

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第2期

Vol.38 No.2

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京大气颗粒物和重金属铅干沉降通量及季节变化 姚利, 刘进, 潘月鹏, 田世丽, 王振波, 韦霞, 张国忠, 周保华, 王跃思 (423)

海西城市群 PM_{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评估 陈衍婷, 杜文娇, 陈进生, 徐玲玲 (429)

岷泗地区大气 PM_{2.5} 中汞形态污染及其与碳组分的关系 程娜, 钱冠磊, 段炼, 赵梦飞, 修光利 (438)

泰山夏季 PM_{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的分子组成及来源 孟静静, 侯战方, 刘晓迪, 邢继钊 (445)

南京北郊大气 BTEX 变化特征和健康风险评估 张玉欣, 安俊琳, 王健宇, 王俊秀, 师远哲, 刘静达, 梁静舒 (453)

长株潭城市群人为源 VOCs 排放清单及其对环境的影响 尤翔宇, 罗达通, 刘湛, 苏艳蓉 (461)

南京城市交通甲烷排放特征 张雪, 胡凝, 刘寿东, 王淑敏, 高韵秋, 赵佳玉, 张圳, 胡勇博, 李旭辉, 张国君 (469)

2003~2014年东北三省气溶胶光学厚度变化分析 张宸赫, 赵天良, 王富, 徐祥德, 苏航, 程兴宏, 谭成好 (476)

基于增强回归树的城市 PM_{2.5} 日均值变化分析: 以常州为例 葛跃, 王明新, 孙向武, 齐今笛 (485)

重庆市燃煤电厂汞排放特征及排放量 张成, 张雅惠, 王永敏, 王定勇, 徐凤, 杨熹, 何秀清 (495)

几种可能来源对广东某地空气中二噁英的影响 付建平, 韩静磊, 于晓巍, 杨艳艳, 尹文华, 冯桂贤, 张素坤, 黄锦琼, 任明忠 (502)

养鸡场空气中抗性基因和条件致病菌污染特征 高敏, 仇天雷, 秦玉成, 王旭明 (510)

百年来滇池沉积物中不同形态氮分布及埋藏特征 吴亚林, 李帅东, 江俊武, 沈胤胤, 黄昌春, 黄涛, 杨浩, 余艳红, 罗玉 (517)

岩溶地下河补给的地表溪流溶解无机碳及其稳定同位素组成的时空变化 李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 张陶 (527)

三峡水库大宁河支流浮游植物演变过程及其驱动因素 张佳磊, 郑丙辉, 刘德富, 王丽婧, 谭纤茹 (535)

分层型水库夏季水质对极端厄尔尼诺事件的响应 邱晓鹏, 黄廷林, 曾明正, 史建超, 曹占辉 (547)

淹水-落干与季节性温度升高耦合过程对消落带沉积物氮矿化影响 林俊杰, 刘丹, 张帅, 于志国, 何立平, 余顺慧 (555)

湖泊水体中铁(III)-草酸络合物驱动有机磷光解释放磷酸根 蒋永参, 彭云霄, 刘广龙, 周易勇, 朱端卫 (563)

高效磷吸附剂 Mg/Al-LDO 的制备及除磷机制 王卫东, 郝瑞霞, 张晓娴, 万京京, 钟丽燕 (572)

改性沸石湿地脱氮除磷效能及机制 吴鹏, 陆爽君, 徐乐中, 梁奇奇, 沈耀良 (580)

几种水陆交错带植物对底质氮磷释放的抑制作用 姚程, 胡小贞, 卢少勇, 耿荣妹 (589)

模拟三峡库区消落带优势植物根系低分子量有机酸对土壤中铅的解吸动力学 何沅洁, 刘江, 江韬, 黄京晶, 成晴, 陈宏 (600)

TiO₂/膨润土复合材料对 Hg²⁺ 的吸附性能研究 唐兴萍, 周雄, 张金洋, 张成, 王定勇 (608)

氨氮及 H₂O₂ 对溴酸盐和消毒副产物控制的影响 王永京, 杜旭, 金萌, 冯思捷, 杨凯, 张明露, 于建伟 (616)

配水管网细菌活性影响因素 王晓丹, 赵新华 (622)

施氏矿物的化学合成及其对含 Cr(VI) 地下水吸附修复 朱立超, 刘元元, 李伟民, 牟海燕, 王婉玉, 石德智, 王涛 (629)

臭氧-混凝耦合工艺污水深度处理特性及其机制 侯瑞, 金鑫, 金鹏康, 王晓昌 (640)

单级和多级 A/O 工艺中氮的去除效果及 N₂O 的产生特性 郭昌梓, 张凤燕, 刘富宇, 朱超, 裴立影 (647)

有机碳源作用下厌氧氨氧化系统的脱氮效能 管勇杰, 于德爽, 李津, 齐泮晴, 魏思佳 (654)

完全混合式曝气系统运行特性及微生物群落结构解析 王硕, 徐巧, 张光生, 李激 (665)

颗粒+絮体污泥 CANON 工艺的启动与 SRT 影响研究 孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (672)

游离氨调控对污泥高含固厌氧消化反应器性能的影响 戴晓虎, 何进, 严寒, 李宁, 丁月玲, 董滨, 戴翎翎 (679)

利用卷枝毛霉成球特性高效收获微藻 顾琼, 金文标, 陈远清, 郭仕达, 万超凡 (688)

零价铁对污泥高温厌氧消化过程中四环素抗性基因及第一类整合子的消减影响 魏欣, 薛顺利, 杨帆, 李响, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (697)

沈抚新城不同土地利用类型多环芳烃含量、来源及人体健康风险评估 王静, 刘明丽, 张士超, 鲁垠涛, 姚宏 (703)

河南某市驾校地表灰尘多环芳烃组成、来源与健康风险 陈轶楠, 马建华, 段海静, 魏林恒 (711)

外源微生物对植物根系修复十溴联苯醚污染底泥的强化作用 杨雷峰, 尹华, 彭辉, 李跃鹏 (721)

微生物修复油污土壤过程中氮素的变化及菌群生态效应 叶茜琼, 吴蔓莉, 陈凯丽, 李炜, 袁婧 (728)

沼泽红假单胞菌 PSB06 对辣椒根际微生物群落结构的影响 罗路云, 金德才, 左晖, 张卓, 谭新球, 张德咏, 卢向阳, 刘勇 (735)

再生水补水对河道底泥细菌群落组成与功能的影响 邱琰茗, 王广煊, 黄兴如, 郭道宇 (743)

矿区不同植被复垦模式对土壤细菌群落结构的影响 贺龙, 李艳琴, 李彬春, 李君剑 (752)

稻田土壤固碳功能微生物群落结构和数量特征 刘琼, 魏晓梦, 吴小红, 袁红朝, 王久荣, 李裕元, 葛体达, 吴金水 (760)

不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响: 对土壤腐殖物质组成及性质的影响 赵世翔, 于小玲, 李忠徽, 杨艳, 张霞, 王旭东, 张阿凤 (769)

复合菌剂秸秆堆肥对土壤碳氮含量和酶活性的影响 聂文翰, 戚志萍, 冯海玮, 孙玉静, 支月娥, 张进忠, 张丹 (783)

秸秆/生物炭施用对关中地区小麦-玉米轮作系统净增温潜势影响的对比分析 成功, 陈静, 刘晶晶, 张阿凤, 王旭东, 冯浩, 赵英 (792)

1株氯苯高效降解菌的分离鉴定及降解特性 叶杰旭, 林彤晖, 骆煜昊, 陈东之, 陈建孟 (802)

1株异养反硝化硫细菌的分离鉴定及代谢特性 谭文勃, 马晓丹, 黄聪, 陈川, 王爱杰 (809)

