

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第1期

Vol.37 No.1

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

碳质大气颗粒物的扫描质子微探针分析 包良满,刘江峰,雷前涛,李晓林,张桂林,李燕 (1)

中国8个城市大气多溴联苯醚的污染特征及人体暴露水平 林海涛,李琦路,张干,李军 (10)

广州城区秋冬季大气颗粒物中WSOC吸光性研究 黄欢,毕新慧,彭龙,王新明,盛国英,傅家谟 (16)

南京地区大气PM_{2.5}潜在污染源硫碳同位素组成特征 石磊,郭照冰,姜文娟,芮茂凌,曾钢 (22)

青奥会前后南京PM_{2.5}重金属污染水平与健康风险评估 张恒,周自强,赵海燕,熊正琴 (28)

南昌市秋季大气PM_{2.5}中金属元素富集特征及来源分析 林晓辉,赵阳,樊孝俊,胡恭任,于瑞莲 (35)

南京北郊冬春季大气能见度影响因子贡献研究 马佳,于兴娜,安俊琳,朱彬,于超,朱俊,夏航 (41)

边界层低空急流导致北京PM_{2.5}迅速下降及其形成机制的个例分析 廖晓农,孙兆彬,何娜,赵普生,马志强 (51)

电厂燃煤烟尘PM_{2.5}中化学组分特征 王毓秀,彭林,王燕,张腾,刘海利,牟玲 (60)

2014年APEC期间北京市空气质量改善分析 程念亮,李云婷,张大伟,陈添,孙峰,李令军,李金香,周一鸣,杨妍妍,姜磊 (66)

APEC会议期间北京机动车排放控制效果评估 樊守彬,田灵娣,张东旭,郭津津 (74)

晋城城市扬尘化学组成特征及来源解析 王燕,彭林,李丽娟,王毓秀,张腾,刘海利,牟玲 (82)

北京市混凝土搅拌站颗粒物排放特征研究 薛亦峰,周震,钟连红,闫静,曲松,黄玉虎,田贺忠,潘涛 (88)

长株潭地区人为源氨排放清单及分布特征 尤翔宇,刘湛,张青梅,漆燕,向仁军,苏艳蓉 (94)

长春城市水体夏秋季温室气体排放特征 温志丹,宋开山,赵莹,邵田田,李思佳 (102)

查干湖和新立城水库秋季水体悬浮颗粒物和CDOM吸收特性 李思佳,宋开山,赵莹,穆光熠,邵田田,马建行 (112)

不同地质背景下河流水化学特征及影响因素研究:以广西大溶江、灵渠流域为例 孙平安,于爽,莫付珍,何师意,陆菊芳,原雅琼 (123)

大渡河老鹰岩河段的水生生物群落结构及水质评价 黄允优,曾焯,刘守江,马永红,胥晓 (132)

西湖龙泓洞流域暴雨径流氮磷流失特征 杨帆,蒋秩锋,王翠翠,黄晓楠,吴芝菱,陈琳 (141)

合肥城郊典型农业小流域土壤磷形态及淋失风险分析 樊慧慧,李如忠,裴婷婷,张瑞钢 (148)

辽河入海口及城市段柱状沉积物金属元素含量及分布特征 王维契,周俊丽,裴淑玮,刘征涛 (156)

水源水库沉积物中营养元素分布特征与污染评价 黄廷林,刘飞,史建超 (166)

低分子量有机酸对三峡水库消落区土壤中汞赋存形态及其活性的影响 游蕊,梁丽,覃蔡清,邓晗,王定勇 (173)

北京市凉水河表层沉积物中砷含量及其赋存形态 王馨慧,单保庆,唐文忠,张超,王闯 (180)

紫外辐射对小球藻混凝效果作用途径探讨 王文东,张轲,许洪斌,刘国旗 (187)

二氧化钛光催化氧化阿散酸 许文泽,杨春风,李静,李建斐,刘会芳,胡承志 (193)

紫外光照下盐酸环丙沙星的光解性能 段伦超,王凤贺,赵斌,陈亚君 (198)

氢氧化镧-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用 林建伟,王虹,詹艳慧,陈冬梅 (208)

纳米TiO₂吸附HgCl₂水溶液中Hg(II) 周雄,张金洋,王定勇,覃蔡清,徐凤,罗程钟,杨熹 (220)

好氧生化污水处理厂化学品暴露预测模型构建 周林军,刘济宁,石利利,冯洁,徐炎华 (228)

3种苯胺类化学品在好氧污水处理模拟系统中的降解特性 古文,周林军,刘济宁,陈国松,石利利,徐炎华 (240)

Fe(II)活化过硫酸钠深度处理工业园区污水处理厂出水 朱松梅,周振,顾凌云,蒋海涛,任佳懿,王罗春 (247)

长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源 李静雅,吴迪,许芸松,李向东,王喜龙,曾超华,付晓芳,刘文新 (253)

直链烷基苯指示城市化过程初步研究 徐特,曾辉,倪宏刚 (262)

龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征 刘硕,吴泉源,曹学江,王集宁,张龙龙,蔡东全,周历媛,刘娜 (270)

水分减少与增温处理对冬小麦生物量和土壤呼吸的影响 吴杨周,陈健,胡正华,谢燕,陈书涛,张雪松,申双和,陈曦 (280)

中水浇灌对土壤重金属污染的影响 周益奇,刘云霞,傅慧敏 (288)

生物质炭对果园土壤团聚体分布及保水性的影响 安艳,姬强,赵世翔,王旭东 (293)

3种工业有机废弃物对铅锌尾矿生物化学性质及植物生长的影响 彭禧柱,杨胜香,李凤梅,曹建兵,彭清静 (301)

丛枝菌根真菌对铈污染土壤上玉米生长和铈吸收的影响 王芳,郭伟,马朋坤,潘亮,张君 (309)

珠江三角洲典型区域农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染分布特征 李彬,吴山,梁金明,邓杰帆,王珂,梁文立,曾彩明,彭四清,张天彬,杨国义 (317)

三峡库区重金属的生物富集、生物放大及其生物因子的影响 韦丽丽,周琼,谢从新,王军,李君 (325)

起源喀斯特溶洞湿地稻田与旱地土壤的微生物数量、生物量及土壤酶活性比较 靳振江,曾鸿鹄,李强,程亚平,汤华峰,李敏,黄炳富 (335)

序批式生物反应器填埋场脱氮微生物多样性分析 李卫华,孙英杰,刘子梁,马强,杨强 (342)

铁氮掺杂碳纳米管/纤维复合物制备及其催化氧还原的效果 杨婷婷,朱能武,芦昱,吴平霄 (350)

运行微生物燃料电池减排稻田土壤甲烷的研究 邓欢,蔡旅程,姜允斌,钟文辉 (359)

通风策略对污泥生物干化过程中含氮气体和甲烷排放的影响 齐鲁,魏源送,张俊亚,赵晨阳,才兴,张媛丽,邵春岩,李洪枚 (366)

高温生物滤塔处理污泥干化尾气的研究 陈文和,邓明佳,罗辉,丁文杰,李琳,林坚,刘俊新 (377)

应用FCM-qPCR方法定量检测水中常见病原体 王明星,柏耀辉,梁金松,霍咏,杨婷婷,袁林江 (384)

乙腈和正己烷对环境特征污染物免疫传感分析的影响 娄雪宁,周丽萍,宋丹,杨荣,龙峰 (391)

废弃菌糠资源化过程中的成分变化规律及其环境影响 楼子墨,王卓行,周晓馨,傅瑞琪,刘榆,徐新华 (397)

《环境科学》征订启事(9) 《环境科学》征稿简则(15) 信息(50, 165, 186, 287)

氢氧化镧-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用

林建伟, 王虹, 詹艳慧*, 陈冬梅

(上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

摘要: 采用液相沉淀法将氢氧化镧和天然沸石进行复合, 制备得到镧-沸石复合材料, 并通过批量吸附实验考察了该复合材料对水中磷酸盐的吸附作用, 特别是考察了该复合材料去除水中低浓度磷酸盐的影响因素。结果表明, 当制备复合材料时沉淀 pH 值为 5~7 或 13 时, 复合材料对水中磷酸盐的吸附能力较差; 当沉淀 pH 值控制为 9~12, 复合材料对水中磷酸盐的吸附能力较好, 且当沉淀 pH 值由 9 增加到 11 时, 复合材料的吸磷能力明显增加, 继续增加 pH 值由 11~12 时, 复合材料的吸磷能力基本不变。沉淀 pH 值为 11 时制备的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附平衡数据可以较好地采用 Langmuir 模型加以描述, 根据 Langmuir 模型预测的最大磷酸盐吸附量为 $44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (磷酸盐溶液 pH 7 和反应温度 30°C); 该复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附动力学可以较好地采用准二级动力学模型加以描述。当磷酸盐溶液 pH 值由 3 增加到 8 时, 沉淀 pH 值为 11 条件下制备得到的镧-沸石复合材料对低浓度磷酸盐的吸附能力增加, 继续增加磷酸盐溶液 pH 值时, 该复合材料对磷酸盐的吸附能力下降; 与磷酸盐溶液共存的氯离子和硫酸根离子不会抑制该复合材料对低浓度磷酸盐的吸附, 而碳酸氢根离子则会略微抑制该复合材料对磷酸盐的吸附; 与磷酸盐溶液共存的腐殖酸会抑制该复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附。当磷酸盐溶液 pH 值为 7 时, 沉淀 pH 值为 11 时镧-沸石复合材料吸附磷酸盐的机制主要为配位体交换作用。因此, 沉淀 pH 值为 11 时制备得到的镧-沸石复合材料适合作为吸附剂去除水和废水中低浓度磷酸盐。

