

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第4期

Vol.38 No.4

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

西宁近郊大气氮干湿沉降研究 许稳,金鑫,罗少辉,冯兆忠,张霖,潘月鹏,刘学军(1279)

兰州春夏季 PM₁₀ 碳组分昼夜变化特征与来源分析 马丽,余晔,王博,赵素平,李刚(1289)

海南三亚大气颗粒物中水溶性无机离子浓度及其粒径分布特征 王璐,刘子锐,温天雪,苗红妍,王跃思(1298)

2015年北京城区大气 PM_{2.5} 中 NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ 及前体气体的污染特征 丁萌萌,周健楠,刘保献,王焱,张博韬,石爱军,杨懂艳,常森(1307)

北京市某垃圾焚烧厂周边大气二噁英污染特征及暴露风险 齐丽,任玥,刘爱民,黄业茹,赵震,王江,李泓(1317)

北京和保定地区大气细颗粒物中可培养细菌的种群特征 胡亚东,马安周,吕鹏翼,张勃,庄国强(1327)

基于实时交通数据的南京市主次干道机动车排放特征分析 李笑语,吴琳,邹超,张意,毛洪钧,荆博宇(1340)

过渡金属掺杂对镉锡烧绿石催化碳烟燃烧性能的影响 李曦峰,孙宇琦,王仲鹏,牟宗刚,崔兆杰(1348)

南水北调中线北京段水质状况分析 徐华山,赵磊,孙昊苏,任玉芬,丁涛,常帅,王海东,李森,果钊(1357)

三峡前置库汉丰湖试运行年水文水质变化特征 杨兵,何丙辉,王德宝(1366)

基于偏最小二乘模型的河流水质对土地利用的响应 李琳琳,张依章,唐常源,郑磊,孟伟,卢少勇,敦宇(1376)

抚仙湖夏季热分层时期水温及水质分布特征 王琳杰,余辉,牛勇,牛远,张有林,刘倩,吉正元(1384)

千岛湖溶解氧与浮游植物垂向分层特征及其影响因素 俞焰,刘德富,杨正健,张佳磊,徐雅倩,刘晋高,严广寒(1393)

高通量测序技术研究辽河真核浮游藻类的群落结构特征 王靖淇,王书平,张远,林佳宁,高欣,臧小苗,赵茜(1403)

三门湾近海有机污染对浮游细菌群落的影响 戴文芳,郭永豪,郁维娜,熊金波(1414)

沉积物-水界面氮的源解析和硝化反硝化 金赞芳,龚嘉临,施伊丽,金漫彤,李非里(1423)

广州南沙红树林湿地水体和沉积物中有机氯农药的残留特征 丁洋,黄焕芳,李绘,罗杰,郑煌,孙焰,杨丹,张原,祁士华(1431)

太湖西岸河网沉积物中重金属污染特征及风险评价 边博,周燕,张琴(1442)

锁磷剂对杭州西湖底泥磷释放的控制效果 朱广伟,李静,朱梦圆,龚志军,许海,杨桂军,张运林,秦伯强(1451)

超滤处理东江水不可逆膜污染物的识别和活性炭对其吸附去除 杨海燕,王灿,鄢忠森,李冬平,赵焱,瞿芳术,梁恒,徐叶琴,李圭白(1460)

UV/SPS 降解水中三氯生的效能及动力学 李青松,李学艳,姚宁波,骆靖宇,李国新,陈国元,高乃云(1467)

真空紫外-亚硫酸盐法降解 PFOS 影响因素 韩慧丽,王宏杰,董文艺(1477)

g-C₃N₄ 协同光催化还原 Cr(VI) 及氧化磺基水杨酸 李莉莉,陈翠柏,兰华春,刘菲,安晓强(1483)

锆改性硅藻土吸附水中磷的研究 范艺,王哲,赵连勤,吴德意(1490)

3 种常规消毒方法对磺胺类抗性基因削减效果的比较 郑吉,周振超,陈芳,陈涛,魏媛媛,韩玥,陈红(1497)

典型生活污水处理工艺对雌激素效应的去除 张秋亚,马晓妍,王晓昌,游猛(1506)

SRT 对酵母-SBR 处理油脂废水稳定性的影响 吕文洲,张树林,乔宇祥,刘英(1513)

分散染料 neocron black(NB) 的生物降解特性 杨波,丁凤友,徐辉,李方,田晴,马春燕(1520)

多聚磷酸盐激酶基因在污水生物除磷中的功能 南亚萍,周国标,袁林江(1529)

生物膜短程硝化系统的恢复及其转化为 CANON 工艺的过程 付昆明,周厚田,苏雪莹,王会芳(1536)

厌氧氨氧化反应器脱氮性能及细菌群落多样性分析 曹雁,王桐屿,秦玉洁,韩彬,任君怡(1544)

内环境调节层对厌氧生物反应器填埋场中氮转化的影响 何正坤,宋博宇,朱南文,董军(1551)

