

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.8  
第40卷 第8期

目次

2016年京津冀地区红色预警时段PM<sub>2.5</sub>污染特征与浓度控制效果 ..... 张冲, 郎建奎, 程水源, 王晓琦 (3397)

北京地区秋冬季大气污染特征及成因分析 ..... 徐冉, 张恒德, 杨孝文, 程水源, 张天航, 江琪 (3405)

合肥市PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>中元素组成特征及重污染成因分析 ..... 刘可可, 张红, 刘桂建 (3415)

濮阳市秋冬季大气细颗粒物污染特征及来源解析 ..... 陈楚, 王体健, 李源昊, 马红磊, 陈璞琬, 王德羿, 张元勋, 乔琦, 李光明, 王文红 (3421)

关中地区细颗粒物碳组分特征及来源解析 ..... 康宝荣, 刘立志, 刘焕武, 李养养, 艾双双, 曹宁, 雷颖 (3431)

长春季细颗粒物中有机气溶胶组成特征及来源 ..... 吴瑕, 曹芳, 翟晓瑶, 范美益, 张世春, 章炎麟 (3438)

中国城市扩张及空间特征变化对PM<sub>2.5</sub>污染的影响 ..... 王桂林, 张炜 (3447)

不同湿法脱硫工艺对燃煤电厂PM<sub>2.5</sub>排放的影响 ..... 邓建国, 马子珍, 李振, 段雷, 蒋靖坤 (3457)

浙江省合成革行业挥发性有机物污染特征及排放系数 ..... 徐佳琦, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 姚轶 (3463)

生活垃圾填埋场细菌气溶胶粒径分布及种群特征 ..... 马嘉伟, 杨凯雄, 柴风光, 王莹, 郭雪松, 李琳 (3470)

青岛近海生物气溶胶中总微生物的分布特征 ..... 官静, 祁建华, 李鸿涛 (3477)

广州饮用水水源地多环芳烃分布、来源及人体健康风险评价 ..... 宋玉梅, 王畅, 刘爽, 潘佳钊, 郭鹏然 (3489)

截污调水后滇池表层沉积物中16种PAHs的分布特征 ..... 胡昕怡, 高冰丽, 陈坦, 王洪涛, 金军, 饶竹, 朱雪芹, 王雪郡, 魏抱楷, 战楠, 刘彦廷, 戚敏 (3501)

黄河三角洲石油开采区盐渍化农田土壤多环芳烃的分布特征与源解析 ..... 邱慧, 刘月仙, 解小凡, 张萌, 王伟 (3509)

风场对太湖梅梁湾水华及营养盐空间分布的影响 ..... 余茂蕾, 洪国喜, 朱广伟, 权秋梅, 许海, 朱梦圆, 丁文浩, 李未, 吴挺峰 (3519)

向家坝水库营养盐时空分布特征及滞留效应 ..... 王耀耀, 吕林鹏, 纪道斌, 方海涛, 朱晓声, 张庆文, 霍静, 何金艳 (3530)

外源输入对底泥疏浚新生表层磷恢复及迁移的影响 ..... 李鑫, 耿雪, 王洪伟, 龚琬晴, 文帅龙, 钟继承, 李大鹏 (3539)

新疆喀什三角洲地下水SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>化学特征及来源 ..... 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (3550)

黄土区洛川塬地下水化学特征及影响因素分析 ..... 李洲, 李晨曦, 华琨, 李志 (3559)

北京市河流秋季浮游动物群落特征分析 ..... 王海邻, 刘玉飞, 任玉芬, 贺玉晓, 王思琪, 张红星, 王效科, 李紫鑫 (3568)

三峡水库干流底栖硅藻群落组成及其与环境因子的关系 ..... 刘黎, 贺新宇, 付君珂, 杨燕君, 米文梅, 施军琼, 吴忠兴 (3577)

渭河流域水体细菌群落的环境响应及生态功能预测 ..... 万甜, 何梦夏, 任杰辉, 闫幸幸, 程文 (3588)

汾河下游水体nirS型反硝化细菌群落组成与无机氮关系 ..... 汪银龙, 冯民权, 董向前 (3596)

饮用水快速砂滤池优势微生物群落的代谢功能解析 ..... 胡万超, 赵琛, 王巧娟, 刘锐平, 柏耀辉 (3604)

基于污水厂污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶水质控制效果 ..... 彭航宇, 李田, 齐悦, 何云鹏, 黄楚玉, 张卓然 (3612)

植被对绿色屋顶径流量和水质影响 ..... 章孙逊, 张守红, 张英, 吴思婷 (3618)

光催化/活性炭/纳滤组合工艺处理二级出水及对膜污染的控制 ..... 范科文, 李星, 杨艳玲, 周志伟 (3626)

多种材料对水中氨氮的吸附特性 ..... 焦巨龙, 杨苏文, 谢宇, 金位栋, 闫玉红, 徐彬 (3633)

不同氨氮浓度对4株常见藻株生长及酶活性的影响 ..... 常婷, 许智慧, 程鹏飞, 徐继林, 周成旭 (3642)

3种基质材料对高浓度养殖废水处理效果及降解过程 ..... 刘铭羽, 夏梦华, 李远航, 陈坤, 赵聪芳, 李希, 李裕元, 吴金水 (3650)

铝污泥酸化提取液改性沸石的除磷特性及机制 ..... 韩芸, 胡玉洁, 连洁, 杨思哲, 齐泽宁 (3660)

缺氧MBBR耦合部分厌氧氨氧化强化城市生活污水深度脱氮 ..... 杨岚, 彭永臻, 李健伟, 高锐涛, 王茗, 李夕耀 (3668)

连续流系统中好氧段及沉淀段对污泥及其缺氧段脱氮能力的影响 ..... 薛欢婷, 袁林江, 刘小博, 孙恒锐 (3675)

FeS自养反硝化与厌氧氨氧化的耦合脱氮机制 ..... 马景德, 潘建新, 李泽敏, 王一显, 吴海珍, 韦朝海 (3683)

ANAMMOX体系中氨与硫酸盐的同步转化条件 ..... 董石语, 毕贞, 张文静, 黄勇 (3691)

全国城市污水处理厂中微生物群落的溯源分析 ..... 张冰, 吴林蔚, 文湘华 (3699)

不同溶解氧浓度下硝化工艺中微生物种群结构对比 ..... 刘文如, 顾广发, 宋小康, 杨殿海 (3706)

异养硝化细菌Acinetobacter junii NP1的同步脱氮除磷特性及动力学分析 ..... 杨奎, 陈宁, 任勇翔, 崔坤, 汪旭晖, 肖倩, 郭淋凯 (3713)

Type 0092丝状菌污泥微膨胀在短程硝化中的实现 ..... 高春娣, 安冉, 韩徽, 张娜, 任浩, 赵楠, 焦二龙, 彭永臻 (3722)

高盐高碱环境下硝化反硝化过程及N<sub>2</sub>O产生特征 ..... 代伟, 赵剑强, 丁家志, 刘双 (3730)

生物炭对盐碱土壤氨挥发影响 ..... 王一宇, 王圣森, 戴九兰 (3738)

两种土壤增效剂对稻田氨挥发排放的影响 ..... 周玉玲, 侯朋福, 李刚华, 王绍华, 杨林章, 薛利红, 丁艳锋 (3746)

承德市滦河流域土壤重金属地球化学基线厘定及其累积特征 ..... 孙厚云, 卫晓锋, 甘凤伟, 王恒, 何泽新, 贾凤超, 张竞 (3753)

厦门某旱地土壤垂直剖面中重金属迁移规律及来源解析 ..... 张炜华, 于瑞莲, 杨玉杰, 胡恭任, 崔建勇, 颜妍, 黄华斌 (3764)

宝鸡市区土壤重金属污染影响因子探测及其源解析 ..... 张军, 董洁, 梁青芳, 杨宁宁, 耿雅妮 (3774)

铁铈氧化物对土壤As(V)和P的稳定化效果 ..... 林龙勇, 阎秀兰, 杨硕 (3785)

铁锰氧化物在不同水分条件下对土壤As的稳定化作用 ..... 周海燕, 邓一荣, 林龙勇, 曹梦华, 钟立荣 (3792)

生物质炭对双季稻水稻土微生物生物量碳、氮及可溶性有机碳氮的影响 ..... 刘杰云, 邱虎森, 汤宏, 沈健林, 吴金水 (3799)