关键词: 镧-沸石复合材料; 磷酸盐; 吸附; 低浓度; 影响因素

中图分类号: X131.2; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)01-0208-12 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.01.028

Adsorption of Phosphate by Lanthanum Hydroxide/Natural Zeolite Composites from Low Concentration Phosphate Solution

LIN Jian-wei, WANG Hong, ZHAN Yan-hui*, CHEN Dong-mei

(College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: A series of composites of lanthanum hydroxide/natural zeolite ($\text{La}(\text{OH})_3/\text{NZ}$ composites) were prepared by co-precipitation method, and these composites were used as adsorbents to remove phosphate from aqueous solution. The phosphate adsorption capacities of different composites prepared with different precipitated pH values were compared in batch mode. The adsorption characteristics of phosphate from aqueous solution on the $\text{La}(\text{OH})_3/\text{NZ}$ composite prepared with the precipitated pH value of 11 was investigated using batch experiments. The results showed that the $\text{La}(\text{OH})_3/\text{NZ}$ composite prepared with the precipitated pH values of 5-7 and 13 had a low adsorption capacity for phosphate in aqueous solution, while the $\text{La}(\text{OH})_3/\text{NZ}$ composites prepared with the precipitated pH values of 9-12 exhibited much higher phosphate adsorption capacity. The phosphate adsorption capacity of the $\text{La}(\text{OH})_3/\text{NZ}$ composite increased with the increase of the precipitated pH value from 9 to 11, but remained basically unchanged with the increase of the precipitated pH value from 11 to 12. The equilibrium adsorption data of phosphate from aqueous solution on the $\text{La}(\text{OH})_3/\text{NZ}$ composite prepared with the precipitated pH value of 11 could be described by the Langmuir isotherm model with the predicted maximum phosphate adsorption of $44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (phosphate solution pH 7 and 30°C). The kinetic data of phosphate adsorption from low concentration phosphate solution on the $\text{La}(\text{OH})_3/\text{NZ}$ composite prepared with the precipitated pH value of 11 well followed a pseudo-second-order model. The presence of Cl^- and SO_4^{2-} in low concentration phosphate solution had no negative effect on phosphate adsorption onto the $\text{La}(\text{OH})_3/\text{NZ}$ composite prepared with the precipitated pH value of 11, while the presence of HCO_3^- slightly inhibited the adsorption of phosphate. Coexisting humic acid had a negative effect on the adsorption of phosphate at low concentration on the $\text{La}(\text{OH})_3/\text{NZ}$ composite prepared with the precipitated pH value of 11. The mechanism for phosphate adsorption onto the $\text{La}(\text{OH})_3/\text{NZ}$ composite prepared with the precipitated pH value of 11 was explained by the ligand exchange process. Results of this work indicate that the $\text{La}(\text{OH})_3/\text{NZ}$ composite prepared with the precipitated pH value of 11 is a promising adsorbent material for the removal of low concentration phosphate from water/wastewater.

收稿日期: 2015-03-07; 修订日期: 2015-09-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(51408354, 50908142); 上海市自然科学基金项目(15ZR1420700); 上海市科学技术委员会科研项目(10230502900)

作者简介: 林建伟(1978~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为污染底泥修复理论和技术, E-mail: jwlin@shou.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: yzhan@shou.edu.cn

Key words: lanthanum hydroxide/natural zeolite composite; phosphate; adsorption; low concentration; influencing factor

磷是一种可以引起地表水体富营养化的关键营养元素. 人类所产生的含磷废水如果不加处理直接排入地表水体, 则会引起地表水体中磷浓度增加, 从而增加水体发生富营养化的风险. 因此, 有效去除含磷废水中的磷酸盐, 对于地表水体富营养化防治而言是非常重要的. 废水中磷酸盐的主要去除方法包括生物法、化学沉淀法和吸附法等^[1-4]. 其中, 吸附法被认为是一种可以有效去除废水中磷酸盐的方法^[1-4], 特别是对废水中低浓度磷酸盐的去除更是表现出明显的优势^[5].

沸石是呈骨架状结构的多孔性铝硅酸盐晶体, 具备较高的阳离子交换能力^[6]. 近年来利用沸石的阳离子交换能力去除水中的氨氮已经引起了许多研究人员的关注^[6-13]. 沸石的铝硅酸盐骨架表面带负电荷, 故沸石对水中磷酸根阴离子的吸附能力很差^[14-16]. 为提高沸石对水中磷酸盐的吸附能力, 对沸石的表面进行适当的处理是必要的.

研究表明, 氢氧化镧 $[\text{La}(\text{OH})_3]$ 对水中磷酸盐具备良好的吸附能力^[17]. 当采用液相沉淀法将氢氧化镧沉淀物负载到天然沸石表面后, 所制备得到的氢氧化镧-天然沸石复合材料(镧-沸石复合材料)对水中的磷酸盐具备良好的吸附能力^[18]. 当采用液相沉淀法制备镧-沸石复合材料时, 溶液 pH 值可能是影响镧-沸石复合材料中氢氧化镧沉淀物形成的一个重要因素. 因此, 不同沉淀 pH 值条件下制备得到的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附能力可能不同. 但是, 目前国内外关于不同沉淀 pH 条件下制备得到的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐吸附能力的对比研究尚鲜见报道. 此外, 尽管先前的研究^[18]已经报道了沉淀 pH 值为 10 条件下制备得到的镧-沸石复合材料对水中较高浓度磷酸盐的吸附性能, 但是目前国内外关于镧-沸石复合材料对水中较低浓度磷酸盐吸附性能的研究尚鲜见报道.

为此, 本研究首先对比分析不同沉淀 pH 值条件下制备得到的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附性能, 再考察最佳沉淀 pH 值条件下制备的镧-沸石复合材料对水中较低浓度磷酸盐的吸附性能, 再探讨了最佳沉淀 pH 值条件下制备的镧-沸石复合材料的除磷机制, 以期应用镧-沸石复合材料去除水中低浓度磷酸盐提供理论和技术支撑.

1 材料与方法

1.1 实验药品

氯化镧($\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购自上海帝阳化工有限公司, 为分析纯. 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、抗坏血酸、钼酸铵、硫酸、碳酸氢钠、氯化钠、硫酸钠、盐酸、氢氧化钠、酒石酸锑钾等药剂均购自国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯试剂. 天然沸石由浙江省缙云县的浙江神石矿业有限公司提供. X 射线衍射分析结果表明, 该天然沸石的主要矿物成分为斜发沸石、丝光沸石和二氧化硅. 实验用水均为去离子水.

1.2 镧-沸石复合材料的制备

首先, 分别称取 10 g 过 200 目筛天然沸石和 2 g $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于 250 mL 锥形瓶之中, 再加入 100 mL 的去离子水, 再将锥形瓶置于 25℃ 水浴恒温振荡器中以 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度振荡 30 min. 然后, 采用浓度为 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 NaOH 溶液将锥形瓶中悬浊液 pH 值分别调节至 5、7、9、10、11、12 和 13, 继续振荡 1 h 后通过离心分离的方法进行固液分离, 并采用去离子水反复清洗固体, 直至采用 0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ag^+ 检测不到上清液中存在 Cl^- . 最后, 将固体材料置于 105℃ 烘箱中烘干, 所得固体经过破碎研磨后备用.

1.3 镧-沸石复合材料的表征

采用日本岛津公司生产的型号为 XRF-1800 的波长色散型 X 射线荧光光谱仪(XRF)对镧-沸石复合材料中各元素含量进行分析. 采用 pH 值漂移法对镧-沸石复合材料的零电荷点(pH_{PZC})进行测定, 具体的实验步骤为: 首先配制浓度为 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液, 并采用 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 溶液将 NaNO_3 溶液的 pH 值分别调节不同的数值, 记为 pH_i ; 再移取 20 mL 上述 NaNO_3 溶液置于一系列聚乙烯塑料瓶中, 再向塑料瓶中加入 50 mg 镧-沸石复合材料, 再将塑料瓶置于 298 K 恒温水浴振荡器中进行间歇振荡反应; 反应 24 h 后测定塑料瓶中 NaNO_3 溶液的 pH 值, 记为 pH_f ; 以 pH_i 为横坐标, 以 $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ 为纵坐标作图, 曲线与横坐标的交点即为镧-沸石复合材料的零电荷点(pH_{PZC}).

1.4 吸附实验

首先, 采用批量吸附实验对比不同沉淀 pH 值条件下制备的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸

附能力. 其次,选择对磷酸盐吸附能力最强的镧-沸石复合材料作为吸附剂,采用批量吸附实验考察不同磷酸盐初始浓度条件下该吸附剂对水中磷酸盐的吸附性能,并进一步考察吸附剂投加量、磷酸盐溶液 pH 值、共存阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^-)和共存的腐殖酸对该吸附剂去除水中低浓度磷酸盐的影响. 吸附实验具体的步骤为:移取一定体积的磷酸盐溶液放入锥形瓶中,然后放入一定质量的镧-沸石复合材料,再将混合液置于 25°C 恒温振荡器中以 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的振荡强度振荡至预定时间,反应结束后采用离心分离的方法对混合液进行固液分离,再采用钼锑抗分光光度法测定上清液中磷酸盐的残留浓度. 镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的去除率(%)和对水中磷酸盐单位吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,磷酸盐质量以 PO_4^{3-} 计,下同)通过以下公式加以计算:

$$\eta = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (3)$$

式中, t 为反应时间(min); c_0 、 c_t 和 c_e 分别是初始时刻、任何 t 时刻和平衡时刻水中磷酸盐浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_t 和 q_e 分别为任何 t 时刻和平衡时刻镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); η 为镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的去除率(%); V 为溶液体积(L); m 为镧-沸石复合材料投加量(g).