矿化垃圾中 Fe(III) 还原耦合 CH₄ 厌氧去除特性 王立立,何婷,龙焰,刘常宝(1558)

应用铅铋同位素示踪研究泉州某林地垂直剖面土壤中重金属污染及来源解析 孙境蔚,于瑞莲,胡恭任,苏光明,王晓明(1566)

畜禽粪有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异 何梦媛,董同喜,茹淑华,苏德纯(1576)

山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析 葛蔚,程琪琪,柴超,曾路生,吴娟,陈清华,朱祥伟,马东(1587)

江汉平原典型土壤环境中有机磷农药的分布特征及影响因素 王建伟,张彩香,潘真真,廖小平,刘媛,吕幽,汤蜜(1597)

基于生物有效性的农田土壤磷素组分特征及其影响因素分析 蔡观,胡亚军,王婷婷,袁红朝,王久荣,李巧云,葛体达,吴金水(1606)

秸秆还田对外源氮在土壤中转化及其微生物响应的影响 陈珊,丁成庆,祝贞科,王娟,彭佩钦,葛体达,吴金水(1613)

生物炭输入对城郊农业区农田地表反照率及土壤呼吸的影响 张阳阳,胡学玉,邹娟,张迪,陈威,王向前,陈窈君,刘扬(1622)

淹水水稻土消耗 N₂O 能力及机制 王玲,邢肖毅,秦红灵,刘毅,魏文学(1633)

不同污水处理工艺非二氧化碳温室气体的释放 李惠娟,彭党聪,刘文博,姚倩,卓杨(1640)

施用不同污泥堆肥对土壤温室气体排放的影响 杨雨滢,易建婷,张成,陈宏,木志坚(1647)

不同镉水平下纳米沸石对土壤 pH、CEC 及 Cd 形态的影响 迟苏琳,徐卫红,熊仕娟,王卫中,秦余丽,赵婉伊,张春来,李彦华,李桃,张进忠,熊治庭,王正银,谢德体(1654)

不同作物对外源硒动态吸收、转运的差异及其机制 彭琴,李哲,梁东丽,王梦柯,郭璐(1667)

褪黑素对水稻幼芽镍胁迫的缓解作用 刘仕翔,黄益宗,罗泽娇,黄永春,蒋航(1675)

不同形态磺胺类药物在根-土界面的空间分布及毒性评价 金彩霞,司晓薇,王万峰,王春峰,王子英,张琴文,王婉(1683)

三峡库区消落带沉积物对鱼体富集率的影响 孙松,李楚娴,张成,王永敏,王定勇(1689)

重庆市居民头发重金属富集特征及其相关性分析 何明靖,李琦,王登祥,赵佳渊,杨婷(1697)

16S rRNA 高通量测序研究集雨窖水中微生物群落结构及多样性 杨浩,张国珍,杨晓妮,武福平,赵炜,张洪伟,张翔(1704)

石墨烯掺杂聚苯胺阳极提高微生物燃料电池性能 黄力华,李秀芬,任月萍,王新华(1717)

美国污染场地清理的风险评估简介及政策制定 容跃(1726)

《环境科学》征稿简则(1505) 《环境科学》征订启事(1682) 信息(1339, 1459, 1612)

锆改性硅藻土吸附水中磷的研究

范艺, 王哲, 赵连勤, 吴德意*

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 采用锆对硅藻土进行改性所得锆改性硅藻土, 其氧化锆质量分数占 12.39%, 经 XRD 鉴定为无定形。SEM 结果显示, 改性后硅藻土表面出现粗糙多孔的絮状物。相比硅藻土, 锆改性硅藻土的比表面积由 $14.00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 扩大到 $75.22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。XPS 谱图显示, 氧化锆与硅藻土之间以化学键方式, 而非物理沉积方式结合。锆改性硅藻土对磷的等温吸附线更符合 Langmuir 模型, 拟合得到最大吸附量为 $10.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。锆改性硅藻土的吸附量按照氧化锆的质量分数计算为 $81.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ ZrO}_2$, 高于文献报道的纯氧化锆吸附剂。锆改性硅藻土对磷的吸附随 pH 的上升而下降, 结合吸附前后材料的 Zr3d 高分辨 XPS 图谱, 确定锆改性硅藻土对磷的吸附为配体交换过程。氯离子、硫酸根离子和硝酸根离子共存不会抑制磷的吸附, 而碳酸氢根离子具有一定的抑制作用。对磷浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的富营养化湖水, 锆改性硅藻土投加量大于 $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应后磷浓度即可满足《地表水环境质量标准》规定的湖库 III 类标准。

关键词: 锆; 硅藻土; 磷; 吸附; 表面交联

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)04-1490-07 DOI: 10.13227/j.hjks.201609132

Modification of Diatomite by Zirconium and Its Performance in Phosphate Removal from Water