有机物料对紫色土微生物量碳、氮及氮素供应的影响 ..... 汪月, 张名豪, 赵秀兰 (3808)

土地利用方式对土壤团聚体稳定性和有机碳含量的影响 ..... 罗晓虹, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 高明 (3816)

宁南山区退耕还林还草对土壤氮素组成及其转化酶活的影响 ..... 高涵, 肖礼, 牛丹, 倪银霞, 黄懿梅 (3825)

不同浸提剂条件下生物炭溶解性有机物的浸出规律 ..... 何晶晶, 张昊昊, 仇俊杰, 邵立明, 吕凡 (3833)

基于成组生物毒性测试的PM<sub>2.5</sub>毒性 ..... 江晓栋, 薛银刚, 魏永, 许霞, 刘菲, 薛柯, 施昕澜, 顾铭 (3840)

《环境科学》征订启事(3587) 《环境科学》征稿简则(3595) 信息(3611, 3705, 3745)

## 铝污泥酸化提取液改性沸石的除磷特性及机制

韩芸<sup>1,2</sup>, 胡玉洁<sup>1,2</sup>, 连洁<sup>1,2</sup>, 杨思哲<sup>1,2</sup>, 齐泽宁<sup>3</sup>

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055; 3. 西安益维普泰环保股份有限公司, 西安 710077)

**摘要:** 为了提高沸石的除磷能力并降低改性成本, 以给水厂铝污泥为铝源, 采用酸化提取液合成层状双氢氧化物(LDHs)覆膜于沸石表面制备改性沸石, 分别测定原沸石、Al-Zn 改性沸石及铝污泥改性沸石的表面特性和化学组分, 分析等温吸附及吸附动力学特性, 探讨铝污泥改性沸石的除磷性能及除磷机制. 结果表明, 最佳酸化提取条件为 60 min、150 r·min<sup>-1</sup> 和 pH 1.0, 该条件下 1 g 铝污泥(干重)可提取 77 mg 的铝; 改性沸石的饱和吸附容量和解吸性能较原沸石显著提高, 尤其是铝污泥改性沸石, 其理论最大吸附量从 30.24 mg·kg<sup>-1</sup> 提升至 170.40 mg·kg<sup>-1</sup>; 改性使得沸石对磷酸盐的主要吸附类型由物理吸附向化学吸附转变. 以铝污泥为铝源改性沸石能有效地提高其对磷酸盐的吸附能力及再生能力, 在降低磷浓度过高引发的水体富营养化风险的同时, 实现以废治废的目的.

**关键词:** 铝污泥; 改性沸石; LDHs 覆膜; 除磷; 吸附动力学

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)08-3660-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.201901013

## Phosphorus Removal Performance and Mechanism of Modified Zeolite Using Alum Sludge Acidified Extraction Liquid

HAN Yun<sup>1,2</sup>, HU Yu-jie<sup>1,2</sup>, LIAN Jie<sup>1,2</sup>, YANG Si-zhe<sup>1,2</sup>, QI Ze-ning<sup>3</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Key Laboratory of Environmental Engineering of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China; 3. Xi'an Yiwei Putai Environmental Protection Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

**Abstract:** To improve the capacity for phosphorus removal and to reduce the cost of treatment, alum sludge from a water supply plant was obtained to prepare modified zeolite coated with layered double hydroxide (LDHs), which was synthesized using an acidified extraction liquid. The surface characteristics and chemical composition of raw zeolites, Al-Zn modified zeolites, and alum sludge modified zeolites were determined, and the isothermal adsorption and adsorption kinetics were analyzed. The performance and mechanism of phosphorus removal by the alum sludge modified zeolites were evaluated. The results showed that the optimum conditions for acidification extraction were 60 min treatment time, 150 r·min<sup>-1</sup>, and pH 1.0, which achieved 77 mg aluminum extraction rate per gram of alum sludge. Compared to raw zeolites, the maximum saturated adsorption capacity and the desorption performance of the zeolites were significantly increased by this modification. In addition, the theoretical maximum adsorption capacity of alum sludge modified zeolites was increased from 30.24 mg·kg<sup>-1</sup> to 170.40 mg·kg<sup>-1</sup>. The modification changed the main mode of phosphate adsorption by zeolite from physical adsorption to chemical adsorption. Alum sludge modification could improve the efficiency of phosphate adsorption and the regeneration capacity of zeolite, which could reduce the risk of water eutrophication caused by high phosphate concentrations, and could achieve the purpose of waste control by waste.

**Key words:** alum sludge; modified zeolite; LDHs coated; phosphorus removal; adsorption kinetics

磷浓度过高是引起水体富营养化的主要因素之一, 除磷是控制水体富营养化的有效手段<sup>[1]</sup>. 除磷方法包括化学法、生物法和吸附法, 其中吸附法由于其具有价格低廉、效率高、操作简单等优点而被广泛运用<sup>[2]</sup>, 对此经济高效的新型除磷材料的研发受到越来越多的关注. 铝污泥是城市给水厂铝盐或铝的聚合物作为主要混凝剂在给水处理过程中产生的副产物, 具有铝离子含量高(约 29.7% ± 13.3%<sup>[3]</sup>)、简单易得及产量大等特点, 对磷具有很好的吸附作用<sup>[4~6]</sup>. 赵亚乾等<sup>[7]</sup>将给水厂的脱水铝污泥作为填料投加至人工湿地后, 人工湿地对磷的去除率达到 90% 以上<sup>[8]</sup>; Soleha 等<sup>[9]</sup>通过热改性提高铝污泥的吸附性能, 耿雅妮等<sup>[10]</sup>将铝污泥进

行塑型成粒-高温煅烧得到一种颗粒吸附剂, 对磷具有较好的去除效果. 以上研究表明铝污泥在吸附除磷方面具有巨大的应用潜力, 但是将铝污泥直接用作填料存在易堵塞的问题<sup>[11, 12]</sup>, 若对其进行塑性成粒和高温改性也将面临工序复杂、耗能高等问题.

层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是一种具有较大比表面积、较高阴离子交换容量及特殊性质(酸碱性和结构记忆效应、层间阴离子可交换性和微孔结构)的无机阴离子交换剂,

收稿日期: 2019-01-02; 修订日期: 2019-02-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51408458)

作者简介: 韩芸(1974~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为污泥处理, E-mail: hanyun@xauat.edu.cn

对磷酸盐具有良好的吸附性能<sup>[13~15]</sup>。但是由于 LDHs 材料呈粉末晶体状, 将其直接应用于污水除磷, 将面临比重低、颗粒小以及后期难以实现固液分离等问题, 若将其覆膜于来源广泛、价格低廉的固体材料上则可以更好地发挥其功能。目前, 不同类型的 LDHs 被负载于廉价易得的天然沸石表面上来生成新型除磷材料, LDHs 的类型包括 Al-Zn-LDHs、Al-Mg-LDHs、Fe-Mg-LDHs 和 Co-Zn-LDHs 等<sup>[16~18]</sup>, 其中, Al-Zn-LDHs 覆膜改性天然沸石用于吸附除磷具有良好的应用前景<sup>[19]</sup>, 而目前制备 Al-Zn-LDHs 改性沸石的铝源普遍为化学药剂, 其高额的成本限制了改性沸石的推广及应用。相关研究表明酸化法处理铝污泥会溶出铝盐, 而以铝盐为原料制备的 LDHs 具有良好的除磷能力<sup>[20~22]</sup>。因此, 本研究将铝污泥和 LDHs 覆膜改性沸石的优点结合起来, 以铝污泥为铝源酸化提取-LDHs 覆膜改性沸石, 高效、经济地利用铝污泥, 并有效降低沸石改性成本。

以铝污泥酸化提取-LDHs 覆膜改性沸石为对象, 分析不同酸化提取条件对铝污泥铝盐回收率的影响, 确定最优提取条件; 采用水热-共沉法制备 LDHs 覆膜改性沸石, 分析原沸石和改性沸石的等温吸附、解吸特性; 对比两种铝源改性的沸石对磷酸盐的吸附动力学特性, 解析酸化提取-LDHs 覆膜

改性沸石的除磷机制。在此基础上探讨铝污泥酸化提取-LDHs 覆膜法改性沸石应用于污水除磷的可行性, 以期降低污水除磷成本及实现以废治废提供一定的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料及改性方法