1.5 吸附磷酸盐前后镧-沸石复合材料的 XPS 分析

采用日本岛津-Kratos 公司生产的 Kratos Axis Ultra^{DLD}型光谱仪采集原始和吸附磷酸盐后镧-沸石复合材料的 X 射线光电子能谱(XPS).

2 结果与讨论

2.1 镧-沸石复合材料的表征

本研究用天然沸石主要由 Si、O、Al、K、Ca

和 Na 等化学元素所组成. 表 1 为不同沉淀 pH 值条件下制备的镧-沸石复合材料的化学元素含量(质量分数). 从中可见,镧-沸石复合材料不仅包含天然沸石的化学元素组成,而且还包含镧元素. 这说明采用本研究所用的方法已经成功制备得到了镧-沸石复合材料. 由表 1 还可见,当沉淀 pH 值为 7 时,镧-沸石复合材料中镧含量较低,仅为 3.10%;当沉淀 pH 值为 9~12 时制备的镧-沸石复合材料中镧含量则明显高于当沉淀 pH 值为 7 时制备的复合材料中镧含量,达到 16.57%~17.07%;当沉淀 pH 值为 13 时制备的镧-沸石复合材料中镧含量则介于当沉淀 pH 值 7 时和 9~12 时制备的复合材料中镧含量,为 9.96%. 有研究发现^[19],含 La^{3+} 溶液中 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀开始形成的 pH 值为 7.58. Khosrowpour 等^[20] 发现当溶液 pH 值为 7.4 和 La^{3+} 浓度为 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀开始形成. 这意味着,当沉淀 pH 值为 5~7 时,本研究所采用的氯化镧溶液体系中镧大部分以可溶性的 La^{3+} 、 $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ 等形式存在,而当沉淀 pH 值为 9~12 时,镧主要以 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀形式存在. 因此,当沉淀 pH 值控制为 7 时,氯化镧体系中镧很难以 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀的形式沉积到天然沸石的表面上,预计主要通过阳离子交换和静电吸引作用被吸附到天然沸石的表面上. 而当沉淀 pH 值控制为 9~12 时,氯化镧体系中镧预计主要以 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀的形式沉积到天然沸石的表面上. 当溶液中存在较多的 OH^- 时, La^{3+} 会发生高度水解并形成像 $[\text{La}(\text{OH})_4]^-$ 这样的聚合物^[20]. 当沉淀 pH 值进一步由 12 增加到 13 时, $\text{La}(\text{OH})_3$ 可能会进一步水解形成 $[\text{La}(\text{OH})_4]^-$, 导致这部分镧不容易被沉积到天然沸石的表面上,从而导致镧-沸石复合材料中镧含量下降.

图 1 为镧-沸石复合材料的 pH_i - pH_f 与 pH_i 之间的关系. 从中可见,沉淀 pH 值为 9、10、11 和 12 条件下制备的镧-沸石复合材料的零电荷点(pH_{PZC})分别为 6.65、6.87、6.93 和 7.03. 这说明,随着沉淀 pH 值由 9 逐渐增加到 12 时,镧-沸石复合材料的

表 1 不同沉淀 pH 值条件下制备的镧-沸石复合材料的化学元素含量/%

Table 1 Elemental composition of lanthanum hydroxide/natural zeolite composites prepared with different precipitated pH values/%

沉淀 pH 值	Si	O	Al	La	Fe	K	Ca	Na
7	59.94	25.65	6.85	3.10	2.21	1.00	0.28	0.15
9	51.83	22.51	5.08	16.75	2.17	0.64	0.26	0.14
10	50.70	23.61	4.94	16.57	2.26	0.66	0.25	0.11
11	49.56	24.62	4.78	16.93	2.18	0.62	0.26	0.13
12	52.69	20.76	5.10	17.07	2.36	0.74	0.30	0.11
13	56.39	23.63	5.63	9.96	2.27	0.79	0.26	0.14

pH_{PZC} 逐渐增加。由图 1 还可见, 镧-沸石复合材料具备较强的缓冲能力; 当溶液 pH 值较低 ($pH < pH_{PZC}$) 时, 镧-沸石复合材料会消耗溶液中 H^+ , 导致溶液 pH 值增加; 当溶液 pH 值较高 ($pH > pH_{PZC}$) 时, 镧-沸石复合材料会消耗溶液中 OH^- , 导致溶液 pH 值降低。

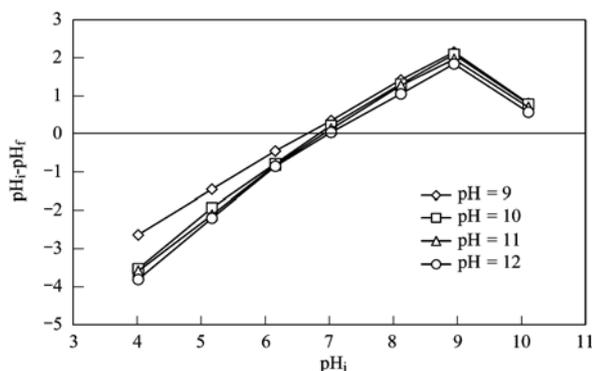


图 1 镧-沸石复合材料的 pH_f-pH_i 与 pH_i 之间的关系

Fig. 1 The pH_f-pH_i of lanthanum hydroxide/natural zeolite composites as a function of pH_i

2.2 不同沉淀 pH 值条件下制备的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐吸附性能的对比分析

溶液 pH 是影响氢氧化镧沉淀形成的一个重要因素。因此, 不同沉淀 pH 值条件下制备得到的镧-沸石复合材料对水中的磷酸盐的吸附性能可能是不同的。为此, 本研究考察了不同沉淀 pH 值条件下制备得到的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐吸附性能。吸附实验条件: 磷酸盐初始浓度 c_0 (以 PO_4^{3-} 计, 下同) 为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、磷酸盐溶液体积 V 为 50 mL 、吸附剂投加量 m 为 25 mg 、反应温度 T 为 25°C 、溶液 pH 7、反应时间 t 为 24 h , 实验结果见图 2。从中可见, 沉淀 pH 值为 5 和 7 条件下制备得到的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附能力较低, 而沉淀 pH 值为 9 条件下制备得到的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附能力则明显高于沉淀 pH 值为 5 和 7 条件下制备得到的复合材料的吸磷能力。当沉淀 pH 值由 9 增加到 11 时, 复合材料对水中磷酸盐的吸附能力明显增加; 当沉淀 pH 值由 11 增加到 12 时, 复合材料的吸磷能力基本保持不变; 当沉淀 pH 值进一步由 12 增加到 13 时, 复合材料的吸磷能力反而下降。综上所述, 沉淀 pH 值为 11~12 条件下制备得到的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附能力最强。

沸石的铝硅酸盐骨架表面带电荷, 故沸石对水中磷酸根阴离子的吸附能力很差^[14~16]。因此, 镧-

沸石复合材料对水中磷酸盐的去除能力主要依赖复合材料中镧对磷酸盐的亲合力。沉淀 pH 值为 9~12 时镧-沸石复合材料中镧含量明显高于沉淀 pH 值为 7 或 13 时复合材料中镧含量 (见表 1), 从而导致前者的吸磷能力明显高于后者 (图 2)。

当磷酸盐溶液 pH 值为 7.0 时, 水中磷酸盐主要以 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 形态存在^[19]。沉淀 pH 值为 9、10、11 和 12 条件下制备的镧-沸石复合材料的零电荷点 (pH_{PZC}) 分别为 6.65、6.87、6.93 和 7.03。这意味着, 当磷酸盐溶液 pH 值为 7 时, 沉淀 pH 值为 9~12 时镧-沸石复合材料的表面不可能带正电荷。因此, 当磷酸盐溶液 pH 值为 7 时, 静电吸引作用不是沉淀 pH 值为 9~12 时镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的机制。研究表明, 当溶液 pH 值为 7 时, 氢氧化镧表面的羟基基团和磷酸盐之间的配位体交换是氢氧化镧吸附水中磷酸盐的主要机制^[17,20]。因此, 笔者推测, 当磷酸盐溶液 pH 值为 7 时, 配位体交换作用是沉淀 pH 值为 9~12 时镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的主要机制。

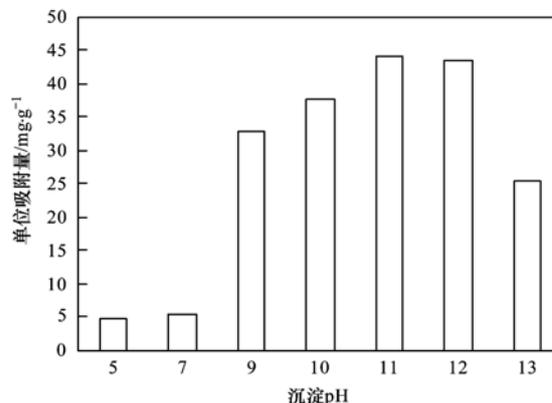


图 2 不同沉淀 pH 条件下制备的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附性能

Fig. 2 Phosphate adsorption capacities of lanthanum hydroxide/natural zeolite composites prepared under different precipitation pH conditions

