

 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)	

NH_4^+ 对镁改性生物炭除磷效果的影响

郅蒙蒙^{1,2,3}, 王鹏飞^{2,3}, 侯泽英^{2,3}, 曹晶^{2,3}, 储昭升^{2,3*}, 杨永哲¹

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 中国环境科学研究院湖泊环境研究所, 北京 100012; 3. 湖泊污染治理与生态修复技术国家工程实验室, 北京 100012)

摘要: 为提高人工湿地收割植物利用率并探讨水体中氨氮对镁改性生物炭(magnesium modified biochar, MBC)除磷效果的影响, 本文以人工湿地植物芦苇为原料, 引入金属镁离子对其改性, 制备 MBC, 并以未改性生物炭(biochar, BC)为对照, 通过批量摇床实验, 研究了不同氮磷摩尔比(0、5、10)和初始磷浓度(100 ~ 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)条件下, MBC、BC、BC 与金属镁离子($\text{BC} + \text{Mg}^{2+}$)、 Mg^{2+} 这 4 种处理方式对磷酸盐的去除效果. 结果表明, 4 种处理方式对磷的去除量排序为 $\text{MBC} \gg \text{BC} + \text{Mg}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} > \text{BC}$, 溶液中 NH_4^+ 的存在促进 MBC 吸附除磷, 氮磷摩尔比越大, 初始磷浓度越高, MBC 的磷吸附能力越强. XRD 图谱分析结果表明, 在 MBC、 $\text{BC} + \text{Mg}^{2+}$ 、 Mg^{2+} 这 3 种处理方式中, 当氮磷摩尔比为 5、10 时, NH_4^+ 与溶液中的 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 发生沉淀反应, 生成鸟粪石($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 促进磷的去除. 本研究利用人工湿地废弃生物质对富含氨氮和磷酸盐的溶液进行处理, 确定了氨氮对水体中磷酸盐去除的促进作用, 达到了回收利用、以废治废的目的, 为水体富营养化治理提供了新的理论依据和数据支持.

关键词: 改性; 生物炭; 吸附; 氨氮; 磷

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)02-0669-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201807061

Effect of Nitrogen on Magnesium Modified Biochar Adsorption to Phosphorus

ZHI Meng-meng^{1,2,3}, WANG Peng-fei^{2,3}, HOU Ze-ying^{2,3}, CAO Jing^{2,3}, CHU Zhao-sheng^{2,3*}, YANG Yong-zhe¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Institute of Lake Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. National Engineering Laboratory for Lake Pollution Control and Ecological Restoration, Beijing 100012, China)

Abstract: The effect of ammonia-nitrogen in water on phosphorus removal by magnesium modified biochar (MBC) was developed to increase the utilization of wetland plants. The crystal structures were measured by X-ray powder diffraction (XRD). MBC was prepared using reed as the biomass feedstock, which was modified with magnesium chloride. The raw biochar (BC) was prepared as a control. The removal of phosphate from solution using four different methods, i. e. MBC, BC, $\text{BC} + \text{Mg}^{2+}$, and MgCl_2 solutions ($\text{BC} + \text{Mg}^{2+}$) and MgCl_2 solutions (Mg^{2+}), under different nitrogen to phosphorus molar ratios and initial phosphorus concentrations was investigated in batch experiments. The results demonstrated that the phosphorus removal efficiency of the four treatment methods, which followed the order of $\text{MBC} \gg \text{BC} + \text{Mg}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} > \text{BC}$. NH_4^+ in the solution, promoted phosphorus removal by MBC. In addition, the larger the ratio of nitrogen to phosphorus and the higher the initial phosphorus concentration, the stronger the phosphorus removal capacity of MBC was. In the three treatments with MBC, $\text{BC} + \text{Mg}^{2+}$, and Mg^{2+} , the XRD analysis showed that NH_4^+ reacted with Mg^{2+} and PO_4^{3-} in the solution to form $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at N:P = 5 or 10, promoting the removal of phosphorus. For recycling purposes, waste biomass from constructed wetlands could be used to produce MBC and treat polluted water rich in ammonium and phosphate. Moreover, the ammonium-nitrogen promotes the phosphate removal by MBC. The results from this study provide a new theoretical basis and data support for the treatment of water eutrophication.

Key words: modification; biochar; adsorption; ammonia nitrogen; phosphorus

湖泊富营养化主要指湖泊中氮磷含量增加, 引起藻类和其他水生生物快速繁殖, 造成水体水质恶化, 水中溶解氧大大降低, 鱼类和浮游植物死亡^[1], 其通过降低水质和改变生态系统的结构和功能使全球淡水系统遭到破坏^[2, 3]. 2016 年中国水资源公报显示, 在中国 118 个湖泊中, 中营养湖泊占 21.4%, 富营养湖泊占 78.6%. 在世界上许多国家, 向自然水体中排放富含氮磷的废水已造成严重的污染问题^[4]. 解决此环境问题, 磷的去除是关键^[5, 6]. 目前吸附法被认为是处理含磷废水的一种常用方法^[7], 具有除磷工艺操作简单, 运行可靠且

能耗低及污泥产量少等优点.

