 刘焕武, 雷颖, 李兢, 徐会宁 (743)                           |
| 透水砖铺装的设施构造对运行效果的影响                                        | 张佳炜, 刘勇, 金建荣, 李田 (750)                                    |
| 微米SiC/石墨烯复合物光催化降解罗丹明B                                     | 朱红庆, 杨兵, 魏世强, 杨静静, 张进忠 (756)                              |
| 锰铁改性针簇莫来石对水中BPA和EE2的去除                                    | 周秋红, 龙天渝, 何靖, 郭劲松, 高俊敏 (763)                              |
| 载钼磁性水热生物炭的制备及其除磷性能                                        | 宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 花昀, 唐婉莹, 朱秋蓉, 薛利红, 杨林章 (773)               |
| 复合金属改性生物炭对水体中低浓度磷的吸附性能                                    | 孙婷婷, 高菲, 小莉, 黎睿, 董磊 (784)                                 |
| 磁性硅藻土负载纳米过氧化钙对水中磷酸盐吸附                                     | 徐楚天, 李大鹏, 张帅, 耿雪, 陈丽媛, 宋小君, 郭超然, 黄勇 (792)                 |
| 污水厂尾水受纳河段沉积物磷形态及释放风险效应                                    | 汤宁, 李如忠, 王丰庆, 何瑞亮, 刘超 (801)                               |
| 生物膜生态浮床对城市尾水净化特征分析                                        | 赵志瑞, 张佳瑶, 李铎, 李方红 (809)                                   |
| 磁凝凝对市政污水中抗生素抗性基因和重金属抗性基因的削减效能                             | 于雯超, 郑利兵, 魏源送, 王哲晓, 张鹤清, 黄光华, 焦赞仪, 吴振军 (815)              |
| 四环素抗生素对污泥中四环素抗性基因丰度和表达水平的作用影响                             | 阮晓慧, 钱雅洁, 薛罡, 高品 (823)                                    |
| 异养硝化细菌Pseudomonas aeruginosa YL的脱氮过程及N <sub>2</sub> O产生特性 | 杨垒, 崔坤, 任勇翔, 郭淋凯, 张志昊, 肖倩, 陈宁, 汪旭晖 (831)                  |
| 包埋厌氧氨氧化菌的环境因子影响特性及群落结构分析                                  | 王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (839)                                    |
| 包埋反硝化填料强化二级出水深度脱氮性能研究及中试应用                                | 周亚坤, 杨宏, 王少伦, 何海超, 刘宗跃, 苏扬, 张辉 (849)                      |
| 厌氧时间对间歇进水-间歇曝气的好氧颗粒污泥系统影响                                 | 张杰, 王玉颖, 李冬, 曹思雨, 李帅 (856)                                |
| 除磷颗粒诱导的同步短程硝化反硝化除磷颗粒污泥工艺                                  | 李冬, 刘博, 王文琪, 张杰 (867)                                     |
| 桂西南地区地球化学异常区农田重金属空间分布特征及污染评价                              | 王佛鹏, 肖乃川, 周浪, 虎瑞, 宋波 (876)                                |
| 青藏高原表土重金属污染评价与来源解析                                        | 杨安, 王艺涵, 胡健, 刘小龙, 李军 (886)                                |
| 黄河三角洲不同植物群落土壤酶活性特征及影响因子分析                                 | 莫雪, 陈斐杰, 游冲, 刘福德 (895)                                    |
| 管理措施对黄土高原油松人工林土壤水溶性碳氮及其三维荧光特征的影响                          | 宋亚辉, 张娇阳, 刘鸿飞, 薛蕊, 李秧秧 (905)                              |
| 生物炭输入对不同滨岸带土壤营养元素有效态变化的影响                                 | 周慧华, 袁旭音, 熊钰婷, 韩年, 叶宏萌, 陈耀祖 (914)                         |
| 水热炭减少稻田氨挥发损失的效果与机制                                        | 余姗, 薛利红, 花昀, 李德天, 谢斐, 冯彦房, 孙庆业, 杨林章 (922)                 |
| 接种菌根真菌对湿生植物根际土壤硝化反硝化活性的影响及其微生物机制                          | 刘猷, 王磊, 曹湛波, 段灏 (932)                                     |
| 基于漂浮箱法和扩散模型测定淡水养殖鱼塘甲烷排放通量的比较                              | 胡涛, 黄健, 丁颖, 孙志荣, 徐梦凡, 刘树伟, 邹建文, 吴双 (941)                  |
| 超高效液相色谱串联质谱法同时测定叶菜中13种抗生素                                 | 陈乾, 刘洋, 肖丽君, 邹德玉, 刘海学, 吴惠惠 (952)                          |
| 青菜中镉的吸收和累积对硒的响应规律                                         | 余焱, 罗丽韵, 刘哲, 付平南, 李花粉 (962)                               |
| 两种不同镉富集能力油菜品种耐性机制                                         | 卞建林, 郭俊梅, 王学东, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 曹柳, 成永霞, 任战红, 王杰, 周小勇 (970)  |
| 可生物降解螯合剂GLDA强化三叶草修复镉污染土壤                                  | 贺玉龙, 余江, 谢世前, 李佩柔, 周宽, 何欢 (979)                           |
| 我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析                                    | 穆虹宇, 庄重, 李彦明, 乔玉辉, 陈清, 熊静, 郭丽莉, 江荣凤, 李花粉 (986)            |
| 畜禽粪便和桃树枝工业化堆肥过程中微生物群落演替及其与环境因子的关系                         | 蔡涵冰, 冯雯雯, 董永华, 马中良, 曹慧锦, 孙俊松, 张保国 (997)                   |
| 4种粪便堆肥过程中抗生素的降解特性                                         | 朱为静, 朱凤香, 王卫平, 洪春来, 姚燕来 (1005)                            |
| 《环境科学》征订启事(553)                                           |                                                           |
| 《环境科学》征稿简则(655)                                           |                                                           |
| 信息(664, 755, 885)                                         |                                                           |

# 磁性硅藻土负载纳米过氧化钙对水中磷酸盐吸附

徐楚天, 李大鹏\*, 张帅, 耿雪, 陈丽媛, 宋小君, 郭超然, 黄勇

(苏州科技大学环境与工程学院, 苏州 215009)

**摘要:** 本研究以磁性硅藻土为载体, 负载纳米过氧化钙( $\text{CaO}_2$ ), 制备了一种可高效吸附磷酸盐且可回收的复合材料(MDCP), 并利用 SEM、EDX-mapping、XRD、XDS 和 VSM 等技术对 MDCP 的微观形貌、内部结构、晶体组成以及元素组成进行了表征。结果表明, MDCP 表面成功负载了  $\text{CaO}_2$ , 并具有良好的磁性。MDCP 对水中磷酸盐的吸附数据符合 Langmuir 等温吸附模型, 根据 Langmuir 模型确定当  $T=20^\circ\text{C}$  时 MDCP 对水中磷酸盐的最大单位吸附容量为  $191.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。吸附等温线与吸附动力学的结果表明, MDCP 对磷酸盐的吸附过程属于化学吸附。pH 对 MDCP 吸附磷酸盐具有显著的影响, MDCP 对磷酸盐的有效吸附 pH 范围为 4~10, 且 MDCP 对溶液 pH 具有调节效果, 可使溶液 pH 保持在 7~9 的水平。当溶液共存  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  等阴离子时, MDCP 对水中磷酸盐仍具有良好的选择吸附性。回收后的 MDCP 可用 HCl 溶液对其吸附的磷酸盐进行解吸, 解吸后的 MDCP 再次负载  $\text{CaO}_2$  后对磷酸盐去除率仍可达到初次吸附量的 70%。

**关键词:** 过氧化钙( $\text{CaO}_2$ ); 磁性硅藻土; 磷酸盐; 吸附

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)02-0792-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201909094

## Phosphate Adsorption from Water on $\text{CaO}_2$ -loaded Magnetic Diatomite

XU Chu-tian, LI Da-peng\*, ZHANG Shuai, GENG Xue, CHEN Li-yuan, SONG Xiao-jun, GUO Chao-ran, HUANG Yong

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** In this study, magnetic diatomite was used as a carrier to load calcium peroxide ( $\text{CaO}_2$ ) nanoparticles, fabricating a high efficiency phosphate adsorption and recovery composite material (MDCP). The micromorphology, inner structure, crystalline constituents and element composition of MDCP were characterized by SEM, EDX-mapping, XRD, XDS, and VSM, respectively. The adsorption isotherm data of MDCP exhibited good agreement with the Langmuir isotherm model. According to the Langmuir model, when  $T=20^\circ\text{C}$ , the maximum monolayer phosphate adsorption capacities can reach  $191.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  for MDCP. The isotherm and kinetics studies showed that MDCP has a regulating effect on the pH of the solution, which can maintain the pH of the solution at the level where adsorption of phosphate occurs on MDCP as a chemisorption process. pH plays a important role on the adsorption of phosphate by MDCP, the pH of effective adsorption ranges from 4 to 10, and the pH of the adsorbed solution can still be maintained in the range of 7 to 9. The MDCP exhibited a high selective adsorption for phosphate in the presence of anions, including  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ , and  $\text{NO}_3^-$ . The recovered MDCP could be desorbed by HCl solution, and after desorption, the phosphate removal rate of MDCP after re-loading  $\text{CaO}_2$  could still reach 70% of the initial adsorption.