2.3 最佳沉淀 pH 条件下制备的镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的影响因素分析

2.3.1 磷酸盐初始浓度的影响

图 3 为初始磷酸盐浓度对沉淀 pH 值为 11 条件下制备得到的镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的影响 (吸附实验条件: c_0 为 $5 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 V 为 50 mL 、磷酸盐溶液 pH 值 7、 m 为 25 mg 、 T 为 30°C 、 t 为 24 h)。从中可见, 当初始磷酸盐浓度为 $5 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 复合材料对水中磷酸盐的去除率达

到 98% ~ 99%, 反应后水中残留的磷酸盐浓度仅为 0.097 ~ 0.113 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 当初始磷酸盐浓度由 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐渐增加到 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 复合材料对磷酸盐的去除率则由 99% 逐渐下降到 36%。这说明沉淀 pH 值为 11 条件下制备的镧-沸石复合材料可以有效去除水中较低浓度的磷酸盐。城镇污水二级生物处理厂出水中磷酸盐浓度通常不是非常高。因此, 当沉淀 pH 值为 11 条件下所制备的镧-沸石复合材料适合作为城镇污水二级生物处理的补充, 以进一步去除二级生物处理出水中的磷酸盐。由图 3 还可见, 当水中磷酸盐初始浓度逐渐增加时, 复合材料对磷酸盐的单位吸附量逐渐增加, 直至达到吸附饱和。

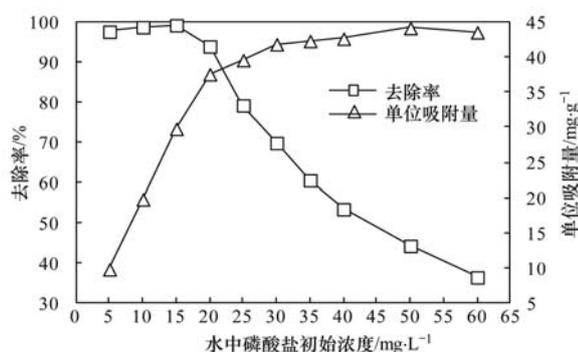


图 3 初始磷酸盐浓度对沉淀 pH 值为 11 时镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 3 Effect of initial phosphate concentration on the adsorption of phosphate on the lanthanum hydroxide/natural zeolite composite prepared with the precipitated pH value of 11

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对图 3 实验数据进行拟合。线性化的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型分别见公式(4)和(5)^[18]:

表 2 沉淀 pH 值为 11 时镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的等温吸附模型参数值和拟合相关系数

Table 2 Isotherm model parameters and correlation coefficients for phosphate adsorption onto the lanthanum hydroxide/natural zeolite composite prepared with the precipitated pH value of 11

Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$1/n$	K_F	R^2
44.0	3.14	0.999	0.160	27.6	0.631

2.3.2 投加量的影响

图 4 为吸附剂投加量对沉淀 pH 值为 11 条件下制备得到的镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的影响。实验条件: c_0 为 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 V 为 250 mL、 T 为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、磷酸盐溶液 pH 为 7.0、吸附剂投加浓度 m/V 为 0.04 ~ 0.20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 t 为 24 h。从中可见, 当吸附剂投加浓度由 0.04 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 0.08 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 镧-沸石复合材料对水中磷酸盐去除率由 57% 急剧增

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (4)$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(c_e) \quad (5)$$

式中, q_{\max} 为吸附剂对水中吸附质的最大单位吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 吸附常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); K_F 和 $1/n$ 均为 Freundlich 吸附常数。公式(4)和(5)对图 3 实验数据的拟合结果见表 2。从中可见, Langmuir 模型适合用于描述复合材料对水中磷酸盐的吸附平衡数据, 而 Freundlich 模型则不适合用于描述复合材料对水中磷酸盐的吸附平衡数据。这说明沉淀 pH 值为 11 条件下制备的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附属于单分子层吸附。根据 Langmuir 等温吸附模型计算得到该复合材料对水中磷酸盐的最大单位吸附量(以 PO_4^{3-} 计)为 44.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。表 3 为前人报道过的部分含镧吸附剂和本研究所制备的吸附剂对磷酸盐最大吸附量的对比。考虑到不同文献报道的含镧吸附剂的最大磷酸盐吸附量是根据各自的实验条件确定的, 因此精确比较不同文献报道的含镧吸附剂的最大磷酸盐吸附量是无法实现的。不过根据表 3 可以大致确定, 本研究所制备的复合材料属于吸附容量比较高的除磷吸附剂。这说明应用沉淀 pH 值为 11 条件下制备的镧-沸石复合材料作为吸附剂去除水中磷酸盐的前景是比较广阔的。通过计算确定的镧-沸石复合材料中氢氧化镧对水中磷酸盐的最大单位吸附量(以 PO_4^{3-} 计)为 190 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 高于前人报道过的人工合成或商业的纯氢氧化镧对水中磷酸盐的最大单位吸附量^[21]。这说明天然沸石适合作为氢氧化镧的载体材料用来制备高效、经济的除磷吸附剂。

加到 94%, 水中残留的磷酸盐浓度由 1.28 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 急剧下降到 0.167 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这主要是因为随着吸附剂投加量的增加可供吸附的活性点位增加, 从而导致被吸附的磷酸盐总量随之增加^[30]。当吸附剂投加浓度由 0.08 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 0.16 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 镧-沸石复合材料对水中磷酸盐去除率则由 94% 缓慢增加到 98%, 水中残留的磷酸盐浓度则由 0.167 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 缓慢下降到 0.052 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (见图 4)。图 4 的实

表 3 前人文献已经报道过的含镧吸附剂的最大磷酸盐吸附量¹⁾

Table 3 Maximum phosphate adsorption capacities of lanthanum-containing adsorbents reported in previous literatures

吸附剂名称	最大磷酸盐吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
氢氧化镧掺杂活性炭纤维	15.3	[17]
Phoslock [®]	9.5 ~ 10.5	[19]
人工合成氢氧化镧	107.53	[21]
商用氢氧化镧	55.56	[21]
La(III)改性膨润土	14.0	[22]
镧/铝柱撑蒙脱石	9.839 ~ 13.022	[23]
镧铁氢氧化物掺杂活性炭纤维	29.44	[24]
La(III)调理二氨基功能化 3D 混合介孔硅材料	50.3 ~ 54.3	[25]
镧掺杂介孔硅材料	22.0 ~ 26.7	[26]
镧掺杂符山石	6.703	[27]
镧负载颗粒陶瓷	0.8515 ~ 0.9015	[28]
氧化镧掺杂活性炭纤维	6.34 ~ 7.92	[29]
镧-沸石复合材料(沉淀 pH 值为 11)	44	本研究

1) 最大吸附量根据 Langmuir 等温吸附模型确定

验结果说明投加足够的镧-沸石复合材料可以使水中较低浓度磷酸盐降低到非常低的水平,从而有效去除水中较低浓度的磷酸盐. 从中还可见,镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量随吸附剂投加量的增加而降低. 这主要是因为当溶液体积和浓度保持不变时,随着吸附剂投加量的增多,吸附剂表面上处于不饱和的位点也会增多,因此单位吸附量随之下降^[31].

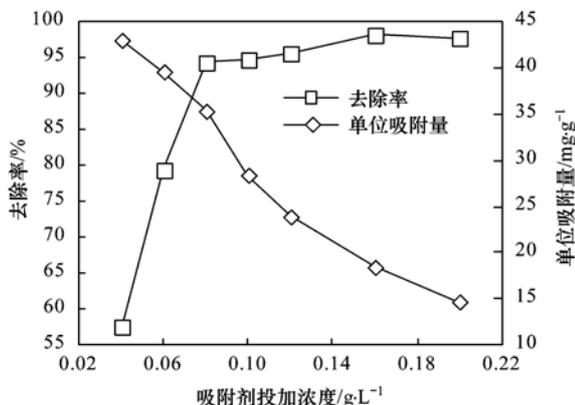


图 4 吸附剂投加量对沉淀 pH 值为 11 条件下制备的镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 4 Effect of adsorbent dosage on the adsorption of phosphate on the lanthanum hydroxide/natural zeolite composite prepared with the precipitated pH value 11

2.3.3 磷酸盐溶液 pH 值的影响

溶液的 pH 值变化可能不仅影响溶质的存在形态,而且对吸附剂的表面电荷产生影响,进而可能影响吸附剂对水中吸附质的吸附作用. 为此,本研究考察了溶液 pH 值对沉淀 pH 值为 11 条件下得到的镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的影响,实验条件为: c_0 为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 V 为 250 mL、 m 为 10 mg、 T 为

25°C 、 t 为 24 h,实验结果见图 5. 从中可知,磷酸盐溶液 pH 值对镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐产生明显的影响. 当磷酸盐溶液 pH 值由 3 增加到 5 时,镧-沸石复合材料(沉淀 pH 值为 11)对水中低浓度磷酸盐的吸附能力明显增加;当溶液 pH 值由 5 增加到 8 时,复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附能力略微增加;当溶液 pH 值由 8 增加到 9 时,复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附能力略微下降;当溶液 pH 值由 9 增加到 11 时,复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附能力明显下降. 这说明强酸和强碱条件均不利于镧-沸石复合材料(沉淀 pH 值为 11)对水中磷酸盐的吸附,通常的 pH 值(5~9)条件则有利于该复合材料对水中磷酸盐的吸附. 李佳等考察了溶液 pH 值对镧-沸石复合材料吸附水中高浓度磷酸盐(c_0 为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的影响,结果发现,当溶液 pH 值由 3 逐渐增加到 11,复合材料对水中磷酸盐的吸附能力逐渐下降^[18]. 因此,溶液 pH 值对镧-沸石复合材料吸附水中低浓度磷酸盐和高浓度磷酸盐的影响规律是不同的. 城镇污水的原水或二级生物处理出水的 pH 值通常位于 5~9 之间. 因此,从 pH 值影响的角度看,本研究所制备的镧-沸石复合材料适合用于城镇污水的原水或二级生物处理出水中磷酸盐的去除.