FAN Yi, WANG Zhe, ZHAO Lian-qin, WU De-yi*

(School of Environmental Science & Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Zirconium modified diatomite was obtained by modifying raw diatomite with zirconium and the mass fraction of zirconia was 12.39% in the obtained material, which was proved to be amorphous via XRD. SEM images showed that porous floccules covered the surface of diatomite after modification and the specific surface area of the zirconium modified diatomite was $75.22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, larger than that of raw diatomite ($14.00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). XPS spectra indicated that zirconia and diatomite were bonded together through chemical linkage, rather than physical deposition. The adsorption isotherm of phosphate by zirconium modified diatomite was fitted better to the Langmuir model with a calculated maximum adsorption capacity reaching $10.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption amount of zirconium oxide component in the material was estimated to be $81.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ ZrO}_2$, which was higher than that of pure zirconium oxides reported in previous studies. The adsorption amount of phosphate by zirconium modified diatomite decreased with the increase of pH. The adsorption was proved to be a ligand exchange process, supported by the XPS spectra of Zr3d region before and after adsorption. Chloride ion, sulfate ion and nitrate ion did not inhibit the adsorption of phosphate on the material, whereas coexistence of bicarbonate ions competed with phosphate ions to a certain extent. When treating eutrophic lake water with a phosphate concentration of $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the phosphate concentration level could meet the III rank of Surface Water Environment Quality Standard of China by adopting the dosage of zirconium modified diatomite $\geq 1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: zirconium; diatomite; phosphate; adsorption; surface cross-linking

近年来,我国湖库富营养化问题严重,已经威胁到流域生态平衡和人类健康^[1-3]。有研究表明,磷是水体富营养化的主要限制因子,美国国家环保署指出,湖泊中磷的浓度超过 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,即可能引发藻类暴发^[4]。因此,削减水体中磷浓度已成为环境领域重要的研究方向^[5-7]。在诸多的除磷技术中,吸附法以稳定性好、成本较低、占地面积小等特点受到越来越多的关注^[7-9]。

前期研究表明,氧化锆对水溶液中的磷具有良好的吸附作用^[10-12]。同时,将氧化锆负载到一些载体上,如介孔碳材料^[13]、介孔硅材料^[14]、木质素纤维^[15]、氧化石墨烯^[16]和碳纳米管^[17]等,可以有效

提高氧化锆的磷吸附量,且具有较好的稳定性。然而目前使用的载体普遍成本较昂贵或不易获得,不利于推广应用。以廉价易得的载体制备锆负载除磷吸附剂的研究亟待开展。

硅藻土是永久荷负电的矿物,具有孔隙率高、比表面积大的特点^[18-20],且环境友好^[21]。我国硅藻土储量丰富,价格低廉^[22],在污染控制领域已得

收稿日期: 2016-09-18; 修订日期: 2016-11-01

基金项目: 国家水体污染与控制重大科技专项(2012ZX07105-002-03)

作者简介: 范艺(1991~),女,硕士研究生,主要研究方向为水处理功能材料, E-mail: fycumt@126.com

* 通信作者, E-mail: dywu@sjtu.edu.cn

到广泛应用^[18~20]. 检索国内外文献,关于锆改性硅藻土仅有极个别研究,且由于采用共沉淀法,其吸附量十分有限(最大吸附量 $1.06 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[23]. 此外,研究表明共沉淀法获得的改性硅藻土中,金属氧化物一般是以物理沉积的方式结合在硅藻土的表面或孔道中,材料的稳定性有所不足^[24, 25].

本研究采用表面交联法合成了锆改性硅藻土,同时使用 XRF、XRD、XPS、SEM 和 BET 等方法对锆改性硅藻土进行了表征,对氧化锆的含量、形态及其与硅藻土的结合方式进行了分析. 在此基础上,通过批量吸附实验研究了锆改性硅藻土的除磷性能,并对其除磷机制进行了初步探讨. 最后,研究了不同投加量的锆改性硅藻土对富营养化湖水中磷的去除效果,验证了其在实际应用中的性能.

1 材料与方法

1.1 原料和试剂

硅藻土为吉林长白山硅藻土原矿. 改性所用的正丙醇锆购自阿拉丁化学试剂公司,为正丙醇锆质量分数 70% 的丙醇溶液. 其他试剂均购自国药集团化学试剂公司.

1.2 锆改性硅藻土的制备

250 mL 磨口锥形瓶中,加入 10 g 硅藻土和 100 mL 甲苯及少量水,磁力搅拌下混合 1 h,然后快速添加 5.44 g 的正丙醇锆丙醇溶液(Zr 含量 $1.16 \times 10^{-4} \text{ mol}$). 在 110°C 下加热回流 3 h. 之后离心分离,用甲苯清洗 3 次,正丙醇清洗 3 次,烘干备用.