本试验用原沸石为市场采购的天然沸石, 经淘洗、过筛(2.0~4.0 mm)、风干后待用, 其主要特性为: 堆积密度  $1.037 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; 真密度  $2.041 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; 孔隙率 48.15%; BET 比表面积  $1.866 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。铝污泥取自西安市某自来水厂, 该水厂采用的絮凝剂为聚合氯化铝(PAC), 助凝剂为益维磷, 混凝污泥经离心脱水后 TS 为  $16.10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0.74 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。铝污泥取回后放置在冰箱( $4^\circ\text{C}$ )中保存待用。

以铝污泥为铝源改性沸石采用酸化提取-LDHs 覆膜法, 其改性流程见图 1, 在改性过程中加入硝酸将金属氢氧化物全部转化为硝酸盐以避免金属氢氧化物混杂。以铝污泥中提取出来的氢氧化铝为铝源制备 LDHs 覆膜改性沸石, 记为“铝污泥改性沸石”。以氢氧化铝的化学药剂为铝源制备 LDHs 覆膜改性沸石, 记为“Al-Zn 改性沸石”。

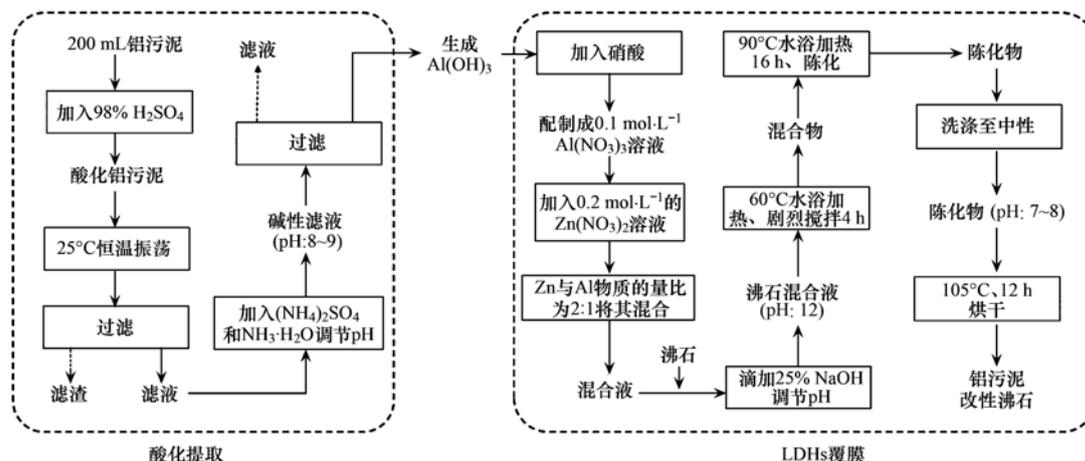


图 1 铝污泥酸化提取-LDHs 覆膜改性沸石流程

Fig. 1 Production of alum sludge acidification extraction-LDHs coated modified zeolites

### 1.2 磷酸盐吸附试验

#### 1.2.1 等温吸附试验

分别对原沸石、Al-Zn 改性沸石及铝污泥改性沸石进行磷酸盐的等温吸附试验: 将  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  标准溶液配置成不同初始质量浓度  $c_0$  (0、1、2、4、8、16、32 和  $64 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的磷酸盐溶液, 移取 100 mL 磷酸盐溶液于 250 mL 锥形瓶中, 并同时加入 10 g 沸石, 在 pH 为 8~9, 温度为  $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、转速为  $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下, 将锥形瓶置于

恒温振荡器中振荡 24 h, 静置、过滤后测定上清液中磷酸盐的质量浓度。根据其质量浓度的变化计算沸石吸附磷酸盐的质量, 并绘制沸石对磷酸盐的等温吸附曲线。

选择 Langmuir 模型[式(1)]、Freundlich 模型[式(2)]对不同初始质量浓度下磷酸盐的平衡吸附数据进行拟合, 公式如下所示:

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

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (2)$$

式中,  $c_e$  为平衡时溶液中磷酸盐的质量浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $q_e$  为磷酸盐平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ );  $q_m$  为吸附剂理论最大吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ );  $K_L$  为 Langmuir 吸附常数;  $K_f$  为 Freundlich 等温吸附常数;  $n$  为非线性系数。

### 1.2.2 解吸试验

用蒸馏水将上述等温吸附试验后的沸石洗涤 2~3 次, 置于 250 mL 锥形瓶中, 分别加入 50 mL 浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 和 50 mL 浓度为  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaCl 溶液, 在温度为  $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、转速为  $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的条件下, 置于恒温振荡器中振荡 24 h. 振荡后静置、过滤, 测定上清液中磷酸盐的质量浓度. 根据其质量浓度的变化计算沸石解吸后残留在沸石表面的磷酸盐质量浓度  $c_1$ , 以等温吸附后残留在沸石表面的磷酸盐质量浓度  $c_2$  为初始值, 绘制沸石对磷酸盐的解吸曲线。

### 1.2.3 动力学吸附试验

将 10 g 原沸石和改性沸石与 100 mL 初始质量浓度 (以 P 计) 为  $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  及 pH 为 8~9 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  标准溶液混合后, 置于 250 mL 锥形瓶中. 在设置的一系列时间点下, 将其置于温度为  $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、转速为  $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的恒温振荡器中振荡. 振荡后静置、过滤, 测定上清液中磷酸盐的质量浓度. 根据其质量浓度的变化计算沸石吸附磷酸盐的质量, 并绘制沸石对磷酸盐的吸附动力学曲线。

选择准一级动力学模型 [式(3)]、准二级动力学模型 [式(4)] 和颗粒内扩散模型 [式(5)] 对原沸石及改性沸石的吸附动力学结果进行模拟, 表达式如下所示:

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C_i \quad (5)$$

式中,  $q_e$  为磷酸盐平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_t$  为  $t$  时刻磷酸盐的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $k_1$  为准一级吸附动力学常数 ( $\text{h}^{-1}$ );  $k_2$  为准二级吸附动力学常数 [ $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ ];  $k_{id}$  为颗粒内扩散速率常数 [ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{0.5})^{-1}$ ];  $C_i$  为截距, 它与边界层厚度直接相关。

### 1.3 测定项目及方法

铝含量根据 GB/T 4333.4-2007 采用铬天青 S 分光光度法进行测定; 铝和锌质量浓度采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, ELAN DRC-e, USA) 进

行测定; 磷酸盐质量浓度采用钼锑抗分光光度法进行测定<sup>[23]</sup>; 沸石化学组分采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, XGT-7200V, Japan) 进行测定<sup>[19]</sup>; 沸石表面特性采用扫描式电子显微镜 (SEM, JSM-6510LV, Japan) 进行测定<sup>[19]</sup>; 沸石比表面积采用孔径分析测试仪 (BET, V-Sorb 2800P, China) 进行测定<sup>[19]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取条件对酸化法回收铝盐的影响

为了获得酸化法回收铝污泥中铝盐的最优条件, 分析了混合时间、搅拌转速及 pH 对铝盐提取率的影响, 其结果见表 1. 铝盐提取率为铝污泥酸化释放的铝与铝污泥中含有铝的质量比。

表 1 不同提取条件对铝提取率的影响

Table 1 Effect of different extraction conditions on aluminum extraction rates

提取条件		pH	提取率 /%
混合时间/min	搅拌转速/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$		
15	150	1.5	17.3
30	150	1.5	18.2
45	150	1.5	18.9
60	150	1.5	24.2
90	150	1.5	25.2
60	90	1.5	18.6
60	120	1.5	22.1
60	150	1.5	24.2
60	180	1.5	24.6
60	200	1.5	24.8
60	150	0.5	59.3
60	150	1.0	47.3
60	150	1.5	24.1
60	150	2.0	14.3
60	150	3.0	8.1

由表 1 可知, 在 pH 值为 1.5、搅拌转速为  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 混合时间与铝盐的提取率呈正相关关系 ( $R^2 = 0.9322$ ). 在混合时间为 60 min 时, 铝盐提取率接近该组的提取率最大值, 因此选择 60 min 为最佳混合时间, 该结果与 Chen 等<sup>[24]</sup> 的研究结果相一致. 铝污泥在 pH 值为 1.5、混合时间为 60 min 时, 铝盐提取率与搅拌转速呈正相关关系 ( $R^2 = 0.9217$ ). 在搅拌转速  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  时提取率接近该组提取率最大值, 因此选择  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  为最佳搅拌转速, 该结果与 Evuti 等<sup>[25]</sup> 的研究结果相一致。