当磷酸盐溶液 pH 值由 3 逐渐增加到 8 时,水中磷酸盐存在形式的变化规律首先表现为 H_3PO_4 含量下降而 H_2PO_4^- 含量增加,随后表现为 H_2PO_4^- 含量下降而 HPO_4^{2-} 含量逐渐增加^[19]. 当 pH 值由 3 逐渐增加到 8 时,水中磷酸盐的存在形式预计变得越来越有利于被氢氧化镧通过配位体交换作用所吸

附,从而导致镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附能力逐渐增强. 当溶液 pH 值 8~11 时,氢氧化镧表面的基团主要以 La—OH 和 La—O⁻ 形式存在,总体上氢氧化镧表面带负电荷. 此时,水中磷酸盐主要以阴离子形式存在. 当溶液 pH 值由 8 逐渐增加到 11 时,氢氧化镧表面的 La—OH 基团数量逐渐减少而 La—O⁻ 基团数量逐渐增加,导致通过配位体交换作用去除的磷酸盐量减少,以及导致带负电荷的氢氧化镧表面和带负电荷的磷酸盐阴离子之间的静电斥力逐渐增强,从而导致镧-沸石复合材料对水中磷酸盐吸附能力逐渐下降. 此外,当溶液 pH 值由 8 逐渐增加到 11 时,水中 OH⁻ 浓度逐渐增大,导致 OH⁻ 和磷酸盐阴离子对氢氧化镧表面 La—OH 基团的竞争作用逐渐增强,亦会导致镧-沸石复合材料对水中磷酸盐吸附能力逐渐下降.

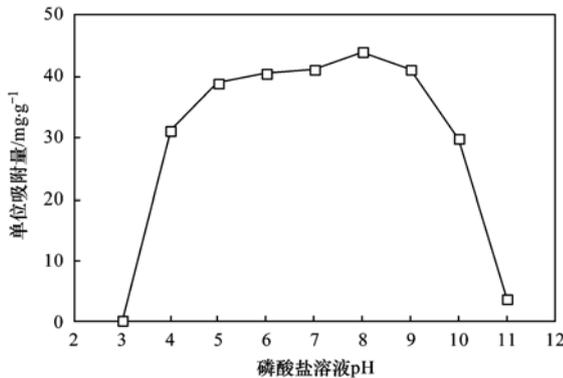


图5 溶液 pH 对沉淀 pH 值为 11 条件下制备的镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 5 Effect of solution pH on the adsorption of phosphate on the lanthanum hydroxide/zeolite composite prepared with the precipitated pH value of 11

2.3.4 吸附动力学

沉淀 pH 值为 11 条件下制备得到的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附动力学曲线(实验条件: c_0 为 2~3 mg·L⁻¹、 m 为 10 mg、 V 为 250 mL、 T 为 25℃、磷酸盐溶液 pH 7)见图 6. 从中可见,当初始磷酸盐浓度较低时,反应初期阶段镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量随反应时间的增加而急剧增加,反应后期阶段缓慢增加直至达到吸附平衡. 采用准二级动力学模型对图 6 实验数据进行拟合. 准二级动力学模型的数学表达式见公式(6)和(7)^[32]:

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

$$h = k_2 q_e^2 \quad (7)$$

式中, q_t 、 q_e 分别为 t 时刻和平衡时刻镧-沸石复合

材料对水中磷酸盐的单位吸附量(mg·g⁻¹); k_2 为准二级动力学模型吸附常数[g·(mg·min)⁻¹]; h 为镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的初始吸附速率[mg·(g·min)⁻¹].

准二级动力学模型对图 6 实验数据的拟合结果见表 4. 从中可知,准二级动力学模型拟合动力学数据的相关系数 R^2 达到了 0.999,并且根据模型确定的 $q_{e,cal}$ 值和根据实验确定的 $q_{e,exp}$ 值非常接近,这说明准二级动力学模型适用于描述镧-沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的动力学吸附过程. 这意味着镧-沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附属于化学吸附^[27]. 初始磷酸盐浓度为 3 mg·L⁻¹ 时 h 值大于初始磷酸盐浓度为 2 mg·L⁻¹ 时的 h 值. 这说明增加初始磷酸盐浓度可以增加镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的初始吸附速率.

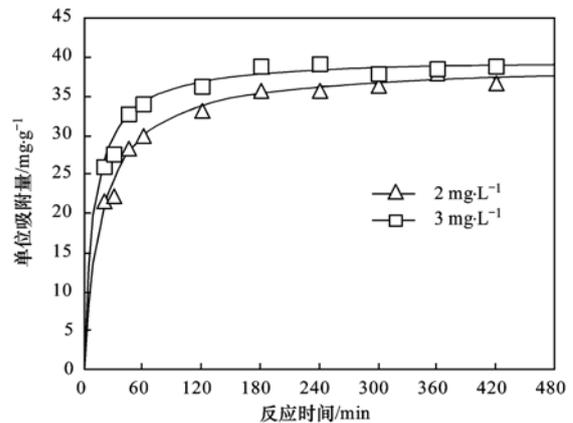


图6 沉淀 pH 值为 11 条件下得到的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附动力学

Fig. 6 Adsorption kinetics of phosphate on the lanthanum hydroxide/natural zeolite composite prepared with the precipitated pH value of 11

镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附动力学过程通常包括 3 个步骤:①膜扩散(或边界层扩散)、②颗粒内扩散和③吸附剂表面上的吸附反应. 通常情况下,吸附剂表面上的吸附反应属于快速的过程,而膜扩散和颗粒内扩散属于缓慢的过程. 因此,通常情况下膜扩散和颗粒内扩散是吸附反应的速率限制步骤. 为识别吸附反应的速率限制步骤,本研究进一步采用颗粒内扩散模型对图 6 的实验数据进行分析. 颗粒扩散模型的数学表达式见公式(8)^[33,34]:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (8)$$

式中, k_i 为颗粒内扩散模型吸附速率常数[mg·(g·min^{1/2})⁻¹]; C 是拟合直线截距,与吸附边

界层厚度有关, C 值越大, 吸附边界层效应越大. 如果 q_t 和 $t^{1/2}$ 呈线性关系, 则颗粒内扩散是吸附反应的速率限制步骤; 如果拟合直线通过原点, 则颗粒内扩散是吸附反应的唯一速度限制步骤; 如果拟合直线不通过原点, 说明颗粒内扩散不是吸附反应的唯一速率控制步骤, 颗粒内扩散和膜扩散共同是吸附反应的速率限制步骤^[33,34].

镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的颗粒内扩散模型拟合曲线见图 7. 从中可以看出, 镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的动力学过程明显分为 3 个阶段: ①第一阶段为快速的外表面吸附阶段; ②第二阶段为缓慢吸附阶段, 此阶段颗粒内扩散是吸附的速率控制步骤; ③第三阶段为缓慢吸附平衡阶段. 根据颗粒内扩散模型的直线拟合结果计算得到第二阶段的颗粒内扩散模型参数, 结果见表 4. 从中

可知, 缓慢吸附阶段拟合直线没有经过原点, 这说明颗粒内扩散和膜扩散共同是缓慢吸附阶段镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的速率控制步骤.

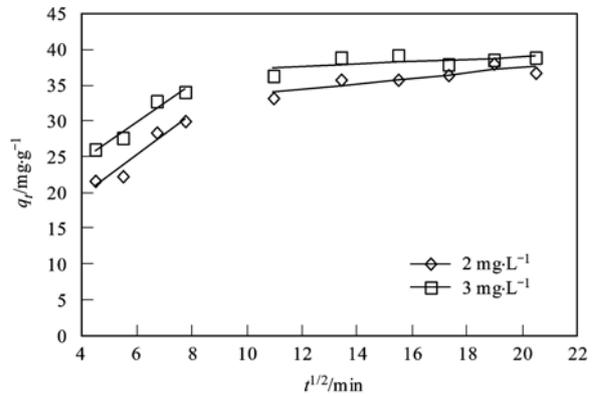


图 7 颗粒内扩散模型拟合曲线

Fig. 7 Fitting curve of the intra-particle diffusion model

表 4 沉淀 pH 值为 11 时镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的动力学模型参数拟合结果

Table 4 Parameters and correlation coefficient of kinetic model for the adsorption of phosphate on the lanthanum hydroxide/natural zeolite composite prepared with the precipitated pH value of 11

浓度 /mg·L ⁻¹	$q_{e,exp}$ /mg·g ⁻¹	准二级动力学模型				颗粒内扩散模型		
		k_2 /mg·(g·min) ⁻¹	$q_{e,cal}$ /mg·g ⁻¹	h /mg·(g·min) ⁻¹	R^2	k_3 /mg·(g·min ^{1/2}) ⁻¹	C	R^2
2	38.1	0.001 40	38.9	2.13	0.999	2.86	8.17	0.924
3	39.3	0.002 48	39.9	3.95	0.999	2.67	13.9	0.955