**Key words:** calcium peroxide ( $\text{CaO}_2$ ); magnetic diatomite; phosphate; adsorption

作为影响水体中藻类生长的限制性因素,磷一直以来都被认为是解决水体富营养化的关键<sup>[1,2]</sup>。现阶段去除水体中磷酸盐的方法有很多<sup>[3~5]</sup>,而化学除磷是目前最稳定高效的除磷手段,目前常用的化学药剂有铝盐和铁盐等<sup>[6,7]</sup>,虽然这些化学药剂有着良好的除磷效果,但同时也存在增加水体毒性的可能<sup>[8]</sup>。而镧化合物与锆化合物这些因较大吸附量而成为热门研究对象的除磷剂,因为其昂贵的价格使其难以广泛应用于实际中,因此过氧化钙( $\text{CaO}_2$ )便作为一种高效无害且成本较低的除磷剂被广泛研究<sup>[9,10]</sup>。

$\text{CaO}_2$  是一种无毒无害且兼具释氧性和氧化性的环境友好型无机过氧化物<sup>[11,12]</sup>,它与水反应的同时不仅会产生大量游离的  $\text{Ca}^{2+}$ <sup>[13]</sup>,还可以缓慢释放  $\text{O}_2$  以改善水体的 DO 环境<sup>[14]</sup>。

但是单纯的粉末状  $\text{CaO}_2$  因为颗粒过大从而容易发生团聚,不利于  $\text{CaO}_2$  的有效利用。因此本研究利用聚乙二醇 200 (PEG200) 作为稳定剂,通过  $\text{CaCl}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应合成纳米级  $\text{CaO}_2$ <sup>[15,16]</sup>。硅藻土因其具有大孔结构,一直以来都是复合材料的理想载体<sup>[17]</sup>,同时此前的研究发现,磁改性不仅可以使硅藻土获得磁回收的能力,还得到更加丰富的内部孔状结构,提高其吸附能力<sup>[18~20]</sup>。因此,若能将纳米  $\text{CaO}_2$  负载在磁性硅藻土上,不仅可以改善纳米  $\text{CaO}_2$  易流失的缺陷,还能方便对吸附后的材料进行回收处理。因此,本研究选用磁性铁改性硅藻土作为

收稿日期: 2019-09-10; 修订日期: 2019-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51778393); 江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX18\_0870)

作者简介: 徐楚天(1996~),男,硕士研究生,主要研究方向为湖泊生态环境与污染修复, E-mail: xctdrj@163.com

\* 通信作者, E-mail: ustslp@163.com

载体,负载纳米  $\text{CaO}_2$  以制得磁性复合材料. 通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线能谱仪面元素扫描 (EDX-mapping)、X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和振动样品磁强计 (VSM) 来表征制备的材料,并研究初始磷浓度、温度、吸附时间、pH 和共存阴离子等对 MDCP 吸附磷效果的影响,以期为其将来应用于实际富营养水体修复或废水除磷提供理论基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

硅藻土由上海麦克林生化科技有限公司提供,粒径为 100 目. 实验所用的氯化钙、氨水、壳聚糖、双氧水 (30%)、氯化铁、七水合硫酸亚铁、浓硫酸、浓盐酸、磷酸二氢钾、钼酸氨、聚乙烯醇 PEG200 和抗坏血酸等药剂均为分析纯,购自中国国药化学试剂有限公司.

### 1.2 材料制备

#### 1.2.1 硅藻土的预处理

取 20 g 硅藻土原土与 300 mL、5% 的盐酸溶液混合并煮沸 1 h 后抽滤,用蒸馏水洗涤至中性,置于 85℃ 真空干燥箱中烘干,再置于马弗炉中调节温度至 500℃ 焙烧 90 min,冷却、研磨和过筛 (100 目) 后备用.

#### 1.2.2 磁性铁改性硅藻土 (MD) 的制备

称取 6.755 3 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 3.475 3 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,混合后用 50 mL 蒸馏水完全溶解后,称取预处理后的硅藻土 10 g、0.25 g 壳聚糖和 0.25 g 羧甲基纤维素加入上述溶液中搅拌形成悬浊液,超声分散悬浊液 15 min 后,65℃ 水浴加热搅拌,期间滴加氨水保持 pH 维持在 9~10 之间,搅拌反应 60 min 后,升温至 80℃,陈化 30 min. 将悬浊液多次离心洗涤至中性,置于 85℃ 真空干燥箱中烘干,冷却、研磨和过筛 (100 目) 后即为磁性硅藻土 (MD).

#### 1.2.3 负载过氧化钙的磁性硅藻土 (MDCP) 的制备

称取 4 g  $\text{CaCl}_2$  用 30 mL 蒸馏水溶解后加入 10 g MD 材料和 1 g 壳聚糖超声分散悬浊液 15 min 后,加入 15 mL  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,15 mL 聚乙二醇 PEG200 后缓慢滴加 15 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,悬浊液由深褐色变为咖啡色,说明形成了负载过氧化钙的磁性硅藻土材料 (MDCP). 将悬浊液多次离心洗涤至中性,置于 85℃ 真空干燥箱中烘干,冷却、研磨和过筛 (100 目) 后即为 MDCP 材料.

### 1.3 MDCP 的表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, 蔡司 Sigma HD 型) 对 MDCP 表面进行观察;采用 X 射线能谱仪面

元素扫描 (EDX-mapping) 对 MDCP 表面元素分布进行定性分析;采用 X 射线衍射仪 (XRD, bruker D8, 德国) 确定样品上的晶体化合物;采用 X 射线光电子能谱 (XPS, ThermoFisher ESCALAB 250Xi, 美国) 确定样品表面元素成分、化学态及分子结构;采用振动样品磁强计 (VSM, MPMS XL-7) 对 MDCP 的磁性能进行分析.

### 1.4 批量吸附实验

采用批量吸附实验探究 MDCP 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、共存阴离子和反应温度对 MDCP 吸附水中磷酸盐的影响.

动力学实验:准确称取 50 mg MDCP 于 50 mL 的具塞锥形瓶中,分别加入 50 mL 浓度为 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和 200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸盐溶液. 在溶液 pH 值不作调整的情况下,置于条件为 25℃、180  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  振荡器中振荡,分别于 0、5、10、20、30、60 和 120 min 后取出锥形瓶,过 0.45  $\mu\text{m}$  水相滤膜,采用钼锑抗比色法测定上清液中磷浓度.

等温吸附实验:准确称取 50 mg MDCP 于 50 mL 的具塞锥形瓶中,分别加入 50 mL 浓度为 50、100、200、250、400 和 500  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸盐溶液共 3 组. 在溶液 pH 值不作调整的情况下,分别在 20、30 和 40℃、180  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  振荡器中振荡 24 h 后取出锥形瓶,过 0.45  $\mu\text{m}$  水相滤膜,采用钼锑抗比色法测定上清液中磷浓度.

影响因素实验:①溶液 pH 值影响实验 准确称取 50 mg MDCP 于 50 mL 的具塞锥形瓶中,分别加入 50 mL 浓度为 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸盐溶液,溶液 pH 值采用 HCl 或 NaOH 调节,pH 值调节范围为 2~12,在 20℃、180  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  振荡器中振荡 24 h 后取出锥形瓶,过 0.45  $\mu\text{m}$  水相滤膜,采用钼锑抗比色法测定上清液中磷浓度. ②共存阴离子影响实验 准确称取 50 mg MDCP 于 50 mL 的具塞锥形瓶中,分别加入 50 mL 用 0.097  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaCl、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、NaF 和  $\text{NaNO}_3$  溶液代替去离子水配制 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  磷酸盐溶液.

### 1.5 MDCP 对磷酸盐的回收性能

用外置磁铁磁分离动力学实验后的 MDCP,用 1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液来解吸回收磷酸盐,并测定 MDCP 对磷酸盐的吸附回收率. 后用 1.2.3 节的方法再次负载  $\text{CaO}_2$ ,测定 MDCP 的重复利用率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 MDCP 的表征

用扫描电镜对原始硅藻土、磁改性硅藻土和

MDCP 的表面进行了检测,得到了样品的 SEM 形貌如图 1 所示.由图 1(a)所示,原始硅藻土表面多为较大的孔隙.而负磁后的硅藻土[图 1(b)],由于纳米磁性物质掺入硅藻土表面较大的孔隙中,减少了硅藻土的大孔数量,增加了细小孔隙,因此可能提高了比表

面积,有助于增加材料的吸附容量<sup>[21]</sup>.由图 1(c)可见,原本多孔的表面被白色的块状所覆盖.利用 EDX 对材料表面进行面元素扫描(mapping),可见 MDCP 表面含有大量的 Ca 和 O 元素(图 2),从而可以判断磁改性硅藻土上可能负载了一定的  $\text{CaO}_2$ .