使用上述正丙醇锆的投量时得到的锆改性硅藻土的氧化锆质量分数为 12.39%. 采用这一投量是因为预备实验表明当氧化锆质量分数低于 12.39% 时,磷吸附量随锆投加量的增加而线性增加;当氧化锆质量分数高于 12.39% 时,磷吸附量随投加量的增加明显趋缓. 因此,采用氧化锆质量分数占 12.39% 的锆改性硅藻土,可以取得较好的性(磷净化效果)价(改性成本)比.

1.3 材料的表征

硅藻土的化学组成使用荷兰 PHILIPS 公司 PW2404 型 X 射线荧光光谱仪测定;锆改性硅藻土中的锆含量经消解后使用电感耦合等离子发射光谱(ICP-AES)测定;XRD 图谱使用德国 BRUKER 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(40 kV , 40 mA , $\text{Cu-K}\alpha$, 2θ : $10^\circ \sim 80^\circ$)测定;表面形貌使用美国 FEI 公司 Sirion 200 型高分辨场发射扫描电子显微镜观察测定;BET 比表面积使用美国 Micromeritics 公司

ASAP2460 分析仪测定;XPS 图谱使用日本岛津/Kratos 公司 AXIS UltraDLD 多功能 X 射线光电子能谱仪,获得图谱按照 C1s 峰结合能为 248.6 eV 进行校正.

1.4 吸附实验

称取 0.1 g 材料于 50 mL 离心管中,加入 40 mL 一定浓度的磷溶液,在 25°C 摇床内反应 24 h 后,离心分离,用磷钼蓝分光光度法测定上清液中磷的浓度. 磷的吸附量按照下式计算:

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m}$$

式中, Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_0 和 c_e 为溶液在反应前后的磷浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为加入的磷溶液的体积, L ; m 为称取的吸附剂的质量, g .

吸附等温线的测定:使用浓度为 $1 \sim 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷溶液, pH 调节为 6.3 ± 0.6 ;反应时间为 24 h.

溶液 pH 对吸附的影响:使用浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷溶液,用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 或 HCl 溶液将其混合液的 pH 调节到 $2 \sim 10$ 之间,反应结束后再次测定混合液的 pH ,将其作为反应体系最终的 pH . 反应时间为 24 h. 不同 pH 下材料中 Zr 的溶出,使用电感耦合等离子发射光谱(ICP-AES)测定.

阴离子共存对吸附的影响:使用质量浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷溶液,此时磷浓度为 $0.806 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,各竞争离子的浓度为磷浓度的 5 倍;反应时间为 24 h;反应结束测量混合液的 pH ,将其作为反应体系最终的 pH .

富营养化湖水中的除磷效果:湖水取自太湖,取样点为江苏省苏州市石公山. 用 KH_2PO_4 将湖水的磷浓度调整到 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,以模拟严重富营养化湖泊中的磷浓度. 称取 0.01、0.02、0.05、0.08、0.1 g 锆改性硅藻土,在 50 mL 离心管中分别与配制的富营养化湖水 40 mL 混合,24 h 后离心分离,测定上清液中磷浓度.

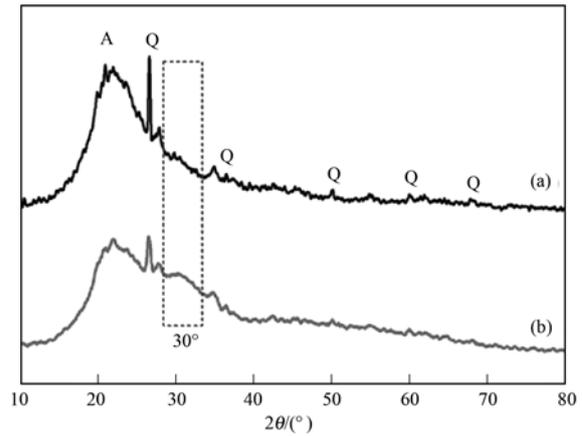
2 结果与讨论

2.1 材料的表征

本实验中所用硅藻土的主要化学成分为二氧化硅,质量分数达 93.4%. 锆改性硅藻土中氧化锆的质量分数为 12.4%. 硅藻土和锆改性硅藻土的 XRD 图谱如图 1 所示. 在硅藻土的 XRD 图谱中,以 22.8° 为中心,有一个较宽的峰,为无定形二氧化硅的特征峰^[26]. 同时,在 26.6° 有一尖锐的峰. 此峰和

一些较弱的峰,均为石英的特征峰(XRD 标准卡片号:JCPDS 46-1045)。本研究采用的硅藻土既包含无定形的二氧化硅,也包含少量结晶态的石英。与硅藻土相比,锆改性硅藻土的 XRD 图谱中,硅藻土各峰位置均没有变化,但强度有所减弱。同时,图谱在 30°附近出现了一个较宽的峰,结合前人研究的结果,该峰指示无定型氧化锆^[15, 16, 27]。这说明通过锆改性,成功地在硅藻土表面覆盖了无定型氧化锆。

