

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

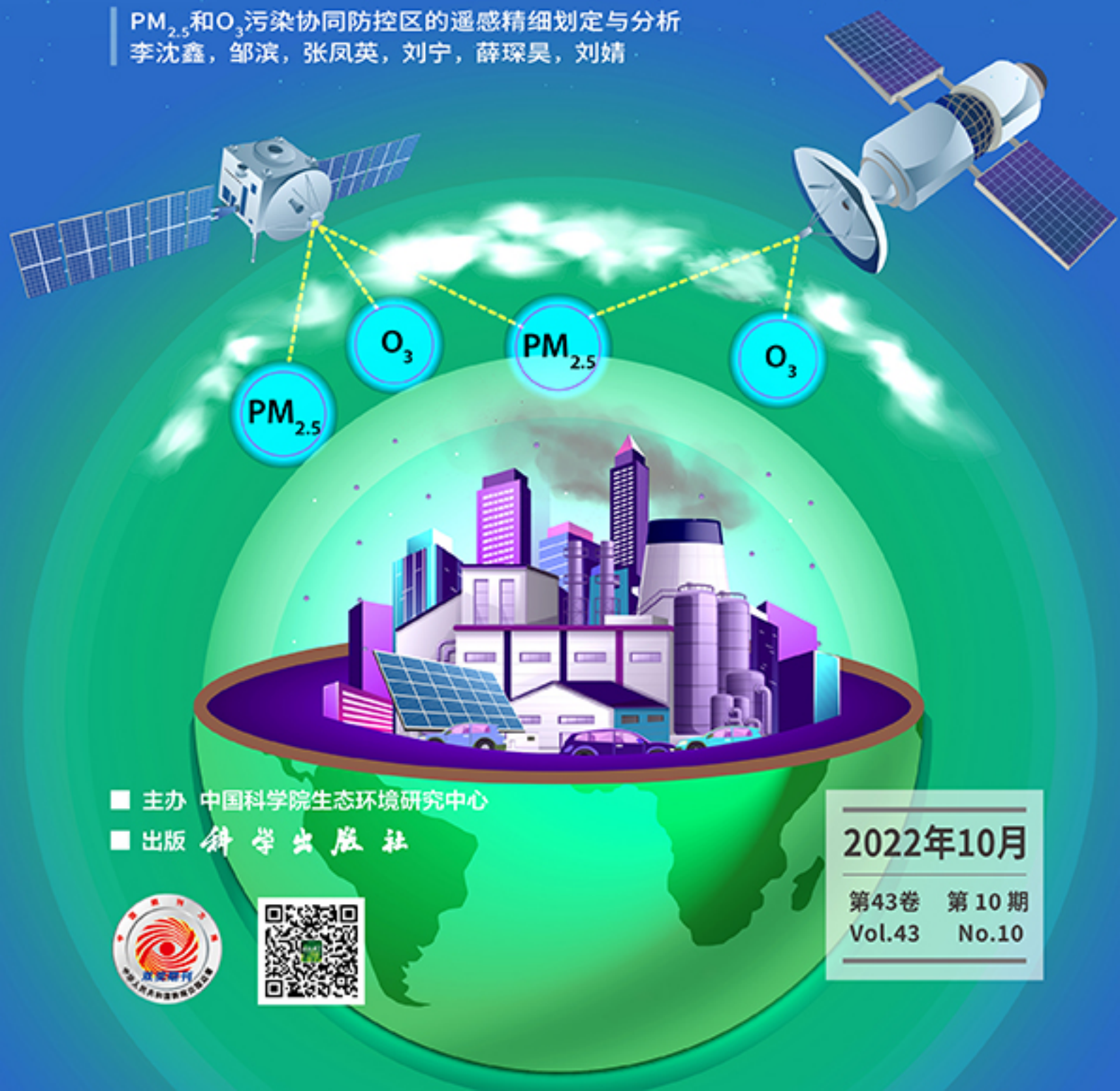
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

PM_{2.5}和O₃污染协同防控区的遥感精细划定与分析
李沈鑫, 邹滨, 张凤英, 刘宁, 薛琛昊, 刘婧



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年10月

第43卷 第10期
Vol.43 No.10

目次

PM _{2.5} 和O ₃ 污染协同防控区的遥感精细划定与分析	李沈鑫, 邹滨, 张凤英, 刘宁, 薛琛昊, 刘婧 (4293)
广州市冬季一次典型臭氧污染过程分析	裴成磊, 谢雨彤, 陈希, 张涛, 邱晓暖, 王瑜, 王在华, 李梅 (4305)
佛山臭氧浓度预报方程的建立与应用	陈辰, 洪莹莹, 谭浩波, 司徒淑婷, 程银琳, 步巧利, 吴蒙, 潘巧英 (4316)
乌海市高分辨率大气污染源排放清单构建及其在臭氧污染成因探究中的应用	张瑞欣, 楚波, 尚春林, 曹喜萍, 李光耀, 朱玉凡, 刘晓, 夏佳琦, 陈强 (4327)
结合在线监测和自动识别系统分析东海沿岸船舶排放特征	邱浩, 刘丹彤, 吴杨周, 李思远, 丁朔, 胡康, 张家乐, 陈梅汀 (4338)
机动车制动磨损颗粒物及挥发性有机物的组分特征	门正宇, 刘笃优, 郭全有, 张静, 彭剑飞, 吴琳, 毛洪钧 (4348)
笼养鸡舍冬季挥发性有机物排放特征	曹甜甜, 郑云昊, 张羽, 王悦, 丛群欣, 王源昊, 董红敏 (4357)
上海市生活垃圾房气溶胶中可培养细菌污染状况及种群特征	卢冰洁, 张翔, 王川, 邱俊, 李丹 (4367)
浙江省2008~2018年人为源氨排放清单及分布特征	方利江, 杨一群, 叶观琼 (4380)
“双碳”目标下钢铁行业控煤降碳路线图	薛英岚, 张静, 刘宇, 陈瑜, 孙健, 蒋洪强, 张伟, 曹东 (4392)
空间关联网络结构特征的减排效应: 基于城市群视角	郑航, 叶阿忠 (4401)
中国对外直接投资的减污降碳效应及其实现机制	白梓函, 吕连宏, 赵明轩, 张楠, 罗宏 (4408)
近年全国地表水水质变化特征	嵇晓燕, 侯欢欢, 王姗姗, 杨凯 (4419)
湟水河流域地表水体微塑料分布、风险及影响因素	范梦苑, 黄懿梅, 张海鑫, 李好好, 黄倩 (4430)
汾河流域地表水化学同位素特征及其影响因素	赵春红, 申豪勇, 王志恒, 梁永平, 赵一, 谢浩, 唐春雷 (4440)
城镇化进程中珠江三角洲高锰地下水赋存特征及成因	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 李海军 (4449)
喀什噶尔河下游平原区地下水咸化特征及成因分析	鲁涵, 曾妍妍, 周金龙, 孙英 (4459)
重庆市老龙洞地下河流域硝酸盐来源和生物地球化学过程的识别	王雨畅, 杨平恒, 张洁茹 (4470)
蓝藻水华过程中优势种群演替模式、效应及驱动因子分析	欧阳添, 赵璐, 纪璐璐, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李佳欣, 李玉鑫, 施军琼, 吴忠兴 (4480)
珠海市磨刀门水道输水水源水库群浮游植物群落特征及其环境驱动因子	张茉莉, 王思瑞, 昌盛, 王山军, 金德才, 樊月婷, 张坤峰, 谢琼, 付青 (4489)
营养物质对铜绿微囊藻生长和藻际细菌的影响	吕萍, 李慧莉, 徐勇, 郑效旭, 黄振华, 王聪, 徐圣君, 庄绪亮 (4502)
老化作用对微塑料吸附四环素的影响及其机制	王林, 王姝歆, 曾祥英, 何杨, 黄雯, 郑世界, 张建强 (4511)
沉积物和土壤中胶体对氯霉素吸附行为的影响	晏彩霞, 罗燕清, 聂明华, 周旋, 丁明军 (4522)
历史抗生素胁迫改变磺胺甲噁唑和甲氧苄啶对活性污泥的影响: ARGs及其潜在宿主	张忠兴, 樊晓燕, 李星, 高玉玺, 赵君如 (4536)
阳朔典型铅锌矿区流域土壤重金属空间分布特征及来源解析	陈盟, 潘泳兴, 黄奕翔, 王耀耀, 张睿东 (4545)
白洋淀及周边土壤重金属的分布特征及生态风险评估	郑飞, 郭欣, 汤名扬, 朱冬, 董四君, 康乐, 陈兵 (4556)
基于地理探测器的镇域尺度土壤重金属含量空间分异及其影响因素分析	龚仓, 王亮, 王顺祥, 张志翔, 董航, 刘玖芬, 王德伟, 严步青, 陈映 (4566)
燃煤电厂重金属排放与周边土壤中重金属污染特征及健康风险	车凯, 陈崇明, 郑庆宇, 范辉, 魏明磊, 罗蓬, 郁金星 (4578)
海南岛半干旱区农用地土壤重金属富集因素、健康风险及来源识别	杨剑洲, 龚晶晶, 王振亮, 高健翁, 杨建坤, 胡树起, 唐世新 (4590)
九龙江口红树林表层沉积物重金属赋存形态及污染评价	张华兰, 于瑞莲, 万瑞安, 胡恭任, 黄华斌, 吴雅清 (4601)
我国茶叶主产区有机肥重金属含量现状	伊晓云, 方丽, 杨向德, 马立峰, 刘美雅, 张群峰, 倪康, 石元值 (4613)
甘肃省农业土壤邻苯二甲酸酯累积特征及来源分析	陈玉玉, 张光全, 张杨, 李明凯, 郝佳欣, 熊有才, 李崇霄, 曹靖 (4622)
三峡库区澎溪河不同高程消落带土壤磷形态及磷酸酶活性分布特征	高艺伦, 方芳, 唐子超, 张蕊, 蒋艳雪, 郭劲松 (4630)
塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳组分特征及其与理化因子的相关性	李昕竹, 贡璐, 唐军虎, 罗艳, 丁肇龙, 朱海强, 张涵, 李蕊希 (4639)
黄土丘陵区柠条人工林不同深度土壤呼吸速率对土壤湿度的响应	孙亚荣, 王亚娟, 赵敏, 薛文艳, 梁思琦, 刘乐, 刘超, 陈云明 (4648)
基于Meta-analysis的生物炭对土壤硝态氮淋失和磷酸盐固持影响	姜志翔, 崔爽, 张鑫, 郝敏, 孙德茂 (4658)
低分子有机酸强化植物修复重金属污染土壤的作用与机制	方治国, 谢俊婷, 杨青, 卢烨桢, 黄海, 朱芸娟, 尹思敏, 吴鑫涛, 都韶婷 (4669)
无机钝化剂对镉污染酸性水稻土的修复效果及其机制	张剑, 孔繁艺, 卢升高 (4679)
改良铅锌矿渣对栎树幼苗铅锌富集与耐性机制	谢天志, 陈永华, 苏荣葵, 刘慧, 姚海松 (4687)
CaO ₂ /FA复合材料富集磷效能及其回收物对土壤改良作用	岳薇, 李大鹏, 吴玲予, 王璐, 汤尧禹, 朱企, 黄勇 (4697)
早稻秸秆还田和减钾对晚稻产量和土壤肥力的影响	黄巧义, 黄建凤, 黄旭, 吴永沛, 李苹, 付弘婷, 唐拴虎, 刘一峰, 徐培智 (4706)
秸秆连续还田配施化肥对稻-油轮作土壤碳库及作物产量的影响	蔡影, 付思伟, 张博睿, 胡宏祥, 刘文雯, 俞金涛, 贾临东, 刘运峰 (4716)
化肥减量配施秸秆对双季稻田固氮微生物群落的影响	陈凯鹏, 韦菊娟, 陈丹, 王聪, 沈健林, 李勇, 吴金水 (4725)
化肥减量与有机物料添加对华北潮土微生物氮循环功能基因丰度和氮转化遗传潜力的影响	李胜君, 胡荷, 李刚, 王蕊, 赵建宁, 张贵龙, 修伟明 (4735)
长期覆膜条件下农田土壤微生物群落的响应特征	胡志娥, 肖谋良, 丁济娜, 李剑虹, 陈剑平, 葛体达, 鲁顺保 (4745)
长期秸秆还田对潮土真菌群落、酶活性和小麦产量的影响	马垒, 李燕, 魏建林, 李子双, 周晓琳, 郑福丽, 吴小宾, 王利, 刘兆辉, 谭德水 (4755)
土壤改良剂对再生水滴灌根际土壤菌群多样性及病原菌和抗生素抗性基因丰度的影响	崔丙健, 崔二革, 刘春成, 胡超, 樊向阳, 李中阳, 高峰 (4765)
氮素对苜蓿植物修复垃圾堆场镉-多环芳烃复合污染土壤及土壤细菌群落结构的影响	李怡佳, 马俊伟, 李玉倩, 肖琛, 沈心怡, 牛云, 陈家军 (4779)
抗生素降解剂对猪粪堆肥腐熟和细菌群落演替的影响	李琳琳, 张昕, 马军伟, 孙万春, 成琪璐, 林辉 (4789)
《环境科学》征订启事 (4337) 《环境科学》征稿简则 (4407) 信息 (4521, 4705, 4800)	