连续施用污泥堆肥土壤剖面中重金属积累迁移特征及对小麦吸收重金属的影响 孙娜, 商和平, 茹淑华, 苏德纯 (815)

施氮对小麦(Ⅵ)吸收、转运和分配的影响 陈玉鹏, 彭琴, 梁东丽, 宋卫卫, 雷凌明, 喻大松 (825)

长期暴露下纳米二氧化钛对典型淡水藻体砷累积与生物转化的影响 李金丽, 王振红, 严雅萌, 黄兵, 罗专溪 (832)

不同热解温度制备的玉米芯生物炭对对硝基苯酚的吸附作用 马锋锋, 赵保卫 (837)

《环境科学》征稿简则(526) 《环境科学》征订启事(720) 信息(678, 696, 844)

高效磷吸附剂 Mg/Al-LDO 的制备及除磷机制

王卫东,郝瑞霞*,张晓娴,万京京,钟丽燕

(北京工业大学建筑工程学院,北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室,北京 100124)

摘要: 针对污水中磷的去除问题,采用优化后的恒定 pH 值共沉淀法制备了 Mg/Al-layered double hydroxides (Mg/Al-LDHs),经高温焙烧得到高效磷吸附剂 Mg/Al-layered double oxide (Mg/Al-LDO); 在对其吸附特性研究的基础上,并结合 Zeta 电位、XRD、FTIR 分析吸附前后材料等电点、晶体结构及层间阴离子的变化,探讨 Mg/Al-LDO 吸附除磷机制. 结果表明,采用优化后的共沉淀法,在 Mg/Al 比为 2:1,焙烧温度 450℃,焙烧时间 2 h 条件下制备出的 Mg/Al-LDO 对磷酸根吸附性最好,最大吸附容量可达到 176.94 mg·g⁻¹,与理论吸附容量 191.57 mg·g⁻¹ 基本一致,远高于 Mg/Al-LDHs 及其它磷吸附剂. 实验数据对二级反应动力学模型的拟合结果较好,吸附过程符合 Langmuir 吸附等温模型. 结合 Zeta 电位、XRD、FTIR 的结果推测, Mg/Al-LDO 吸附除磷主要是通过静电引力、阴离子插层、离子交换、表面配位这 4 种作用协同完成.

关键词: 磷吸附剂; Mg/Al-LDO; 制备条件; 吸附特性; 吸附机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)02-0572-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201606187

Preparation and Phosphorus Removal Mechanism of Highly Efficient Phosphorus Adsorbent Mg/Al-LDO

WANG Wei-dong, HAO Rui-xia*, ZHANG Xiao-xian, WAN Jing-jing, ZHONG Li-yan

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Architectural Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Aiming at the problem of phosphorus removal in water, Mg/Al-layered double hydroxides (Mg/Al-LDHs) were synthesized via optimized constant pH co-precipitation method, and highly efficient phosphorus adsorbent Mg/Al-layered double oxide (Mg/Al-LDO) was obtained when it was calcined at high temperature. Based on the adsorption characteristics of phosphorus removal, the study combined Zeta potential, X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to analyze the changes of isoelectric point, crystal structure and functional group before and after adsorption. In addition, Mg/Al-LDO of phosphorus adsorption mechanism was discussed. The results indicated that using the optimized co-precipitation method in the conditions of Mg/Al = 2:1, calcination temperature 450°C, and calcination time 2 h, the Mg/Al-LDO adsorption capacity of phosphate was the best, and the maximum adsorption capacity could reach 176.94 mg·g⁻¹, which was basically consistent with the theoretical adsorption capacity of 191.57 mg·g⁻¹, far higher than those of Mg/Al-LDHs and other phosphorus adsorbents. The results showed that the experimental data has the best fitting result with pseudo-second-order kinetics model. The adsorption process was consistent with Langmuir adsorption isotherm model. The results of Zeta potential, XRD and FTIR showed that phosphorus adsorption of Mg/Al-LDO was accomplished cooperatively by electrostatic attraction, anion in layer, ions exchange, and surface co-ordination.

Key words: phosphorous adsorbent; Mg/Al-LDO; synthesis conditions; adsorption characteristics; adsorption mechanism

磷是导致水体富营养化的决定性因素^[1,2],同时磷也是生命不可或缺的重要营养元素,而且不可再生. 因此污水中磷的分离回收既是实现磷资源可持续发展的需求^[3,4],也是改善水体富营养化问题的有效措施. 相较于传统除磷方法化学除磷和生物除磷^[5~7],吸附法因其处理效果好、可重复利用、容易分离等优势,可以通过吸附实现磷的分离、解吸实现磷的回收,从而成为了研究磷分离回收的新途径^[8,9]. 分离回收的关键在于将磷从水中分离出来. 目前常用的磷吸附剂主要有:凹凸棒石、蒙脱石、层状复合氢氧化物、铁(羟基)氧化物、废渣(钢渣、赤泥、粉煤灰、炉渣等),对应的吸附容量分别为:42 mg·g⁻¹、9.5~10.5 mg·g⁻¹、>100 mg·g⁻¹、37.3

mg·g⁻¹、8~40 mg·g⁻¹等^[10~17]. 对比发现,层状复合氢氧化物的吸附容量远高于其他吸附剂.

层状复合氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是一种层状纳米材料,俗称水滑石类材料,具有比表面积大,层间阴离子可交换等性质. 其分子式为 M_{1-x}²⁺M_x³⁺(OH)₂(Aⁿ⁻)_{x/n}·mH₂O,其中 M²⁺和 M³⁺分别为二价和三价金属离子, Aⁿ⁻为 n 价阴离子, x 为 M³⁺/(M²⁺+M³⁺)的物质的量比, m 为层间水分子个数. 水滑石在高温焙烧下生成的产物称为

收稿日期: 2016-06-27; 修订日期: 2016-09-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51378028)

作者简介: 王卫东(1991~),男,硕士研究生,主要研究方向为污水资源化利用, E-mail: 814836382@qq.com

* 通信作者, E-mail: haoruixia@bjut.edu.cn

焙烧态水滑石 (layered double oxide, LDO), LDO 具有“结构记忆效应”, 即在水环境中重新吸收阴离子, 平衡层间阳离子所带的正电荷, 补足由于高温焙烧脱除的 OH^- 、 CO_3^{2-} 等阴离子产生的空缺, 重新恢复成 LDHs 的能力^[18,19]. 且在焙烧过程中层间结合水、 CO_3^{2-} 会以气体形式逸出, 使得 LDO 表面积更大且具有更多孔隙结构^[20]. 因此 LDO 更适合用作阴离子污染物的吸附剂.

目前关于水滑石吸附磷酸盐, 主要集中在对制备方法方面的研究. 例如, 钟琼等^[21]研究了用微波共沉淀法合成 Mg/Al-LDO. Zhang 等^[22]研究了 Zn-LDHs 包覆生物陶瓷的复合材料对磷酸盐的吸附. Wang 等^[23]研究了一种制备 Fe-LDHs 的简便方法. 水滑石应用于磷吸附分离的技术关键在于提高其吸附容量, 而关于如何优化现有方法以提高 LDO 的吸附容量, 以及研究其吸附除磷机制, 目前相关方面的研究鲜见报道.

本研究首先借助正交试验, 对传统共沉淀法的制备条件进行了优化, 制备出高效磷吸附剂 Mg/Al-LDO. 在对其吸附特性研究的基础上, 结合 Zeta 电位、X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 和傅里叶变换红外光谱 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), 分析吸附磷酸盐前后材料等电点 (isoelectric point, IEP)、晶体结构和层间阴离子的变化, 探讨其吸附除磷机制, 以期为层状复合氢氧化物用于水中磷吸附分离提供技术参考.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 KH_2PO_4 均为分析纯, 购自天津市福晨化学试剂厂; 磷溶液成分分析标准物质 [GBW (E) 08 0431] 购自中国计量科学研究院; 实验用水均为去离子水. 实验所用仪器见表 1.