2.3.5 共存氯离子、硫酸根离子和碳酸氢根离子的影响

城镇污水中通常会存在 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 HCO_3^- 等阴离子, 它们的存在可能会对镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐产生一定的影响. 为此, 本研究考察了水中共存的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 HCO_3^- 等阴离子对沉淀 pH 值为 11 条件下得到的镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的影响. 实验条件: c_0 为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 m 为 10 mg 、 V 为 250 mL 、 T 为 25°C 、磷酸盐溶液 pH 7, 实验结果见图 8. 从中可以看出, 水中存在的 SO_4^{2-} 或 Cl^- 对镧-沸石复合材料吸附水中低浓度磷酸盐不会产生负面的影响, 即使是共存的氯离子量浓度或硫酸根离子量浓度达到了磷酸盐量浓度的 127 倍. 如果磷酸盐主要通过静电力作用以外层配合物的形式被吸附到吸附剂表面, 则离子强度会抑制吸附过程; 如果磷酸盐主要以内层配合物的形式被吸附到吸附剂表面, 则离子强度对吸附过程无影响或促进吸附过程^[35]. 图 7 的实验结果说明, 当磷酸盐溶液 pH 值为 7 时, 镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附剂机制主要是配位体交换

作用, 而非静电吸引作用. 由图 8 还可见, 共存 HCO_3^- 略微抑制了镧-沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附. 当水中共存的碳酸氢根离子浓度由 $0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量由 $40.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到了 $33.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 下降了约 17%. 这可能是因为水中共存的碳酸氢根离子会与磷酸盐竞争复

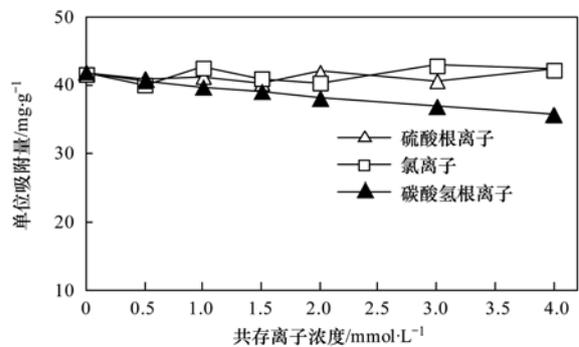


图 8 溶液共存阴离子对沉淀 pH 值为 11 条件下得到的镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 8 Effect of coexisting anions on the adsorption of phosphate on the lanthanum hydroxide/natural zeolite composite prepared with the precipitated pH value of 11

合材料表面的活性吸附位点。

2.3.6 磷酸盐溶液共存腐殖酸的影响

城镇污水中通常会含腐殖酸等天然性有机物,它们可能会影响镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附。为此,本研究考察了共存腐殖酸对沉淀 pH 值为 11 条件下得到的镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的影响。实验条件: c_0 为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 m 为 10 mg 、 V 为 250 mL 、 T 为 25°C 、磷酸盐溶液 pH 7、腐殖酸浓度为 $4 \sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,实验结果见图 9。从中可知,当溶液中共存的腐殖酸浓度较低(小于等于 $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)时,腐殖酸对镧-沸石复合材料吸附水中低浓度磷酸盐的影响程度很小。当溶液中共存 $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 腐殖酸时,镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量与不存在腐殖酸时相比仅仅降低了 6.5%。当溶液中共存的腐殖酸浓度较高时($15 \sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),腐殖酸对镧-沸石复合材料吸附水中低浓度磷酸盐的影响程度较大。当溶液中共存的腐殖酸浓度为 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的单位吸附量与不存在腐殖酸时相比分别下降了 31% 和 56%。腐殖酸会吸附到金属氧化物或氢氧化物的表面^[2]。因此,腐殖酸会与磷

酸盐竞争镧-沸石复合材料表面的活性吸附位,从而导致了复合材料对磷酸盐吸附能力的下降。

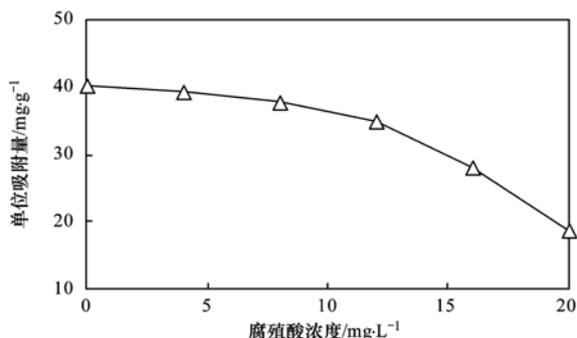


图 9 溶液共存腐殖酸对沉淀 pH 值为 11 条件下得到的镧-沸石复合材料吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 9 Effect of coexisting humic acid on the adsorption of phosphate on the lanthanum hydroxide/natural zeolite composite prepared with the precipitated pH value of 11

2.4 XPS 分析

图 10 为吸附磷酸盐前后的沉淀 pH 值为 11 时镧-沸石复合材料的 XPS 全谱图。从中可见,吸附剂未吸附磷酸盐之前的全谱图中没有发现 P 2p 的峰,而吸附剂吸附磷酸盐后出现了 P 2p 峰。这说明吸附后磷酸盐已经被负载到了吸附剂表面上。

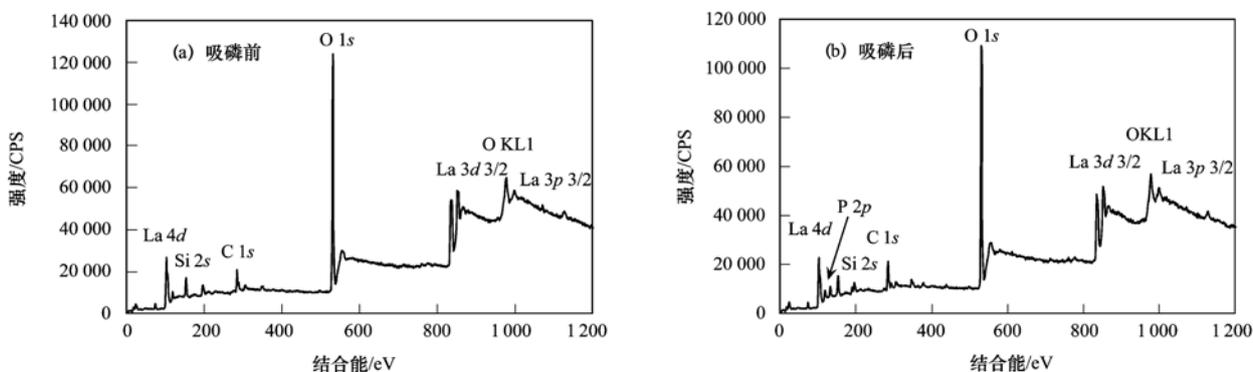


图 10 吸附磷酸盐前后的沉淀 pH 值为 11 时镧-沸石复合材料的 XPS 全谱图

Fig. 10 XPS wide scan spectra of the lanthanum hydroxide/natural zeolite composite prepared with the precipitated pH value of 11 before and after phosphate adsorption

图 11 为吸附磷酸盐前后的沉淀 pH 值为 11 时镧-沸石复合材料的 O 1s XPS 光谱图。由图 11(a) 可见,沉淀 pH 值为 11 时镧-沸石复合材料的 O 1s 光谱图可以分解为 3 个峰,它们的结合能分别为 531.74、532.75 和 534.62 eV,它们分别属于氧化物氧(O^{2-})、羟基基团($-\text{OH}$)和吸附水(H_2O)的 O 1s 峰^[36]。由图 11(b) 可见,吸附磷酸盐后复合材料的 O 1s 光谱图可以分解为 3 个峰,它们的结合能分别为 530.91、531.87 和 532.78 eV,它们分别属于氧化物氧(O^{2-})、羟基基团($-\text{OH}$)和吸附水

(H_2O)的 O 1s 峰^[36]。根据图 11 结果进一步计算得到吸磷前后吸附剂表面不同形式氧的比例,结果见表 5。从中可见,吸附磷酸盐前吸附剂表面以 $-\text{OH}$ 形式存在的氧百分比为 56.01%,吸附后吸附剂表面以 $-\text{OH}$ 形式存在的氧百分比为 37.95%。显然,吸附磷酸盐后复合材料表面以 $-\text{OH}$ 形式存在的氧百分比明显下降。由表 5 还可见,吸附磷酸盐后复合材料表面以 O^{2-} 存在的氧百分比明显上升。表 5 的结果证实了镧-沸石复合材料表面的 $-\text{OH}$ 基团对磷酸盐的吸附去除起到重要的作用,吸附反应后复

合材料表面—OH 基团被磷酸盐所取代形成了内层配合物。此外,吸附磷酸盐后,镧-沸石复合材料的 La 3d 5/2 和 La 3d 3/2 峰结合能分别由吸附前的 835.40 eV 和 852.00 eV 移动到了 834.90 eV 和 851.70 eV。吸附磷酸盐后吸附剂的 La 3d 峰结合能的降低,这亦证实了镧-沸石复合材料表面—OH 基