CaO₂@FA复合材料富集磷效能及其回收物对土壤改良作用

岳薇^{1,2}, 李大鹏^{1,2*}, 吴玲予^{1,2}, 王璐^{1,2}, 汤尧禹^{1,2}, 朱企^{1,2}, 黄勇^{1,2}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州科技大学环境生物技术研究所, 苏州 215009)

摘要: 为实现污水中磷和工业废弃物粉煤灰的资源化利用,通过表面沉淀法将纳米 CaO₂ 负载于粉煤灰 (FA) 表面以及孔隙中,制备出一种高效除磷的复合材料 (CaO₂@FA)。结果表明,粉煤灰表面负载 CaO₂ 后,其具有更大的比表面积和孔隙率,比表面积增加至 4.641 m²·g⁻¹,总孔容增大至 0.025 cm³·g⁻¹; CaO₂@FA对磷的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型,其最大吸附容量为 185.776 mg·g⁻¹ (20℃),吸附机制为化学沉淀,主要是形成羟基磷酸钙。CaO₂@FA复合材料对磷的富集效率显著高于粉煤灰,并随着投加量增加,对磷的富集效率增加。共存离子中 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 对复合材料吸附磷有一定的负面作用。当CaO₂@FA复合材料投加量为 2.0 g·L⁻¹时,对生活污水中磷的富集率可达 93%,回收沉淀物中的有效磷含量达到 1.658 mg·g⁻¹。土壤改良实验表明,加入回收的沉淀物可使土壤中有有效磷含量增加 102.9%,该复合材料回收 100 mg 磷酸盐的运行成本则低至 0.76 元。

关键词: 过氧化钙; 粉煤灰; 磷酸盐; 生活污水; 土壤改良剂

中图分类号: X171 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)10-4697-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202112198

Phosphorus Enrichment Efficiency of CaO₂@FA Composites and the Effect of Its Recovered Material on Soil Improvement

YUE Wei^{1,2}, LI Da-peng^{1,2*}, WU Ling-yu^{1,2}, WANG Lu^{1,2}, TANG Yao-yu^{1,2}, ZHU Qi^{1,2}, HUANG Yong^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Environment Biotechnology Research Institute, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: To explore the resource utilization of phosphorus (P) in wastewater and industrial waste fly ash, we used an efficient composite material (CaO₂@FA) for phosphorus removal by loading nano-CaO₂ on the surface of fly ash as well as in the pores using the surface precipitation method. The results showed that the material had a larger specific surface area and porosity after loading CaO₂ on the fly ash surface. The specific surface area increased to 4.641 m²·g⁻¹, and the total pore volume was up to 0.025 cm³·g⁻¹. The adsorption process of CaO₂@FA on P could be described using the Langmuir isothermal adsorption model, and its maximum adsorption capacity was 185.776 mg·g⁻¹ (20℃). The adsorption mechanism was attributed to chemical precipitation, mainly the formation of calcium hydroxyphosphate. The enrichment efficiency of CaO₂@FA composites on P was significantly higher than that of fly ash, and the efficiency was increasing with the increase in the dosage added. HCO₃⁻ and CO₃²⁻ in the coexisting ions had a negative effect on P adsorption by the composites. The enrichment rate of P in domestic wastewater was up to 93% when the dosage of CaO₂@FA composites was 2.0 g·L⁻¹. The content of biological P in the recovered precipitates reached 1.658 mg·g⁻¹. The soil improvement test showed that the biological P content in soil increased by 102.9% when the recovered precipitates were added into the soil. This indicated that the operating cost of recovering 100 mg of P by this composite was as low as 0.76 yuan.