1.2 LDO 的比选、制备与表征

Wang 等^[24]用共沉淀法分别制备了 Mg_3Al 、 Co_3Al 、 Ca_3Al 、 $\text{Ca}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Al}$ 等不同金属组成的 LDHs, 并在 550°C 下得到其焙烧态 LDO. 通过 BET 比表面积仪测定了各自的比表面积及孔容, 发现 Mg/Al-LDO 的比表面积为 $161 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、孔容为 $0.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 均比其他几种高. 理论上说其吸附能力也会更好, 所以本文选取 Mg/Al-LDO 作为磷吸附剂.

表 1 实验仪器

Table 1 Experimental instrument	
仪器	厂商及参数
SZCL-2 数显智能控温磁力搅拌器	巩义予华仪器有限责任公司
雷磁 PHS-3E 型 pH 计	仪电科学仪器股份有限公司
101-2 电热恒温鼓风干燥箱	北京科伟永兴仪器有限公司
722 可见分光光度计	上海欣茂仪器有限公司
SX2 型箱式电阻炉	上海实验电炉厂
THZ-82 型水浴恒温振荡器	常州国华电器有限公司
Zetasizer Nano S90 电位分析仪	英国 Malvern 仪器有限公司
D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪	德国 Bruker 公司 (40 kV, 40 mA, Cu 靶, 2θ 为 $5^\circ \sim 80^\circ$)
Vector33 型傅里叶变换红外光谱仪	德国 Bruker 公司 (KBr 压片, 波数范围: $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$)

采用恒定 pH 值共沉淀法制备 Mg/Al-LDO. 将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比为 2:1 ~ 4:1 称取. 以 Mg:Al = 3:1 为例, 用分析天平称取 75 mmol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (19.23 g) 和 25 mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (9.38 g), 溶于 100 mL 去离子水中配制成混合盐溶液 A. 另称取 0.05 mol Na_2CO_3 (5.3 g) 和 0.2 mol NaOH (8 g), 溶于 100 mL 去离子水中配成混合碱溶液 B. 将 A 溶液与 B 溶液同时缓慢滴入事先装有 100 mL 去离子水的三口烧瓶中, 剧烈搅拌并保持混合液的 pH 在 10 左右. 混合均匀后的浆液置于 85°C 水浴中晶化 24 h, 用沸水和无水乙醇多次抽滤洗涤至滤液呈中性, 置于鼓风干燥箱中 105°C 干燥 12 h 以上. 将产物研磨成粉末, 置于干燥器中备用, 记作 Mg/Al-LDHs. 再置于马弗炉中高温焙烧一段时间, 得到 Mg/Al-LDO.

采用 Zeta 电位、XRD 和 FTIR 这 3 种手段综合表征 Mg/Al-LDHs 和 Mg/Al-LDO 结构特性. 其中, Zeta 电位反映材料等电点及变化; XRD 谱图反映材料晶体结构的变化; FTIR 谱图反映材料层间阴离子的变化.

1.3 Mg/Al-LDO 制备条件的优化

传统共沉淀法的影响因素多, 造成所制得样品的吸附性能参差不齐, 差别很大, 而如果对每个因素都单独考察又费时费力. 因此借助正交试验, 对传统共沉淀法制备条件进行优化. 以 Mg/Al-LDO 制备过程中 3 个主要影响因素: 金属量比、焙烧温度、焙烧时间作为考察指标, 设计三因素三水平的正交试验, 具体试验设计见表 2. 分别制备 Mg/Al-LDHs 和 Mg/Al-LDO 并进行静态吸附除磷实验, 一方面验证 LDO 比 LDHs 更适合用作磷吸附剂, 另一方面确定 LDO 最佳制备条件.

静态吸附除磷实验在室温下进行, 溶液中 TP

含量通过钼锑抗分光光度法测定^[25]. 用 KH_2PO_4 配制 100 mL 初始 TP 质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 加入 0.1 g Mg/Al-LDO, 在振荡速度 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $\text{pH}=7$ 、 $T=25^\circ\text{C}$ 条件下, 吸附 3 h 后测滤液中的 TP 质量浓度, 计算吸附容量及 TP 去除率.

$$q = (c_0 - c_e) \times V/m \quad (1)$$

$$\eta = (c_0 - c_e)/c_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中, q 为磷吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_0 与 c_e 分别为吸附前和吸附平衡时溶液中的磷质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, mL; m 为吸附剂的质量, g; η 为磷的去除率, %.

表 2 制备条件优化实验

Table 2 Optimization of preparation condition

吸附剂	金属量比	焙烧温度/ $^\circ\text{C}$	焙烧时间/h
LDHs	2:1		
	3:1		
	4:1		
LDO	2:1	350	2
	2:1	450	4
	2:1	550	6
	3:1	350	4
	3:1	450	6
	3:1	550	2
	4:1	350	6
	4:1	450	2
	4:1	550	4

1.4 Mg/Al-LDO 静态吸附除磷特性研究

1.4.1 吸附动力学

取 100 mL 初始 TP 质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 加入 0.1 g Mg/Al-LDO, 在振荡速度 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $\text{pH}=7$ 、 $T=25^\circ\text{C}$ 条件下, 分别于 0.5、1、2、3、4、5、6、8 h 取样后测滤液中的 TP 质量浓度.

1.4.2 等温吸附

取 100 mL 初始 TP 质量浓度分别为 50、100、200、300、400、500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 加入 0.1 g Mg/Al-LDO, 在振荡速度 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $\text{pH}=7$ 、 $T=25^\circ\text{C}$ 条件下吸附平衡后测滤液中的 TP 质量浓度.

1.4.3 共存离子对吸附除磷性能的影响

以水中常见阴离子 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 作为指标, 分别考察每种阴离子对 Mg/Al-LDO 吸附磷酸根性能的影响. 以 NO_3^- 为例, 取一系列 100 mL 初始 TP 质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- 质量浓度分别为 25、50、100、150、250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液. 分别加入 0.1 g Mg/Al-LDO, 在振荡速度 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $T=25^\circ\text{C}$ 条件下吸附 3 h, 静置 0.5 h, 取其上清液过滤后测其中 TP 质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 Mg/Al-LDO 制备条件的优化

正交试验结果见表 3.

表 3 制备条件优化实验结果分析

Table 3 Analysis of experimental results on the optimization of preparation conditions

吸附剂	金属量比	焙烧温度/ $^\circ\text{C}$	焙烧时间/h	TP 去除率/%	平衡吸附容量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	
LDHs	2:1			27.2	13.6	
	3:1			30.7	15.4	
	4:1			37.3	18.7	
LDO	2:1	350	2	81.4	40.7	
	2:1	450	4	94.7	47.35	
	2:1	550	6	86.7	43.35	
	3:1	350	4	70.7	35.35	
	3:1	450	6	92.8	46.4	
	3:1	550	2	91.1	45.55	
	4:1	350	6	78.3	39.15	
	4:1	450	2	92.1	46.05	
	4:1	550	4	91.6	45.8	
	均值 1	0.876	0.768	0.882		
	均值 2	0.849	0.932	0.857		
	均值 3	0.873	0.898	0.859		
极差	0.027	0.164	0.025			

从表 3 可知, LDHs 的磷去除率仅为 30% ~ 40% 左右, LDO 的磷去除率远高于 LDHs, 因此 LDO 更适合作为磷吸附剂. 由正交试验结果可知, 极差大小顺序为: 焙烧温度 > 金属量比 > 焙烧时间, 表明焙烧温度对 Mg/Al-LDO 吸附除磷性能影响最大. 最佳制备条件: 金属量比为 2:1, 焙烧温度为 450°C , 焙烧时间为 2 h. 在该条件下制备出的 Mg/Al-LDO 吸附磷酸根性能最好, 此时对应的 TP 去除率为 96.9%, 平衡吸附容量为 $48.45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

2.2 Mg/Al-LDO 静态吸附除磷特性

2.2.1 吸附动力学

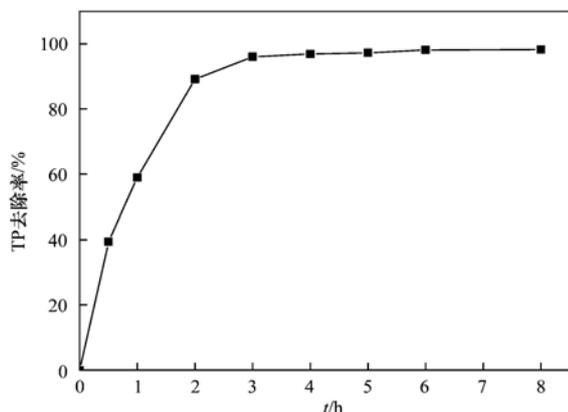
吸附时间对 Mg/Al-LDO 吸附除磷的影响见图 1.