生物炭是生物质在厌氧或缺氧条件下, 高温热解而成的富碳固体^[8]. 生物炭具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构及大量的官能团, 能作为吸附剂吸附水体中重金属、有机物等污染物^[9]. 生物炭表面带负电, 对磷酸根离子等阴离子吸附能力弱, 在生物炭中加入金属氧化物制备改性生物炭可提高生

收稿日期: 2018-07-09; 修订日期: 2018-07-31

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(2016YSKY-031)

作者简介: 郅蒙蒙(1994 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为吸附材料, E-mail: 1841976614@qq.com

* 通信作者, E-mail: chuzs@craes.org.cn

物炭对磷的吸附能力^[10]。有研究表明,负载 MgO 的改性生物炭对溶液中的磷酸盐有很强的吸附能力^[11]; Zhang 等^[12]在花生壳和甜菜尾渣中加入金属镁离子制成镁改性生物炭,其对氨氮和磷酸盐的平衡去除量分别高达 $95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $835 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

人工湿地是 20 世纪 70 ~ 80 年代发展起来的一种污水净化生态工程技术,由于其具有处理效果好、投资费用低、运行维护简单以及良好的生态和环境效益等优点,越来越受到人们的重视^[13],被广泛用于处理污水处理厂尾水、城市地表径流等污水。人工湿地需种植湿地植物,通过植物吸收利用、植物根部微生物作用以及基质吸附等原理去除污水中的碳、氮、磷等污染物^[4]。定期收割湿地植物是人工湿地运行维护重要环节,若未及时收割,植物在湿地中腐烂,所含的碳、氮、磷元素重新释放到水体中^[14]。对收割的大量湿地植物的处理利用已成为人工湿地运行管理中的难点^[15]。将收割的湿地植物制备成生物炭,作为吸附剂去除水体中磷,可实现湿地植物的重复利用,提高其经济和环境效益。但污水中除 PO_4^{3-} 之外,还存在 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、有机物等污染物,影响生物炭对磷的吸附。镁改性生物炭(magnesium modified biochar, MBC)对磷的吸附已有报道^[6, 12, 16, 17],而氨氮对 MBC 除磷效果的影响却未被系统研究。

本文以人工湿地使用最普遍的植物芦苇为原料,以 MgCl_2 为改性剂,制备 MBC,以磷的去除效果为考察目标,研究在不同氮磷摩尔比(N:P)及磷浓度情况下, NH_4^+ 对 MBC 除磷效果的影响。同时,通过测定吸附后 MBC 表面矿物组成,分析了不同条件下 MBC 对水中磷的去除机制,以期对 MBC 去除水体中氮和磷以及湿地植物再利用提供了理论基础和广阔的应用前景。

1 材料与方法

1.1 吸附剂的制备

芦苇采自云南省洱海湖滨湿地,挑选芦苇秆部,用去离子水冲洗干净后,在烘箱中 105°C 烘干,切成 6 ~ 8 mm 小段,以 Mg: 生物质质量比 0.12 的比例在 250 mL 锥形瓶中加入 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和芦苇秆碎段,加入 200 mL 左右去离子水浸没所有生物质,在恒温水浴摇床 25°C 振荡 24 h; 将混合物倒入培养皿中,放入烘箱, 105°C 烘干至恒重。装入坩埚,置于真空管式炉中,向管式炉内以 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率通 30 min 的 N_2 , 保证 N_2 流速不变,以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 600°C , 恒温 2 h 后冷却至室温。将制得的 MBC 研磨过 100 目筛,

装入密封袋置于干燥器内备用。另取 1 份 6 ~ 8 mm 芦苇秆碎段,直接热解,制成未改性生物炭(biochar, BC)。

1.2 主要仪器

真空管式电阻炉(中国 杭州卓驰仪器有限公司 12-8)、电热恒温鼓风干燥箱(中国 上海浦东荣丰科学仪器有限公司 DHG-9140A)、X-射线粉末衍射仪(德国 Bruker D8 Advance)、分析天平(德国 Satorius BS 124S)、真空泵(中国 HENGAO T&D HPD-25)、pH 计(瑞士 Mettler Toledo Delta 320)。

1.3 氮磷混合溶液的配制与分析方法

污水处理厂污泥消化液、养殖场废水、人体尿液等废水中 PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 浓度分别达到 $91 \sim 319 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $388 \sim 8203 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 若直接排放对环境造成较大危害,对其中所含氮、磷进行回收利用具有较高经济性。为确定 MBC 对此类高浓度废水中磷的去除效果以及不同浓度 NH_4^+ 对 MBC 除磷效果的影响,取一定量 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 85% H_3PO_4 配制成含 PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 的合成溶液, PO_4^{3-} -P 浓度为 100、300 和 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 每 1 种 PO_4^{3-} -P 浓度对应配制成 N:P 为 0、5 和 10 的 3 种溶液。

PO_4^{3-} -P 的浓度采用钼锑抗分光光度法测定, NH_4^+ -N 的浓度采用纳氏试剂光度法测定。所用试剂均为分析纯,溶液采用去离子水配制。

1.4 实验方法

1.4.1 不同氮磷比对 MBC 吸附磷的影响

分别称取 0.08 g MBC 加入 50 mL 离心管中,加入 40 mL PO_4^{3-} -P 浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, N:P 为 0、5、10, pH 为 7.0 的氮磷混合溶液,密封,在摇床内 25°C 、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温振荡 24 h 后取出,静置 5 min,测上层清液 pH,用 $0.45 \mu\text{m}$ 混合纤维素膜过滤,测滤液中氮磷浓度。将截留在滤膜上的生物炭用 50 mL 去离子水洗 6 次以后 35°C 烘干至恒重,装入密封袋置于干燥器中保存备用。每个实验做 3 组平行。

将 MBC 分别替换为 BC、BC + MgCl_2 (0.5 mL , $1.2720 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液、 MgCl_2 (0.5 mL , $1.2720 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液 3 种不同处理方式,其他条件不变,做对照实验。经前期分析确定, MBC 中 Mg 含量为 $193.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 0.5 mL $1.2720 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液中 Mg 质量与 0.08 g MBC 中 Mg 含量相当。

1.4.2 不同初始磷浓度下氮磷比对镁改性生物炭吸附磷的影响

配制 PO_4^{3-} -P 浓度为 100、300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, N:P 为

0、5 和 10, pH 为 7.0 的 6 种氮磷混合溶液. 用每种混合液开展 1.4.1 节的实验.