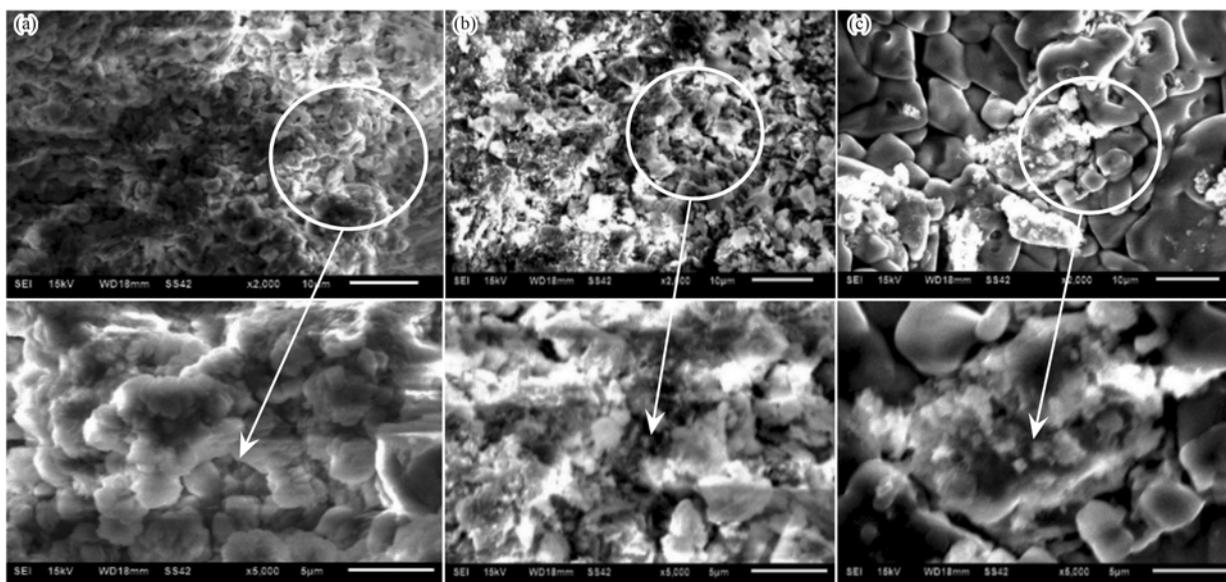
将混合时间及搅拌转速设为最佳条件, 通过测定不同 pH 下铝盐的提取率, 探究最佳的提取 pH 值. 由表 1 可知, 当 pH 值为 0.5 和 1.0 时铝污泥的提取率较大, 且 pH 与提取率呈负相关关系 ( $-0.9376$ ), 该结果与 Xu 等<sup>[26]</sup> 的研究结果相近. 由于 pH 与酸消耗量相关, 通过分析铝污泥 pH(0.5

~3.0)以及所需的浓硫酸投加量的变化,探讨提取 pH 与酸投加量 $[\varphi(\text{HCl}), \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ ,以铝污泥计]的关系.测定不同铝污泥 pH(0.5~3.0)所需酸投加量,并将结果拟合至乘幂式,其结果为 $\varphi(\text{HCl}) = 10.763 \times \text{pH}^{-1.157}$  ( $R^2 = 0.9588$ , pH:0.5~3.0).由结果可知,酸投加量随着铝污泥 pH 的降低而成倍增加,虽然 pH 值为 0.5 时铝盐的提取率最高,但提取成本及腐蚀设备的风险也会随之增加<sup>[27]</sup>,因此最佳 pH 选择为 1.0.采用铬天青 S 分光光度法

测定铝含量,其中铝污泥的铝含量约占其干重的 16.38%,经计算在最佳提取条件下 1 g 铝污泥(干重)可提取 77 mg 的铝(以铝元素为计量单位).

## 2.2 改性前后沸石的表面特性及化学组分的变化

为了探讨铝污泥酸化提取-LDHs 覆膜法改性沸石的可行性,采用扫描式电子显微镜观察原沸石及改性沸石(Al-Zn 改性沸石和铝污泥改性沸石)的表面特性,并采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定三者的主要化学组分的变化,其结果见图 2 和表 2.



(a) 原沸石; (b) Al-Zn 改性沸石; (c) 铝污泥改性沸石; 上方图 Mag:  $\times 2000$ , 分辨率:  $10 \mu\text{m}$ , 下方图 Mag:  $\times 5000$ , 分辨率:  $5 \mu\text{m}$

图 2 原沸石、Al-Zn 改性沸石及铝污泥改性沸石扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of original zeolites, Al-Zn modified zeolites, and alum sludge modified zeolites

表 2 改性前后沸石的主要化学组分/%

Table 2 Major chemical components of zeolite before and after modification/%

组分	原沸石	Al-Zn 改性沸石	铝污泥改性沸石
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$13.93 \pm 0.04$	$15.07 \pm 2.62$	$16.52 \pm 1.53$
$\text{SiO}_2$	$83.25 \pm 0.04$	$78.34 \pm 3.50$	$78.76 \pm 1.40$
$\text{K}_2\text{O}$	$2.21 \pm 0.04$	$3.25 \pm 0.04$	$2.99 \pm 0.19$
$\text{MnO}_2$	$0.03 \pm 0.00$	$0.12 \pm 0.08$	$0.03 \pm 0.03$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$0.58 \pm 0.02$	$0.86 \pm 0.34$	$0.92 \pm 0.05$
ZnO	—	$2.37 \pm 0.57$	$0.31 \pm 0.03$
CaO	—	—	$0.08 \pm 0.08$
S	—	—	$0.42 \pm 0.01$

由图 2(a)可见,原沸石表面较为光滑,主要为圆形颗粒状,并存在少量孔隙.从图 2(b)可以发现,Al-Zn 改性沸石的表面则呈现凹凸状,廊道结构变得更为复杂,出现了一些细小的颗粒状附着物.由图 2(c)可以看出,铝污泥改性沸石的表面变得比较粗糙,孔隙结构较为发达,中间区域可见白色粉末状物质附于沸石表面,粉状物质接近 LDHs 粉末的形态结构,可见覆膜效果明显.通过对沸石改性前后 SEM 图的对比和分析,改性沸石的表面

特征发生了明显地改变,其表面特征的变化与铝源的类型相关.

由表 2 可知,改性前后沸石的化学组成成分发生了明显地变化.通过 LDHs 覆膜改性,铝污泥改性沸石和 Al-Zn 改性沸石的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相对质量分数与原沸石相比分别增加 2.59% 和 1.14%,其 ZnO 由原来的未检出分别增加 0.31% 和 2.37%,结合 SEM 观测到的改性沸石和原沸石的表面特征,表明  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  在以浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为提取剂回收铝源制备的 LDHs 有效覆膜至沸石表面.同时,铝污泥改性沸石的 S 和 CaO 由 Al-Zn 改性沸石的未检出分别增加 0.42% 和 0.08%,铝污泥改性沸石的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  质量分数与 Al-Zn 改性沸石相比也增加 0.06%,反映了酸化提取得到的铝溶液中,除了  $\text{Al}^{3+}$  可能还存在其他金属阳离子(如  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  等).综合上述分析结果,可以判断在铝污泥酸化提取过程中,酸化提取液中的金属阳离子被制备成一种多元的 LDHs 材料,并成功覆膜在了原沸石表面上.已有研究表明,相对于二元的 LDHs 材料,这种多元的 LDHs 材料在吸附时可以提供更多的吸附活性位点,同时

具有丰富的孔隙结构,有利于被吸附分子在颗粒间流动,因此对污染物具有良好的吸附性能<sup>[28, 29]</sup>. 对改性前、后沸石的比表面积进行测定,其测定结果分别为  $1.866 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (原沸石)、 $1.378 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Al-Zn 改性沸石)和  $1.185 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (铝污泥改性沸石),改性后的沸石的比表面积小于原沸石,说明原沸石初始凹凸不平的表面被 LDHs 所覆盖,以铝污泥为铝源较以化学药剂为铝源的覆膜效果更加显著.

### 2.3 沸石对磷酸盐的等温吸附与解吸特性

通过对原沸石、Al-Zn 改性沸石及铝污泥改性沸石开展磷酸盐等温吸附及解吸试验,分析铝污泥改性沸石对磷酸盐的吸附及解吸特性. 吸附等温线描述了一定温度下溶质在液-固相界面上进行吸附达到平衡的动态过程,改性前后沸石对磷酸盐的等温吸附曲线及等温吸附模型拟合结果见图 3(a)和表 3.