由图 1 可知, Mg/Al-LDO 吸附除磷可以分为两个阶段: 0 ~ 2 h 的快速吸附阶段, 此时 TP 去除率已达到 86.2%; 2 h 以后的缓慢吸附阶段. 吸附 8 h 后达到吸附平衡.

分别采用准一级反应动力学模型和准二级反应动力学模型拟合 Mg/Al-LDO 吸附除磷过程的吸附动力学.

准一级反应动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$



吸附条件: 振荡速度 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; $\text{pH}=7$; $T=25^\circ\text{C}$

图1 吸附时间对 TP 去除率的影响

Fig. 1 Influence of adsorption time on TP removal rate

表4 动力学模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of kinetic models

q_e 实验值 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	q_e 计算值 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	准一级参数		准二级参数	
		k_1	R^2	k_2	R^2
48.37	52.91	0.9426	0.98486	0.0393	0.99087

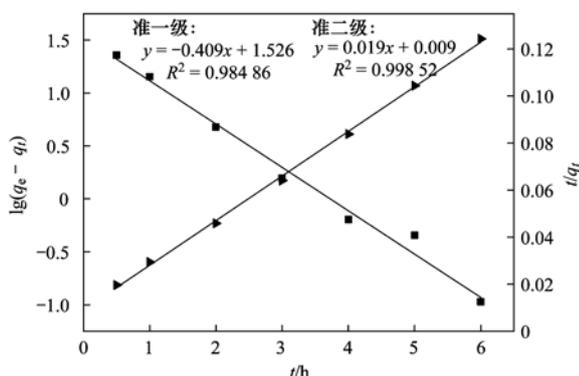


图2 准一级、准二级动力学模型

Fig. 2 Pseudo-first-order kinetic model and pseudo-second-order kinetic model

有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等^[26],因而能更真实全面地反映水滑石对水中磷的吸附机制。由准二级反应动力学方程计算所得的理论平衡吸附量为 $52.91 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与实验值 $48.37 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 基本吻合。

2.2.2 等温吸附

等温吸附曲线如图3所示。

分别用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对等温吸附实验进行拟合。

Langmuir 等温吸附模型:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (5)$$

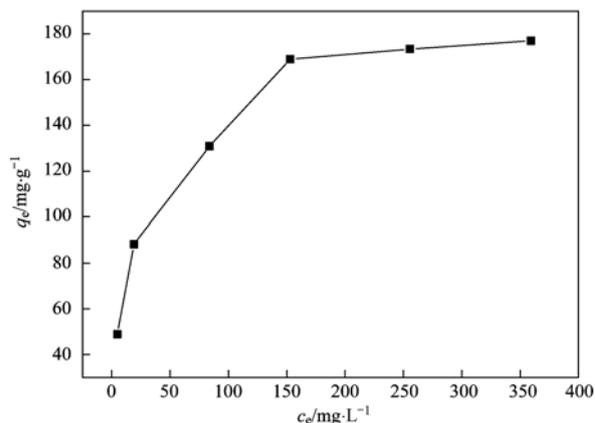
Freundlich 等温吸附模型:

准二级反应动力学模型:

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

式中, q_e 与 q_t 分别为吸附平衡时刻和 t 时刻的吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为准一级反应动力学方程吸附速率常数, h^{-1} ; k_2 为准二级反应动力学方程吸附速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$ 。拟合参数见表4,拟合结果见图2。

从表4中的 R^2 (相关系数)可以看出, Mg/Al-LDO 吸附除磷过程更符合准二级反应动力学模型,其线性相关系数达到 0.99 以上。这是因为准二级反应动力学模型是建立在化学反应或通过电子共享、得失的化学吸附的基础上,其包含了吸附的所



吸附条件: 振荡速度 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; $\text{pH}=7$; $T=25^\circ\text{C}$

图3 等温吸附曲线

Fig. 3 Sorption isotherm

$$\lg q_e = \lg k_F + \lg c_e/n \quad (6)$$

式中, c_e 为吸附平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_m 为饱和时的吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_L 为 Langmuir 吸附平衡常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; k_F 、 n 为 Freundlich 模型常数。拟合参数见表5,拟合结果见图4。

从表5中的 R^2 (相关系数)可以看出, Langmuir

表5 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

Table 5 Fitting parameters of adsorption isotherm models

Langmuir 方程			Freundlich 方程		
q_m	k_L	R^2	k_F	$1/n$	R^2
191.57	0.041	0.9971	30.59	0.3199	0.97

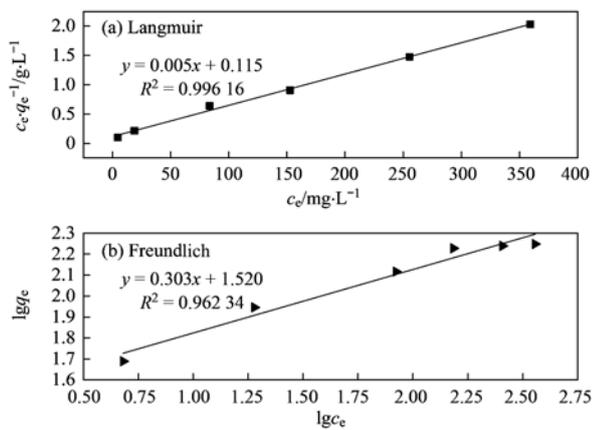


图4 Langmuir、Freundlich等温吸附模型

Fig. 4 Langmuir adsorption isotherm model and Freundlich adsorption isotherm model

和 Freundlich 方程的 R^2 均在 0.97 以上, 都能较好地描述 Mg/Al-LDO 对磷的等温吸附特征, 其中 Langmuir 方程的拟合程度更高, 达到了 0.997. Langmuir 等温吸附方程计算得到吸附剂的最大饱和吸附量为 $191.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 与实验值 $176.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 基本一致. 程翔等^[27]的研究表明, 当温度为 323 K 时, ZnAlLa 水滑石的最大吸附容量为 $101.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 林巧莺等^[28]制备的 Mg/Al-LDHs 最大吸附容量为 $0.146 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 说明经正交试验优化后的制备方法确实可以提高 Mg/Al-LDO 吸附磷酸根性能. 用 Freundlich 方程拟合所得的 $1/n$ 在 0.3 ~ 0.5 之间, 说明 Mg/Al-LDO 是优良的磷吸附剂.

2.2.3 共存离子对吸附除磷的影响

本文研究了水中常见阴离子 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 与磷酸根共存时对 Mg/Al-LDO 吸附磷酸根性能的影响, 实验结果如图 5 所示.