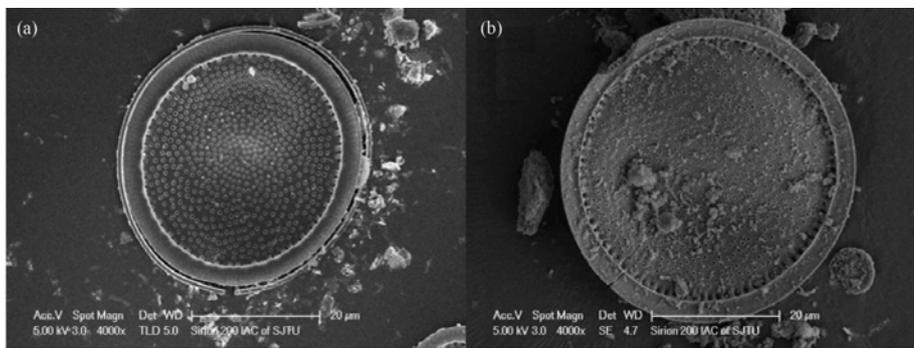
硅藻土和锆改性硅藻土的扫描电子显微镜图如图 2。硅藻土颗粒为表面干净光滑的圆盘状结构,直径在 40 ~ 50 μm,这与前人的结果类似^[20, 28]。经过锆改性后,圆盘表面出现了大量多孔粗糙的絮状物。结合化学成分分析和 XRD 的结果,这些絮状物判断为无定型氧化锆。



(a) 硅藻土和(b) 锆改性硅藻土

图 1 硅藻土和锆改性硅藻土的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of diatomite and zirconium modified diatomite



(a) 硅藻土和(b) 锆改性硅藻土

图 2 硅藻土和锆改性硅藻土的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of diatomite and zirconium modified diatomite

采用氮气吸附法,测得硅藻土的比表面积为 14.0 m²·g⁻¹,平均孔径为 1.04 nm。锆改性后,二者分别增加到 75.2 m²·g⁻¹和 5.29 nm。通过负载具有丰富孔隙的无定型氧化锆,硅藻土的面积增加了 5.37 倍,从而有利于对磷的吸附。

为了进一步了解锆改性硅藻土表面 ZrO₂ 与硅

藻土的结合方式,对硅藻土和锆改性硅藻土的 X 射线光电子能谱(XPS)进行了分析。图 3(a)为硅藻土和锆改性硅藻土的 XPS 全谱图谱。与硅藻土相比,锆改性硅藻土图谱中,出现了 Zr3d 和 Zr3p 谱峰。这进一步证实硅藻土表面负载了 ZrO₂^[15, 16]。图 3(b)为硅藻土和锆改性硅藻土的 Si2p 高分辨谱图。可以

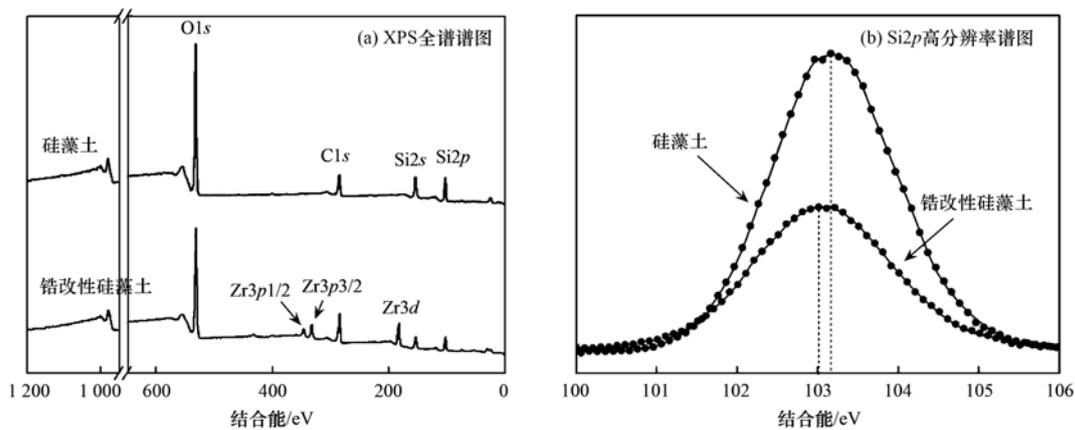


图 3 硅藻土和锆改性硅藻土的 XPS 全谱谱图和 Si2p 高分辨谱图

Fig. 3 XPS survey spectra and XPS spectra of Si2p region of diatomite and zirconium modified diatomite

看出,改性后, Si2p 高分辨谱图中硅藻土原有的光电子峰强度明显减弱. 同时, 谱峰的结合能从 103.16 eV 下降到 103.01 eV. 这与 Tang 等^[14]将 ZrO₂ 负载在介孔硅材料后, 获得的 Si2p 谱图的结果类似. 硅藻土表面 Si 原子之间以 Si—O—Si 键的形式互相结合. 改性后, 部分 Si—O—Si 键中的 Si 原子被 Zr 原子取代, 形成 Si—O—Zr 键. 由于 Zr 原子给电子能力较强, 因此 Si2p 结合能有所下降^[14]. 这说明锆改性硅藻土表面的 ZrO₂ 是以化学键的形式与硅藻土结合的, 而不以物理沉积形式负载在硅藻土的表面.