团对磷酸盐吸附去除起到重要的作用,吸附反应后复合材料表面结合能较高—OH 基团被磷酸盐取代形成了结合能较低的 O²⁻ 基团^[37]。

综合分析离子影响和 XPS 分析的结果,证实当磷酸盐溶液 pH 值为 7 时,配位体交换作用是沉淀 pH 值为 11 时镧-沸石复合材料吸附磷酸盐的主要机制。

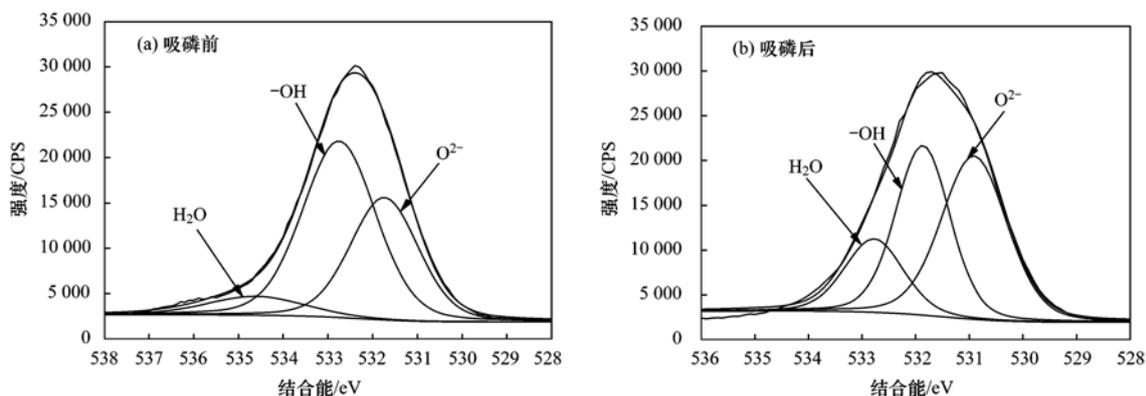


图 11 吸附磷酸盐前后沉淀 pH 值为 11 时镧-沸石复合材料的 O 1s XPS 光谱图

Fig. 11 O 1s XPS spectra of the lanthanum hydroxide/natural zeolite composite prepared with the precipitated pH value of 11 before and after phosphate adsorption

表 5 吸附磷酸盐前后沉淀 pH 值为 11 时镧-沸石复合材料 O 1s XPS 光谱图的分峰拟合结果
Table 5 Fitting parameters of O 1s peak of the lanthanum hydroxide/natural zeolite composite prepared with the precipitated pH value of 11 before and after phosphate adsorption

样品	峰	结合能/eV	面积	半高宽	百分比/%
镧-沸石复合材料	H ₂ O	534.62	6 198	2.56	7.93
	—OH	532.75	43 763	1.93	56.01
	O ²⁻	531.74	28 172	1.79	36.06
吸附磷酸盐后镧-沸石复合材料	H ₂ O	532.78	12 253	1.28	17.71
	—OH	531.87	26 252	1.19	37.95
	O ²⁻	530.91	30 667	1.44	44.33

3 结论

(1) 当制备复合材料时沉淀 pH 值为 5~7 或 13 时,复合材料对水中磷酸盐的吸附能力较差;当沉淀 pH 值控制为 9~12,复合材料对水中磷酸盐的吸附能力较好,且当沉淀 pH 值由 9 增加到 11 时,复合材料的吸磷能力明显增加,继续增加 pH 值由 11 到 12 时,复合材料的吸磷能力基本不变。

(2) 沉淀 pH 值为 11 条件下制备得到的镧-沸石复合材料对水中磷酸盐的吸附平衡数据可以较好地采用 Langmuir 模型加以描述,根据 Langmuir 模型预测的最大磷酸盐吸附量为 44 mg·g⁻¹ (磷酸盐溶液 pH 7 和反应温度 30℃);对水中低浓度磷酸盐的吸附动力学可以较好地采用准二级动力学模型加以描述,整个吸附动力学过程包括 3 个阶段:第 1 阶段为快速的外表面吸附阶段,第 2 阶段为缓慢吸附阶

段(颗粒内扩散和膜扩散均为速率控制步骤),第 3 阶段为缓慢吸附平衡阶段。

(3) 当磷酸盐溶液 pH 值由 3 增加到 8 时,镧-沸石复合材料(沉淀 pH 值为 11)对低浓度磷酸盐的吸附能力增加,继续增加磷酸盐溶液 pH 值时,该复合材料对磷酸盐的吸附能力下降;与磷酸盐溶液共存的氯离子和硫酸根离子不会抑制该复合材料对低浓度磷酸盐的吸附,而碳酸氢根离子略微抑制了该复合材料对磷酸盐的吸附;与磷酸盐溶液共存的腐殖酸会抑制该复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附。

(4) 当磷酸盐溶液 pH 值为 7、沉淀 pH 值为 11 时,镧-沸石复合材料吸附磷酸盐的机制主要为配位体交换作用。

参考文献:

[1] 杨永珠,江映翔,赵李丽,等. 铁-镧系合金氧化物污水除磷

- 及再生[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(1): 236-241.
- [2] Lu J B, Liu H J, Zhao X, *et al.* Phosphate removal from water using freshly formed Fe-Mn binary oxide: Adsorption behaviors and mechanisms[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **455**: 11-18.
- [3] Li G L, Gao S, Zhang G S, *et al.* Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron (III)-copper (II) binary oxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **235**: 124-131.
- [4] 陆英, 程翔, 邢波, 等. 尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响[J]. 环境科学, 2012, **33**(8): 2868-2874.
- [5] 谢晶晶, 邢波波, 陈天虎, 等. 不同矿石类型凹凸棒石黏土热处理后对磷的吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, **42**(5): 683-687.
- [6] Wang S B, Peng Y L. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**(1): 11-24.
- [7] Alshameri A, Ibrahim A, Assabri A M, *et al.* The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics[J]. *Powder Technology*, 2014, **258**: 20-31.
- [8] 李圣品, 刘菲, 陈鸿汉, 等. 法库沸石对氨氮的吸附特性和阳离子交互过程[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(1): 157-163.
- [9] Huang H M, Xiao X M, Yan B, *et al.* Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **175**(1-3): 247-252.
- [10] Alshameri A, Yan C J, Al-Ani Y, *et al.* An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms, and thermodynamics[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, **45**(2): 554-564.
- [11] Lin L, Lei Z F, Wang L, *et al.* Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, **103**: 15-20.
- [12] 张新颖, 吴志超, 王志伟, 等. 天然斜发沸石粉对溶液中 NH_4^+ 的吸附机理研究[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(5): 609-614.
- [13] 王萌, 房春生, 颜昌宙, 等. 沸石的改性及其对氨氮吸附特征[J]. 环境科学研究, 2012, **25**(9): 1024-1029.
- [14] Ning P, Bart H J, Li B, *et al.* Phosphate removal from wastewater by model-La (III) zeolite adsorbents[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, **20**(6): 670-674.
- [15] Hrenovic J, Rozic M, Sekovanic L, *et al.* Interaction of surfactant-modified zeolites and phosphate accumulating bacteria [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **156**(1-3): 576-582.
- [16] 戴双林, 王荣昌, 赵建夫. 改性沸石去除废水中氮和磷的机理与应用[J]. 净水技术, 2011, **30**(6): 53-57.
- [17] Zhang L, Zhou Q, Liu J Y, *et al.* Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **185-186**: 160-167.
- [18] 李佳, 林建伟, 詹艳慧, 等. 镧改性沸石对水中磷酸盐和铵的去除性能[J]. 上海海洋大学学报, 2012, **21**(5): 800-808.
- [19] Haghseresht F, Wang S B, Do D D. A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters [J]. *Applied Clay Science*, 2009, **46**(4): 369-375.
- [20] Khosrow-pour F, Aghazadeh M, Dalvand S, *et al.* Large scale and uniform $\text{La}(\text{OH})_3$ nanorods prepared by template-free pulsed electrodeposition method[J]. *Materials Letters*, 2013, **104**: 61-63.
- [21] Xie J, Wang Z, Lu S Y, *et al.* Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **254**: 163-170.
- [22] Kuroki V, Bosco G E, Fadini P S, *et al.* Use of a La (III)-modified bentonite for effective phosphate removal from aqueous media [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **274**: 124-131.
- [23] Tian S L, Jiang P X, Ning P, *et al.* Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **151**(1-3): 141-148.
- [24] Liu J Y, Zhou Q, Chen J H, *et al.* Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **215-216**: 859-867.
- [25] Zhang J D, Shen Z M, Shan W P, *et al.* Adsorption behavior of phosphate on lanthanum (III)-coordinated diamino-functionalized 3D hybrid mesoporous silicates material [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(1): 76-83.
- [26] Zhang J D, Shen Z M, Shan W P, *et al.* Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum (III) doped mesoporous silicates material [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(4): 507-511.
- [27] Li H, Ru J Y, Yin W, *et al.* Removal of phosphate from polluted water by lanthanum doped vesuvianite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(1): 326-330.
- [28] Chen N, Feng C P, Zhang Z Y, *et al.* Preparation and characterization of lanthanum (III) loaded granular ceramic for phosphorus adsorption from aqueous solution [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, **43**(5): 783-789.
- [29] Liu J Y, Wan L H, Zhang L, *et al.* Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **364**(2): 490-496.
- [30] Ding L, Wu C, Deng H P, *et al.* Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEX resin [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **376**(1): 224-232.
- [31] Ashekuzzaman S M, Jiang J Q. Study on the sorption-desorption-regeneration performance of Ca-, Mg-and CaMg-based layered double hydroxides for removing phosphate from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **246**: 97-105.