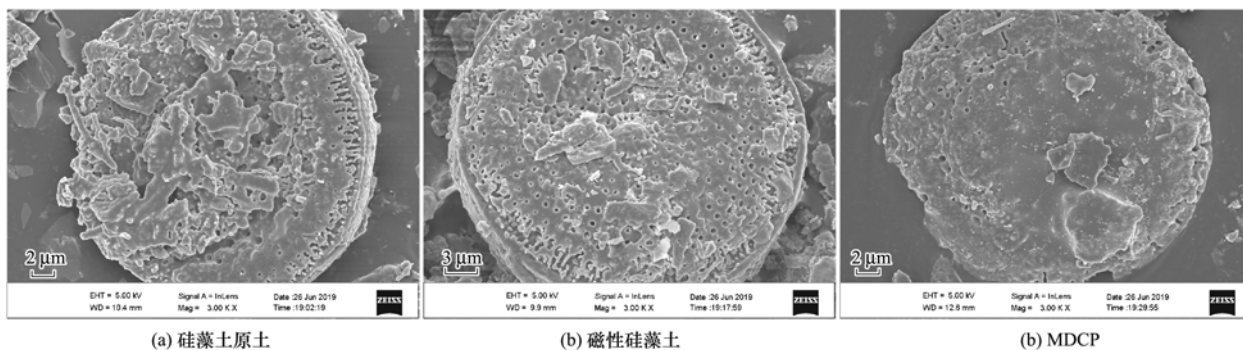


图 1 硅藻土原土、磁性硅藻土和 MDCP SEM 照片

Fig. 1 SEM pictures of raw diatomite, magnetic diatomite, and MDCP

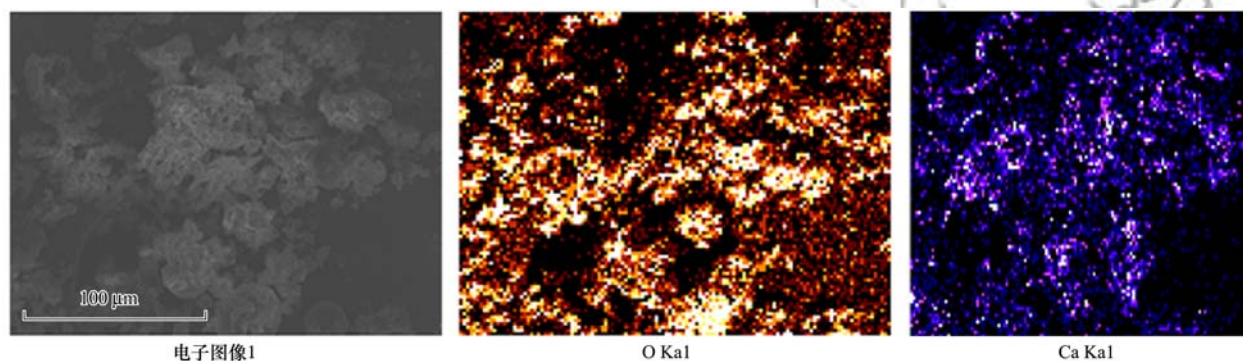


图 2 MDCP EDX-mapping 图

Fig. 2 EDX-mapping pictures of MDCP

为证明表面物质为  $\text{CaO}_2$ ,本研究采用 XRD 对 MDCP 进行晶体结构分析,并与未负载  $\text{CaO}_2$  磁性硅藻土的 XRD 图谱进行对比,如图 3 所示.通过与  $\text{CaO}_2$  的 X 射线衍射标准卡(PDF-2004, 03-0865)比较,发现在  $2\theta$  为  $30.273^\circ$ 、 $35.598^\circ$ 、 $47.306^\circ$ 、 $51.594^\circ$ 、 $53.210^\circ$  和  $60.897^\circ$  时出现衍射峰,这与  $\text{CaO}_2$  的图谱特征峰一致,证明 MDCP 表面覆盖的白色块状物质为  $\text{CaO}_2$ .

对 MDCP 进行电子能谱分析以确定材料表面各元素的化学状态.分析结果如图 4 所示,由图 4(a)可知较高的结合峰位于 711.17、531.17 和 350.17 eV,分别对应 Fe 2p、O 1s 和 Ca 2p,说明 MDCP 主要含有铁(Fe)、氧(O)和钙(Ca)这 3 种元素.图 4(b)中 O 1s 峰的不对称性表明可能存在多个成分<sup>[22]</sup>.因此,为了证实  $\text{CaO}_2$  的存在,将纳米 MDCP 的 O 1s 谱分为两个峰.如图 4(b)所示,在 O 1s 谱中出现的较高的结合能峰(532.47 eV)可能是  $\text{O}_2^{2-}$  造成的,而位于 530.77 eV 的较低的结合能峰则是由于存在松散结合的氧和氢氧根

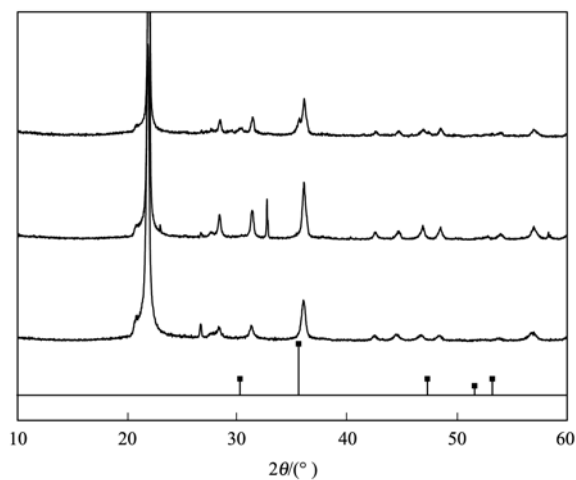


图 3 硅藻土原土、磁性硅藻土和 MDCP XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of raw diatomite, magnetic diatomite, and MDCP

$(\text{OH}^-)$ <sup>[23]</sup>.  $\text{O}_2^{2-}$  的出现再一次说明了上文中提及的 MDCP 表面覆盖的白色块状物质为  $\text{CaO}_2$ .

图 5 为描述 MDCP 磁性能的磁滞回线及 MDCP 在外置磁场中的分离效果.从中可知,MDCP 的饱和磁化强度为  $1.70 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ,比其他研究中制备的纯

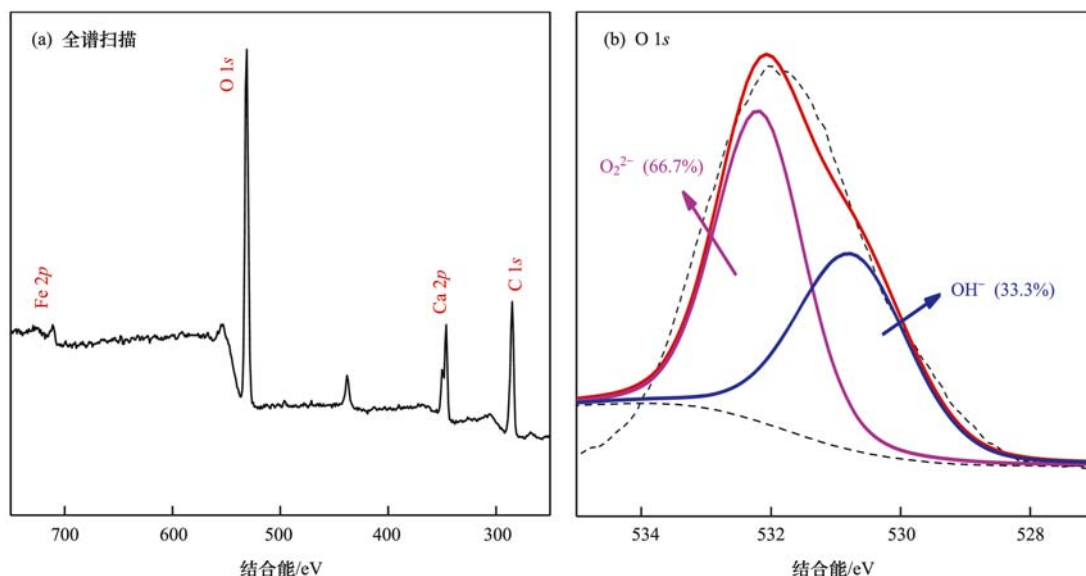


图4 MDCP 全谱扫描和 O 1s XPS 谱图

Fig. 4 XPS data for wide scan and O 1s

磁性硅藻土的饱和磁化强度  $4.8 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$  要低, 这可能是因为 MDCP 的制备过程中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加使得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中一定量的二价铁氧化, 从而造成磁性的损失. 但将 MDCP 置于外加磁场中, 仍然能够进行快速地固液分离, 如图 5 所示.