Key words: calcium peroxide; fly ash; phosphate; domestic sewage; soil conditioner

从生活污水中回收磷一直备受关注,并已经得到应用。主要包括化学沉淀法、结晶法、吸附解析法、膜分离法和纳米技术等回收方法^[1~5],主要产物为磷酸铵镁 (MAP) 和羟基磷灰石 (HAP)^[6~12],常被用作磷肥生产或者直接作为缓释肥使用^[13~15]。目前,磷回收技术主要以后端应用为主,比如侧流回收、污泥浓缩液回收等^[16, 17]。但是,后端回收中就面临磷在前端处理过程中损失的问题。因此,本研究提出,在污水进入生物处理单元前,利用磷富集材料,直接富集磷,达到饱和后,以沉淀的形式回收该材料。这将为进一步丰富污水资源化途径提供理论基础。然而,目前对该磷回收思路和技术的关注不多。

过氧化钙 (CaO₂) 是一种新型氧化剂,通过释放

羟基自由基可以强化磷的吸附。CaO₂ 与磁性硅藻土、生物炭、硬脂酸和沸石等材料通过纳米负载、包埋和耦合联用等方法结合使用,对磷酸盐具有良好的吸附去除效果^[18~22]。粉煤灰 (FA) 是燃煤电厂产生的一种固体工业废物,具有比表面积大,吸附能力强的特点,改性后可作为吸附剂或絮凝剂^[23]。并且,粉煤灰自身富含速效钾和钙镁等,具有作为土壤改良剂的潜质^[24~26]。

为实现污水磷和废弃物粉煤灰的资源化利用,本研究采用纳米级过氧化钙对粉煤灰进行负载改

收稿日期: 2021-12-20; 修订日期: 2022-02-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51778393); 江苏省研究生创新计划项目 (SJCX20_1115)

作者简介: 岳薇 (1996~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污水磷回收, E-mail: 1039784823@qq.com

* 通信作者, E-mail: ustsdtp@163.com

性,研究改性材料对磷的吸附效率,并探讨材料所富集的磷对土壤的改良作用,以期为污水磷资源化技术提供理论依据及数据支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

粉煤灰取自某一工厂的工业废弃物,其比表面积为 $0.42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,密度为 $2.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。本实验所用的药剂均为分析纯,并购自中国国药集团化学试剂有限公司。

1.2 材料制备

1.2.1 粉煤灰预处理

为去除粉煤灰中的 NH_4HCO_3 ,取 30 g 原始粉煤灰用 300 mL 的去离子水洗涤 2~3 次,洗去表面杂质后,置于 85°C 的真空干燥箱中烘干,冷却后研磨过筛(100 目)后密封备用。

1.2.2 纳米过氧化钙的制备

称取 4 g CaCl_2 于三口烧瓶中,加入 40 mL 的去离子水,配制成 $0.91 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液。同时,向 CaCl_2 溶液中加入 15 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 15 mL 聚乙二醇(PEG200),形成 CaO_2 反应前驱液,置于磁力搅拌器上剧烈搅拌,缓慢滴加过量(15 mL) H_2O_2 溶液,悬浊液由淡黄色变为奶白色,形成大小为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 的 CaO_2 纳米颗粒^[27]。反应方程式如下所示:



1.2.3 CaO_2 @FA 复合材料的制备

将 10 g 粉煤灰加入到纳米过氧化钙悬浊液中,在磁力搅拌器上连续搅拌 2 h,用去离子水将悬浊液多次离心洗涤至中性,置于 85°C 的真空干燥箱中烘干,冷却后得到灰白色粉末状固体,即为 CaO_2 @FA 复合材料。

1.3 CaO_2 @FA 复合材料的表征

采用扫描电子显微镜(SEM,蔡司 Sigma HD 型)观察粉煤灰和吸附前后 CaO_2 @FA 复合材料的微观形貌和特征;采用 X 射线能谱色散谱仪(EDS, Thermo, 美国)对粉煤灰和吸附前后的 CaO_2 @FA 复合材料表面元素进行分析;采用 X 射线衍射分析(XRD, Bruker AXS D8, 德国)对粉煤灰和吸附前后材料的晶体物相进行定性、定量分析;采用比表面积孔径分布(BET, 康塔 Autosorb-IQ-MP)对粉煤灰和吸附前后 CaO_2 @FA 的比表面积、孔径分布进行分析;采用红外光谱(FTIR, 赛默飞 IN10)分析粉煤灰和 CaO_2 @FA 复合材料含有的化学键和表面官能团。

1.4 CaO_2 @FA 对磷的吸附实验

1.4.1 除磷的影响因素

(1) 投加量 称取 0.05、0.10、0.15、0.20 和

0.30 g 的 CaO_2 @FA 复合材料于 5 个 150 mL 具塞锥形瓶中,加入 100 mL 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液,在 25°C 、 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中振荡 12 h,每隔一段时间,取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 水相滤膜,测量剩余磷浓度。

(2) 初始 pH 值 称取 0.15 g CaO_2 @FA 复合材料于 150 mL 具塞锥形瓶中,加入 100 mL 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液,并用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液和 NaOH 溶液将初始 pH 调节至 3、5、7、9 和 11,在 25°C 、 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中振荡 12 h 后,取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 水相滤膜,测量剩余磷浓度。

(3) 共存离子 分别称取 0.710 g Na_2SO_4 、0.425 g NaNO_3 、0.420 g NaHCO_3 、0.293 g NaCl 和 0.530 g Na_2CO_3 于 150 mL 具塞锥形瓶中,每份中加入 0.15 g CaO_2 @FA 复合材料,最后用 100 mL 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液配制成共存离子溶液,在 25°C 、 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中振荡 12 h 后,取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 水相滤膜,测量剩余磷浓度。

1.4.2 吸附动力学和等温吸附实验

(1) 反应动力学研究 称取 0.15 g CaO_2 @FA 投入 150 mL 具塞锥形瓶中,分别加入 100 mL 浓度为 100、200 和 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液中,置于 25°C 、 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器中振荡 12 h,在 5、10、15、20、30、60、120、180、240、300、360、420、480、540、600、660 和 720 min 取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 水相滤膜,测量剩余磷浓度。

(2) 吸附等温线研究 各称取 0.15 g CaO_2 @FA 投入 5 个 150 mL 具塞锥形瓶中,分别加入 100 mL 浓度为 200、400、600、800 和 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液中,分别置于 25、45 和 60°C 的恒温振荡器中以 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡 12 h,取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 水相滤膜,测量剩余磷浓度。

1.5 CaO_2 @FA 对生活污水中磷的处理方法

取 1 L 苏州某污水厂的含磷废水于混凝搅拌杯中,分别投加 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0 g 的 CaO_2 @FA 复合材料,混凝程序为:快搅 2 min ($300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),慢搅 25 min ($120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),最后沉淀 30 min,取上清液采用钼锑抗比色法测磷浓度、纳氏试剂分光光度法测氨氮和重铬酸钾法测 COD,沉淀物烘干后采用碳酸氢钠浸提-钼锑抗分光光度法测有效磷的含量。

1.6 CaO_2 @FA 对土壤的改良作用

取苏州市郊区某农田的表层土壤(0~20 cm),将土壤样品自然风干后研磨过 100 目筛保存在密封袋中,分别取 100 g 实验土壤与 0.1、0.5 和 1.0 g 的

CaO_2 @FA 回收沉淀物充分混合, 装入花盆中按顺序标记, 置于通风处进行观察, 根据文献[28]中的方法测定其基础理化性质。

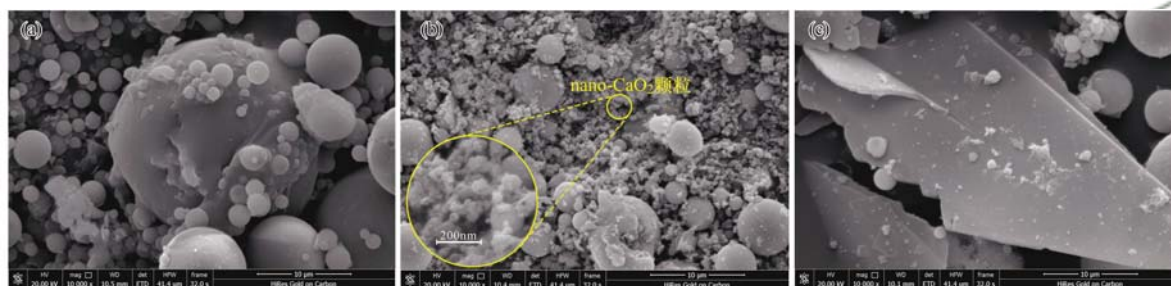
2 结果与讨论

2.1 CaO_2 @FA 复合材料的表征

2.1.1 SEM、EDS 和 BET 的结果分析

粉煤灰和吸附前后的 CaO_2 @FA 复合材料的形貌如图 1 所示。原始粉煤灰表面呈现大量的圆球状颗粒堆积, 形成致密光滑的表面[图 1(a)], 这与胡雪筠等^[29]的研究结果一致。当粉煤灰被改性后, 大量纳米级的过氧化钙被负载到粉煤灰的表面[图 1(b)], 纳米级过氧化钙呈不规则的圆球形, 平均粒径约为 20~30 nm, 大量堆叠在粉煤灰的空隙中, 增

大了粉煤灰的比表面积。BET 的分析结果也可证实。粉煤灰在改性后 BET 比表面积从 $1.388 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $4.641 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔容由 $0.003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $0.025 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔内直径也从 3.830 nm 增加至 7.615 nm; 吸磷后 CaO_2 @FA 复合材料比表面积减少到 $1.139 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔容也下降至 $0.008 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外, CaO_2 的成功负载也可由图 2(a) 和图 2(b) 证实, 钙元素含量增加了 16.1%。图 1(c) 则展示了 CaO_2 @FA 吸附磷之后的形貌。纳米级的 CaO_2 由细小的圆球颗粒变成表面光滑的片状结构, 钙离子通过化学吸附与磷酸盐形成钙磷沉淀, 再通过物理吸附将其固定在复合材料表面。图 2(b) 和图 2(c) 则对磷的吸附进行了证实, 复合材料表面磷元素含量从 0 增加到 11.4%。