由表 3 可知,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型均可准确描述测定结果 ( $R^2 > 0.94$ ), Freundlich 方程拟合度较高. 在 Freundlich 方程中  $1/n$  值的大小可判断吸附反应的难易程度,  $1/n$  小于 1.0 说明磷酸盐易于被吸附,拟合结果中原沸石的  $1/n$  值最大,说明酸化提取-LDHs 覆膜改性增强了原沸石的吸附性能. 在 Freundlich 方程中等温吸

表 3 原沸石及改性沸石对磷酸盐的等温吸附模型拟合结果

Table 3 Isothermal adsorption model fitting results for phosphate by original zeolite and modified zeolite

吸附剂	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$q_m/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$K_L$	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$
原沸石	30.24	0.066 3	0.967 1	4.26	0.424 0	0.975 6
Al-Zn 改性沸石	120.10	0.083 3	0.947 4	19.64	0.408 3	0.987 4
铝污泥改性沸石	170.40	0.240 3	0.940 5	49.69	0.305 9	0.991 9

附常数  $K_f$  值可用于判断吸附容量,  $K_f$  值越大说明吸附容量越大<sup>[30]</sup>, 拟合结果中  $K_f$  值依次为: 铝污泥改性沸石 > Al-Zn 改性沸石 > 原沸石. 因此, 铝污泥酸化提取-LDHs 覆膜改性沸石表现出较好的磷酸盐吸附性能. 针对等温吸附模型拟合结果进行进一步分析, 以探讨不同铝源对 LDHs 覆膜改性沸石的磷酸盐吸附性能的影响. Freundlich 等温吸附模型拟合结果中, 铝污泥改性沸石的  $K_f$  值高于 Al-Zn 改性沸石. 同时, Langmuir 等温吸附模型拟合结果中, 铝污泥改性沸石的最大理论吸附量 ( $q_m$ ) 为 Al-Zn 改性沸石的 1.42 倍及原沸石的 5.63 倍. 该结果表明, 采用铝污泥为铝源进行改性效果优于采用 Al-Zn 进行改性, 铝污泥改性沸石的最大理论吸附量更大.

LDHs 覆膜改性沸石因发挥了 LDHs 的功能, 则对磷酸盐具有良好的吸附性能, 不同类型的

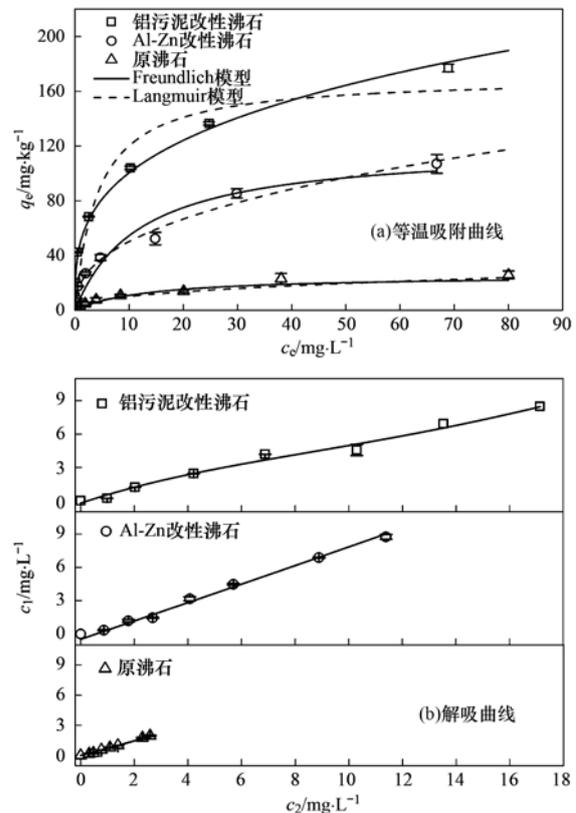


图 3 原沸石及改性沸石对磷酸盐的等温吸附和解吸曲线

Fig. 3 Isothermal adsorption and desorption curves for phosphate by original zeolite and modified zeolite

LDHs 覆膜材料会导致改性沸石之间的理论吸附量存在差异. 如张翔凌等<sup>[19]</sup>的研究发现, Al-Zn 改性沸石和 Co-Zn 改性沸石对磷酸盐的理论吸附量存在差异, 分别为  $138.88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $105.26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 本试验中的 Al-Zn 改性沸石对磷酸盐的吸附量为  $120.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 该结果与张翔凌等人的研究结果很相近, 而铝污泥改性沸石对磷酸盐的吸附量却为  $170.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 说明改性沸石的吸附容量与 LDHs 的类型有关, 这也从侧面反映了以铝污泥为铝源制备的 LDHs 区别于 Al-Zn-LDHs, 是一种多元的 LDHs 材料, 这种多元的 LDHs 材料不仅具有更多的吸附位点及丰富的孔隙结构, 而且更易被覆膜在沸石表面, 因而能对磷酸盐表现出更好的吸附性能.

为了评估改性沸石重复利用的可行性, 对各样品的磷酸盐解吸特性进行分析. 由图 3(b)可知, 等

温吸附试验中磷酸盐初始质量浓度为  $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 原沸石、Al-Zn 改性沸石和铝污泥改性沸石的磷酸盐解吸率为: 20.79%、23.12% 和 48.22%。改性沸石的解吸性能较原沸石均有不同程度的提高, Al-Zn 改性沸石对磷酸盐的解吸率低于铝污泥改性沸石, 说明铝污泥改性沸石的吸附稳定性一般, 但是以铝污泥为铝源有利于提高改性沸石除磷的重复利用率, 其应用前景广阔。

#### 2.4 沸石对磷酸盐的吸附动力学特性

通过对原沸石、Al-Zn 改性沸石及铝污泥改性沸石开展磷酸盐动力学吸附试验, 探讨铝污泥改性沸石对磷酸盐的吸附机制。原沸石和改性沸石对磷酸盐的吸附量随时间的变化见图 4。从中可知, 铝污泥改性沸石及 Al-Zn 改性沸石的吸附容量较原沸石高 5.91 倍和 3.70 倍, 同时改性沸石的吸附速率大、持续时间长, 该结果说明改性增加了沸石表面的吸附活性位点、增大了吸附速率, 并且改变了填料内部的孔隙结构, 有利于吸附质从吸附剂外部进入内部位点, 从而提升了吸附量。

为了分析改性对沸石吸附磷酸盐机制的影响, 对原沸石及改性沸石的磷酸盐动力学吸附试验结果进行准一级、准二级吸附动力学模型拟合, 其结果见表 4。从中可知, 原沸石准一级吸附动力学的相关系数较准二级吸附动力学的更高, 说明原沸石的

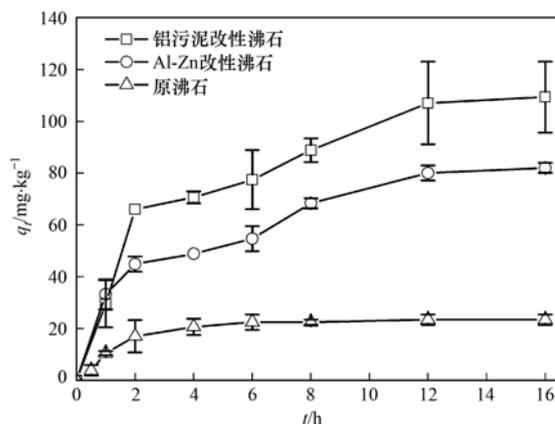


图 4 原沸石和改性沸石对磷酸盐的吸附量随时间的变化  
Fig. 4 Relationship between time and the adsorption capacity of phosphate by modified zeolite and original zeolite

吸附特性更符合准一级吸附动力学, 其吸附类型更趋向于物理吸附。而改性沸石准二级吸附动力学的相关系数优于准一级吸附动力学, 说明化学吸附是基质吸附磷酸盐的限速步骤<sup>[31]</sup>, 即经改性后的沸石对磷酸盐的吸附类型以化学吸附为主。由此可见 LDHs 覆膜改性过程改变了沸石对磷酸盐的吸附动力学特性, 使其主要吸附类型由物理吸附向化学吸附转变, 即吸附过程中改性沸石表面会经电子转移、交换或共有而与磷酸盐之间形成化学键<sup>[32]</sup>。