结合 XPS 的结果, 可以推断出锆改性硅藻土形成的过程. 甲苯与硅藻土混合后, 由于硅藻土表面含有丰富的硅醇基, 具有较好的亲水性^[29], 甲苯溶剂中少量水分子会迁移至硅藻土颗粒的表面. 添加正丙醇锆后, 其在惰性的甲苯溶剂中并不会发生变化, 但扩散至“硅藻土-水”界面后, 会发生水解作用, 形成 Zr(OH)_n·nH₂O. 水解形成的 Zr(OH)_n·nH₂O 表面的羟基 (Zr—OH), 与硅藻土表面的硅醇基 (Si—OH) 发生脱水交联作用, 形成 Si—O—Zr 键, 将 Zr(OH)_n·nH₂O 结合在硅藻土表面.

2.2 吸附性能研究

2.2.1 等温吸附线

锆改性硅藻土的等温吸附线如图 4 所示. 采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对等温吸附线的数据进行拟合, 两吸附模型的表达式如下:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L \times Q_{\max}}$$

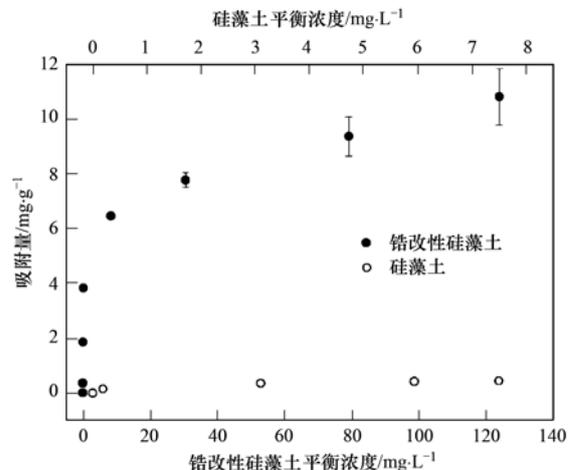
$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg K_F$$

式中, K_L 是 Langmuir 常数, Q_{\max} 是根据 Langmuir 方程计算出的最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_F 是 Freundlich 常数.

结果表明, Langmuir 模型的拟合相关系数 (r^2) 为 0.976, 而 Freundlich 模型拟合的相关系数为 0.965, 锆改性硅藻土对磷的吸附更符合 Langmuir 模型. 通过 Langmuir 拟合所得锆改性硅藻土对磷的最大吸附量为 $10.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 值得注意的是, 锆改性硅藻土的等温吸附线在低浓度范围呈现几乎垂直的上升, 初始浓度在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内, 去除率在 95% 以上. 天然水体和城市污水中磷浓度一般均在 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内. 因此, 锆改性硅藻土非常适合于去除天然水体和城市污水中的磷.

硅藻土吸附能力很弱, 最大磷吸附量仅为 $0.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 通过改性, 吸附能力增加到原来的 24 倍. 增加的吸附量主要源自氧化锆, 因此可以将增加的

吸附量按照材料中氧化锆的质量分数进行换算, ZrO₂ 对磷吸附量为 $81.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 表 1 列出了前人制备的介孔氧化锆^[10]、无定型纳米氧化锆^[11]和水合氧化锆^[12]对磷的最大吸附量. 相比之下, 锆改性硅藻土中 ZrO₂ 的最大磷吸附量明显较大. 因此, 将氧化锆负载在硅藻土表面, 可以使氧化锆较为均匀地负载在载体表面, 从而有效地提高氧化锆吸附除磷的效率^[13]. 表 1 还列出了国内外文献报道的一些负载氧化锆吸附剂的最大磷吸附量. 与其相比, 锆改性硅藻土除磷性能更好或具有可比性.



上侧和下侧横轴分别代表硅藻土和锆改性硅藻土吸附时磷的平衡浓度

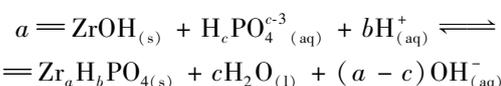
图 4 硅藻土和锆改性硅藻土对磷的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of diatomite and zirconium modified diatomite

2.2.2 溶液 pH 对吸附的影响

溶液 pH 对锆改性硅藻土吸附除磷效果的影响见图 5. 在初始磷浓度 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着 pH 升高, 锆改性硅藻土对磷的吸附量逐渐下降. 具体来说, 在 $\text{pH} = 2.61$ 时, 吸附量为 $9.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 而 $\text{pH} = 9.45$ 时, 吸附量为 $3.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 仅约为前者的 35.3%. 与此同时, 不同 pH 下材料中锆的溶出量不高于 0.3% (以质量分数计算), 说明硅藻土表面负载的氧化锆具有良好的稳定性.