(a) 粉煤灰; (b) 吸附前 CaO_2 @FA; (c) 吸附后 CaO_2 @FA

图 1 粉煤灰和吸附前后 CaO_2 @FA 的 SEM 图像

Fig. 1 SEM pictures of fly ash and CaO_2 @FA before and after adsorption

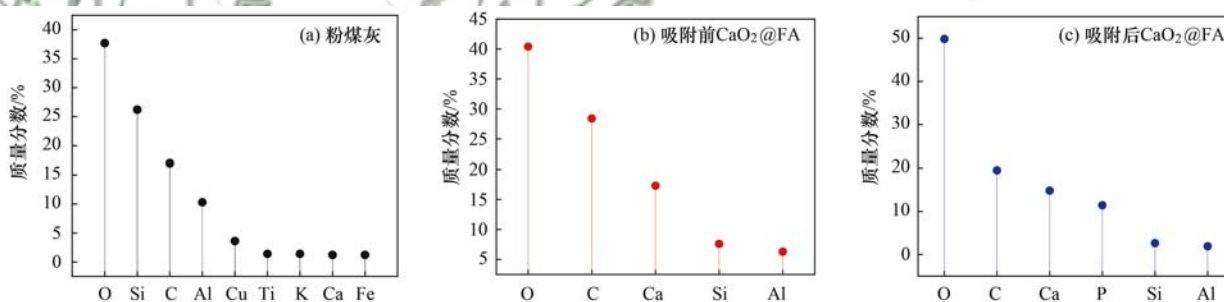


图 2 粉煤灰和吸附前后 CaO_2 @FA 的 EDS 图像

Fig. 2 EDS pictures of fly ash and CaO_2 @FA before and after adsorption

2.1.2 FTIR 结果分析

图 3 显示, CaO_2 @FA 在 875 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, Rastinard 等^[30]的研究表明, 为 CaO_2 中 O—O 键, 说明 CaO_2 被成功负载到粉煤灰表面。从 CaO_2 @FA 吸磷后的 FTIR 结果中可看出, CaO_2 @FA 吸附磷酸盐后在 566 cm^{-1} 和 602 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 为 P—O 键的弯曲振动峰, 1054 cm^{-1} 处有 P—O 伸缩振动峰。此外, 1398 cm^{-1} 处和 875 cm^{-1} 处的吸收峰减弱, 说明 CaO_2 中的 O—O 键和 Al—OH 键断裂^[31,32], 与磷酸根结合生成磷酸钙沉淀^[33]。

2.1.3 XRD 结果分析

图 4 为 CaO_2 @FA 吸磷前后的 X 射线衍射结果。从粉煤灰的 XRD 图谱可见, CaO_2 @FA 复合材料在 2θ 为 30.273° 、 35.598° 、 47.306° 、 51.594° 、 53.210° 和 60.897° 出现新的衍射峰, 这与 CaO_2 的 X 射线衍射标准卡片 (NO. 03-0865) 中的图谱特征峰一致, CaO_2 @FA 复合材料表面被成功负载 CaO_2 。图 4(b) 所示, CaO_2 @FA 在吸附磷酸盐后, 在 25.879° 、 31.773° 、 39.818° 、 42.029° 、 49.468° 和 53.143° 出现新的衍射峰, 与羟基磷酸钙 (JCPDS NO. 09-0432) 标准卡片一致, 说明 CaO_2 @FA 材料主要以羟基磷酸钙的形式实现磷回收。

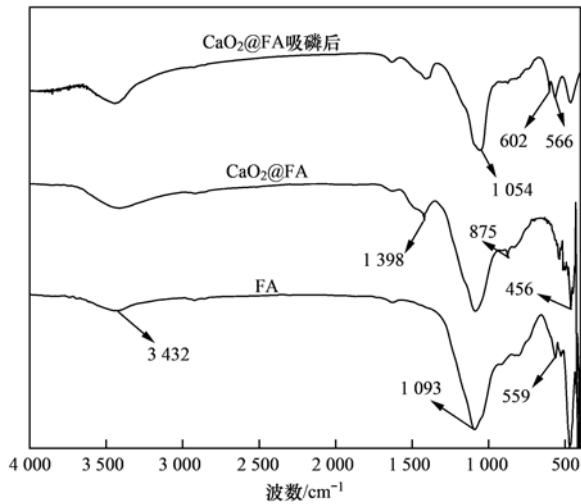


图3 粉煤灰和 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 吸附磷酸盐前后的 FTIR 图像

Fig. 3 FTIR images of fly ash and $\text{CaO}_2\text{@FA}$ before and after phosphate adsorption

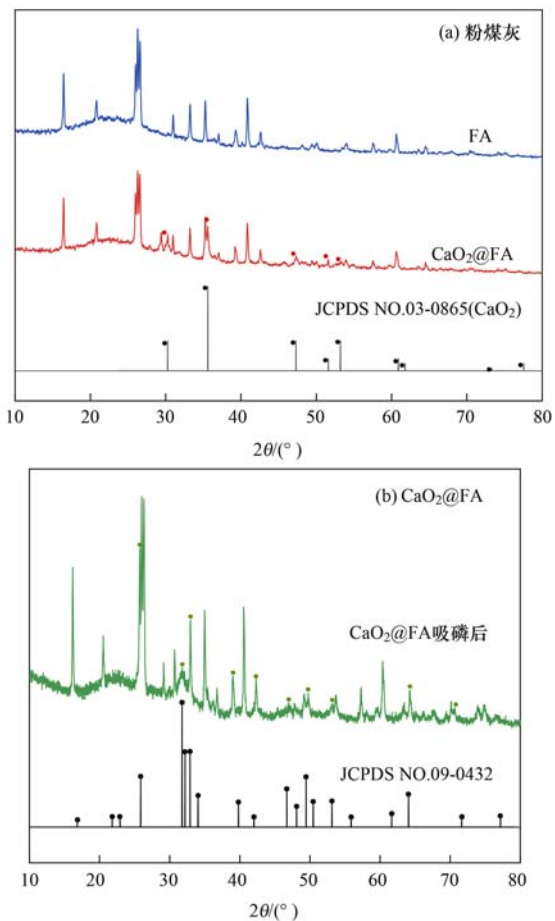


图4 粉煤灰和 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 吸磷前后的 XRD 图像

Fig. 4 XRD images of fly ash and $\text{CaO}_2\text{@FA}$ before and after phosphorus absorption

2.2 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对磷的吸附实验

2.2.1 除磷的影响因素

(1) 投加量 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 复合材料的投加量对除磷效果的影响如图5所示。从中可知, $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 复合材料对磷的吸附效果显著优于粉煤灰。随着

$\text{CaO}_2\text{@FA}$ 投加量增加,对磷的吸附量逐渐提高。但是,吸附时间对复合材料除磷也有显著影响。即使复合材料投加量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,延长吸附时间至3 h,对磷的去除率也可达到90%以上。当投加量为 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附时间为1 h,磷的去除率达到90.8%。

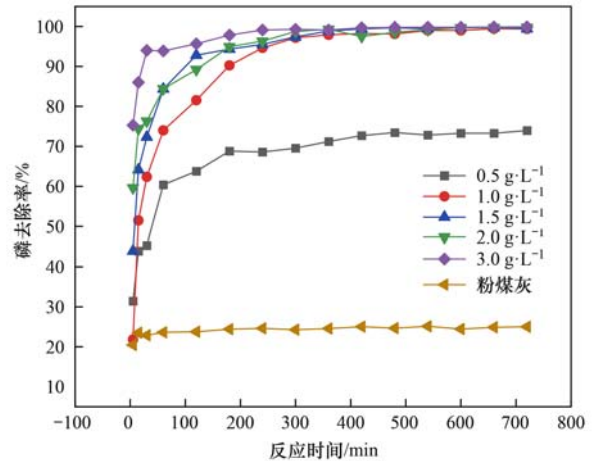


图5 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 投加量对除磷效果的影响

Fig. 5 Effect of $\text{CaO}_2\text{@FA}$ dosage on the adsorption performance

(2) 初始 pH 图6为溶液初始 pH 值对 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 复合材料除磷效果的影响。从中可知,当溶液的初始 pH 值从3升高至11, $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对磷的去除效果均能达到80%以上,呈现先增大后减少的趋势,说明 pH 值为7~9最适宜。这与生活污水的 pH 值相一致。图6也显示,投加 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 复合材料会引起水体 pH 值轻微增加。其原因是复合材料表面负载的 CaO_2 在水中能释放出 OH^- 。研究显示,在较高 pH 值溶液中,磷酸盐主要以 HPO_4^{2-} 存在,可与 Ca^{2+} 迅速生成磷酸钙沉淀;当 pH 值较低时, HPO_4^{2-} 转变成 H_2PO_4^- ,不利于 Ca^{2+} 与其反应^[34,35]。但与 Liu 等^[34] 和 Lei 等^[35] 研究不同的是,当 $\text{pH} = 11$ 时, $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对磷的去除率有所下降,推测原因为:

①当溶液中存在大量的 OH^- ,纳米级的 CaO_2 过氧

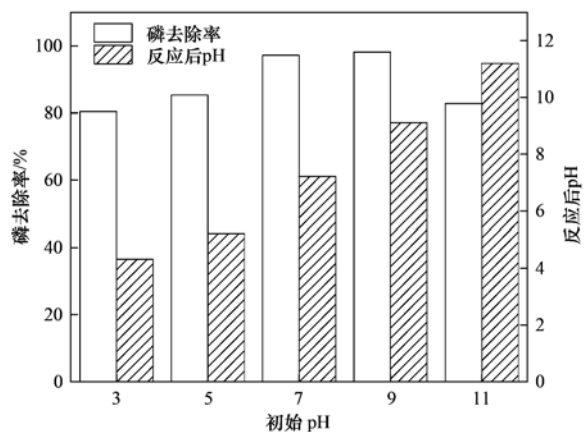


图6 初始 pH 值对除磷效果的影响

Fig. 6 Effect of initial pH on the adsorption performance

化钙被钝化,与 HPO_4^{2-} 结合的 Ca^{2+} 减少^[36]; ②在较高的碱性条件下 ($\text{pH} > 9.5$), 会导致 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 复合材料中的氢氧化铝凝胶溶解, 并使吸附的磷酸盐重新释放到水中^[37].

(3) 共存离子 生活污水中的共存阴离子会对复合材料吸附磷产生负面影响. 其中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对复合材料吸附磷的抑制作用最明显, 与空白组对比, 去除率从 100% 下降至 94% 左右. 一部分 HCO_3^- 电离出 CO_3^{2-} , 易与 Ca^{2+} 形成碳酸钙沉淀, 从而降低 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对磷的去除能力. 其他阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 对 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 复合材料的抑制作用不强, 去除率均能达到 98% 左右, 说明 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 复合材料对磷的吸附具有一定的选择性和抗干扰

能力.

2.2.2 吸附动力学和等温吸附实验

(1) 吸附动力学 为研究 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 复合材料对磷的吸附量与吸附时间的关系, 采用准一级动力学方程和准二级动力学方程进行拟合 (拟合参数见表 1). 由表 1 中吸附动力学模型的拟合系数 R^2 可知, 准一级动力学和准二级动力学都适合用于 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对磷酸盐的吸附动力学过程. 这表明, 对于 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 吸附磷而言, 物理吸附和化学吸附同时存在. 磷浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时主要以化学吸附为主. 随着磷浓度增加, 吸附常数 k_1 和 k_2 反而减小, 说明 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对低浓度的磷吸附速率更快, 对于高浓度的磷则需要更多的吸附时间.

表 1 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 吸附磷酸盐的动力学拟合参数

浓度 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	拟合准一级动力学			拟合准二级动力学		
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	R^2
50	30.262	0.305	0.981	32.580	0.015	0.997
100	62.580	0.179	0.984	68.701	0.004	0.987
200	118.910	0.125	0.971	131.300	0.002	0.980

(2) 等温吸附实验 图 7 显示了 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对磷的吸附过程. 分别用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合, 发现, Langmuir 模型更适合描述 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对磷的吸附过程, 对磷的最大吸附量为 $185.776 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (20°C). 从中可知, 当平衡浓度低于 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附速率急速上升, 主要是因为 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 表面存在大量的吸附位点、表面电荷和官能团. 随着磷酸盐的平衡浓度逐渐增加, $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 的吸附量也逐渐增加, 但吸附速率减慢. 同时, 随着温度增加, $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 的吸附量略有下降, 原因可能是 CaO_2 在粉煤灰表面的吸附过程是自发的放热过程, 随着温度升高, CaO_2 分解速度缓慢, 导致 Ca^{2+} 浓度降低, 吸附量减少^[38].

2.2.3 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对生活污水中磷的处理效果

$\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对生活污水中磷的吸附效果如图 8 所示. 随着 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 投加量的增加, 沉淀物质的质量也显著增加. 计算可知, 每 $\text{g CaO}_2\text{@FA}$ 投加量下, 可获得污水絮凝沉淀物的质量分别为: 2.68、2.15、1.66、1.28、1.35 和 1.15 g . 可见, 当 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 投加量为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 材料的利用效率最高.

沉淀物质中生物有效磷含量显著影响着后继植物的利用效率. 当投加量为 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 收集的沉淀物中有效磷含量所占质量分数最高, 可达 $1.658 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 当投加量超过 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 虽然沉淀物中有效磷含量提高, 但质量分数降低, 未达到最佳富集程度. 故选用投加量为 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 进行污水处理, 其他污染物

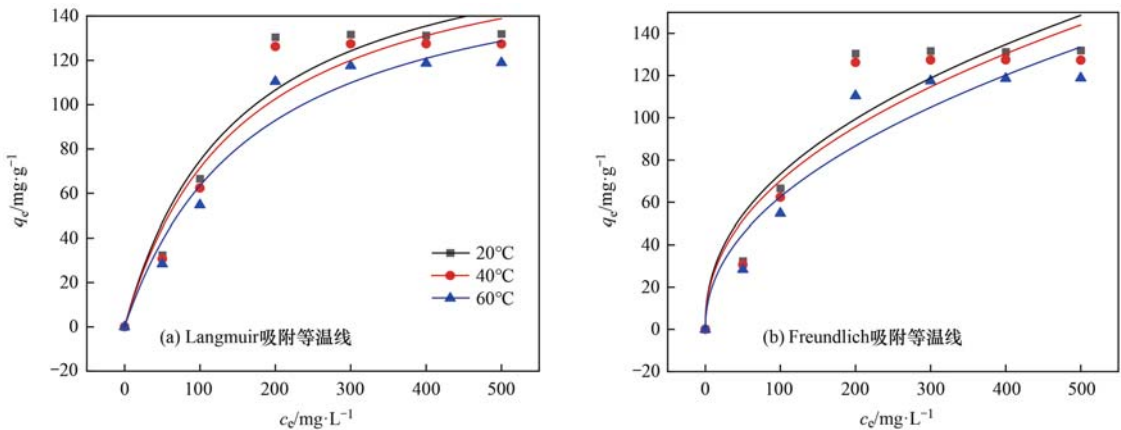


图 7 不同温度下 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对磷酸盐的吸附等温线

Fig. 7 Isotherms for phosphate adsorption on $\text{CaO}_2\text{@FA}$ at different temperatures

去除效果如表 2 所示. 从中可知, $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对污水中的氨氮和 COD 也有一定的去除效果, 氨氮的去除率可达 15%, COD 的去除率可达 65% 左右.

值得指出的是, 由于复合材料中的过氧化钙具有强氧化性, 可将 COD 等有机物氧化降解, 再通过

絮凝沉淀的方式去除. 这可能导致后继生物处理工艺受到负面影响. 因此, 应尽可能保留更多的有机物, 以有利于后继生物工艺运行. 实际应用中, 必须考虑磷吸附和有机物保留之间的平衡关系. 这使得复合材料吸附磷与复合材料氧化有机物之间的协同关系值得深入研究.

表 2 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对污水水质指标的影响

Table 2 Effect of $\text{CaO}_2\text{@FA}$ on wastewater quality indicators

水质指标	$\rho(\text{TP})$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{COD})$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	DO / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
反应前	12.38	52.64	368.2	6.5	0.33
反应后	0.87	44.74	132.5	7.3	0.87

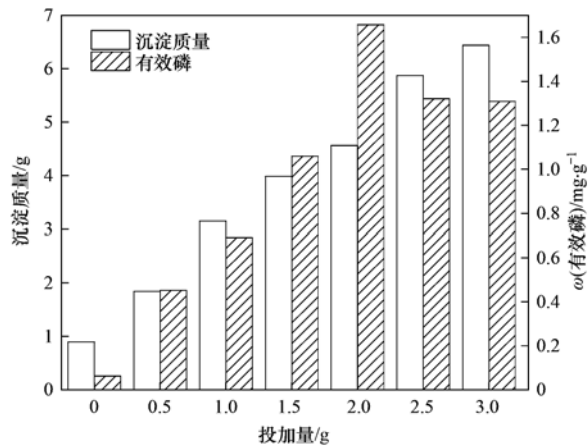


图 8 不同投加量对污水中磷的回收效果

Fig. 8 Effect of phosphorus in sewage with different dosages

2.2.4 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 复合材料运行成本对比

为验证 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 复合材料的经济可行性, 对不同除磷材料进行运行成本计算, 按照材料的最大吸附量计算出材料吸附 100 mg 磷酸盐的质量, 再根据制备方式和药剂成本计算价格, 最后得出不同除磷材料每回收 100 mg 磷酸盐的运行成本. 结果如表 3 所示. 从中可见, 介孔材料制备复杂, 成本较高; 复合絮凝剂吸附量高, 成本较低, 但容易产生大量的污泥; 改性生物炭和活性炭对磷的吸附能力有限, 本研究采用的 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 材料利用废弃粉煤灰作为原料, 成本低廉, 负载过氧化钙后大大提高材料的吸附量, 具有一定的经济性和可行性.