由图 5 可知, 负一价阴离子 NO_3^- 、 Cl^- 对 Mg/

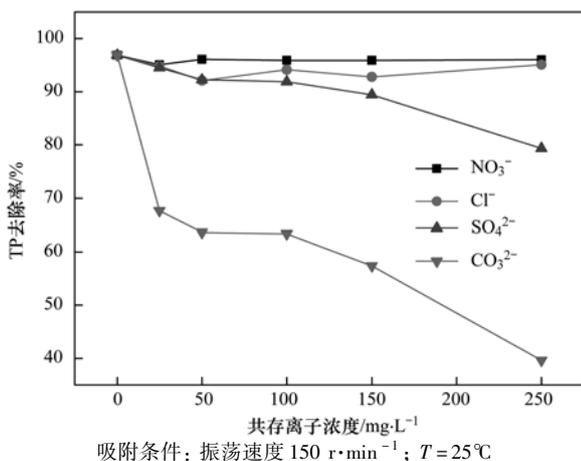


图5 共存离子对 TP 去除率的影响

Fig. 5 Influence of coexisting ions on TP removal rate

Al-LDO 吸附磷酸根几乎没有影响, 负二价阴离子 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 对 Mg/Al-LDO 吸附磷酸根出现了一定的影响, 其中 CO_3^{2-} 影响较为明显, 随 CO_3^{2-} 质量浓度增大, TP 去除率出现了较为明显的降低, 正好与水滑石层间阴离子交换能力顺序: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 相吻合.

《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)^[29]中规定的污水处理厂排放污水的 pH 在 6.0 ~ 9.0 之间, 此时的碳酸根浓度很低, 并不会影响磷酸根的吸附. 因此水中常见共存阴离子对吸附的影响较小, Mg/Al-LDO 可以实现对磷酸根的高效吸附.

2.3 除磷机制分析

2.3.1 Zeta 电位

测定了 Mg/Al-LDO 吸附磷酸盐前后不同 pH 值对应的 Zeta 电位, 结果如图 6 所示.

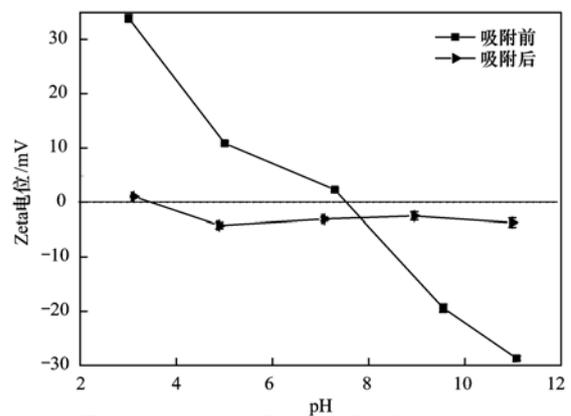


图6 Mg/Al-LDO 吸附磷酸根前后 Zeta 电位

Fig. 6 Zeta potential of Mg/Al-LDO adsorbent before and after phosphate adsorption

由图 6 可知, Mg/Al-LDO 吸附磷酸根前后 Zeta 电位均随 pH 增大而降低, 吸附前后对应的等电点 (isoelectric point, IEP) 分别为 7.6 和 3.4. 等电点出现较大程度下降, 说明静电吸附仅占了 Mg/Al-LDO 吸附磷酸根的一部分, 还存在着其他占主导地位的吸附作用^[30]. 当溶液 pH 低于吸附剂的等电点时, 吸附剂表面的羟基基团易质子化 ($-\text{OH}_2^+$), 使表面带正电, 此时 $-\text{OH}_2^+$ 会通过表面配位作用吸附溶液中的磷酸根^[31]. 当溶液 pH 高于吸附剂的等电点时, 吸附剂表面将带更多的负电, 与磷酸根之间存在静电斥力, 导致磷酸根较难吸附; 此外随 pH 值增大, OH^- 浓度增大, 与磷酸根的竞争吸附增强. 所以随着 pH 增大, 磷酸根吸附率会出现下降.

2.3.2 XRD 分析

通过 XRD 谱图来分析 Mg/Al-LDHs 焙烧前后

及吸附磷前后结构的变化,结果见图 7.

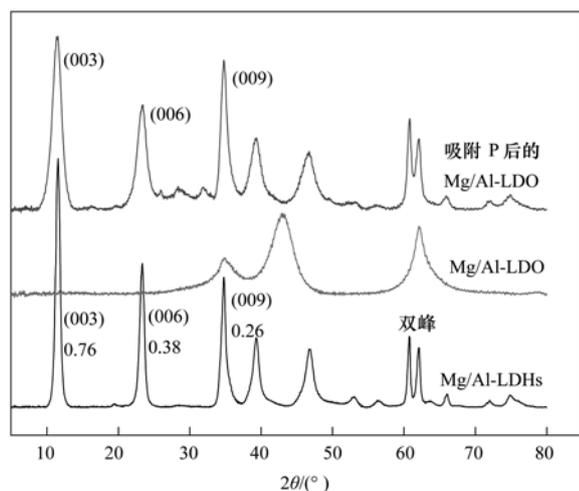


图 7 Mg/Al-LDHs、Mg/Al-LDO、吸附磷后 Mg/Al-LDO 的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of Mg/Al-LDHs, Mg/Al-LDO and Mg/Al-LDO after phosphorus adsorption

由图 7 可知, Mg/Al-LDHs 样品基线平稳并且衍射峰峰型尖锐; 在低衍射区出现了 3 个相对衍射强度较大的衍射峰, 分别对应于层状结构 (003)、(006) 和 (009) 晶面的特征衍射峰, 而且各衍射峰的强度 d_{003} (0.76 nm)、 d_{006} (0.38 nm)、 d_{009} (0.26 nm) 之间存在一定的倍数关系; 同时在 60° 附近出现了明显的表征层状结构的双峰. 以上结果均表明: Mg/Al-LDHs 样品具有良好的层状结构, 晶相规则、结晶度高.

经 450°C 高温焙烧后, Mg/Al-LDO 样品的特征衍射峰基本消失, 表明晶体层状结构遭到破坏, Mg/Al-LDO 转变为了金属氧化物. 吸附磷酸根后, 样品 XRD 谱图在低衍射区对应的 3 个特征衍射峰部分恢复, 但强度降低, 峰形变宽. 这是因为类水滑石具有特殊的“结构记忆效应”, 即焙烧后的类水滑石吸附磷酸根后可以部分恢复原来的层状结构, 但结晶程度有所降低, 规整性下降. 同时也说明 Mg/Al-LDO 吸附去除磷酸根离子的机制之一为 Mg/Al-LDO 特殊的“结构记忆效应”, 通过磷酸根离子插层部分恢复原来的层状结构.

2.3.3 FTIR 分析

通过 FTIR 谱图来分析 Mg/Al-LDHs 焙烧前后及吸附磷前后官能团的变化, 结果见图 8.

由图 8 可知, 样品 Mg/Al-LDHs 在 1354 cm^{-1} 处对应 CO_3^{2-} 的特征吸收峰, 说明 Mg/Al-LDHs 层间阴离子为 CO_3^{2-} 离子; 3443 cm^{-1} 处对应羟基的伸缩振动峰, 说明 Mg/Al-LDHs 内部存在大量的羟基.