溶液 pH 对吸附效果的影响, 可以用氧化锆吸附磷的配体交换机制来解释. 具体来说, 磷 (主要包括 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^-) 将氧化锆表面的羟基 ($-\text{OH}$) 置换, 与 Zr 原子形成络合物, 被置换的羟基 ($-\text{OH}$) 释放进入水中. 表达式如下^[16, 27]:



从上式可以看出, 酸性条件有利于吸附反应进行.

表 1 氧化锆及负载氧化锆吸附剂的磷吸附量对比

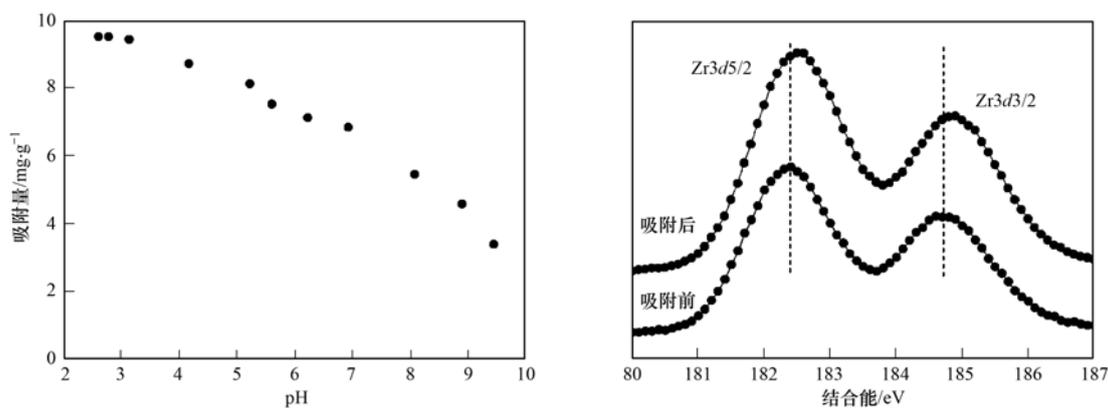
Table 1 Comparison of phosphate adsorption capacity of ZrO_2 and zirconium modified adsorbent

材料	pH	温度/°C	氧化锆含量/%	$Q_{max}/mg \cdot g^{-1}$	文献
介孔氧化锆	6.7 ~ 6.9	25	—	29.71	[10]
无定型纳米氧化锆	6.2	25	—	32.31	[11]
水合氧化锆	2	25 ~ 65	—	53-67	[12]
锆改性高岭土	7	30	8.80	5.7	[30]
氧化锆负载陶粒	7	25	2.50	10.79	[31]
氧化锆负载木质素残渣	6	25 ~ 65	8.75	7.17 ~ 11.78	[15]
氧化锆负载碳纳米管	6	—	16.4 ~ 45.6	11.4 ~ 13.02	[17]
氧化锆负载氧化石墨烯	6	25 ~ 45	12.50	16.45 ~ 16.92	[16]
锆烷改性硅藻土	6.3 ± 0.6	25	12.39	10.56	本研究

另外,酸性条件下磷的主要存在形式为 $H_2PO_4^-$, 而碱性条件下的主要形式为 HPO_4^{2-} 甚至 PO_4^{3-} , 前者更有利于吸附反应的进行。^[32]

为进一步印证上述机制,对吸附前后的锆改性硅藻土的 XPS $Zr3d$ 高分辨图谱进行了对比分析. 锆改性硅藻土的 $Zr3d5/2$ 和 $Zr3d3/2$ 光电子峰的结合能分别为 182.39 eV 和 184.77 eV, 与前人报道的 ZrO_2 的 $Zr3d$ 结合能数据接近^[14].

吸附磷后,二者的结合能分别上升到 182.52 eV 和 184.90 eV. 结合能的上升,表明 Zr 原子的化学环境发生了变化. 原先的 Zr 原子与羟基 ($-OH$) 结合,吸附反应后,部分羟基被取代, $Zr-O-P$ 键形成. 由于 P 原子得电子能力较强,使得 Zr 原子对核外电子的结合能上升^[15, 16]. 这一现象进一步说明锆改性硅藻土对磷的吸附是一个化学过程.

图 5 pH 对锆改性硅藻土吸附磷的影响和锆改性硅藻土在吸附前后的 $Zr3d$ XPS 高分辨谱图Fig. 5 Effect of pH on adsorption and XPS spectra of $Zr3d$ region before after adsorption

2.2.3 阴离子共存对吸附的影响

受污染水体中,除磷外往往还存在其他离子. 其中尤其是阴离子可能对吸附剂除磷产生竞争. 为了进一步评价锆改性硅藻土净化水体中磷的能力,探讨在常见阴离子共存下的磷吸附能力非常重要. 本研究选取了常见的 4 种阴离子: 氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子和碳酸氢根离子开展研究. 磷的质量浓度为 $25 mg \cdot L^{-1}$, 即对应磷浓度 $0.806 mmol \cdot L^{-1}$, 竞争离子浓度为磷浓度的 5 倍. 由于加入阴离子可能会影响体系的 pH, 因此实验结束后也测量了体系的平衡 pH.