表 3 不同除磷材料的吸附量及运行成本对比

Table 3 Comparison of adsorption capacity and operating cost of different phosphorus removal materials

除磷材料	去除机制	最大吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	运行成本/元	文献
介孔材料	吸附法	41.41	33.34	[39]
复合絮凝剂	混凝沉淀	132.30	2.83	[40]
改性生物炭	吸附法	45.63	6.23	[41]
改性活性炭	吸附法	4.52	90.21	[42]
$\text{CaO}_2\text{@FA}$ 材料	化学沉淀法和吸附法	185.78	0.76	本研究

2.2.5 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对土壤的改良作用

由表 4 可知, 随着 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 回收沉淀物的投加量增加, 土壤的 pH 值、有效磷、速效钾、全氮和有机质均逐渐增加. $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 回收沉淀物的投加量从 0.1 g 增加至 1.0 g, 土壤 pH 值增加 1.56 个单位, 可有效改善酸性土壤的 pH 值. 武琳等^[43]的研究结果

指出, 原始粉煤灰中含有丰富的速效钾 ($107.48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和速效磷 ($15.58 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 可有效提高土壤中的钾和磷元素.

此外, 将本研究中复合材料对有效磷的增加效果与其他研究做了对比, 见表 5. 从中可知, 与葛启隆等^[44]、王波等^[45]和郭帅等^[46]的研究相比, 本

表 4 $\text{CaO}_2\text{@FA}$ 对土壤理化性质的影响

Table 4 Effect of $\text{CaO}_2\text{@FA}$ on soil physical and chemical properties

投加量/g	pH	$\omega(\text{有效磷})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{速效钾})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{全氮})$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{有机质})$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
空白	6.64	14.23	167.70	0.73	12.60
0.1	6.87	28.87	261.62	0.92	22.36
0.5	7.64	46.25	427.10	1.27	36.70
1.0	8.20	87.36	615.46	1.63	40.22

表 5 不同土壤改良剂对土壤有效磷含量影响
Table 5 Comparison of soil available phosphorus content

磷肥	CLH + ZL ^[44]	BPH + ZL ^[44]	KMg-BC/P ^[45]	BC ^[46]	CaO ₂ @FA(本研究)
土壤有效磷增加量/%	45.72	32.25	56.06	15.50	102.9

研究中,将污水处理中回收的复合材料用于土壤改良,土壤中有有效磷增加了 102.9%,显著高于其他研究.这也暗示了该复合材料对磷的富集效率更高.

3 结论

(1) 粉煤灰表面负载 CaO₂ 后,比表面积增加至 4.641 m²·g⁻¹,总孔容增大至 0.025 cm³·g⁻¹. CaO₂@FA 复合材料的最大吸附容量为 185.776 mg·g⁻¹ (20℃).

(2) 共存离子对 CaO₂@FA 复合材料的吸附效果有一定的影响. HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 的抑制作用较明显,SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 Cl⁻ 则影响不大.

(3) CaO₂@FA 复合材料应用于生物处理之前,对污水中磷富集作用明显.当投加量为 2.0 g·L⁻¹ 时,磷的富集效率高达 93%,回收沉淀物中的有效磷含量达到 1.658 mg·g⁻¹.但对有机物的去除,可能会对后继生物处理有一定的负面影响.

(4) CaO₂@FA 复合材料富集磷后,可作为土壤改良剂.与对照相比,土壤中有有效磷含量增加了 102.9%.

参考文献:

[1] 陈仁杰,荆肇乾,谢禹,等. 污水生物强化磷回收技术研究[J]. 应用化工, 2021, 50(5): 1377-1381.
Chen R J, Jing Z Q, Xie Y, et al. Research on wastewater biological enhanced phosphorus recovery technology[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(5): 1377-1381.

[2] Kumari S, Jose S, Tyagi M, et al. A holistic and sustainable approach for recovery of phosphorus via struvite crystallization from synthetic distillery wastewater[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 254, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120037.

[3] Dox K, Everaert M, Merckx R, et al. Optimization of phosphate recovery from urine by layered double hydroxides[J]. Science of the Total Environment, 2019, 682: 437-446.

[4] Furuya K, Hafuka A, Kuroiwa M, et al. Development of novel polysulfone membranes with embedded zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure for phosphate recovery from water through membrane filtration[J]. Water Research, 2017, 124: 521-526.

[5] 张红, 缪恒锋, 阮文权, 等. 铁负载阴离子交换树脂高效除磷研究[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1): 25-31.
Zhang H, Miao H F, Ruan W Q, et al. High-efficient adsorption of phosphate by iron ion loaded anion exchange resin[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(1): 25-31.

[6] 胡德秀, 张艳, 张聪. EDTA 对剩余污泥磷释放及 MAP 法磷回收影响[J]. 中国环境科学, 2019, 39(4): 1611-1618.
Hu D X, Zhang Y, Zhang C. Effects of EDTA on phosphorus

release in excess sludge and phosphorus recovery by MAP[J]. China Environmental Science, 2019, 39(4): 1611-1618.

[7] 王东豪, 郑平, 邱琳, 等. 羟基磷酸钙联合生物介质结晶除磷新工艺[J]. 中国环境科学, 2017, 37(11): 4117-4124.
Wang D H, Zheng P, Qiu L, et al. New process for phosphorus removal with the combination of biological medium addition and calcium hydroxyphosphate crystallization [J]. China Environmental Science, 2017, 37(11): 4117-4124.

[8] 邹海明, 吕锡武, 李婷. 诱导 HAP 结晶回收污水中磷主要影响因素分析[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2013, 43(5): 1005-1010.
Zou H M, Lv X W, Li T. Analysis of major influential factors on phosphorus recovery from wastewater using induced HAP crystallization process [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2013, 43(5): 1005-1010.

[9] Dai H L, Lu X W, Peng Y H, et al. An efficient approach for phosphorus recovery from wastewater using series-coupled air-agitated crystallization reactors[J]. Chemosphere, 2016, 165: 211-220.

[10] Song Y H, Donnert D, Berg U, et al. Seed selections for crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(5): 591-595.

[11] Song Y H, Weidler P G, Berg U, et al. Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery[J]. Chemosphere, 2006, 63(2): 236-243.

[12] 张艳. 城市污水处理厂剩余污泥鸟粪石法磷回收特性研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2019.
Zhang Y. Characteristics of struvite phosphorus recovery from surplus sludge in municipal sewage treatment plant[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019.

[13] 郝晓地, 郭小媛, 刘杰, 等. 磷危机下的磷回收策略与立法[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(9): 1196-1200.
Hao X D, Guo X Y, Liu J, et al. Strategy and legislation of phosphorus recovery under the phosphorus crisis [J]. Environmental Pollution & Control, 2021, 43(9): 1196-1200.

[14] Li B, Huang H M, Boiarkina I, et al. Phosphorus recovery through struvite crystallisation: Recent developments in the understanding of operational factors[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 248, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.07.025.

[15] Lin L, Zhang Y L, Beckman M, et al. Process optimization of anammox-driven hydroxyapatite crystallization for simultaneous nitrogen removal and phosphorus recovery [J]. Bioresource Technology, 2019, 290, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121779.

[16] 吴健, 平倩, 李咏梅. 鸟粪石结晶成粒技术回收污泥液中磷的中试研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 941-947.
Wu J, Ping Q, Li Y M. A pilot-scale study on struvite pellet crystallization for phosphorus recovery from sludge liquor[J]. China Environmental Science, 2017, 37(3): 941-947.

[17] 杨露, 平倩, 李咏梅. 低磷浓度下鸟粪石结晶成粒及反应器流态模拟[J]. 中国环境科学, 2016, 36(4): 1017-1026.
Yang L, Ping Q, Li Y M. Struvite pellet crystallization at low phosphorus concentration and fluidization simulation of the reactor [J]. China Environmental Science, 2016, 36(4): 1017-1026.