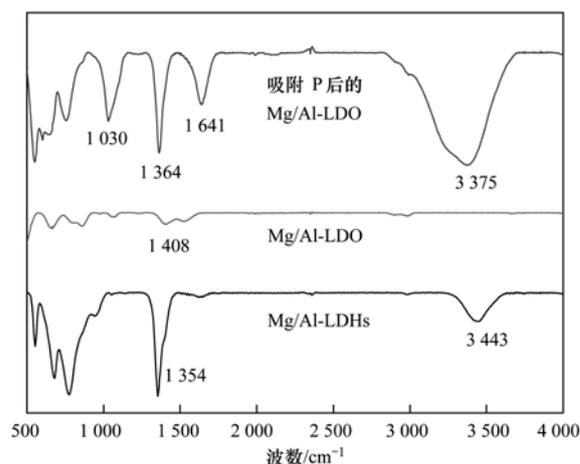


图 8 Mg/Al-LDHs、Mg/Al-LDO、吸附磷后 Mg/Al-LDO 的 FTIR 谱图

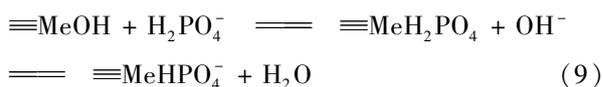
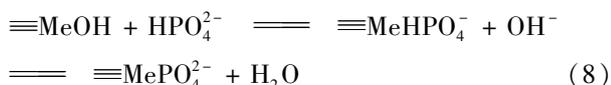
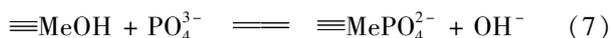
Fig. 8 FTIR patterns of Mg/Al-LDHs, Mg/Al-LDO and Mg/Al-LDO after phosphorus adsorption

对比焙烧前后的 Mg/Al-LDHs 可以发现, CO_3^{2-} 的特征吸收峰明显减弱, 并向高波数发生了一定偏移, 这是因为经高温焙烧后, CO_3^{2-} 分解, 材料层板结构被破坏. 3443 cm^{-1} 处对应羟基的伸缩振动峰基本消失, 这是高温造成的层间结晶水和层板间隙水脱水. 对比吸附磷前后的 Mg/Al-LDO 可以发现, 1641 cm^{-1} 、 3375 cm^{-1} 处分别出现了羟基的弯曲振动峰和伸缩振动峰, 1030 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 其对应于磷酸根的弯曲振动峰^[32], 这表明 Mg/Al-LDO 的“结构记忆效应”在恢复层状结构过程中, 溶液中的磷酸根离子、羟基插层进入了层板间. 此外在 1364 cm^{-1} 处又出现了 CO_3^{2-} 的特征吸收峰, 是由于 Mg/Al-LDO 具有较大的比表面积不可避免会吸附空气中的 CO_2 所造成^[33,34].

2.3.4 机制分析

高效磷吸附剂 Mg/Al-LDO 具有较大的比表面积和较发达的孔隙结构, 有利于其吸附磷酸根. Mg/Al-LDO 具有“结构记忆效应”, 通过 XRD、FTIR 的表征可以推断, 水中的磷酸根等阴离子通过插层作用进入水滑石层间, 平衡层板阳离子所带的正电荷, 恢复成 Mg/Al-LDHs. Mg/Al-LDHs 层板由金属阳离子组成, 层板上的部分 Mg^{2+} 被 Al^{3+} 同晶取代, 使其层板带永久正电荷^[35], 结合 Zeta 电位变化推断材料可以通过静电引力作用来吸附水中的磷酸根离子. Mg/Al-LDHs 又具有层间阴离子可交换性, 部分磷酸根可以通过离子交换作用与层间的羟基、层间结合水进行离子交换^[36]. 此外 Mg/Al-LDHs 表面存在 $\equiv\text{MeOH}$ 基团 (Me 为金属), 可以和溶液中的阴离子产生专属吸附, 生成表面配位络合物^[37].

对于磷酸根,发生的表面配位反应有:



综上所述, Mg/Al-LDO 吸附除磷主要是通过静电引力、阴离子插层、离子交换、表面配位 4 种作用协同完成. 吸附除磷机制示意图 9.

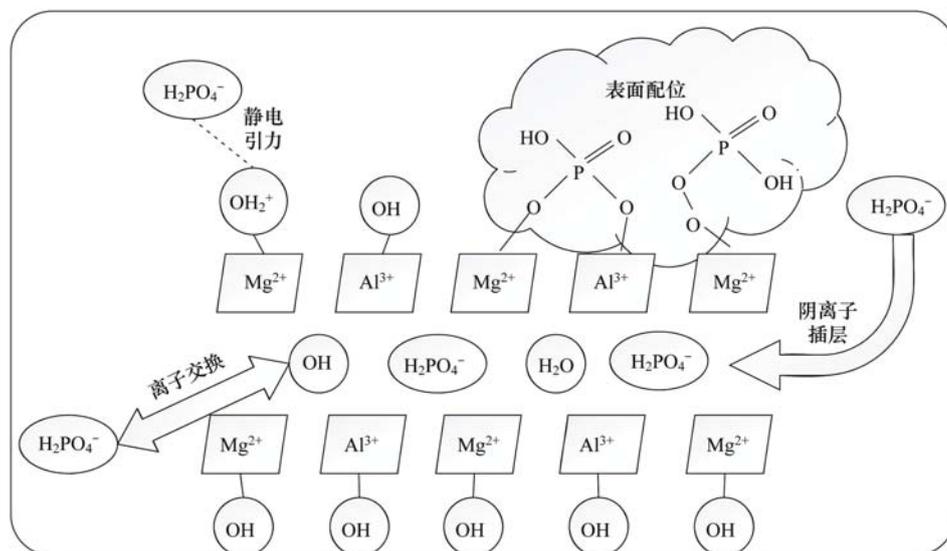


图 9 Mg/Al-LDO 吸附除磷机制示意

Fig. 9 Schematic diagram of phosphorus removal mechanism of Mg/Al-LDO

3 结论

(1) 借助正交试验, 对传统共沉淀法制备条件进行优化, 制备出高效磷吸附剂 Mg/Al-LDO. 最佳制备条件为: Mg/Al = 2: 1, 焙烧温度 450 °C, 焙烧时间 2 h. 此时 Mg/Al-LDO 对磷酸根的吸附性最好, 最大吸附容量可达到 176.94 mg·g⁻¹. 远高于 Mg/Al-LDHs 及其它磷吸附剂.

(2) Mg/Al-LDO 吸附除磷的吸附动力学符合准二级反应动力学模型, 等温吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型.

(3) 一价阴离子对 Mg/Al-LDO 吸附磷酸根几乎没有影响, 二价阴离子对 Mg/Al-LDO 吸附磷酸根有较明显的影响, 其中 CO₃²⁻ 影响较为明显, 随 CO₃²⁻ 质量浓度增大, TP 去除率出现较为明显的降低.

(4) Mg/Al-LDO 吸附除磷主要是通过静电引力、阴离子插层、离子交换、表面配位这 4 种作用协同完成.

参考文献:

- [1] 李如忠, 刘科峰, 钱靖, 等. 合肥市典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价[J]. 环境科学, 2014, 35(5): 1718-1726.
Li R Z, Liu K F, Qian J, *et al.* Nitrogen and phosphate pollution characteristics and eutrophication evaluation for typical

urban landscape waters in Hefei City [J]. Environmental Science, 2014, 35(5): 1718-1726.