1.4.3 生物炭表征

将在初始磷浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入 MBC、BC、BC 与 Mg^{2+} 3 组实验中振荡后过滤干燥的固体进行 X 射线衍射 (XRD), 分析其表面晶体结构组成, 靶材为 Cu, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度为 $7(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$, 实验 2θ 测试范围为 $5^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 和 $10^{\circ} \sim 70^{\circ}$, 精度 $\pm 0.01^{\circ}$. 使用 MDI Jade 进行衍射图谱分析.

2 结果与讨论

2.1 不同氮磷比对镁改性生物炭除磷的影响

pH 是水体重要理化性质之一, 是水体中各种生物、化学反应的重要影响因子, 处理后污水排放或进入下一步处理单元时对 pH 也有一定要求. 图 1 为初始磷浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 实验后溶液的 pH 变化情况. 从中可知, MBC 吸附后 pH 大于初始 pH(7), N:P=0 时, 溶液 pH 升高到 11.4, N:P 为 5、10 时, 溶液 pH 为 8.2 和 8.1, 相差不大^[18-20]; 可能是由于加入的氨水在溶液中以大量的 NH_3 、 NH_4^+ 的形式存在, 使其形成了 1 个庞大 $\text{NH}_4^+ \text{-NH}_3$ 的缓冲溶液体系^[21]; BC + Mg^{2+} 与 Mg^{2+} 两种处理方式实验后 pH 基本一致 (6.06 ~ 6.63), 略小于初始 pH; N:P 为 5、10 时, 吸附后溶液 pH 相近, 略低于 N:P=0 时吸附后溶液 pH. BC 吸附后溶液 pH 基本等于初始 pH, 不受氮磷比的影响, 说明 BC 对溶液未发生明显作用.

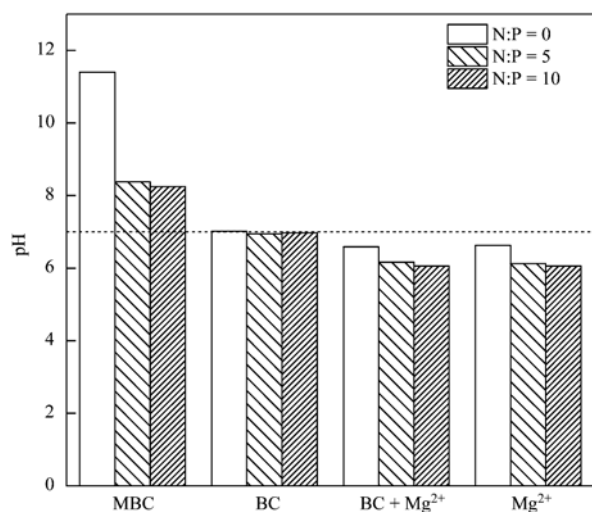
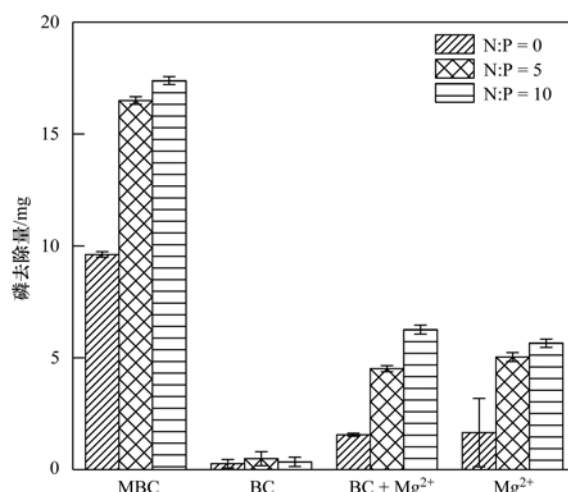


图 1 不同氮磷摩尔比下实验后溶液 pH

Fig. 1 Solution pH at the end of the experiment at different N:P molar ratios

N:P 为 0、5、10, 初始磷浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 向溶液中分别加入 MBC、BC、BC + Mg^{2+} 、 Mg^{2+} 这 4 种处理方式中, MBC 对溶液中磷去除量最大; 随

着氮磷比的升高, 除 BC 外, 其他 3 种处理方式对磷的去除量明显增大, 结果如图 2 所示. MBC 对磷的去除量由 N:P=0 时的 $120.20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 N:P 为 5、10 时的 $206.14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $217.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.



纵坐标中磷去除量表示 0.08 g MBC、0.08 g BC、0.08 g BC + 0.5 mL 1.272 0 mol MgCl_2 及 0.5 mL 1.272 0 mol MgCl_2 对溶液中 PO_4^{3-} -P 的去除量

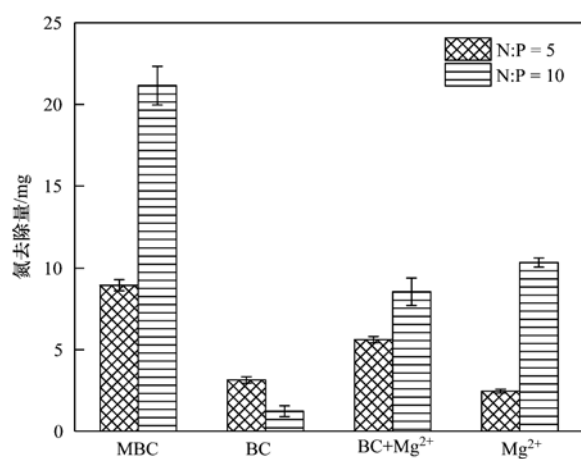
图 2 不同氮磷摩尔比下溶液中磷的去除量

Fig. 2 Amount of phosphorus removed from the aqueous solution at different N:P molar ratios

在相同 N:P 条件下, 加入 BC + Mg^{2+} 和只加入 Mg^{2+} 对磷酸盐的去除量相当, 而只加入 BC 实验中磷酸盐去除量 ($3.34 \sim 6.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 很低. 由此推断, BC 与 Mg^{2+} 并未结合, 磷的去除主要是 Mg^{2+} 的作用. 并且在没有 Mg^{2+} 时, 仅依靠 BC 较大的比表面积和孔隙率, 并不能有效地吸附溶液中的磷酸盐, 达到良好的除磷效果, 这与文献[22]的结果一致.