- [18] 李晓云. 纳米 CaO_2 /生物炭复合材料对水体中磷的回收及资源化利用[D]. 成都: 成都理工大学, 2020.
Li X Y. Phosphate recovery from aqueous solutions using nano- CaO_2 /BC composite and its resourceable utilization [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2020.
- [19] 李雨平, 姜莹莹, 刘宝明, 等. 过氧化钙(CaO_2)联合生物炭对河道底泥的修复[J]. 环境科学, 2020, **41**(8): 3629-3636.
Li Y P, Jiang Y Y, Liu B M, *et al.* Restoration of river sediment by calcium peroxide (CaO_2) combined with biochar [J]. Environmental Science, 2020, **41**(8): 3629-3636.
- [20] 夏德春, 郑翔, 吕树光, 等. 过氧化钙缓释材料对河道水固磷及底泥控磷的机理研究[J]. 环境污染与防治, 2020, **42**(5): 553-557, 564.
Xia D C, Zheng X, Lv S G, *et al.* Slow-release CaO_2 and its mechanisms on adsorption of phosphorus in river water and control of phosphorus in sediment [J]. Environmental Pollution & Control, 2020, **42**(5): 553-557, 564.
- [21] 项宁. CaO_2 、沸石以及抗坏血酸耦合联用对城区黑臭水体的原位化学处理研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2020.
Xiang N. Study on in-situ chemical treatment of urban black and odorous water by coupling of CaO_2 , zeolite and ascorbic acid [D]. Nanchang: Nanchang University, 2020.
- [22] 徐楚天, 李大鹏, 张帅, 等. 磁性硅藻土负载纳米过氧化钙对水中磷酸盐吸附[J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 792-800.
Xu C T, Li D P, Zhang S, *et al.* Phosphate adsorption from water on CaO_2 -loaded magnetic diatomite [J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 792-800.
- [23] Wang S B, Wu H W. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **136**(3): 482-501.
- [24] 孟阳, 王书肖. 粉煤灰综合利用过程中汞的二次释放规律研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(9): 2993-2999.
Meng Y, Wang S X. Study on mercury re-emissions during fly ash utilization [J]. Environmental Science, 2012, **33**(9): 2993-2999.
- [25] 郑以梅. 粉煤灰中环境敏感性微量元素含量分布及淋滤析出特征研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2017.
Zheng Y M. Distribution and leaching characteristic of environmentally sensitive trace elements in coal ash [D]. Hefei: Anhui University, 2017.
- [26] 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 等. 调理剂对磷镉富集土壤中两种元素交互作用的影响[J]. 环境科学, 2021, **42**(6): 3028-3036.
Huang Y, Hu X Y, Cao K K, *et al.* Interaction and mechanism between conditioning agents and two elements in the soil enriched with phosphorus and cadmium [J]. Environmental Science, 2021, **42**(6): 3028-3036.
- [27] Wang H F, Zhao Y S, Li T Y, *et al.* Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: a kinetics study [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **303**: 450-457.
- [28] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [29] 胡雪筠, 蒋娟, 龙云川, 等. 酸改性粉煤灰 Pb^{2+} 吸附效应及机制探究[J]. 贵州科学, 2021, **39**(3): 67-74.
Hu X J, Jiang J, Long Y C, *et al.* Adsorption effect and mechanism of Pb^{2+} by acid modified fly ash [J]. Guizhou Science, 2021, **39**(3): 67-74.
- [30] Rastinfard A, Nazarpak M H, Moztarzadeh F. Controlled chemical synthesis of CaO_2 particles coated with polyethylene glycol: Characterization of crystallite size and oxygen release kinetics [J]. RSC Advances, 2018, **8**(1): 91-101.
- [31] 刘延慧. 碱法改性粉煤灰处理印染废水的研究[J]. 化工管理, 2020, (34): 88-89.
- [32] 张长栓, 赵峰, 张继军, 等. 纳米尺寸氧化铝的红外光谱研究[J]. 化学学报, 1999, **57**(3): 275-280.
- [33] 赵亚丽, 宋永会, 钱锋, 等. 不同 Ca/P 比下碳酸根对磷酸钙沉淀反应回收磷的影响[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(5): 1755-1760.
Zhao Y L, Song Y H, Qian F, *et al.* Effect of carbonate on calcium phosphate precipitation at different Ca/P ratios for phosphorus recovery [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(5): 1755-1760.
- [34] Liu Y, Sheng X, Dong Y H, *et al.* Removal of high-concentration phosphate by calcite: effect of sulfate and pH [J]. Desalination, 2012, **289**: 66-71.
- [35] Lei Y, Song B N, Van Der Weijden R D, *et al.* Electrochemical induced calcium phosphate precipitation: Importance of local pH [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(19): 11156-11164.
- [36] 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.
- [37] Jensen H S, Reitzel K, Egemose S. Evaluation of aluminum treatment efficiency on water quality and internal phosphorus cycling in six Danish lakes [J]. Hydrobiologia, 2015, **751**(1): 189-199.
- [38] Li X Y, Xie Y H, Jiang F, *et al.* Enhanced phosphate removal from aqueous solution using resourceable nano- CaO_2 /BC composite: Behaviors and mechanisms [J]. Science of the Total Environment, 2020, **709**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136123.
- [39] 张惠欣, 王有臣, 夏邦望, 等. ZrO_2 掺杂介孔活性炭材料的制备及除磷性能研究[J]. 工业水处理, 2019, **39**(5): 74-77.
Zhang H X, Wang Y C, Xia B W, *et al.* Preparation of ZrO_2 -doped mesoporous activated carbon materials and phosphorus removing capability [J]. Industrial Water Treatment, 2019, **39**(5): 74-77.
- [40] 杨成梅. 复合絮凝剂的制备及废水处理工艺优化研究[J]. 化学工程师, 2021, **35**(4): 10-13.
Yang C M. Study on preparation of composite flocculant and optimization of wastewater treatment process [J]. Chemical Engineer, 2021, **35**(4): 10-13.
- [41] 许润, 石程好, 唐倩, 等. 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭除磷性能[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1834-1841.
Xu R, Shi C H, Tang Q, *et al.* Phosphate removal using rice husk biochars modified with lanthanum hydroxide [J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1834-1841.
- [42] 赵鹏, 李红艳, 崔建国, 等. 载铝活性炭纤维的制备及其脱氮除磷性能[J]. 工业水处理, 2020, **40**(11): 79-83.
Zhao P, Li H Y, Cui J G, *et al.* Preparation of aluminum-loaded activated carbon fiber and its nitrogen and phosphorus removal performance [J]. Industrial Water Treatment, 2020, **40**(11): 79-83.
- [43] 武琳, 郑永红, 张治国, 等. 粉煤灰用作土壤改良剂的养分和污染风险评价[J]. 环境科学与技术, 2020, **43**(9): 219-227.
- [44] 葛启隆, 田琦, 丰开庆, 等. 磷改性生物炭与沸石配施对土

- 壤有效磷释放的影响[J]. 环境科学研究, 2022, **35**(1): 219-229.
- Ge Q L, Tian Q, Feng K Q, *et al.* Effect of co-application of phosphorus-modified hydrochar and zeolite on release of soil available phosphorus[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, **35**(1): 219-229.
- [45] 王波, 罗婷, 勾曦, 等. 碱活化载镁橘皮生物炭除磷后对土壤的改良作用[J]. 农业环境科学学报, 2021, **40**(1): 155-162.
- Wang B, Luo T, Gou X, *et al.* Effects of alkali-activated magnesium-loaded orange peel biochar on soil improvement after phosphorus absorption [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, **40**(1): 155-162.
- [46] 郭帅, 杨梢娜, 黄芳晨, 等. 不同生物炭配比对小青菜生长及土壤改良效果的影响[J]. 浙江农业科学, 2020, **61**(7): 1295-1297.
- Guo S, Yang S N, Huang F C, *et al.* Effects of different biochar ratios on growth of *Brassica chinensis* L. and soil improvement [J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2020, **61**(7): 1295-1297.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2021年12月27日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议发布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单.《环境科学》连续20次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号.“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定.该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响.