- [2] Ulrich A E, Malley D F, Watts P D. Lake Winnipeg basin: advocacy, challenges and progress for sustainable phosphorus and eutrophication control [J]. Science of the Total Environment, 2016, 542: 1030-1039.
[3] Huang L Y, Lee D J, Lai J Y. Forward osmosis membrane bioreactor for wastewater treatment with phosphorus recovery [J]. Bioresource Technology, 2015, 198: 418-423.
[4] Dai J, Tang W T, Zheng Y S, *et al.* An exploratory study on seawater-catalysed urine phosphorus recovery (SUPR) [J]. Water Research, 2014, 66: 75-84.
[5] Zou H M, Wang Y. Phosphorus removal and recovery from domestic wastewater in a novel process of enhanced biological phosphorus removal coupled with crystallization [J]. Bioresource Technology, 2016, 211: 87-92.
[6] Wu D, Ekama G A, Wang H G, *et al.* Simultaneous nitrogen and phosphorus removal in the sulfur cycle-associated Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR) process [J]. Water Research, 2014, 49: 251-264.
[7] 杜馨, 张朝升, 王海燕, 等. 生物-化学强化处理城市污水除磷试验 [J]. 环境科学研究, 2015, 28(9): 1474-1480.
Du X, Zhang C S, Wang H Y, *et al.* Phosphorus removal by biological-chemical strengthening process for municipal wastewater treatment [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(9): 1474-1480.
[8] Altmann J, Sperlich A, Jekel M. Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal [J]. Water

- Research, 2015, **84**: 58-65.
- [9] Genz A, Kormmüller A, Jekel M. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide [J]. Water Research, 2004, **38**(16): 3523-3530.
- [10] Gan F Q, Zhou J M, Wang H Y, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite [J]. Water Research, 2009, **43**(11): 2907-2915.
- [11] 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.
- [12] Tian S L, Jiang P X, Ping N, *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.
- [13] Xiong W H, Peng J. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent [J]. Water Research, 2008, **42**(19): 4869-4877.
- [14] Rentz J A, Turner I P, Ullman J L. Removal of phosphorus from solution using biogenic iron oxides [J]. Water Research, 2009, **43**(7): 2029-2035.
- [15] Zeng L, Li X M, Liu J D. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings [J]. Water Research, 2004, **38**(5): 1318-1326.
- [16] Liu T, Wu K, Zeng L H. Removal of phosphorus by a composite metal oxide adsorbent derived from manganese ore tailings [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **217-218**: 29-35.
- [17] 刘宝河, 张林生, 孟冠华, 等. TBX 多孔陶瓷粒滤料制备及废水吸附除磷试验研究 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2010, **46**(3): 389-394.
- Liu B H, Zhang L S, Meng G H, *et al.* Research on phosphorus removal from wastewater by TBX porous ceramite filter media [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2010, **46**(3): 389-394.
- [18] Zhang S L, Jiao Q Z, Wang C X, *et al.* In situ synthesis of Mg/Fe LDO/carbon nanohelix composites as absorbing materials [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, **658**: 505-512.
- [19] Wang Y F, Gao H Z. Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs) [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **301**(1): 19-26.
- [20] 曹琳, 王海林, 解强. 钙铝类水滑石衍生复合氧化物的 SO₂ 储存性能研究 [J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3627-3632.
- Cao L, Wang H L, Xie Q. Reaction of SO₂ over CaAl mixed oxides derived from hydrotalcites samples [J]. Environmental Science, 2013, **34**(9): 3627-3632.
- [21] 钟琼, 李欢. Mg/Al 水滑石微波共沉淀法合成及其对 BrO₃⁻ 吸附性能的研究 [J]. 环境科学, 2014, **35**(4): 1566-1575.
- Zhong Q, Li H. Mg/Al layered double hydroxides prepared by microwave-assisted co-precipitation method for the removal of bromate [J]. Environmental Science, 2014, **35**(4): 1566-1575.
- [22] 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.
- [23] Wang Y L, Li F J, Dong S Y, *et al.* A facile approach for synthesizing Fe-based layered double hydroxides with high purity and its exfoliation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, **467**: 28-34.
- [24] Wang X P, Yu J J, Cheng J, *et al.* High-temperature adsorption of carbon dioxide on mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(2): 614-618.
- [25] 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. 243-248.
- [26] 斯塔姆, 摩尔根. 水化学-天然水体化学平衡导论 [M]. 汤鸿霄, 译. 北京: 科学出版社, 1987.
- [27] 程翔, 黄新瑞, 王兴祖, 等. ZnAlLa 类水滑石对污泥脱水中磷酸根的吸附 [J]. 化工学报, 2010, **61**(4): 955-962.
- Cheng X, Huang X R, Wang X Z, *et al.* Phosphate adsorption by ZnAlLa layered double hydroxides from excess sludge filtrate [J]. CIESC Journal, 2010, **61**(4): 955-962.
- [28] 林巧莺, 陈岳民. 碳酸根型镁铝水滑石对铬酸根和磷酸根离子的吸附性能 [J]. 环境工程学报, 2015, **9**(10): 4687-4696.
- Lin Q Y, Chen Y M. Adsorption of chromate and phosphate from aqueous solution by Mg/Al layered double hydroxides intercalated by carbonate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(10): 4687-4696.
- [29] GB 18918-2002, 城镇污水处理厂污染物排放标准 [S].
- [30] Yan L G, Xu Y Y, Yu H Q, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **179**(1-3): 244-250.
- [31] McBride M B. Environmental chemistry of soils [M]. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- [32] He L Z, Feng Z D. Preparation and characterization of dicalcium phosphate dihydrate coating on enamel [J]. Materials Letters, 2007, **61**(18): 3923-3926.
- [33] 莫丹. 水滑石类层状化合物插层选择性及机理的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2004.
- [34] 曹楠. 层状双金属氢氧化物及其衍生复合氧化物制备及吸附效能的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2005.
- [35] 李燕. 类水滑石/阳离子淀粉分散体系的吸附及流变学研究 [D]. 山东: 山东大学, 2008.
- [36] 王镜渊, 汪国庆, 叶春, 等. Zn_xCa_(2-x)-Fe 吸附剂的制备及其除磷机制 [J]. 环境科学研究, 2015, **28**(7): 1145-1151.
- Wang J Y, Wang G Q, Ye C, *et al.* Preparation of Zn_xCa_(2-x)-Fe adsorbent and mechanisms of phosphate adsorption [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, **28**(7): 1145-1151.
- [37] 程翔. 类水滑石吸附和蓝铁石沉淀回收污水中磷的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.