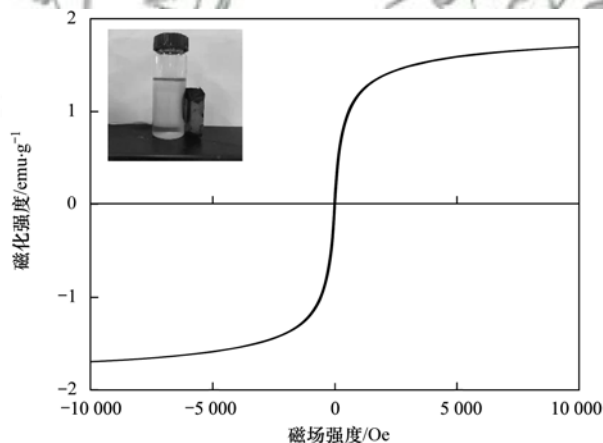


图5 MDCP 的磁滞回线及实际分离效果

Fig. 5 MDCP hysteresis loop and actual separation effect diagram

## 2.2 等温吸附实验

不同温度下 MDCP 对磷的吸附效果见图 6. 从中可知, MDCP 对磷酸盐的吸附量随着初始浓度的增加而增加, 尤其是在  $0 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, MDCP 对磷酸盐的吸附量随着初始浓度的增加变化明显. 当初始浓度超过  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  后, MDCP 对磷酸盐的吸附量增加趋势减缓, 最后趋于稳定. 此外, 随着反应温度的升高, MDCP 对磷酸盐的吸附量仅略有增加, 说明 MDCP 在较宽的温度范围内具有良好的吸附性能.

本实验采用 Langmuir 和 Freundlich<sup>[24]</sup> 等温吸附

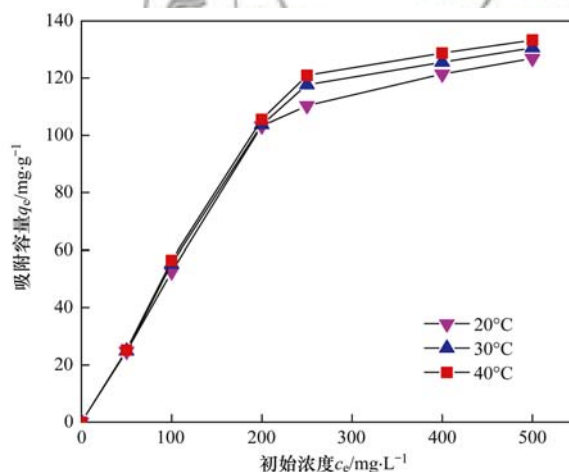


图6 不同温度下初始磷浓度对 MDCP 吸附的影响

Fig. 6 Effect of initial phosphorus concentration on MDCP adsorption at different temperatures

模型对图 6 实验数据进行拟合, 二者的拟合公式如式(1)和式(2)所示.

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

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

式中,  $q_e$  为吸附平衡时的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_{\max}$  为最大理论吸附容量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $c_e$  为吸附平衡时溶液中剩余磷浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $k_L$  为 Langmuir 常数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $k_f$  为与最大吸附量有关的 Freundlich 常数,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $1/n$  为与吸附密度有关的 Freundlich 常数.

由表 1 可知, Langmuir 模型比 Freundlich 模型能更好地描述 MDCP 对磷酸盐的吸附过程, 说明该吸附过程是单分子层吸附. 根据 Langmuir 模型计算出 MDCP 对磷酸盐的理论吸附容量  $191.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与其他部分磁性复合材料相比 (表 2),

表 1 MDCP 对磷酸盐吸附的等温吸附模型参数

Table 1 Isotherms adsorption model parameters of phosphate adsorption by MDCP

| <i>T</i> /℃ | Langmuir 模型                            |                                   |       | Freundlich 模型                     |       |       |
|-------------|----------------------------------------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|-------|-------|
|             | $q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $k_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ | $r^2$ | $k_f/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $1/n$ | $r^2$ |
| 20          | 191.84                                 | 0.004 5                           | 0.94  | 5.81                              | 1.85  | 0.86  |
| 30          | 198.26                                 | 0.004 6                           | 0.94  | 5.99                              | 1.85  | 0.87  |
| 40          | 203.20                                 | 0.004 5                           | 0.93  | 5.53                              | 1.78  | 0.87  |

表 2 同其它吸附剂对磷酸盐吸附能力的比较

Table 2 Isotherms adsorption model parameters of phosphate adsorption by MDCP

| 吸附剂        | 吸附剂形态 | $q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 文献   |
|------------|-------|----------------------------------------|------|
| 磁性氧化铝      | 粉末    | 12.9                                   | [25] |
| 磁性铁钒氧化物    | 颗粒    | 60.6                                   | [26] |
| 氧化钨负载粉煤灰磁珠 | 颗粒    | 19.5                                   | [27] |
| MDCP       | 粉末    | 191.8                                  | 本研究  |

MDCP 显著高于其他改性复合材料,且易于从水中分离,具有良好的应用前景.

2.3 吸附热力学

为了研究吸附反应过程的热能改变和确定吸附的自发行为,对各热力学参数进行热力学分析,分析结果见表 3. 热力学参数可通过式(3)和式(4)计算<sup>[28]</sup>.

表 3 MDCP 吸附磷的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of MDCP of phosphorus adsorption

| 项目  | $\Delta H^0$<br>/kJ·mol <sup>-1</sup> | $\Delta S^0$<br>/kJ·(mol·K) <sup>-1</sup> | $\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |        |        |
|-----|---------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|--------|--------|
|     |                                       |                                           | 293K                                       | 303K   | 313K   |
| 参数值 | 0.169                                 | -0.053                                    | -5.395                                     | -5.393 | -5.390 |

2.4 吸附动力学

吸附时间对 MDCP 吸附磷酸盐效果的影响如图 7 所示.从中可知,0~15 min, MDCP 对磷的吸附速率比较快.这与吸附初期的底泥表面可利用的吸附位点较多有关;随着吸附时间延长,单位吸附量的增加越来越小,并达到吸附平衡.为了识别吸附机制并确定吸附速率的限制步骤,对图 7 所示的实验数据采用准一级动力学方程和准二级动力学方程<sup>[29]</sup>进行拟合,拟合结果见表 4. 准一级动力学方程是基于假定吸附速率受扩散步骤控制,准

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 T \tag{3}$$

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \tag{4}$$

式中,  $\Delta G^0$ 、 $\Delta H^0$  和  $\Delta S^0$  分别为吸附自由能(kJ·mol<sup>-1</sup>)、吸附焓变(kJ·mol<sup>-1</sup>)和吸附熵变[kJ·(mol·K)<sup>-1</sup>];  $R$  为理想气体常数[8.314 J·(mol·K)<sup>-1</sup>];  $T$  为绝对温度(K);  $K_0$  为热力学平衡常数.

由表 3 可知,在不同温度下  $\Delta G^0$  为负值,说明 MDCP 吸磷过程属于自发反应.随着温度的升高,  $\Delta G^0$  由 -5.395 增加到 -5.390,说明 MDCP 温度越高,自发反应就越易发生,吸附反应正向进行.  $\Delta H^0 > 0$ ,说明 MDCP 吸附磷的反应是吸热反应,这与高温下吸附容量上升是一致的.  $\Delta S^0$  为负值,表明 MDCP 在吸附磷的过程中表现出较小的随机性.

二级动力学方程则是基于假定吸附速率受化学吸附机制控制<sup>[30]</sup>.二者的数学表达式见式(5)和式(6)<sup>[31]</sup>.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \tag{5}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \tag{6}$$

式中,  $q_t$  和  $q_e$  分别为  $t$  时刻和平衡时刻 MDCP 对水中磷酸盐的单位吸附量(mg·g<sup>-1</sup>);  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) 和  $k_2$  [g·(mg·min)<sup>-1</sup>] 分别为准一级和准二级动力学模型吸附常数.

表 4 MDCP 对磷酸盐的吸附动力学拟合参数

Table 4 Kinetic parameters of phosphate adsorption by MDCP

| 浓度<br>/mg·L <sup>-1</sup> | 准一级动力学                       |                             |       | 准二级动力学                       |                                    |       |
|---------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------|------------------------------|------------------------------------|-------|
|                           | $q_e$<br>/mg·g <sup>-1</sup> | $k_1$<br>/min <sup>-1</sup> | $R^2$ | $q_e$<br>/mg·g <sup>-1</sup> | $k_2$<br>/g·(mg·min) <sup>-1</sup> | $R^2$ |
| 100                       | 50.16                        | 0.26                        | 0.88  | 52.99                        | 0.009 3                            | 0.96  |
| 200                       | 101.41                       | 0.32                        | 0.97  | 105.49                       | 0.006 5                            | 0.99  |

从拟合结果可知,准二级动力学方程比准一级动力学方程能更好地描述 MDCP 对磷酸盐的吸附过程,表明限制速率的步骤是磷酸盐离子对吸附剂

结合位点的化学吸附<sup>[32]</sup>.同时由表 4 可知,准二级动力学模型吸附常数  $k_2$  随着初始磷酸盐浓度的增加而减小,说明较低初始磷酸盐浓度下的吸附速率

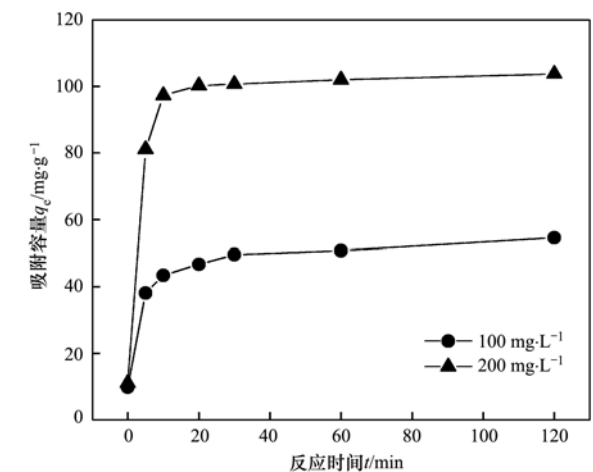


图 7 不同初始磷酸盐浓度下 MDCP 吸附磷酸盐动力学  
Fig. 7 Kinetics for phosphate adsorption on MDCP at different initial phosphate concentrations

较快. 因此可以认为, 对于高浓度含磷废水, MDCP 需要更多的吸附时间.