N:P 为 5、10, 初始磷浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 向溶液中分别加入 MBC、BC、BC + Mg^{2+} 、 Mg^{2+} 4 种处理方式中, MBC 对 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 去除量最大, 且随氮磷比的增大而增大, 在 N:P=5 时去除量为 $111.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, N:P=10 时增大至 $264.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 结果如图 3 所示. BC 对于氨氮的去除量较小 ($15.41 \sim 39.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 且随氮磷摩尔比增大而减小, 原因可能是两种氮磷比下溶液中氨氮初始浓度均较高 ($997 \sim 2065 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), BC 对氨氮的去除量较小, 氮磷比越高, 氨氮浓度越高, 氮去除量越低. BC + Mg^{2+} 和 Mg^{2+} 中, 氨氮去除量随着氮磷比升高而提升. N:P 由 5 增加至 10 时, BC + Mg^{2+} 和 Mg^{2+} 对氨氮的去除量分别增加 1.52 倍和 4.22 倍.

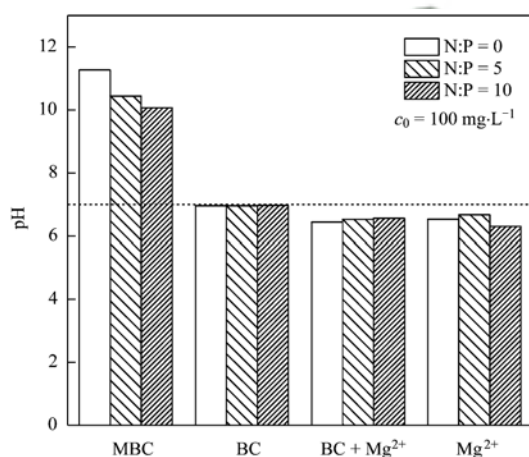
初始磷浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, N:P 从 0 增加至 5 和 10 时, MBC 对 PO_4^{3-} -P 的去除量分别增加 1.71 倍



纵坐标中氮去除量表示 0.08 g MBC、0.08 g BC、0.08 g BC + 0.5 mL 1.272 0 mol MgCl₂ 及 0.5 mL 1.272 0 mol MgCl₂ 对溶液中 NH₄⁺-N 的去除量

图 3 不同氮磷摩尔比下溶液中氮的去除量

Fig. 3 Amount of nitrogen removed from the aqueous solution at different N:P molar ratios



和 1.81 倍, 对 NH₄⁺-N 的去除量增加 2.36 倍.

2.2 不同初始磷浓度下氮磷比对镁改性生物炭除磷的影响

MBC 吸附后溶液的 pH 值大于初始 pH 值, 并且明显高于 BC、BC + Mg²⁺、Mg²⁺ 这 3 种处理方式, 随着初始磷浓度的增大, 氮磷比对 MBC 吸附磷酸盐后溶液 pH 的影响增大, 氮磷比越大, pH 越小, 结果如图 4 所示. 初始磷浓度为 100 mg·L⁻¹, N:P = 0 时, 溶液 pH 升高到 11.3, N:P 为 5、10 时, 溶液 pH 为 10.5 和 10.1; 初始磷浓度为 300 mg·L⁻¹, N:P = 0 时, 溶液 pH 升高到 11.5, N:P 为 5、10 时, 溶液 pH 为 9.2 和 8.9. 随着磷浓度的增加, 同氮磷比下, 氨氮浓度增加, NH₄⁺-NH₃ 体系缓冲作用增强, 抑制溶液 pH 的升高. 其他 3 种处理方式中, 实验后 pH 变化与磷浓度 500 mg·L⁻¹ 时一致, 不受磷浓度影响.

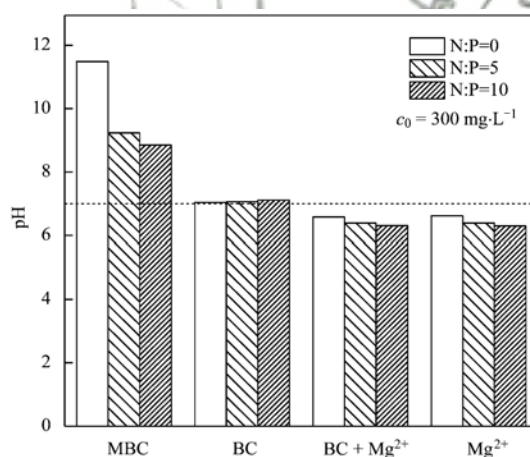


图 4 不同氮磷摩尔比下实验后溶液 pH

Fig. 4 Solution pH at the end of the experiment at different N:P molar ratios

图 5 为初始磷浓度为 100、300、500 mg·L⁻¹, N:P 为 0、5、10 时, 向溶液中分别加入 MBC、BC、BC + Mg²⁺、Mg²⁺ 这 4 种处理方式下磷去除量 (横坐标中 1、2、3 分别代表初始磷浓度为 100、300、500 mg·L⁻¹).