表 4 原沸石及改性沸石对磷酸盐的吸附动力学模型拟合结果

Table 4 Kinetic model fitting results for phosphate adsorption by modified zeolite and original zeolite

吸附剂	$q_c$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	准一级动力学			准二级动力学			颗粒内扩散模型		
		$q_{e,cal}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_1$ / $\text{h}^{-1}$	$R^2$	$q_{e,cal}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2$ / $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$	$R^2$	$k_{id}$ / $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{0.5})^{-1}$	$C_i$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$R^2$
原沸石	0.023	0.031	0.426	0.993 6	0.026	23.95	0.987 8	0.006 2	0.003 8	0.820 8
Al-Zn 改性沸石	0.085	0.073	0.198	0.929 5	0.095	3.559	0.971 1	0.019 9	0.008 8	0.955 5
铝污泥改性沸石	0.136	0.103	0.103	0.937 9	0.130	2.415	0.982 9	0.027 5	0.009 6	0.938 6

为了进一步了解膜扩散和颗粒内扩散是否是沸石吸附水中磷酸盐的速率限制步骤, 采用颗粒内扩散模型对动力学吸附试验结果进行分析, 拟合结果见表 4, 颗粒内扩散模型的拟合曲线见图 5。如果  $q_t$  对  $t^{0.5}$  曲线是直线且通过原点, 那么颗粒内扩散是吸附速率的唯一限制步骤<sup>[33]</sup>。

由图 5 可知, 改性前后的沸石吸附水中磷酸盐的动力学过程可以分为 3 个阶段: ①第一阶段为快速吸附阶段, 膜扩散是该阶段吸附速率的限制步骤; ②第二阶段为缓慢吸附阶段, 进入该阶段后吸附速率开始受颗粒内扩散影响, 但是该阶段的颗粒内扩散模型的拟合直线没有通过原点, 所以颗粒内扩散不是该阶段吸附速率的唯一限制步骤, 限制该阶段吸附速率是膜扩散和颗粒内扩散; ③第三阶段

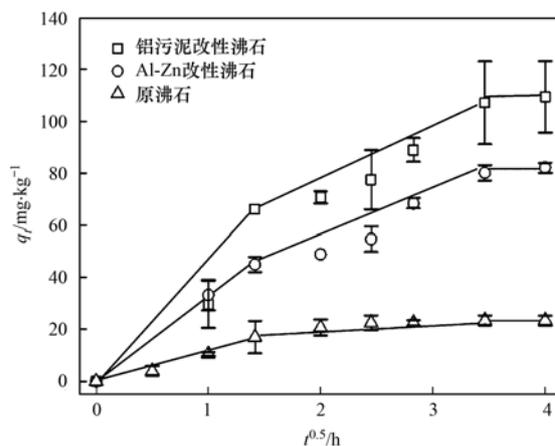


图 5 颗粒内扩散模型拟合曲线

Fig. 5 Fitting curves for the intra-particle diffusion mode

为最终吸附平衡阶段, 该阶段吸附反应已经不再进

行, 因为该阶段沸石表面已经被磷酸盐占据了大部分的吸附活性位点, 导致吸附速率为零, 最终会达到吸附平衡.

比较 Al-Zn 改性沸石和铝污泥改性沸石的吸附速率常数  $k_{ad}$  值可以发现, 磷酸盐在铝污泥改性沸石的表面以及内部的扩散速率大于 Al-Zn 改性沸石, 说明以铝污泥为铝源改性有利于提高颗粒的扩散速率. 推测其原因主要是以铝污泥为铝源改性增加了沸石表面的吸附活性位点, 且带正电荷的多元 LDHs 比 Al-Zn-LDHs 覆膜层更容易促进磷酸盐的富集作用, 从而提高了表面扩散速率; 同时, 铝污泥改性较 Al-Zn 改性使得沸石内部的孔隙结构变得更复杂, 有利于磷酸盐在沸石内部的扩散. 从动力学的角度看, 铝污泥改性沸石较 Al-Zn 改性沸石更适合作为吸附剂去除水中的磷酸盐. 除此之外, 铝污泥改性沸石中含有大量的铝和锌, 在除磷时存在铝和锌溶出的风险, 因此, 采用 ICP-MS 测定了水中铝和锌的质量浓度. 检测结果表明: 动力学吸附试验后磷酸盐溶液中铝和锌的质量浓度分别为  $0.0592 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 0.0002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.0037 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 0.0001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 低于国家规定的生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2006, 铝  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 锌  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

### 3 结论

(1) 酸化法提取水厂铝污泥中铝盐的最佳条件: 混合时间为 60 min、混合转速为  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、提取 pH 为 1, 该条件下 1 g 铝污泥 (干重) 可提取 77 mg 的铝.

(2) LDHs 覆膜改性能够改善沸石对磷酸盐的吸附性能, 提高沸石的最大吸附容量, 同时也改善了沸石对磷酸盐的解吸性能, 不同类型的 LDHs 材料覆膜改性沸石具有不同的吸附性能, 铝污泥改性沸石的吸附性能更好、重复利用率更高, 其理论最大吸附量从  $30.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  提升至  $170.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

(3) 酸化提取-LDHs 覆膜改性使沸石的主要吸附类型由物理吸附向化学吸附转变, 吸附过程分为 3 个阶段, 缓慢吸附阶段的吸附速率受膜扩散和颗粒内扩散的控制. 以铝污泥为铝源制备的 LDHs 是一种多元 LDHs 材料, 其覆膜改性沸石增加了沸石的吸附活性位点并丰富了沸石的孔隙结构, 因此提升了铝污泥改性沸石对磷酸盐吸附性能.

#### 参考文献:

[1] Smith V H, Wood S A, McBride C G, *et al.* Phosphorus and nitrogen loading restraints are essential for successful eutrophication control of lake rotorua, new zealand[J]. *Inland Waters*, 2016, **6**(2): 273-283.

- [2] 唐朝春, 吴庆庆, 段先月, 等. 利用吸附法处理废水中磷酸盐的研究进展[J]. 长江科学院院报, 2018, **35**(4): 18-23.  
Tang C C, Wu Q Q, Duan X Y, *et al.* Advances in the removal of phosphate from wastewater by adsorption method[J]. *Journal of Yangtze River Scientific Research Institute*, 2018, **35**(4): 18-23.
- [3] Babatunde A O, Zhao Y Q. Constructive approaches toward water treatment works sludge management: an international review of beneficial reuses [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2007, **37**(2): 129-164.
- [4] Hou Q J, Meng P P, Pei H Y, *et al.* Phosphorus adsorption characteristics of alum sludge: adsorption capacity and the forms of phosphorus retained in alum sludge [J]. *Materials Letters*, 2018, **229**: 31-35.
- [5] Zahari N M, Hua C K, Sidek L M. Behaviour of waterworks alum sludge for phosphate removal [J]. *Advanced Materials Research*, 2015, **1113**: 764-769.
- [6] 仇付国, 许俊挺, 卢超, 等. 给水厂污泥在水体净化领域中的应用研究进展[J]. 环境科学与技术, 2018, **41**(5): 111-119.  
Qiu F G, Xu J T, Lu C, *et al.* Progress on application of water treatment residual in water purification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **41**(5): 111-119.
- [7] 赵晓红, 赵亚乾, 王文科, 等. 人工湿地系统以铝污泥为基质的几个关键问题[J]. 中国给水排水, 2015, **31**(11): 131-136.  
Zhao X H, Zhao Y Q, Wang W K, *et al.* Several key issues to consider in using alum sludge as substrate in constructed wetland [J]. *China Water & Wastewater*, 2015, **31**(11): 131-136.
- [8] 胡沅胜, 赵亚乾, Babatunde A, 等. 铝污泥基质潮汐流人工湿地强化除污中试[J]. 中国给水排水, 2015, **31**(13): 116-122.  
Hu R S, Zhao Y Q, Babatunde A, *et al.* Pilot study on enhanced pollutants removal in alum sludge-based tidal flow constructed wetlands[J]. *China Water & Wastewater*, 2015, **31**(13): 116-122.
- [9] Soleha M Y, Ong K K, Wan Yunus W M Z, *et al.* Characterization of raw and thermally treated alum sludge [J]. *Key Engineering Materials*, 2016, **701**: 138-142.
- [10] 耿雅妮, 任雪盈, 巨龙, 等. 热改性铝污泥吸附除磷的动力学和热力学研究[J]. 应用化工, 2018, **47**(7): 1377-1381.  
Geng Y N, Ren X Y, Ju L, *et al.* Kinetics and thermodynamics of phosphate removal by heat modified alum sludge[J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, **47**(7): 1377-1381.
- [11] 赵晓红, 赵亚乾, 杨永哲, 等. 铝污泥人工湿地污水处理系统小试研究[J]. 中国给水排水, 2015, **31**(13): 110-115.  
Zhao X H, Zhao Y Q, Yang Y Z, *et al.* Use of alum sludge as main substrate in constructed wetland for wastewater treatment: lab trials[J]. *China Water & Wastewater*, 2015, **31**(13): 110-115.
- [12] 赵亚乾, 杨永哲, Babatunde A, 等. 以给水厂铝污泥为基质的人工湿地研发概述[J]. 中国给水排水, 2015, **31**(11): 124-130.  
Zhao Y Q, Yang Y Z, Babatunde A, *et al.* Overview of development of alum sludge-based constructed wetland for wastewater treatment[J]. *China Water & Wastewater*, 2015, **31**(11): 124-130.
- [13] Zhang X L, Guo L, Huang H L, *et al.* Removal of phosphorus by the core-shell bio-ceramic/Zn-layered double hydroxides (LDHs) composites for municipal wastewater treatment in