为识别吸附反应的速率限制步骤, 本研究进一步采用颗粒内扩散模型对图 7 的实验数据进行分析. 颗粒扩散模型的数学表达式见公式(7):

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (7)$$

式中,  $k_i$  为颗粒内扩散模型吸附速率常数 [ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{-1})^{-1}$ ];  $C$  是拟合直线截距, 与吸附边界层厚度有关,  $C$  值越大, 吸附边界层效应越大.

MDCP 吸附水中磷酸盐的颗粒内扩散模型拟合曲线见图 8. 根据颗粒内扩散模型的直线拟合结果计算得到第二阶段的颗粒内扩散模型参数(表 5), 缓慢吸附阶段拟合直线没有经过原点, 这说明颗粒内扩散和膜扩散共同是缓慢吸附阶段 MDCP 吸附水中磷酸盐的速率控制步骤<sup>[33, 34]</sup>.

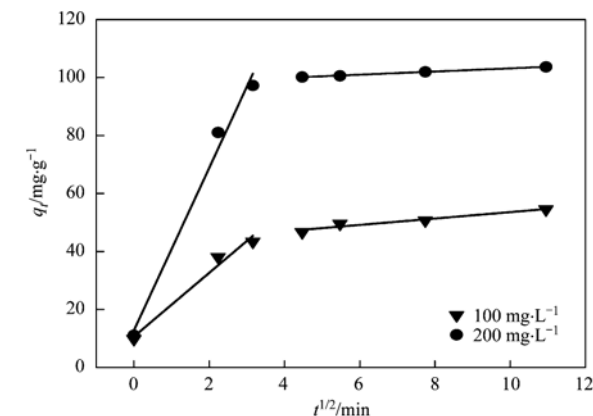


图 8 MDCP 吸附水中磷酸盐的颗粒内扩散模型拟合曲线  
Fig. 8 Diffusion model fitting curve kinetics for phosphate adsorption on MDCP

2.5 pH 对吸附的影响

图 9 显示了不同初始 pH 下 MDCP 对磷的吸附效果. 从中可知, 除了过酸或过碱环境, MDCP 的除

表 5 吸附磷酸盐的颗粒内扩散动力学模型参数

Table 5 Intra-diffusion kinetic models for phosphate

| 浓度<br>/mg·L <sup>-1</sup> | adsorption onto MDCP               |                             |       |
|---------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------|
|                           | 颗粒内扩散模型                            |                             |       |
|                           | $k_2$<br>/g·(mg·min) <sup>-1</sup> | $C$<br>/mg·kg <sup>-1</sup> | $R^2$ |
| 100                       | 1.11                               | 42.49                       | 0.92  |
| 200                       | 0.70                               | 96.38                       | 0.99  |

磷能力基本不受溶液 pH 的影响. MDCP 对磷酸盐的有效吸附 pH 范围为 4 ~ 10, 满足大多自然水体 7.2 ~ 8.5 的 pH 范围, 考虑到  $\text{PO}_4^{3-}$  的电离常数 ( $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.15$ 、 $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.20$  和  $\text{p}K_{\text{a}3} = 12.33$ ), 随着 pH 值的增加, 磷以不同的优势形式存在. 当 pH 在 4 ~ 7 时,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  是水体中磷酸盐的主要存在形态, 当 pH 在 7 ~ 9 时, 水体中磷酸盐则以  $\text{HPO}_4^{2-}$  的形态存在.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  形态不利于  $\text{Ca}^{2+}$  与 P 的反应, 而  $\text{CaO}_2$  纳米粒子可以很容易地捕获  $\text{HPO}_4^{2-}$  形态<sup>[35]</sup>. 有研究表明,  $\text{Ca}^{2+}$  和磷酸根反应需要经过多个钙磷盐阶段, 最后才能生成稳定的羟基磷酸钙, 即  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (HAP), 生成不同沉淀物的顺序遵循 Ostwald 定律<sup>[36, 37]</sup>, 且 van Kemenade 等<sup>[38]</sup> 的研究发现碱性环境有利于促进钙磷盐形成, 且磷酸盐饱和溶液才更有利于生成稳定的 HAP. MDCP 投入水体释放出大量的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$ , 水中大量存在的  $\text{OH}^-$  可以和过量的  $\text{Ca}^{2+}$  离子共同促进钙磷沉淀. 当水体呈弱酸性或弱碱性 ( $4 < \text{pH} < 9$ ) 时, MDCP 释放出的  $\text{OH}^-$  改变材料附近水体的 pH 微环境, 而达到了  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{HPO}_4^{2-}$  反应所需条件, 并在  $\text{pH} = 8$  时达到最大值, 当 pH 值达到 10 时, 溶液中的  $\text{OH}^-$  可以与 P 竞争<sup>[39]</sup>, 并与  $\text{CaO}_2$  纳米粒子发生反应,  $\text{CaO}_2$  会出现钝化现象. 因此, 当  $\text{pH} > 10$  时, MDCP 吸附量呈下降趋势.

向水体中直接投加常规粉末  $\text{CaO}_2$  除磷后, 水体都具有较高的碱度, 这在实际工程中会造成二次污染<sup>[40]</sup>, 而由图 9 所示, 除了强酸强碱条件下, 向水

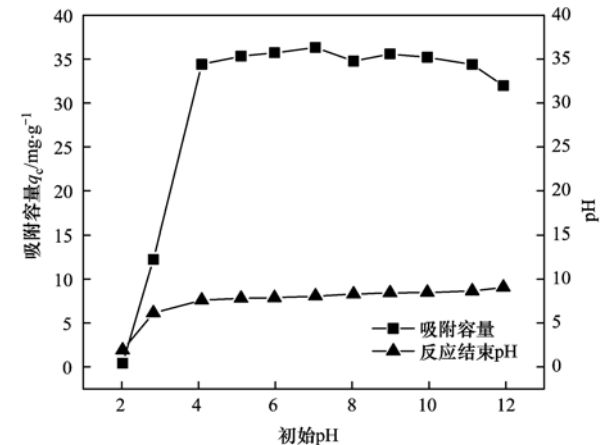


图 9 溶液 pH 值对 MDCP 吸附水中磷酸盐的影响  
Fig. 9 Effect of solution pH on phosphate adsorption onto MDCP

体中投加 MDCP 反应后,水体的 pH 值基本保持在 7~9 的水平,可见同单纯投加粉末  $\text{CaO}_2$  相比,MDCP 材料可以避免水体因材料的投加而造成水体 pH 过高从而导致的二次污染现象. 这在实践工程中具有一定的实践意义.

### 2.6 共存阴离子对吸附的影响

自然水体中存在许多阴离子,这些离子会与磷酸盐形成竞争关系,从而可能在 MDCP 对磷酸盐的吸附过程中产生抑制效果<sup>[41]</sup>. 因此本研究选用  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  这 6 种阴离子来研究其对 MDCP 吸附磷酸盐的影响(图 10). 结果表明  $\text{Cl}^-$  对 MDCP 的吸附起促进作用,这是因为  $\text{Cl}^-$  浓度的增加使得 MDCP 与溶液之间固液界面处的电势增加,这使得带负电荷的磷酸盐更容易接近 MDCP 材料表面,从而促进了 MDCP 对磷酸盐的吸附效果. 而  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  离子对 MDCP 吸附磷酸盐都有抑制作用,特别是  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  对吸附效果有明显的抑制作用,其原因如下:①除强酸强碱性水体外,向水体加入 MDCP 后,水体的 pH 值可以达到弱碱性,随着  $\text{OH}^-$  的增加, $\text{HCO}_3^-$  会转化为  $\text{CO}_3^{2-}$ ,而  $\text{CO}_3^{2-}$  离子容易与  $\text{Ca}^{2+}$  结合形成  $\text{CaCO}_3$  沉淀. ② $\text{F}^-$  易与  $\text{Ca}^{2+}$  反应形成稳定的  $\text{CaF}_2$  沉淀. 因此,这 3 种离子会占据 MDCP 上有限的吸附位点,从而影响 MDCP 对磷酸根离子的吸附效果.