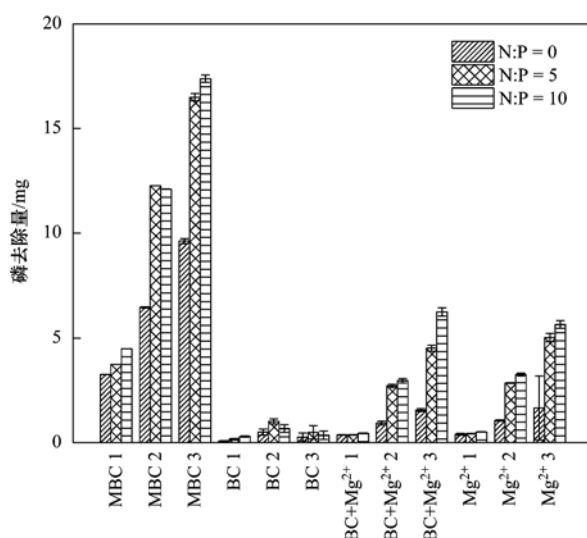
与初始磷浓度为 500 mg·L⁻¹ 时一致, 初始磷浓度为 100 mg·L⁻¹、300 mg·L⁻¹ 时, 各氮磷摩尔比条件下, MBC 对溶液中磷的去除量均明显高于其他 3 种处理方式, 因此, 用 MgCl₂ 改性生物炭, 经高温热解制备 MBC, 对磷的去除效果优于将等量 MgCl₂ 直接加入水体中. 在水体中加入 MgCl₂ 后 Mg²⁺ 与 PO₄³⁻、NH₄⁺ 反应, 生成鸟粪石沉淀, 从而去除溶液中氮和磷 (见 2.3 节). MgCl₂ 溶液处理后的芦苇生物炭经热解后, Mg²⁺ 转化为 MgO, 覆盖在生物炭内外表面或填充于生物炭孔洞中^[12, 17, 23]. 将 MBC 加入水体中, 除沉淀反应去除氮、磷以外, 还可通过

静电吸附、物理吸附、配位络合^[24] 等作用去除溶液中氮和磷, 因此达到更好的去除效果. 各初始磷浓度下, BC 对磷的去除量均很低, 且不随氮磷摩尔比的变化而变化.

各初始磷浓度下, 随氮磷摩尔比增大, MBC 对磷的去除量逐渐增加. 初始磷浓度为 100 mg·L⁻¹ 时, MBC 在 N:P 为 0、5、10 时对于磷的去除量分别为 40.70、46.77、56.25 mg·g⁻¹. BC + Mg²⁺ 与 Mg²⁺ 这 2 种处理方式对磷的去除量相当, 加入 BC 不能促进 Mg²⁺ 对磷的去除. 初始磷浓度为 300 mg·L⁻¹、500 mg·L⁻¹ 时, BC + Mg²⁺ 与 Mg²⁺ 这 2 种处理方式对磷的去除量随 N:P 的增加而增大. 初始磷浓度为 100 mg·L⁻¹ 时, 其对磷的去除量随 N:P 的增加而保持不变, 说明当水体中磷浓度较低时, 氨氮不能促进 Mg²⁺ 对磷的去除.

相同 N:P 下, 随初始磷浓度的增加, MBC、BC + Mg²⁺、Mg²⁺ 这 3 种处理方式对磷的去除量均逐

渐增大, 较高的磷浓度(差)促进 MBC 和 Mg^{2+} 对磷的去除. 较高初始磷浓度下, 氨氮对 MBC 除磷效果的促进作用更加显著. 在 $\text{N:P} = 10$, 初始磷浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, MBC 对磷的去除量是初始磷浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 3.86 倍. 在初始磷浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 当 N:P 从 0 增加至 5 和 10, MBC 对磷的去除量分别增加 0.15 倍和 0.38 倍. 初始磷浓度为 300、 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 此比例分别上升为 0.90 倍和 0.87 倍及 0.72 倍和 0.81 倍.



横坐标中 1、2、3 分别代表初始磷浓度为 100 、 300 、 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

纵坐标中磷去除量表示同图 2

图 5 不同初始磷浓度和氮磷摩尔比下溶液中磷去除量

Fig. 5 Amount of phosphorus removed from the aqueous solution at different initial phosphorus concentrations and N:P molar ratios

2.3 生物炭表征与去除机制

如图 6 所示, 初始磷浓度 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, N:P 为 5、10 时, 吸附氮磷后 MBC 的 XRD 图谱在 2θ 为 15.04° (110)、 15.85° (020)、 16.50° (011)、 20.91° (111)、 21.50° (021)、 27.13° (130)、 30.66° (211)、 31.97° (040) 和 32.29° (022) 处有较强的峰

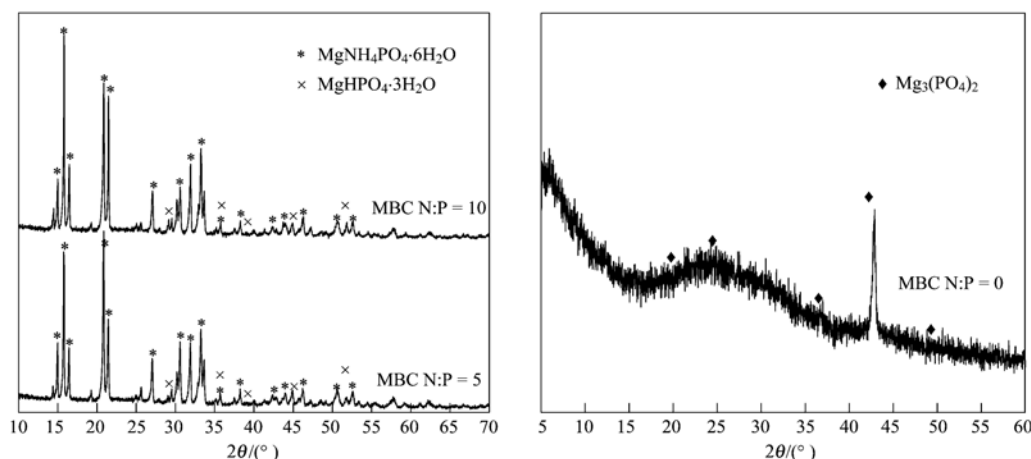
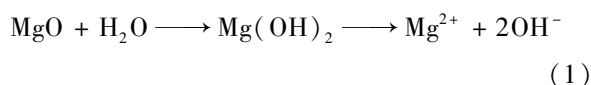