- constructed rapid infiltration system[J]. *Water Research*, 2016, **96**: 280-291.
- [14] Yang K, Yan L G, Yang Y M, *et al.* Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: kinetics, isotherms and mechanisms [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, **124**: 36-42.
- [15] 胡锋平, 罗文栋, 彭小明, 等. 层状双金属氢氧化物去除水中污染物研究进展[J]. *水处理技术*, 2019, **45**(1): 17-22. Hu F P, Luo W D, Peng X M, *et al.* Research progress in layered double hydroxides for the pollutants removal in wastewater [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, **45**(1): 17-22.
- [16] 陈巧珍, 张翔凌, 阮聪颖, 等. ZnCo-LDHs 改性人工湿地沸石基质对城市污水的净化效果[J]. *安全与环境学报*, 2016, **16**(4): 338-342. Chen Q Z, Zhang X L, Ruan C Y, *et al.* Purification effect of modified zeolite substrates coated with ZnCo-LDHs in the simulated vertical-flow constructed wetlands[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2016, **16**(4): 338-342.
- [17] 向洋, 张翔凌, 雷雨, 等. 不同合成条件对 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响[J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2184-2194. Xiang Y, Zhang X L, Lei Y, *et al.* Influencing factors for phosphorus removal by modified bio-ceramic substrates coated with ZnAl-LDHs synthesized by different modification conditions [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2184-2194.
- [18] 张翔凌, 陈俊杰, 郭露, 等. 垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制[J]. *环境科学*, 2014, **35**(12): 4553-4559. Zhang X L, Chen J J, Guo L, *et al.* Analysis on the removal efficiency and mechanisms of phosphorus by modified zeolites substrates coated with LDHs reacted by different metal compounds in laboratory-scale vertical-flow constructed wetlands [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(12): 4553-4559.
- [19] 张翔凌, 黄华玲, 郭露, 等. Zn 系 LDHs 覆膜改性人工湿地沸石基质除磷机制[J]. *环境科学*, 2016, **37**(8): 3058-3066. Zhang X L, Huang H L, Guo L, *et al.* Mechanisms of phosphorus removal by modified zeolites substrates coated with Zn-LDHs in laboratory-scale vertical-flow constructed wetlands [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(8): 3058-3066.
- [20] Ayoub M, Abdelfattah A. A parametric study of alum recovery from water treatment sludge[J]. *Water Science & Technology*, 2016, **74**(2): 516-523.
- [21] Keeley J, Smith A D, Judd S J, *et al.* Acidified and ultrafiltered recovered coagulants from water treatment works sludge for removal of phosphorus from wastewater [J]. *Water Research*, 2016, **88**: 380-388.
- [22] Nair A T, Ahammed M M. Influence of sludge characteristics on coagulant recovery from water treatment sludge: a preliminary study[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2017, **19**(3): 1228-1234.
- [23] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 243-246.
- [24] Chen Y J, Wang W M, Wei M J, *et al.* Effects of Al-coagulant sludge characteristics on the efficiency of coagulants recovery by acidification[J]. *Environmental Technology*, 2012, **33**(22): 2525-2530.
- [25] Evuti A M, Lawal M. Recovery of coagulants from water works sludge: a review[J]. *Advances in Applied Science Research*, 2011, **2**(6): 410-417.
- [26] Xu G R, Yan Z C, Wang Y C, *et al.* Recycle of alum recovered from water treatment sludge in chemically enhanced primary treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**(2-3): 663-669.
- [27] Azim A A, Abdel Halim H, Helmy E. Comparison between applying acidification method for alum recovery of different clarifier type[J]. *Journal of Applied Sciences Research*, 2013, **9**(8): 4723-4733.
- [28] 王晨晔. 钢渣制备层状双金属氢氧化物及应用基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018. 6-13. Wang C Y. Basic study on preparation technology and application of layered double hydroxides using steelmaking slag as raw material[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018. 6-13.
- [29] 章萍, 曾宪哲, 马若男, 等. 三维层状双金属氢氧化物(3D-LDHs)的制备及应用概述[J]. *人工晶体学报*, 2018, **47**(11): 2255-2259. Zhang P, Zeng X Z, Ma R N, *et al.* Review on the synthesis and applications of three-dimensional layered double hydroxides (3D-LDHs)[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, **47**(11): 2255-2259.
- [30] González M A, Pavlovic I, Barriga C. Cu(II), Pb(II) and Cd(II) sorption on different layered double hydroxides. A kinetic and thermodynamic study and competing factors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **269**: 221-228.
- [31] Jeon E K, Ryu S, Park S W, *et al.* Enhanced adsorption of arsenic onto alum sludge modified by calcination[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **176**: 54-62.
- [32] 姜博汇, 林建伟, 詹艳慧, 等. 不同铝负载体量改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比[J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2400-2411. Jiang B H, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Comparison of phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonites with different zirconium loading levels[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2400-2411.
- [33] 王丹赫, 张宏华, 林建伟, 等. 四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用[J]. *环境科学*, 2018, **39**(11): 5024-5035. Wang D H, Zhang H H, Lin J W, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solutions on sediments amended with magnetite-modified zeolite[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 5024-5035.