### 2.7 MDCP 解吸及循环利用

从 pH 对吸附的影响研究中可以看出,酸性条

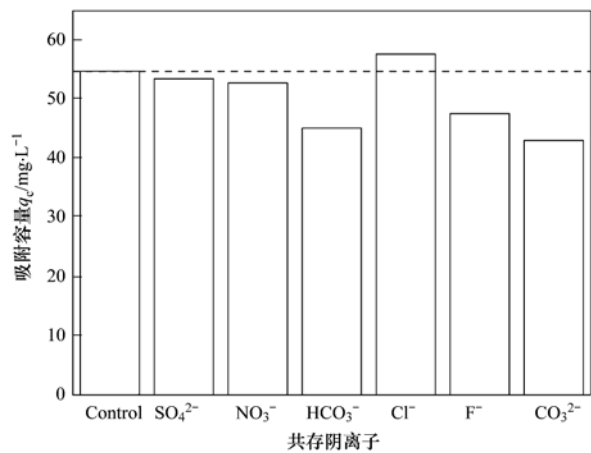


图 10 共存阴离子对 MDCP 吸附磷酸盐的影响

Fig. 10 Effect of coexisting anions on phosphate adsorption by MDCP

件不利于 MDCP 对磷酸盐的吸附. 因此,本研究使用  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$  溶液解吸 MDCP 吸附的磷,解吸效率的计算如式(8)所示.

$$\eta = \frac{q_d}{q_e} \times 100\% \quad (8)$$

式中,  $q_d$  和  $q_e$  分别为解吸和吸附的磷酸盐的量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

由表 6 可知,MDCP 的回收效率均高于 80%,而利用  $\text{HCl}$  溶液解吸后磷酸盐回收率也可以达到 85% 以上,同时对解吸后的 MDCP 进行再次负载  $\text{CaO}_2$ ,其对磷酸盐的吸附量同样可以达到较高水平,说明 MDCP 具有良好的回收利用性.

表 6 MDCP 解吸及循环利用实验结果

Table 6 Experimental results of desorption and recycling for MDCP

| 磷浓度<br>/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 投加量<br>/ $\text{mg}$ | 回收质量<br>/ $\text{mg}$ | 回收率<br>/% | 初次吸附量<br>/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 解吸量<br>/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 循环后吸附量<br>/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
|----------------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------|------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|
| 100                                    | 50                   | 42.6                  | 85.2      | 54.57                                    | 48.18                                  | 38.19                                     |
| 200                                    | 50                   | 43.2                  | 86.4      | 103.66                                   | 94.43                                  | 69.66                                     |

## 3 结论

(1)Langmuir 等温吸附模型拟合表明,当温度为  $20^\circ\text{C}$  时, MDCP 磷最大吸附容量可达  $191.84\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 热力学分析表明,MDCP 对磷酸盐为化学吸附,提高反应温度有利于提高 MDCP 对磷酸盐的吸附性能.

(2)MDCP 对磷酸盐的有效吸附 pH 范围较宽,达到 4~10,且避免导致上覆水 pH 显著升高. MDCP 对磷酸盐的吸附过程中, $\text{Cl}^-$  对 MDCP 的吸附起促进作用,而  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  对吸附效果有明显的抑制作用.

(3)利用  $\text{HCl}$  溶液解吸吸附饱和 MDCP, MDCP 回收率约为 85%,磷酸盐回收率约为 80%. 且再次

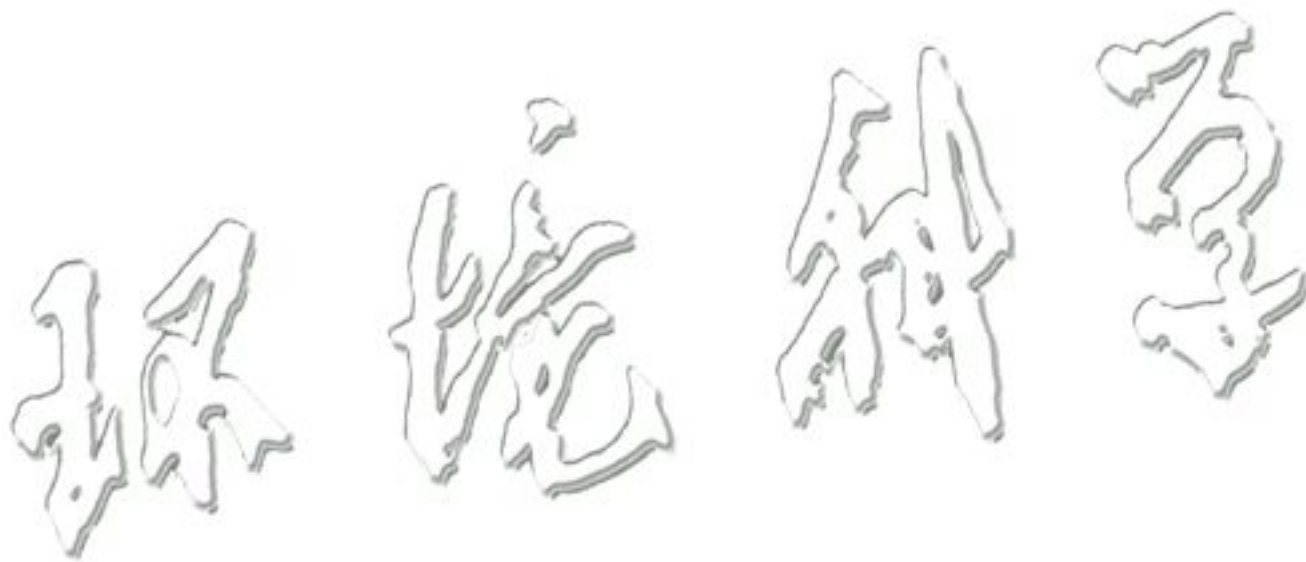
负载  $\text{CaO}_2$  后对磷酸盐仍具有良好的吸附效果.

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] Liu T Z, Yuan J J, Dong W Y, et al. Effects on inorganic nitrogen compounds release of contaminated sediment treatment with in situ calcium nitrate injection[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(2): 1250-1260.
- [3] Seppälä J, Knuuttila S, Silvo K. Eutrophication of aquatic ecosystems a new method for calculating the potential contributions of nitrogen and phosphorus[J]. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2004, 9(2): 90-100.
- [4] Wang C H, Jiang H L. Chemicals used for in situ immobilization to reduce the internal phosphorus loading from lake sediments for eutrophication control[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2016, 46(10): 947-997.