CONTENTS

Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Particulate Matter and Lead in Urban Beijing	YAO Li, LIU Jin, PAN Yue-peng, <i>et al.</i> (423)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM _{2.5} and Their Human Health Risks Among the Coastal City Group Along Western Taiwan Straits Region, China	CHEN Yan-ting, DU Wen-jiao, CHEN Jin-sheng, <i>et al.</i> (429)
Correlation of Speciated Mercury with Carbonaceous Components in Atmospheric PM _{2.5} in Shengsi Region	CHENG Na, QIAN Guan-lei, DUAN Lian, <i>et al.</i> (438)
Compositions and Sources of Summertime Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM _{2.5} from Mt. Taishan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, LIU Xiao-di, <i>et al.</i> (445)
Variation Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Atmosphere of Northern Suburb of Nanjing	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jian-yu, <i>et al.</i> (453)
Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from Anthropogenic Source in Chang-Zhu-Tan Region	YOU Xiang-yu, LUO Da-tong, LIU Zhan, <i>et al.</i> (461)
Characteristics of Methane Emission from Urban Traffic in Nanjing	ZHANG Xue, HU Ning, LIU Shou-dong, <i>et al.</i> (469)
Variations in Aerosol Optical Depth over Three Northeastern Provinces of China, in 2003-2014	ZHANG Chen-he, ZHAO Tian-liang, WANG Fu, <i>et al.</i> (476)
Variation Analysis of Daily PM _{2.5} Concentrations Based on Boosted Regression Tree: A Case Study in Changzhou	GE Yue, WANG Ming-xin, SUN Xiang-wu, <i>et al.</i> (485)
Characteristics of Mercury Emissions from Coal-fired Power Plants in Chongqing	ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (495)
Possible Sources of PCDD/Fs in Atmosphere of a Certain District in Guangdong	FU Jian-ping, HAN Jing-lei, YU Xiao-wei, <i>et al.</i> (502)
Sources and Pollution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes and Conditional Pathogenic Bacteria in Concentrated Poultry Feeding Operations	GAO Min, QIU Tian-lei, QIN Yu-cheng, <i>et al.</i> (510)
Distribution and Burial Characteristics of Nitrogen Forms in Sediment of Dianchi Lake During Last Century	WU Ya-lin, LI Shuai-dong, JIANG Jun-wu, <i>et al.</i> (517)
Temporal and Spatial Variations of Dissolved Inorganic Carbon and Its Stable Isotopic Composition in the Surface Stream of Karst Groundwater Recharge	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (527)
Succession Pattern of Phytoplankton of Daning River in the Three Gorges Reservoir and Its Driving Factors	ZHANG Jia-lei, ZHENG Bing-hui, LIU De-fu, <i>et al.</i> (535)
Response of the Water Quality of a Stratified Reservoir to an Extreme El Niño Event During Summer	QIU Xiao-peng, HUANG Ting-lin, ZENG Ming-zheng, <i>et al.</i> (547)
Effect of Coupling Process of Wetting-Drying Cycles and Seasonal Temperature Increasing on Sediment Nitrogen Minerization in the Water Level Fluctuating Zone	LIN Jun-jie, LIU Dan, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (555)
Photo-induced Phosphate Release from Organic Phosphorus Decomposition Driven by Fe(III)-oxalate Complex in Lake Water	JIANG Yong-can, PENG Yun-xiao, LIU Guang-long, <i>et al.</i> (563)
Preparation and Phosphorus Removal Mechanism of Highly Efficient Phosphorus Adsorbent Mg/Al-LDO	WANG Wei-dong, HAO Rui-xia, ZHANG Xiao-xian, <i>et al.</i> (572)
Efficiency and Mechanism of Nitrogen and Phosphorus Removal in Modified Zeolite Wetland	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Le-zhong, <i>et al.</i> (580)
Repression of Nitrogen and Phosphorus Release from Lakeshore Sediment by Five Littoral-zone Plants	YAO Cheng, HU Xiao-zhen, LU Shao-yong, <i>et al.</i> (589)
Simulated Desorption Kinetics of Lead by the Dominant Plant Roots Released Low Molecular Weight Organic Acids from the Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir	HE Yuan-jie, LIU Jiang, JIANG Tao, <i>et al.</i> (600)
Experimental Research of Hg ²⁺ Removal by TiO ₂ /Bentonite Composite	TANG Xing-ping, ZHOU Xiong, ZHANG Jin-yang, <i>et al.</i> (608)
Impact of Ammonia and H ₂ O ₂ on Bromate and Disinfection By-products Control	WANG Yong-jing, DU Xu, JIN Meng, <i>et al.</i> (616)
Influencing Factors of Bacterial Activity in Water Distribution Networks	WANG Xiao-dan, ZHAO Xin-hua, <i>et al.</i> (622)
Adsorptive Remediation of Cr(VI) Contaminated Groundwater with Chemically Synthesized Schwertmannite	ZHU Li-chao, LIU Yuan-yuan, LI Wei-min, <i>et al.</i> (629)
Characteristics and Mechanism of Hybrid Ozonation-Coagulation Process in Wastewater Reclamation	HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, <i>et al.</i> (640)
Nitrogen Removal Effect and Conversion Characteristics of Nitrous Oxide in Single-stage and Multi-stage A/O Processes	GUO Chang-zi, ZHANG Feng-yan, LIU Fu-yu, <i>et al.</i> (647)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX with Different Organic Carbon Sources	GUAN Yong-jie, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (654)
Operational Performance and Microbial Community Structure in a Completely Mixed Aeration System	WANG Shuo, XU Qiao, ZHANG Guang-sheng, <i>et al.</i> (665)
Start-up of Combined Floc-granule CANON Process and the Effects of SRT on Reactor Performance	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (672)
Effects of Free Ammonia Regulation on the Performance of High Solid Anaerobic Digesters with Dewatered Sludge	DAI Xiao-hu, HE Jin, YAN Han, <i>et al.</i> (679)
Highly Efficient Bioflocculation of Microalgae Using <i>Mucor circinelloides</i>	GU Qiong, JIN Wen-biao, CHEN Yuan-qing, <i>et al.</i> (688)
Effect of Zero Valent Iron on the Decline of Tetracycline Resistance Genes and Class 1 Integrons During Thermophilic Anaerobic Digestion of Sludge	WEI Xin, XUE Shun-li, YANG Fan, <i>et al.</i> (697)
Concentration, Sources and Ecological Risks of PAHs of Different Land Use Types in Shenfu New City	WANG Jing, LIU Ming-li, ZHANG Shi-chao, <i>et al.</i> (703)
Compositions, Sources and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dusts from Driving-schools in a City of Henan Province, China	CHEN Yi-nan, MA Jian-hua, DUAN Hai-jing, <i>et al.</i> (711)
Remediation of Decabromodiphenyl Ether Contaminated Sediment Through Plant Roots Enhanced by Exogenous Microbes	YANG Lei-feng, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (721)
Impacts of Bioremediation on Microbial Communities and Different Forms of Nitrogen in Petroleum Contaminated Soil	YE Xi-qiong, WU Man-li, CHEN Kai-li, <i>et al.</i> (728)
Effects of <i>Rhodospseudomonas palustris</i> PSB06 on Pepper Rhizosphere Microbial Community Structure	LUO Lu-yun, JIN De-cai, ZUO Hui, <i>et al.</i> (735)
Effect of Reclaimed Water on Bacterial Community Composition and Function in Urban River Sediment	DI Yan-ming, WANG Guang-xuan, HUANG Xing-ru, <i>et al.</i> (743)
Effects of Different Vegetation Types and Reclamation Years on Soil Bacterial Community Structure in Reclaimed Mine Areas	HE Long, LI Yan-qin, LI Bin-chun, <i>et al.</i> (752)
Characteristic of Abundances and Diversity of Carbon Dioxide Fixation Microbes in Paddy Soils	LIU Qiong, WEI Xiao-meng, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (760)
Effects of Biochar Pyrolyzed at Varying Temperatures on Soil Organic Carbon and Its Components: Influence on the Composition and Properties of Humic Substances	ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, <i>et al.</i> (769)
Straw Composts with Composite Inoculants and Their Effects on Soil Carbon and Nitrogen Contents and Enzyme Activity	NIE Wen-han, QI Zhi-ping, FENG Hai-wei, <i>et al.</i> (783)
Comparative Analysis on Effect of Wheat Straw and Its Biochar Amendment on Net Global Warming Potential Under Wheat-Maize Rotation Ecosystem in the Guanzhong Plain	CHENG Gong, CHEN Jing, LIU Jing-jing, <i>et al.</i> (792)
Isolation and Identification of a Chlorobenzene-degrading Bacterium and Its Degradation Characteristics	YE Jie-xu, LIN Tong-hui, LUO Yu-hao, <i>et al.</i> (802)
Isolation, Identification and Metabolic Characteristics of a Heterotrophic Denitrifying Sulfur Bacterial Strain	TAN Wen-bo, MA Xiao-dan, HUANG Cong, <i>et al.</i> (809)
Effects of Continuous Application of Sewage Sludge Compost on Heavy Metals Accumulation and Mobility Characteristics in Soil Profile and on Heavy Metals Uptake of Wheat	SUN Na, SHANG He-ping, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (815)
Effects of Nitrogen Application on Selenium Uptake, Translocation and Distribution in Winter Wheat	CHEN Yu-peng, PENG Qin, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (825)
Accumulation and Biotransformation in Typical Freshwater Algae Species Influenced by Titanium Dioxide Nanoparticles Under Long-term Exposure	LI Jin-li, WANG Zhen-hong, YAN Ya-meng, <i>et al.</i> (832)
Sorption of <i>p</i> -Nitrophenol by Biochars of Corn cob Prepared at Different Pyrolysis Temperatures	MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei (837)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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)

2017年2月15日 第38卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 38 No. 2 Feb. 15, 2017

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	北京宝昌彩色印刷有限公司	Printed	by	Beijing Baochang Color Printing Co., Ltd.
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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: 140.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行

ISSN 0250-3301



9 770250 330172