图 6 不同氮磷摩尔比下 MBC 吸附氮磷后的 XRD 图谱

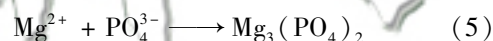
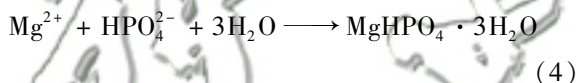
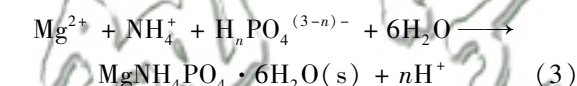
Fig. 6 X-ray diffractogram of MBC after nitrogen and phosphorus adsorption at different N:P molar ratios

信号, 这些峰和鸟粪石 ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的晶体结构峰型相一致^[22], 同时可发现 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的特征峰, 而另外一些不确定的峰可能是生物炭本身存在的其他矿物质的衍射峰^[23]; 在 $\text{N:P} = 0$ 时, MBC 表面存在 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体, 并未发现鸟粪石沉淀.

MBC 加入磷酸盐溶液中 ($\text{N:P} = 0$) 反应后, 表面出现 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体, 由此可推断, 在反应过程中, MBC 表面的 MgO 与溶液中 PO_4^{3-} 发生如下反应^[12]:



MBC 加入氨氮和磷酸盐溶液中反应后 (N:P 为 5、10), 表面出现鸟粪石和 $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 由此可推断, 在吸附过程中, MBC 表面的 MgO 与溶液中 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ ^[17] 发生如下反应^[25]:



式中, n 为 $0 \sim 3$, 由溶液 pH 决定. $\text{pH} < 3$ 时, $n = 3$, 磷酸根离子在溶液中主要存在形态为 H_3PO_4 ; $\text{pH} > 12$ 时, $n = 0$, 主要为 PO_4^{3-} ; pH 为 $3 \sim 12$ 时, H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 共存且相互转化^{[26][27]}.

在 $\text{N:P} = 0$ 时, 因缺少 NH_4^+ , MBC 与溶液中 PO_4^{3-} 反应生成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[19, 28, 29]. 与 N:P 为 5、10 相比, 鸟粪石结晶反应未能发生, 因而对磷酸盐的去除量较低. 随着氮磷摩尔比增大, 溶液中氨氮浓度增大, 促进了式 (3) ~ (5) 的进行, 并且造成生物

炭内外氨氮浓度差增大,形成了大的吸附动力梯度, NH_4^+ 快速扩散至生物炭表面,促进了生物炭对氮磷的吸附^[30]. 同时,增大初始磷浓度,促进鸟粪石及 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等晶体的生成,加快 MBC 对磷的去除,且因 MBC 吸附容量大,较低的磷浓度不能使其达到吸附平衡,故增大磷浓度时, MBC 会继续吸附.

由式(1)可知, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 水解过程中产生 OH^- , 使溶液 pH 升高. 此外, MBC 表面 MgO 在溶液中还可发生如下水解反应:



生成带正电荷的 Mg-OH^+ 基团和 OH^- .

Mg-OH^+ 基团通过与 PO_4^{3-} -P 之间的化学键和静电作用将磷酸盐吸附在 MgO 表面^[22, 31], 这是除上述沉淀反应外 MBC 吸附磷酸盐的另一机制. 由于式(1)和(6)中生成 OH^- , MBC 处理后的溶液 pH 显著高于其他 3 种处理方式. 在 N:P 为 5、10 时, MBC 吸附磷过程中发生鸟粪石沉淀反应[式(3)]产生 H^+ , 并且 NH_4^+ 也存在缓冲作用, 故溶液 pH 小于 N:P=0 时^[32].

N:P 为 0、5、10 时, $\text{BC} + \text{Mg}^{2+}$ 与氨氮和磷酸盐混合溶液反应后所得固体的 XRD 图谱(见图 7).

N:P=0 时, $\text{BC} + \text{Mg}^{2+}$ 与氨氮和磷酸盐混合溶液反应后, 在 2θ 为 23° 处, 出现了明显的宽而平稳的衍射峰, 这是由于纤维素(002 晶面)造成的^[33], 在 2θ 为 16° 、 44° 附近出现宽而缓的非晶衍射峰, 主要为结晶纤维素 101 峰和其二级衍射峰^[34]. 同时, 这也说明生物炭表面有明显的非晶胞, 是典型的非晶体结构, 但生成的非晶胞的产物结晶度和纯度比较低, 反应后固体表面未发现其他晶体物质.