CONTENTS

Regionalization and Analysis of PM _{2.5} and O ₃ Synergetic Prevention and Control Areas Based on Remote Sensing Data	LI Shen-xin, ZOU Bin, ZHANG Feng-ying, <i>et al.</i>	(4293)
Analysis of a Typical Ozone Pollution Process in Guangzhou in Winter	PEI Cheng-lei, XIE Yu-tong, CHEN Xi, <i>et al.</i>	(4305)
Establishment and Application of Foshan Ozone Concentration Forecast Equation	CHEN Chen, HONG Ying-ying, TAN Hao-bo, <i>et al.</i>	(4316)
Establishment of High-Resolution Emissions Inventory in Wuhai and Its Application in Exploring the Causes of Ozone Pollution	ZHANG Rui-xin, CHU Bo, SHANG Chun-lin, <i>et al.</i>	(4327)
Investigating the Pollutants of Marine Shipping Emissions Along the East China Sea by Combining in-situ Measurements and Automatic Identification System	QIU Hao, LIU Dan-tong, WU Yang-zhou, <i>et al.</i>	(4338)
Chemical Component of Particulate Matters and VOCs Characteristics During Vehicle Brake Processes	MEN Zheng-yu, LIU Du-you, GUO Quan-you, <i>et al.</i>	(4348)
Characterization of VOCs Emissions from Caged Broiler House in Winter	CAO Tian-tian, ZHENG Yun-hao, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(4357)
Concentrations and Community Structures of Culturable Bacteria in Aerosols of Household Garbage Stations in Shanghai	LU Bing-jie, ZHANG Xiang, WANG Chuan, <i>et al.</i>	(4367)
Inventory and Distribution Characteristics of Anthropogenic Ammonia Emissions in Zhejiang Province from 2008 to 2018	FANG Li-jiang, YANG Yi-qun, YE Guan-qiong	(4380)
Roadmap of Coal Control and Carbon Reduction in the Steel Industry Under the Carbon Peak and Neutralization Target	XUE Ying-lan, ZHANG Jing, LIU Yu, <i>et al.</i>	(4392)
Carbon Emission Reduction Effect of Spatial Correlation Network Structure Characteristics: From the Perspective of Urban Agglomeration	ZHENG Hang, YE A-zhong	(4401)
Pollution and Carbon Reduction Effect of OFDI in China and Its Mechanism	BAI Zi-han, LÜ Lian-hong, ZHAO Ming-xuan, <i>et al.</i>	(4408)
Variation Characteristics of Surface Water Quality in China in Recent Years	JI Xiao-yan, HOU Huan-huan, WANG Shan-shan, <i>et al.</i>	(4419)
Distribution, Risk, and Influencing Factors of Microplastics in Surface Water of Huangshui River Basin	FAN Meng-yuan, HUANG Yi-mei, ZHANG Hai-xin, <i>et al.</i>	(4430)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics in the Surface Water of the Fenhe River Basin and Influence Factors	ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, WANG Zhi-heng, <i>et al.</i>	(4440)
Characteristics and Causes of High-manganese Groundwater in Pearl River Delta During Urbanization	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(4449)
Characteristics and Causes of Groundwater Salinization in the Plain Area of the Lower Kashgar River	LU Han, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i>	(4459)
Sources and Biogeochemical Processes of Nitrate in the Laolongdong Karst Underground River Basin, Chongqing	WANG Yu-yang, YANG Ping-heng, ZHANG Jie-ru	(4470)
Succession Pattern and Consequences of the Dominant Species During Cyanobacterial Bloom and Its Influencing Factors	OUYANG Tian, ZHAO Lu, JI Lu-lu, <i>et al.</i>	(4480)
Structural Characteristics of Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Group of Drinking Water Reservoirs by Water Transmission from Modaomen Waterway in Zhuhai	ZHANG Mo-li, WANG En-rui, CHANG Sheng, <i>et al.</i>	(4489)
Effects of Nutrients on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and Bacteria in the Phycosphere	LÜ Ping, LI Hui-li, XU Yong, <i>et al.</i>	(4502)
Effect of Aging on Adsorption of Tetracycline by Microplastics and the Mechanisms	WANG Lin, WANG Shu-xin, ZENG Xiang-ying, <i>et al.</i>	(4511)
Effect of Colloids in Sediment and Soil on Their Sorption Behavior of Chloramphenicol	YAN Cai-xia, LUO Yan-qing, NIE Ming-hua, <i>et al.</i>	(4522)
Historical Antibiotic Stress Changed the Effects of Sulfamethoxazole and Trimethoprim on Activated Sludge: ARGs and Potential Hosts	ZHANG Zhong-xing, FAN Xiao-yan, LI Xing, <i>et al.</i>	(4536)
Spatial Distribution and Sources of Heavy Metals in Soil of a Typical Lead-Zinc Mining Area, Yangshuo	CHEN Meng, PAN Yong-xing, HUANG Yi-xiang, <i>et al.</i>	(4545)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Baiyangdian Lake	ZHENG Fei, GUO Xin, TANG Ming-yang, <i>et al.</i>	(4556)
Spatial Differentiation and Influencing Factor Analysis of Soil Heavy Metal Content at Town Level Based on Geographic Detector	GONG Cang, WANG Liang, WANG Shun-xiang, <i>et al.</i>	(4566)
Heavy Metal Emissions from Coal-fired Power Plants and Heavy Metal Pollution Characteristics and Health Risks in Surrounding Soils	CHE Kai, CHEN Chong-ming, ZHENG Qing-yu, <i>et al.</i>	(4578)
Enrichment Factors, Health Risk, and Source Identification of Heavy Metals in Agricultural Soils in Semi-arid Region of Hainan Island	YANG Jian-zhou, GONG Jing-jing, WANG Zhen-liang, <i>et al.</i>	(4590)
Speciation and Pollution Assessment of Heavy Metals in Mangrove Surface Sediments in Jiulong River Estuary	ZHANG Hua-lan, YU Rui-lian, WAN Rui-an, <i>et al.</i>	(4601)
Status of Heavy Metal in Organic Fertilizers in Main Tea Growing Regions of China	YI Xiao-yun, FANG Li, YANG Xiang-de, <i>et al.</i>	(4613)
Accumulation Characteristics and Sources of PAEs in Agricultural Soils in Gansu Province	CHEN Yu-yu, ZHANG Guang-quan, ZHANG Yang, <i>et al.</i>	(4622)
Distribution Characteristics of Soil Phosphorus Forms and Phosphatase Activity at Different Altitudes in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	GAO Yi-lun, FANG Fang, TANG Zi-chao, <i>et al.</i>	(4630)
Characteristics of Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Other Soil Physical and Chemical Factors in Cotton Fields with Different Continuous Cropping Years in the Oasis on the Northern Edge of Tarim Basin	LI Xin-zhu, GONG Lu, TANG Jun-hu, <i>et al.</i>	(4639)
Response of Soil Respiration Rates to Soil Temperature and Moisture at Different Soil Depths of <i>Caragana korshinskii</i> Plantation in the Loess-Hilly Region	SUN Ya-rong, WANG Ya-juan, ZHAO Min, <i>et al.</i>	(4648)
Influence of Biochar Application on Soil Nitrate Leaching and Phosphate Retention: A Synthetic Meta-analysis	JIANG Zhi-xiang, CUI Shuang, ZHANG Xin, <i>et al.</i>	(4658)
Role and Mechanism of Low Molecular-Weight-Organic Acids in Enhanced Phytoremediation of Heavy Metal Contaminated Soil	FANG Zhi-guo, XIE Jun-ting, YANG Qing, <i>et al.</i>	(4669)
Remediation Effect and Mechanism of Inorganic Passivators on Cadmium Contaminated Acidic Paddy Soil	ZHANG Jian, KONG Fan-yi, LU Sheng-gao	(4679)
Mechanism of Lead-zinc Enrichment and Resistance of Spent Mushroom Compost to Lead-Zinc Slag in <i>Koelerutera paniculata</i>	XIE Tian-zhi, CHEN Yong-hua, SU Rong-kui, <i>et al.</i>	(4687)
Phosphorus Enrichment Efficiency of CaO ₂ @FA Composites and the Effect of Its Recovered Material on Soil Improvement	YUE Wei, LI Da-peng, WU Ling-yu, <i>et al.</i>	(4697)
Effects of Early Rice Straw Returning with Reducing Potassium Fertilizer on Late Rice Yield and Soil Fertility	HUANG Qiao-yi, HUANG Jian-feng, HUANG Xu, <i>et al.</i>	(4706)
Effects of Continuous Straw Returning with Chemical Fertilizer on the Carbon Pool and Crop Yield of Rice-Rape Rotation Soils	CAI Ying, FU Si-wei, ZHANG Bo-rui, <i>et al.</i>	(4716)
Effects of Chemical Fertilizer Reduction Combined with Straw Application on Diazotrophic Communities in a Double Rice Cropping System	CHEN Kai-peng, WEI Ju-xian, CHEN Dan, <i>et al.</i>	(4725)
Impacts of Co-application of Chemical Fertilizer Reduction and Organic Material Amendment on Fluvo-aquic Soil Microbial N-cycling Functional Gene Abundances and N-converting Genetic Potentials in Northern China	LI Sheng-jun, HU He, LI Gang, <i>et al.</i>	(4735)
Response Characteristics of Soil Microbial Community Under Long-term Film Mulching	HU Zhi-e, XIAO Mou-liang, DING Ji-na, <i>et al.</i>	(4745)
Effects of Long-term Straw Returning on Fungal Community, Enzyme Activity and Wheat Yield in Fluvo-aquic Soil	MA Lei, LI Yan, WEI Jian-lin, <i>et al.</i>	(4755)
Effects of Soil Amendments on the Bacterial Diversity and Abundances of Pathogens and Antibiotic Resistance Genes in Rhizosphere Soil Under Drip Irrigation with Reclaimed Water	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, LIU Chun-cheng, <i>et al.</i>	(4765)
Effect of Nitrogen on the Phytoremediation of Cd-PAHs Co-contaminated Dumpsite Soil by Alfalfa (<i>Medicago sativa</i> L.) and on the Soil Bacterial Community Structure	LI Yi-jia, MA Jun-wei, LI Yu-qian, <i>et al.</i>	(4779)
Effect of Antibiotic-Degrading Bacteria on Maturity and Bacterial Community Succession During Pig Manure Composting	LI Wei-lin, ZHANG Xin, MA Jun-wei, <i>et al.</i>	(4789)