- [5] Wang W H, Wang Y, Fan P, *et al.* Effect of calcium peroxide on the water quality and bacterium community of sediment in black-odor water[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **248**: 18-27.
- [6] S. Nandakumar S, Pipil H, Ray S, *et al.* Removal of phosphorous and nitrogen from wastewater in *Brachiaria*-based constructed wetland[J]. *Chemosphere*, 2019, **233**: 216-222.
- [7] Qian T T, Wang L, Le C C, *et al.* Low-temperature-steam activation of phosphorus in biochar derived from enhanced biological phosphorus removal (EBPR) sludge [J]. *Water Research*, 2019, **161**: 202-210.
- [8] 董林辉, 李杨, 周雪芳, 等. 聚合硫酸铁铝的制备及除磷性能研究[J]. *无机盐工业*, 2019, **51**(5): 57-60.  
Dong L H, Li Y, Zhou X F, *et al.* Preparation of poly ferric-aluminous-sulphate(PAFS) and its performance in phosphorous removal[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019, **51**(5): 57-60.
- [9] 白润英, 刘建明, 郝俊峰, 等. 钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验[J]. *环境科学*, 2019, **40**(9): 4098-4104.  
Bai R Y, Liu J M, Hao J F, *et al.* Experiment on recovery of phosphorus from aqueous solution by calcium doped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(9): 4098-4104.
- [10] 王家宏, 曹瑞华, 郭茹. 聚合氯化铝与凹凸棒土复配改性吸附水体中磷[J]. *水处理技术*, 2019, **45**(6): 66-69.  
Wang J H, Cao R H, Guo R. Phosphorus removal from aqueous solution by polyaluminium chloride modified attapulgite [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, **45**(6): 66-69.
- [11] Wang Y, Wang W H, Yan F L, *et al.* Effects and mechanisms of calcium peroxide on purification of severely eutrophic water[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 2796-2806.
- [12] 张静, 周雪飞, 钱雅洁. 过氧化钙在环境修复应用中的研究进展[J]. *环境化学*, 2014, **33**(2): 321-326.  
Zhang J, Zhou X F, Qian Y J. Research progress of the application of calcium peroxide in environmental remediation[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, **33**(2): 321-326.
- [13] 梅允福. 过氧化钙的制造和应用[J]. *福建化工*, 2000, (2): 3-5.
- [14] Walawska B, Gluzińska J, Miksch K, *et al.* Solid inorganic peroxy compounds in environmental protection[J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2007, **9**(3): 68-72.
- [15] Madan S S, Upwanshi A, Wasewar K L. Adsorption of  $\alpha$ -toluic acid by calcium peroxide nanoparticles [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, **57**(35): 16507-16513.
- [16] Olyae E, Banejad H, Afkhami A, *et al.* Development of a cost-effective technique to remove the arsenic contamination from aqueous solutions by calcium peroxide nanoparticles [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, **95**: 10-15.
- [17] 金洋, 王春贺, 黄帮蕊, 等. 硅藻土的特点及其应用进展[J]. *硅酸盐通报*, 2016, **35**(3): 810-814.  
Jin Y, Wang C H, Huang B R, *et al.* Characteristic and application progress of diatomite [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, **35**(3): 810-814.
- [18] 赵浩, 于鹏, 徐炎华. 硅藻土改性及其对硝基苯模拟废水的吸附能力研究[J]. *污染防治技术*, 2013, **26**(6): 14-18.  
Zhao H, Yu P, Xu Y H. Studies on adsorption capacity of nitrobenzene in simulated wastewater by modified diatomite[J]. *Pollution Control Technology*, 2013, **26**(6): 14-18.
- [19] Al-Degs Y, Khraisheh M A M, Tutunji M F. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite[J]. *Water Research*, 2001, **35**(15): 3724-3728.
- [20] Shawabkeh R A, Tutunji M F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay [J]. *Applied Clay Science*, 2003, **24**(1-2): 111-120.
- [21] 杨明顺, 解强, 邢雯雯, 等. 铁系添加剂对煤基磁性活性炭性能的影响[J]. *中国矿业大学学报*, 2010, **39**(6): 897-901.  
Yang M S, Xie Q, Xing W W, *et al.* Effects of Fe-containing additives on performances of coal-based magnetic activated carbon [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2010, **39**(6): 897-901.
- [22] Lee H Y, Wu B K, Chern M Y. Study on the formation of zinc peroxide on zinc oxide with hydrogen peroxide treatment using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [J]. *Electronic Materials Letters*, 2014, **10**(1): 51-55.
- [23] Zhou K, Wu B R, Su L H, *et al.* Development of nano- $\text{CaO}_2$ -coated clinoptilolite for enhanced phosphorus adsorption and simultaneous removal of COD and nitrogen from sewage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **328**: 35-43.
- [24] Rostamian R, Najafi M, Rafati A A. Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics, isotherms and error analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**(3): 1004-1011.
- [25] 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.
- [26] 李国亮, 张高生, 陈静, 等. 纳米结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$  磁性颗粒的制备、表征及磷吸附行为研究[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(9): 2167-2175.  
Li G L, Zhang G S, Chen J, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$  magnetic particle with nano-structure and its phosphate adsorption properties [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(9): 2167-2175.
- [27] 李建军, 但宏兵, 谢蔚, 等. 粉煤灰磁性吸附剂的制备及磷吸附机理[J]. *无机化学学报*, 2018, **34**(8): 1455-1462.  
Li J J, Dan H B, Xie W, *et al.* Synthesis and phosphorus adsorption of coal-fly-ash magnetic adsorbents [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, **34**(8): 1455-1462.
- [28] Özer A, Dursun G. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **146**(1-2): 262-269.
- [29] Ding D H, Zhao Y X, Yang S J, *et al.* Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue-Walnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies [J]. *Water Research*, 2013, **47**(7): 2563-2571.
- [30] Li H, Ru J Y, Yin W, *et al.* Removal of phosphate from polluted water by lanthanum doped vesuvianite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(1): 326-330.
- [31] Yeddou Mezenner N, Bensmaili A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **147**(2-3): 87-96.
- [32] Zong E M, Liu X H, Jiang J H, *et al.* Preparation and characterization of zirconia-loaded lignocellulosic butanol residue as a biosorbent for phosphate removal from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2016, **387**: 419-430.
- [33] Wen Z P, Zhang Y L, Dai C M, *et al.* Synthesis of ordered mesoporous iron manganese bimetal oxides for arsenic removal from aqueous solutions [J]. *Microporous and Mesoporous*

- Materials, 2014, **200**: 235-244.
- [34] Wang W S, Zheng B C, Deng Z L, *et al.* Kinetics and equilibriums for adsorption of poly(vinyl alcohol) from aqueous solution onto natural bentonite [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **214**: 343-354.
- [35] Chen J G, Kong H N, Wu D Y, *et al.* Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **139** (2): 293-300.
- [36] Verbeeck R M H, Devenyns J A H. The kinetics of dissolution of octacalcium phosphate II. The combined effects of pH and solution Ca/P ratio [J]. Journal of Crystal Growth, 1992, **121** (3): 335-348.
- [37] Rein ten Wolde P, Frenkel D. Homogeneous nucleation and the Ostwald step rule [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999, **1** (9): 2191-2196.
- [38] van Kemenade M J J M, de Bruyn P L. A kinetic study of precipitation from supersaturated calcium phosphate solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1987, **118** (2): 564-585.
- [39] Fang C, Zhang T, Li P, *et al.* Phosphorus recovery from biogas fermentation liquid by Ca-Mg loaded biochar [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, **29**: 106-114.
- [40] 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.
- [41] Haddad K, Jellali S, Jeguirim M, *et al.* Investigations on phosphorus recovery from aqueous solutions by biochars derived from magnesium-pretreated cypress sawdust [J]. Journal of Environmental Management, 2018, **216**: 305-314.



## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                    |                                                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Influencing Factors of Long-term Variations on Gridded PM <sub>2.5</sub> of Typical Regions in China Based on GAM Model .....                                                                      | NAN Yang, ZHANG Qian-qian, ZHANG Bi-hui ( 499 )                     |
| Gridded Atmospheric Emission Inventory of PCDD/Fs in China .....                                                                                                                                   | CHEN Lu-lu, HUANG Tao, CHEN Kai-jie, <i>et al.</i> ( 510 )          |
| Spatio-Temporal Variations and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM <sub>2.5</sub> Across Multiple Sampling Locations in the Chengdu Plain .....                                     | SHI Fang-tian, LUO Bin, ZHANG Wei, <i>et al.</i> ( 520 )            |
| Diurnal Variations and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> During Winter in Nanjing Jiangbei New Area .....                                                            | QIU Chen-chen, YU Xing-na, DING Cheng, <i>et al.</i> ( 529 )        |
| Characterization, Seasonal Variation, and Source Apportionments of Particulate Amines (PM <sub>2.5</sub> ) in Northern Suburb of Nanjing .....                                                     | LI Xu-jie, SHI Xiao-wen, MA Yan, <i>et al.</i> ( 537 )              |
| Pollution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes and PAHs in Summertime PM <sub>2.5</sub> at Background Site of Yangtze River Delta .....                                   | XUE Guo-yan, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> ( 554 )             |
| Source Apportionment and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM <sub>2.5</sub> in Changchun City, Autumn of 2017 .....                                                   | ZHANG Yi-xuan, CAO Fang, ZHENG Han, <i>et al.</i> ( 564 )           |
| Heavy Pollution Characteristics and Assessment of PM <sub>2.5</sub> Predicted Model Results in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Surrounding Areas During November 23 to December 4, 2018 .....     | ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, CHAI Wen-xuan, <i>et al.</i> ( 574 )    |
| Analysis of Characteristics and Meteorological Influence Factors of Ozone Pollution in Henan Province .....                                                                                        | QI Yan-jie, YU Shi-jie, YANG Jian, <i>et al.</i> ( 587 )            |
| Spatio-Temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Properties in Henan Province .....                                                                                   | ZHANG Rui-fang, YU Xing-na ( 600 )                                  |
| Analysis of Water Soluble Organic Aerosol in Spring PM <sub>2.5</sub> with Soot Particle Aerosol Mass Spectrometry (SP-AMS) .....                                                                  | HUANG Wen-qian, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, <i>et al.</i> ( 609 )    |
| Temporal Evolution and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Nanjing .....                                                                                                           | YANG Xiao-min, SHI Shuang-shuang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> ( 620 ) |
| Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs) in Summer and Autumn in Different Functional Zones of Lianyungang, China .....                 | QIAO Yue-zhen, CHEN Feng, LI Hui-peng, <i>et al.</i> ( 630 )        |
| Operation and Maintenance of Cost-Effective Volatile Organic Compounds Abatement Alternatives .....                                                                                                | QIANG Ning, SHI Tian-zhe, MIAO Hai-chao ( 638 )                     |
| Pollution and Deposition Characteristics of Precipitation and Its Source Apportionment in Xi'an City .....                                                                                         | DING Cheng, YU Xing-na, HOU Si-yu ( 647 )                           |
| Bacterial Diversity and Community Structure Antibiotic-resistant Bacteria in Bioaerosol of Animal Farms .....                                                                                      | SHA Yun-fei, SUN Xing-bin, XIN Wen-peng, <i>et al.</i> ( 656 )      |
| Vehicle Emission Inventory and Scenario Analysis in Liaoning from 2000 to 2030 .....                                                                                                               | JIN Jia-xin, SUN Shi-da, WANG Peng, <i>et al.</i> ( 665 )           |
| VOCs Emission Characteristics of DPF Regeneration in National VI Diesel Engine .....                                                                                                               | QIAN Feng, XUE Chang-xin, XU Xiao-wei, <i>et al.</i> ( 674 )        |
| Characteristics and Significance of Stable Isotopes and Hydrochemistry in Surface Water and Groundwater in Nanxiaohegou Basin .....                                                                | GUO Ya-wen, TIAN Fu-qiang, HU Hong-chang, <i>et al.</i> ( 682 )     |
| Spatio-Temporal Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Middle and Lower Reaches of Le'an River .....                                                                                  | YU Yang, LÜ Ya-ning, WANG Wei-jie, <i>et al.</i> ( 691 )            |
| Spatio-temporal Evolution and Relationship of Water Environment Quality and Phytoplankton Community in Wenyu River .....                                                                           | ZHU Li-ying, CHEN Yuan-yuan, LIU Jing, <i>et al.</i> ( 702 )        |
| High-Frequency Dynamics of Water Quality and Phytoplankton Community in Inflowing River Mouth of Xin'anjiang Reservoir, China .....                                                                | DA Wen-yi, ZHU Guang-wei, LI Yun-xiang, <i>et al.</i> ( 713 )       |
| Phosphorus Storage Capacity and Loss Risk in Coastal Reed Wetland Surrounding Bohai Sea .....                                                                                                      | SONG Jia-wei, XU Gang, ZHANG Yang, <i>et al.</i> ( 728 )            |
| Spatio-Temporal Variation of Release Flux of Sediment Nitrogen and Phosphorus in High-Risk Period of Algal Bloom in Lake Erhai .....                                                               | LIU Si-ru, ZHAO Ji-dong, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> ( 734 )      |
| Fluorescence Characteristics and Source Analysis of DOM in Snowfall of Xi'an .....                                                                                                                 | YANG Yi, HAN Li-yuan, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> ( 743 )            |
| Performance Assessment of Permeable Interlocking Concrete Pavement Facility Structure .....                                                                                                        | ZHANG Jia-wei, LIU Yong, JIN Jian-rong, <i>et al.</i> ( 750 )       |
| Photocatalytic Degradation of Rhodamine B with Micro-SiC/Graphene Composite Under Visible Light Irradiation .....                                                                                  | ZHU Hong-qing, YANG Bing, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> ( 756 )      |
| Removal of BPA and EE2 from Water by Mn-Fe Embedded in Acicular Mullite .....                                                                                                                      | ZHOU Qiu-hong, LONG Tian-yu, HE Jing, <i>et al.</i> ( 763 )         |
| Fabrication of La-MHTC Composites for Phosphate Removal; Adsorption Behavior and Mechanism .....                                                                                                   | SONG Xiao-bao, HE Shi-ying, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> ( 773 )    |
| Adsorption of Low-Concentration Phosphorus from Water by Composite Metal Modified Biochar .....                                                                                                    | SUN Ting-ting, GAO Fei, LIN Li, <i>et al.</i> ( 784 )               |
| Phosphate Adsorption from Water on CaO <sub>2</sub> -loaded Magnetic Diatomite .....                                                                                                               | XU Chu-tian, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> ( 792 )         |
| Phosphorus Forms and Release Risk of Sediments in Urban Sewage Treatment Plant Effluent and Receiving Stream Reach .....                                                                           | TANG Ning, LI Ru-zhong, WANG Yu-qing, <i>et al.</i> ( 801 )         |
| Purification Characteristics of Urban Tail Water from Sewage Treatment Plant by Biofilm Ecological Floating Bed .....                                                                              | ZHAO Zhi-rui, ZHANG Jia-yao, LI Duo, <i>et al.</i> ( 809 )          |
| Removal Performance of Antibiotic Resistance Genes and Heavy Metal Resistance Genes in Municipal Wastewater by Magnetic-Coagulation Process .....                                                  | YU Wen-chao, ZHENG Li-bing, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> ( 815 )    |
| Effect of Tetracycline Antibiotic on Abundance and Transcriptional Expression Level of Tetracycline Resistance Genes in Activated Sludge .....                                                     | RUAN Xiao-hui, QIAN Ya-jie, XUE Gang, <i>et al.</i> ( 823 )         |
| Denitrification Process and N <sub>2</sub> O Production Characteristics of Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas aeruginosa</i> YL .....                                               | YANG Lei, CUI Shen, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> ( 831 )           |
| Environmental Factors Influence and Microbial Community Structure Analysis of Entrapped Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria .....                                                                | WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> ( 839 )           |
| Research on Denitrification Performance of Enhanced Secondary Effluent by Embedded Denitrification Filler and Pilot Application .....                                                              | ZHOU Ya-kun, YANG Hong, WANG Shao-lun, <i>et al.</i> ( 849 )        |
| Temporal Anaerobic Effect on Aerobic Granular Sludge with Intermittent Influent-Intermittent Aeration .....                                                                                        | ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i> ( 856 )             |
| Simultaneous Short-Cut Nitrification-Denitrification Phosphorus Removal Granules Induced by Phosphorus Removal Granules .....                                                                      | LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> ( 867 )                 |
| Spatial Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals on Farmland of Geochemical Anomaly Area in Southwest Guangxi .....                                                   | WANG Fo-peng, XIAO Nai-chuan, ZHOU Lang, <i>et al.</i> ( 876 )      |
| Evaluation and Source of Heavy Metal Pollution in Surface Soil of Qinghai-Tibet Plateau .....                                                                                                      | YANG An, WANG Yi-han, HU Jian, <i>et al.</i> ( 886 )                |
| Characteristics and Factors of Soil Enzyme Activity for Different Plant Communities in Yellow River Delta .....                                                                                    | MO Xue, CHEN Fei-jie, YOU Chong, <i>et al.</i> ( 895 )              |
| Effects of Management Measures on Soil Water-soluble Carbon and Nitrogen and Their Three-Dimensional Fluorescence Characteristics of <i>Pinus tabulaeformis</i> Plantations on Loess Plateau ..... | SONG Ya-hui, ZHANG Jiao-yang, LIU Hong-fei, <i>et al.</i> ( 905 )   |
| Effects of Biochar Input on Changes of Available Nutrient Elements in Riparian Soils with Different Landuse Types .....                                                                            | ZHOU Hui-hua, YUAN Xu-yin, XIONG Yu-ting, <i>et al.</i> ( 914 )     |
| Effect of Applying Hydrochar for Reduction of Ammonia Volatilization and Mechanisms in Paddy Soil .....                                                                                            | YU Shan, XUE Li-hong, HUA Yun, <i>et al.</i> ( 922 )                |
| Effects of Mycorrhizal Fungi on Nitrification and Denitrification in the Rhizospheric Soil of Aquatic Plants and Its Microbial Mechanism .....                                                     | LIU Duo, WANG Lei, CAO Zhan-bo, <i>et al.</i> ( 932 )               |
| Comparison of Floating Chamber and Diffusion Model Methods for Measuring Methane Emissions from Inland Fish-Aquaculture Ponds .....                                                                | HU Tao, HUANG Jian, DING Ying, <i>et al.</i> ( 941 )                |
| Simultaneous Quantitative Detection of Thirteen Common Antibiotics in Leafy Vegetables by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry .....                              | CHEN Qian, LIU Yang, XIAO Li-jun, <i>et al.</i> ( 952 )             |
| Accumulation and Translocation of Cd in <i>Brassica rapa</i> Under the Influence of Selenium .....                                                                                                 | YU Yao, LUO Li-yun, LIU Zhe, <i>et al.</i> ( 962 )                  |
| Tolerance Mechanism and Cadmium Enrichment Abilities in Two <i>Brassica napus</i> L. Cultivars .....                                                                                               | BIAN Jian-lin, GUO Jun-mei, WANG Xue-dong, <i>et al.</i> ( 970 )    |
| Enhanced Phytoextraction of Cadmium Contaminated Soil by <i>Trifolium Repens</i> with Biodegradable Chelate GLDA .....                                                                             | HE Yu-long, YU Jiang, XIE Shi-qian, <i>et al.</i> ( 979 )           |
| Heavy Metal Contents in Animal Manure in China and the Related Soil Accumulation Risks .....                                                                                                       | MU Hong-yu, ZHUANG Zhong, LI Yan-ming, <i>et al.</i> ( 986 )        |
| Microbial Community Succession in Industrial Composting with Livestock Manure and Peach Branches and Relations with Environmental Factors .....                                                    | CAI Han-bing, FENG Wen-wen, DONG Yong-hua, <i>et al.</i> ( 997 )    |
| Degradation Characteristics of Antibiotics During Composting of Four Types of Feces .....                                                                                                          | ZHU Wei-jing, ZHU Feng-xiang, WANG Wei-ping, <i>et al.</i> ( 1005 ) |