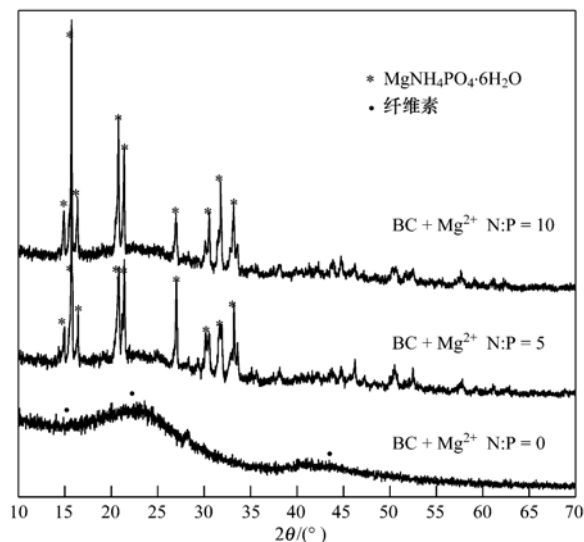


图 7 不同氮磷摩尔比下 $\text{BC} + \text{Mg}^{2+}$ 与氨磷反应后的 XRD 图谱

Fig. 7 X-ray diffractogram of the solid after $\text{BC} + \text{Mg}^{2+}$ reaction with nitrogen and phosphorus at different N:P molar ratios

N:P 为 5、10 时, $\text{BC} + \text{Mg}^{2+}$ 与 PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 混合溶液反应产生 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 是因为 Mg^{2+} 和 NH_4^+ 及 PO_4^{3-} 发生式(3)的化学反应生成了鸟粪石沉淀^[22, 35], 证明镁离子在加入 BC 和 MgCl_2 除磷实验中起主要的作用, 这与此处理方式对磷去除量大于 BC 相一致. 陶飞飞等^[36]通过研究磷酸氨镁(MAP)结晶法去除回收废水中的磷, 发现提高水溶液中磷浓度时, 溶液中可迅速生成 MAP 结晶, 新生成的结晶为后续结晶反应提供晶核, 即便没有外加晶种, 也可获得较高的磷去除率; 同时, 这与本实验中增大初始磷浓度促进 $\text{BC} + \text{Mg}^{2+}$ 对溶液中磷的去除相一致.

在 N:P 为 0、5、10 时, BC 吸附后的 XRD 图谱峰型基本一致, 如图 8 所示. BC 表面只发现纤维素晶体, 说明仅在 PO_4^{3-} -P 和 NH_4^+ -N 混合溶液中加入 BC 并不能生成鸟粪石沉淀[式(3)]. BC 具有巨大的比表面积和高孔隙率以及表面含有极性基团和金属离子等特殊的电化学性, 能与氮磷发生静电吸引力、配位作用等^[37], 对氮磷的吸附以物理吸附为主, 且由于表面带负电荷, 对溶液中磷酸盐的吸附能力较弱^[38], 这与实验中 BC 对磷酸盐较小的去除量相一致.

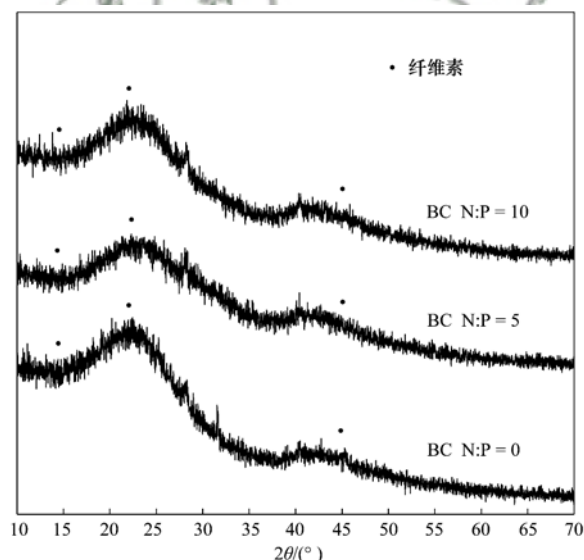


图 8 不同氮磷摩尔比下 BC 吸附氮磷后的 XRD 图谱

Fig. 8 X-ray diffractogram of BC after nitrogen and phosphorus adsorption at different N:P molar ratios

3 结论

(1) 溶液中 NH_4^+ 的存在促进 MBC 吸附除磷, MBC 对磷去除量随氮磷比的增大而提升. 在 PO_4^{3-} -P 为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, N:P 为 10 时, MBC 对氨氮和磷的去除量分别为 $264.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $217.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 磷去除量是无氨氮时的 1.81 倍.

(2) 4 种处理方式对磷的去除量排序为 $\text{MBC} \gg \text{BC} + \text{Mg}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} > \text{BC}$, 用 MgCl_2 处理生物质制备改性生物炭的除磷效果优于将等量 Mg^{2+} 直接加入水体中。

(3) 增大初始磷浓度, 促进 MBC 、 $\text{BC} + \text{Mg}^{2+}$ 、 Mg^{2+} 对溶液中磷的吸附。在 $\text{N}:\text{P}$ 为 10, 初始磷浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, MBC 对磷的去除量是初始磷浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 3.86 倍。

(4) XRD 分析表明, NH_4^+ 通过与 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 反应生成 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶促进 MBC 对磷的吸附。

参考文献:

- [1] 茹改霞. 富营养化水体除磷技术的研究进展[J]. 广东化工, 2017, **44**(23): 100, 114.
Ru G X. Research progresses of phosphorus removal technologies of eutrophic water[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, **44**(23): 100, 114.
- [2] Conley D J, Paerl H W, Howarth R W, *et al.* Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus[J]. Science, 2009, **323**(5917): 1014-1015.
- [3] Takaya C A, Fletcher L A, Singh S, *et al.* Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes[J]. Chemosphere, 2016, **145**: 518-527.
- [4] Zhao F L, Yang W D, Zeng Z, *et al.* Nutrient removal efficiency and biomass production of different bioenergy plants in hypereutrophic water[J]. Biomass and Bioenergy, 2012, **42**: 212-218.
- [5] Dodds W K, Bouska W W, Eitzmann J L, *et al.* Eutrophication of U. S. freshwaters: analysis of potential economic damages[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(1): 12-19.
- [6] Cai R, Wang X, Ji X H, *et al.* Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetic biochar derived from water hyacinth[J]. Journal of Environmental Management, 2017, **187**: 212-219.
- [7] Ma Z H, Li Q, Yue Q Y, *et al.* Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **171**(3): 1209-1217.
- [8] Singh B P, Cowie A L, Smernik R J. Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(21): 11770-11778.
- [9] Tan X F, Liu Y G, Zeng G M, *et al.* Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions [J]. Chemosphere, 2015, **125**: 70-85.
- [10] Chen L, Chen X L, Zhou C H, *et al.* Environmental-friendly montmorillonite-biochar composites: facile production and tunable adsorption-release of ammonium and phosphate[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, **156**: 648-659.
- [11] Yao Y, Gao B, Chen J J, *et al.* Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(15): 8700-8708.
- [12] Zhang M, Gao B, Yao Y, *et al.* Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **210**: 26-32.
- [13] 赵立, 吴雷, 杨永哲. 多级潮汐流人工湿地对污泥厌氧消化液中氨氮及有机物的去除特征[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(7): 3687-3693.
Zhao L, Wu L, Yang Y Z. Characteristic of ammoniacal nitrogen and organic matter removal from supernatant of anaerobic digested sludge using a multi-stage tidal-flow constructed wetland [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(7): 3687-3693.
- [14] Cui X Q, Hao H L, He Z L, *et al.* Pyrolysis of wetland biomass waste: Potential for carbon sequestration and water remediation [J]. Journal of Environmental Management, 2016, **173**: 95-104.
- [15] Cui X Q, Hao H L, Zhang C K, *et al.* Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars[J]. Science of the Total Environment, 2016, **539**: 566-575.
- [16] Chen B L, Chen Z M, Lv S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(2): 716-723.
- [17] 孟庆瑞, 崔心红, 朱义, 等. 载氧化镁水生植物生物炭的特性表征及对水中磷的吸附[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(8): 2960-2967.
Meng Q R, Cui X H, Zhu Y, *et al.* Characterization of MgO-loaded aquatic plants biochar and its adsorption capacity of phosphorus in aqueous solution [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(8): 2960-2967.
- [18] Gong Y P, Ni Z Y, Xiong Z Z, *et al.* Phosphate and ammonium adsorption of the modified biochar based on *Phragmites australis* after phytoremediation[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(9): 8326-8335.
- [19] Cui X Q, Dai X, Khan K Y, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata* [J]. Bioresource Technology, 2016, **218**: 1123-1132.
- [20] Chen Q C, Qin J L, Cheng Z W, *et al.* Synthesis of a stable magnesium-impregnated biochar and its reduction of phosphorus leaching from soil[J]. Chemosphere, 2018, **199**: 402-408.
- [21] 刘铁军. 表面活性剂对高浓度氨氮废水缓冲体系中氨氮迁移影响的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2012.
Liu T J. Study on effects of surfactants on ammonia nitrogen mass transfer in buffer system of high concentrations of ammonia nitrogen wastewater[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2012.
- [22] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, **147**: 96-107.
- [23] Yin Q Q, Wang R K, Zhao Z H. Application of Mg-Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, **176**: 230-240.
- [24] 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**(3): 106-114.
- [25] Zhang J S, Wang Q Q. Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia-nitrogen capture[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, **112**: 3927-3934.
- [26] 李际会. 改性生物炭吸附硝酸盐和磷酸盐研究[D]. 北京:

- 中国农业科学院, 2012.
- Li J H. Adsorption of nitrate and phosphate by modified biochar [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2012.
- [27] Yao Y, Gao B, Inyang M, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3): 501-507.
- [28] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **215**: 209-214.
- [29] 陈靖. Fe/Mg 改性生物炭去除水中氮磷的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- Chen J. The study on removing ammonia nitrogen and phosphorus in water by Fe/Mg-modified bamboo charcoal [D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.
- [30] 赵卫, 王世亮, 赵荣飞. 环境条件对生物炭吸附磷的影响研究进展[J]. *山东化工*, 2016, **45**(8): 44-50.
- Zhao W, Wang S L, Zhao R F. Research progress on effects of environmental conditions on adsorption of phosphorus onto biochar [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2016, **45**(8): 44-50.
- [31] Xu K N, Lin F Y, Dou X M, *et al.* Recovery of ammonium and phosphate from urine as value-added fertilizer using wood waste biochar loaded with magnesium oxides[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **187**: 205-214.
- [32] 邹安华, 孙体昌, 邢奕, 等. pH 对 MAP 沉淀法去除废水中氮氮的影响[J]. *环境科学动态*, 2005, (4): 4-6.
- [33] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **559**: 121-129.
- [34] 郑庆福, 王志民, 陈保国, 等. 制备生物炭的结构特征及炭化机理的 XRD 光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, **36**(10): 3355-3359.
- [35] 霍守亮, 席北斗, 刘鸿亮, 等. 磷酸铵镁沉淀法去除与回收废水中氮磷的应用研究进展[J]. *化工进展*, 2007, **26**(3): 371-376.
- Huo S L, Xi B D, Liu H L, *et al.* Removal and recovery of nitrogen and phosphorus from wastewater by struvite crystallization [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, **26**(3): 371-376.
- [36] 陶飞飞, 田晴, 李方, 等. 共存杂质对磷酸铵镁结晶法回收磷的影响研究[J]. *环境工程学报*, 2011, **5**(11): 2437-2441.
- Tao F F, Tian Q, Li F, *et al.* Effects of coexisting impurities on phosphorus recovery in magnesium ammonium phosphate crystallization [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, **5**(11): 2437-2441.
- [37] 艾小雨. 凤眼莲生物质炭对水中磷和氮吸附研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.
- Ai X Y. Adsorption research of phosphorate and nitrogen from wastewater using eichhornia crassipes biochars [D]. Chongqing: Chongqing University, 2013.
- [38] Rosales E, Mejjide J, Pazos M, *et al.* Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: from batch assays to continuous-flow systems [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **246**: 176-192.

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 Liaocheng 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)