- [32] Yeddou Mezenner N, Bensmaili A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **147** (2-3): 87-96.
- [33] Wen Z P, Zhang Y L, Dai C M, *et al.* Synthesis of ordered mesoporous iron manganese bimetal oxides for arsenic removal from aqueous solutions [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **200**: 235-244.
- [34] Wang W S, Zheng B C, Deng Z L, *et al.* Kinetics and equilibriums for adsorption of poly(vinyl alcohol) from aqueous solution onto natural bentonite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **214**: 343-354.
- [35] Zhang G S, Liu H J, Liu R P, *et al.* Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **335**(2): 168-174.
- [36] Su Y, Cui H, Li Q, *et al.* Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles[J]. *Water Research*, 2013, **47**(14): 5018-5026.
- [37] Lu J B, Liu D F, Hao J, *et al.* Phosphate removal from aqueous solutions by a nano-structured Fe-Ti bimetal oxide sorbent[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, **93**: 652-661.

CONTENTS

Investigation of Carbonaceous Airborne Particles by Scanning Proton Microprobe	BAO Liang-man, LIU Jiang-feng, LEI Qian-tao, <i>et al.</i> (1)
Atmospheric Polybrominated Diphenyl Ethers in Eight Cities of China; Pollution Characteristics and Human Exposure	LIN Hai-tao, LI Qi-lu, ZHANG Gan, <i>et al.</i> (10)
Light Absorption Properties of Water-Soluble Organic Carbon (WSOC) Associated with Particles in Autumn and Winter in the Urban Area of Guangzhou HUANG Huan, BI Xin-hui, PENG Long, <i>et al.</i> (16)
Investigations on Sulfur and Carbon Isotopic Compositions of Potential Polluted Sources in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Region	SHI Lei, GUO Zhao-bing, JIANG Wen-juan, <i>et al.</i> (22)
Pollution Level and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Before and After the Youth Olympic Games ZHANG Heng, ZHOU Zi-qiang, ZHAO Hai-yan, <i>et al.</i> (28)
Enrichment Characteristics and Source Analysis of Metal Elements in PM _{2.5} in Autumn in Nanchang City	LIN Xiao-hui, ZHAO Yang, FAN Xiao-jun, <i>et al.</i> (35)
Contributions of Factors That Influenced the Visibility In North Suburb of Nanjing In Winter and Spring	MA Jia, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (41)
A Case Study on the Rapid Cleaned Away of PM _{2.5} Pollution in Beijing Related with BL Jet and Its Mechanism	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, HE Na, <i>et al.</i> (51)
Characteristics of Chemical Components in PM _{2.5} from the Coal Dust of Power Plants	WANG Yu-xiu, PENG Lin, WANG Yan, <i>et al.</i> (60)
Improvement of Air Quality During APEC in Beijing in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (66)
Evaluation on the Effectiveness of Vehicle Exhaust Emission Control Measures During the APEC Conference in Beijing	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (74)
Chemical Compositions and Sources Apportionment of Re-suspended Dust in Jincheng	WANG Yan, PENG Lin, LI Li-juan, <i>et al.</i> (82)
Characteristic of Particulate Emissions from Concrete Batching in Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, ZHONG Lian-hong, <i>et al.</i> (88)
Anthropogenic Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Chang-Zhu-Tan Region	YOU Xiang-yu, LIU Zhan, ZHANG Qing-mei, <i>et al.</i> (94)
Seasonal Variability of Greenhouse Gas Emissions in the Urban Lakes in Changchun, China	WEN Zhi-dan, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (102)
Absorption Characteristics of Particulates and CDOM in Waters of Chagan Lake and Xinlicheng Reservoir in Autumn	LI Si-jia, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (112)
Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in Different Geological Background; A Case Study in Darongjiang and Lingqu Basin, Guangxi, China SUN Ping-an, YU Shi, MO Fu-zhen, <i>et al.</i> (123)
Community Structure of Aquatic Community and Evaluation of Water Quality in Laoyingyan Section of Dadu River	HUANG You-you, ZENG Yu, LIU Shou-jiang, <i>et al.</i> (132)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Losses in Longhong Ravine Basin of Westlake in Rainstorm Runoff	YANG Fan, JIANG Yi-feng, WANG Cui-cui, <i>et al.</i> (141)
Soil Phosphorus Forms and Leaching Risk in a Typically Agricultural Catchment of Hefei Suburban	FAN Hui-hui, LI Ru-zhong, PEI Ting-ting, <i>et al.</i> (148)
Concentrations and Distribution of Metals in the Core Sediments from Estuary and City Section of Liaohe River	WANG Wei-jie, ZHOU Jun-li, PEI Shu-wei, <i>et al.</i> (156)
Distribution Characteristics and Pollution Status Evaluation of Sediments Nutrients in a Drinking Water Reservoir HUANG Ting-lin, LIU Fei, SHI Jian-chao (166)
Effect of Low Molecular Weight Organic Acids on the Chemical Speciation and Activity of Mercury in the Soils of the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir YOU Rui, LIANG Li, QIN Cai-qing, <i>et al.</i> (173)
Arsenic Content and Speciation in the Surficial Sediments of Liangshui River in Beijing	WANG Xin-hui, SHAN Bao-qing, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (180)
Effect of UV Light Radiation on the Coagulation of Chlorella and Its Mechanism	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, XU Hong-bin, <i>et al.</i> (187)
Photocatalytic Oxidation of <i>p</i> -arsanilic Acid by TiO ₂	XU Wen-ze, YANG Chun-feng, LI Jing, <i>et al.</i> (193)
Photodegradation of Ciprofloxacin Hydrochloride in the Aqueous Solution Under UV	DUAN Lun-chao, WANG Feng-he, ZHAO Bin, <i>et al.</i> (198)
Adsorption of Phosphate by Lanthanum Hydroxide/Natural Zeolite Composites from Low Concentration Phosphate Solution	LIN Jian-wei, WANG Hong, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (208)
Experimental Research of Hg(II) Removal from Aqueous Solutions of HgCl ₂ with Nano-TiO ₂	ZHOU Xiong, ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (220)
Development of Chemical Exposure Prediction Model for Aerobic Sewage Treatment Plant for Biochemical Wastewaters	ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, SHI Li-li, <i>et al.</i> (228)
Degradation Characteristics of Three Aniline Compounds in Simulated Aerobic Sewage Treat System	GU Wen, ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (240)
Advanced Treatment of Effluent from Industrial Park Wastewater Treatment Plant by Ferrous Ion Activated Sodium Persulfate	ZHU Song-mei, ZHOU Zhen, GU Ling-yun, <i>et al.</i> (247)
Recent Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Yangtze River Delta	LI Jing-ya, WU Di, XU Yun-song, <i>et al.</i> (253)
Preliminary Study on Linear Alkylbenzenes as Indicator for Process of Urbanization	XU Te, ZENG Hui, NI Hong-gang (262)
Pollution Assessment and Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils of Coal Mining Area in Longkou City	LIU Shuo, WU Quan-yuan, CAO Xue-jiang, <i>et al.</i> (270)
Effects of Reduced Water and Diurnal Warming on Winter-Wheat Biomass and Soil Respiration	WU Yang-zhou, CHEN Jian, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (280)
Effect of Recycled Water Irrigation on Heavy Metal Pollution in Irrigation Soil	ZHOU Yi-qi, LIU Yun-xia, FU Hui-min (288)
Effect of Biochar Application on Soil Aggregates Distribution and Moisture Retention in Orchard Soil	AN Yan, JI Qiang, ZHAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (293)
Effects of Three Industrial Organic Wastes as Amendments on Plant Growth and the Biochemical Properties of a Pb/Zn Mine Tailings PENG Xi-zhu, YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, <i>et al.</i> (301)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Ce Uptake of Maize Grown in Ce-contaminated Soils	WANG Fang, GUO Wei, MA Peng-kun, <i>et al.</i> (309)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Agricultural Products Around the Pearl River Delta, South China LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (317)
Bioaccumulation and Biomagnification of Heavy Metals in Three Gorges Reservoir and Effect of Biological Factors	WEI Li-li, ZHOU Qiong, XIE Cong-xin, <i>et al.</i> (325)
Comparisons of Microbial Numbers, Biomasses and Soil Enzyme Activities Between Paddy Field and Dryland Origins in Karst Cave Wetland JIN Zhen-jiang, ZENG Hong-hu, LI Qiang, <i>et al.</i> (335)
Analysis on Diversity of Denitrifying Microorganisms in Sequential Batch Bioreactor Landfill	LI Wei-hua, SUN Ying-jie, LIU Zi-liang, <i>et al.</i> (342)
Synthesis of Fe/nitrogen-doped Carbon Nanotube/Nanoparticle Composite and Its Catalytic Performance in Oxygen Reduction	YANG Ting-ting, ZHU Neng-wu, LU Yu, <i>et al.</i> (350)
Application of Microbial Fuel Cells in Reducing Methane Emission from Rice Paddy	DENG Huan, CAI Li-cheng, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (359)
Effect of Aeration Strategies on Emissions of Nitrogenous Gases and Methane During Sludge Bio-Drying	QI Lu, WEI Yuan-song, ZHANG Jun-ya, <i>et al.</i> (366)
Treatment of Flue Gas from Sludge Drying Process by A Thermophilic Biofilter	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (377)
Application of FCM-qPCR to Quantify the Common Water Pathogens	WANG Ming-xing, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (384)
Effect of Acetonitrile and <i>n</i> -hexane on the Immunoassay of Environmental Representative Pollutants	LOU Xue-ning, ZHOU Li-ping, SONG Dan, <i>et al.</i> (391)
Compositional Variation of Spent Mushroom Substrate During Cyclic Utilization and Its Environmental Impact	LOU Zi-mo, WANG Zhuo-xing, ZHOU Xiao-xin, <i>et al.</i> (397)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年1月15日 第37卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 1 Jan. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行