## CONTENTS

Characteristics of PM <sub>2.5</sub> Pollution and the Efficiency of Concentration Control During a Red Alert in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, 2016 .....	ZHANG Chong, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (3397)
Concentration Characteristics of PM <sub>2.5</sub> and the Causes of Heavy Air Pollution Events in Beijing During Autumn and Winter .....	XU Ran, ZHANG Heng-de, YANG Xiao-wen, <i>et al.</i> (3405)
Elemental Composition Characteristics of PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> , and Heavy Pollution Analysis in Hefei .....	LIU Ke-ke, ZHANG Hong, LIU Gui-jian (3415)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Fine Particulate Matter in Autumn and Winter in Puyang, China .....	CHEN Chu, WANG Ti-jian, LI Yuan-hao, <i>et al.</i> (3421)
Pollution Characteristics and Sources of Carbonaceous Components in PM <sub>2.5</sub> in the Guanzhong Area .....	KANG Bao-rong, LIU Li-zhong, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (3431)
Molecular Composition and Source Apportionment of Fine Organic Aerosols in Autumn in Changchun .....	WU Xia, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Urban Expansion and Changes in Urban Characteristics on PM <sub>2.5</sub> Pollution in China .....	WANG Gui-lin, ZHANG Wei (3447)
Effect of a Wet Flue Gas Desulphurization System on the Emission of PM <sub>2.5</sub> from Coal-Fired Power Plants .....	DENG Jian-guo, MA Zi-zhen, LI Zhen, <i>et al.</i> (3457)
Pollution Characteristics and Emission Coefficients for Volatile Organic Compounds from the Synthetic Leather Industry in Zhejiang Province .....	XU Jia-qí, WANG Zhe-míng, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3463)
Particle Size Distribution and Population Characteristics of Airborne Bacteria Emitted from a Sanitary Landfill Site .....	MA Jia-wei, YANG Kai-xiong, CHAI Feng-guang, <i>et al.</i> (3470)
Distribution of Total Microbes in Atmospheric Bioaerosols in the Coastal Region of Qingdao .....	GONG Jing, QI Jian-hua, LI Hong-tao (3477)
Distribution, Sources, and Health Risk Assessment of PAHs in Water Supply Source Regions of Guangzhou .....	SONG Yu-mei, WANG Chang, LIU Shang, <i>et al.</i> (3489)
Distribution of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Dianchi Lake Surface Sediments After the Integrated Water Environment Control Project .....	HU Xin-yi, GAO Bing-li, CHEN Tan, <i>et al.</i> (3501)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Salinized Farmland Soil from the Oil Mining Area of the Yellow River Delta .....	QIU Hui, LIU Yue-xian, XIE Xiao-fan, <i>et al.</i> (3509)
Wind Field Influences on the Spatial Distribution of Cyanobacterial Blooms and Nutrients in Meiliang Bay of Lake Taihu, China .....	YU Mao-lei, HONG Guo-xi, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (3519)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and the Retention Effects of Nutrients in Xiangjiaba Reservoir .....	WANG Yao-yao, LÜ Lin-peng, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (3530)
Effects of Exogenous Inputs on Phosphorus Recovery and Transport in Newborn Surface Layers from Sediment Dredging .....	LI Xin, GENG Xue, WANG Hong-wei, <i>et al.</i> (3539)
Chemical Characteristics and Sources of Groundwater Sulfate in the Kashgar Delta, Xinjiang .....	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (3550)
Groundwater Chemistry Characteristics and the Analysis of Influence Factors in the Luochuan Loess Tablelands .....	LI Zhou, LI Chen-xi, HUA Kun, <i>et al.</i> (3559)
Analysis of River Zooplankton Community Characteristics in Autumn in Beijing .....	WANG Hai-lin, LIU Yu-fei, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (3568)
Benthic Diatom Communities in the Main Stream of Three Gorges Reservoir Area and Its Relationship with Environmental Factors .....	LIU Li, HE Xin-yu, FU Jun-ke, <i>et al.</i> (3577)
Environmental Response and Ecological Function Prediction of Aquatic Bacterial Communities in the Weihe River Basin .....	WAN Tian, HE Meng-xia, REN Jie-hui, <i>et al.</i> (3588)
Community Composition of <i>nirS</i> -type Denitrifying Bacteria in the Waters of the Lower Reaches of the Fenne River and Its Relationship with Inorganic Nitrogen .....	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (3596)
Metabolic Functional Analysis of Dominant Microbial Communities in the Rapid Sand Filters for Drinking Water .....	HU Wan-chao, ZHAO Chen, WANG Qiao-juan, <i>et al.</i> (3604)
Control Measure Effects on the Effluent Quality from Extensive Green Roofs Based on Stabilized Sludge Recycling .....	PENG Hang-yu, LI Tian, QI Yue, <i>et al.</i> (3612)
Impacts of Vegetation on Quantity and Quality of Runoff from Green Roofs .....	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3618)
Organic Matter Removal and Membrane Fouling Control of Secondary Effluents Using a Combined Nanofiltration Process .....	FAN Ke-wen, LI Xing, YANG Yan-ling, <i>et al.</i> (3626)
Adsorption Properties of Ammonia Nitrogen in Aqueous Solution by Various Materials .....	JIAO Ju-long, YANG Su-wen, XIE Yu, <i>et al.</i> (3633)
Effects of Different Concentrations of Ammonia Nitrogen on the Growth and Enzyme Activity of Four Common Algae Strains .....	CHANG Ting, XU Zhi-hui, CHENG Peng-fei, <i>et al.</i> (3642)
Treatment of Highly Concentrated Swine Wastewater and Its Degradation Processes Using Three Matrix Materials .....	LIU Ming-yu, XIA Meng-hua, LI Yuan-hang, <i>et al.</i> (3650)
Phosphorus Removal Performance and Mechanism of Modified Zeolite Using Alum Sludge Acidified Extraction Liquid .....	HAN Yun, HU Yu-jie, LIAN Jie, <i>et al.</i> (3660)
Advanced Denitrification of Municipal Wastewater Achieved via Partial ANAMMOX in Anoxic MBBR .....	YANG Lan, PENG Yong-zhen, LI Jian-wei, <i>et al.</i> (3668)
Effect of an Aerobic Unit and a Sedimentation Unit on Sludge and Nitrogen Removal in an Anoxic Unit in a Continuous-flow System .....	XUE Huan-ting, YUAN Lin-jiang, LIU Xiao-bo, <i>et al.</i> (3675)
Performance and Mechanisms of Advanced Nitrogen Removal via FeS-driven Autotrophic Denitrification Coupled with ANAMMOX .....	MA Jing-de, PAN Jian-xin, LI Ze-min, <i>et al.</i> (3683)
Simultaneous Conversion Conditions of Ammonia and Sulfate in ANAMMOX Systems .....	DONG Shi-yu, BI Zhen, ZHANG Wen-jing, <i>et al.</i> (3691)
Potential Source Environments for Microbial Communities in Wastewater Treatment Plants (WWTPs) in China .....	ZHANG Bing, WU Lin-wei, WEN Xiang-hua (3699)
Comparison of the Microbial Community Structure in Nitrifying Processes Operating with Different Dissolved Oxygen Concentrations .....	LIU Wen-ru, GU Guang-fa, SONG Xiao-kang, <i>et al.</i> (3706)
Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal and Kinetics by the Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Acinetobacter junii</i> NPI .....	YANG Lei, CHEN Ning, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (3713)
Realization of Limited Filamentous Bulking with Type 0092 Filamentous Bacteria as the Dominant Filamentous Bacteria in Shortcut Nitrification .....	GAO Chun-di, AN Ran, HAN Hui, <i>et al.</i> (3722)
Nitrification, Denitrification, and N <sub>2</sub> O Production Under Saline and Alkaline Conditions .....	DAI Wei, ZHAO Jian-qiang, DING Jia-zhi, <i>et al.</i> (3730)
Effect of Biochar on Ammonia Volatilization in Saline-Alkali Soil .....	WANG Yi-yu, WANG Sheng-sen, DAI Jiu-lan (3738)
Effect of Two Soil Synergists on Ammonia Volatilization in Paddy Fields .....	ZHOU Yu-ling, HOU Peng-fu, LI Gang-hua, <i>et al.</i> (3746)
Determination of Heavy Metal Geochemical Baseline Values and Its Accumulation in Soils of the Luanhe River Basin, Chengde .....	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, GAN Feng-wei, <i>et al.</i> (3753)
Migration and Source Analysis of Heavy Metals in Vertical Soil Profiles of the Drylands of Xiamen City .....	ZHANG Wei-hua, YU Rui-lian, YANG Yu-jie, <i>et al.</i> (3764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Influencing Factors in Baoji Urban Soils .....	ZHANG Jun, DONG Jie, LIANG Qing-fang, <i>et al.</i> (3774)
Stabilizing Effects of Fe-Ce Oxide on Soil As(V) and P .....	LIN Long-yong, YAN Xiu-lan, YANG Shuo (3785)
Stabilization of Arsenic-Contaminated Soils Using Fe-Mn Oxide Under Different Water Conditions .....	ZHOU Hai-yan, DENG Yi-rong, LIN Long-yong, <i>et al.</i> (3792)
Effects of Biochar Amendment on Soil Microbial Biomass Carbon, Nitrogen and Dissolved Organic Carbon, Nitrogen in Paddy Soils .....	LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, TANG Hong, <i>et al.</i> (3799)
Effects of Organic Amendments on Microbial Biomass Carbon and Nitrogen Uptake by Corn Seedlings Grown in Two Purple Soils .....	WANG Yue, ZHANG Ming-hao, ZHAO Xiu-lan (3808)
Effects of Land Use Type on the Content and Stability of Organic Carbon in Soil Aggregates .....	LUO Xiao-hong, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (3816)
Effects of Converting Farmland into Forest and Grassland on Soil Nitrogen Component and Conversion Enzyme Activity in the Mountainous Area of Southern Ningxia .....	GAO Han, XIAO Li, NIU Dan, <i>et al.</i> (3825)
Leaching Behavior of Dissolved Organic Matter in Biochar with Different Extracting Agents .....	HE Pin-jing, ZHANG Hao-hao, QIU Jun-jie, <i>et al.</i> (3833)
Toxicity of PM <sub>2.5</sub> Based on a Battery of Bioassays .....	JIANG Xiao-dong, XUE Yin-gang, WEI Yong, <i>et al.</i> (3840)