结果如表 2 中所示. 加入氯离子和硫酸根离子后,平衡吸附量有所上升. 由于反应体系的 pH 无明

显变化,可以判断氯离子和硫酸根离子不仅不存在竞争作用,还会促进锆改性硅藻土对磷的吸附. 这一现象可以用“盐效应”进行解释^[20]. 加入硝酸根后,体系的 pH 下降了 0.16, 同时平衡吸附量上升了 4%. 说明硝酸根离子对锆改性硅藻土吸附除磷的性能影响也十分有限. 加入碳酸氢根离子后, pH 明显升高,并明显抑制磷吸附,抑制率约为 20%. 这说明锆改性硅藻土在大量碳酸氢根共存时仍表现出较强的除磷性能. 为进一步了解碳酸氢根对材料吸附磷的抑制机制,用 $0.01 mol \cdot L^{-1} HCl$ 将体系 pH 值调节至 7 左右. 反应 24h 后,测得平衡 pH 为 7.09 ± 0.02 , 而此时磷吸附量为 $(6.31 \pm 0.06) mg \cdot g^{-1}$, 与空白组相比吸附能力仅下降了 3.8%. 因此,可认为

碳酸氢根对吸附的抑制,主要来源于该离子将体系 pH 的升高,而非其本身的竞争作用. 当 4 种阴离子同时存在时,体系 pH 上升至 7.8,而吸附量仅下降了 6.7%. 这说明多种常见阴离子的共存,对锆改性硅藻土吸附能力的抑制也十分有限. 总体来说,锆改性硅藻土具有较好的离子选择性.

表 2 阴离子共存下锆改性硅藻土除磷性能

Table 2 Phosphate removal by zirconium modified diatomite in coexistence of common anions

项目	吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	pH
P	6.56 ± 0.04	7.04 ± 0.04
P + Cl^-	6.86 ± 0.08	7.02 ± 0.01
P + SO_4^{2-}	7.13 ± 0.08	6.98 ± 0.02
P + NO_3^-	6.85 ± 0.04	6.87 ± 0.02
P + HCO_3^-	5.31 ± 0.09	8.30 ± 0.07
P + $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{HCO}_3^-$	6.12 ± 0.09	7.87 ± 0.02

2.2.4 富营养化湖水中除磷效果

锆改性硅藻土投加量对其去除富营养化湖水中磷效果的影响见图 6. 从中可知,随着锆改性硅藻土投加量从 $0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,反应后富营养化湖水中的磷浓度从 $0.60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降到 $0.015 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率则从 71.08% 上升到 99.75%. 当投加量大于 $1.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随投加量上升,浓度下降的趋势逐渐减缓,反应后磷浓度下降到 $0.035 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,达到《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中关于湖库水质划分的 III 类标准,亦即集中式饮用水水源地的标准.

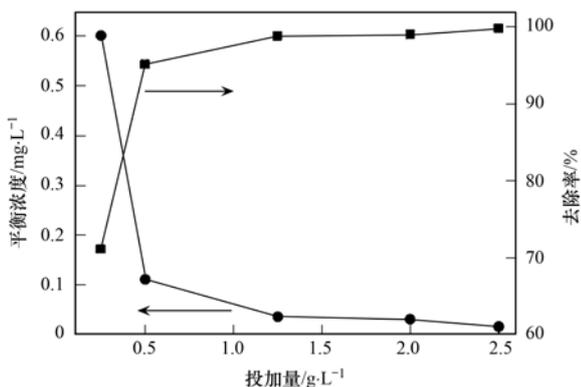


图 6 不同投加量对锆改性硅藻土去除富营养化湖水中磷的效果

Fig. 6 Effect of zirconium modified diatomite dosage on phosphate removal in eutrophic lake water

3 结论

(1) 采用表面交联法合成了锆改性硅藻土. 改性后,无定形的氧化锆覆盖在硅藻土表面,并以化学键作用与硅藻土结合.

(2) 锆改性硅藻土的 Langmuir 最大吸附量为 $10.56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,其中氧化锆部分的吸附量达到 $81.67 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附能力超过纯氧化锆.

(3) 锆改性硅藻土对磷的去除能力随 pH 的上升而下降,其吸附机制为配体交换作用.

(4) 常见离子不会明显抑制锆改性硅藻土对磷的吸附. 超过 $1.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的投加量即可使富营养化湖水中的磷浓度降至 $0.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下.

参考文献:

- [1] Guo L. Ecology: doing battle with the green monster of Taihu Lake[J]. Science, 2007, **317**(5842): 1166.
- [2] Le C, Zha Y, Li Y, et al. Eutrophication of lake waters in China: cost, causes, and control [J]. Environmental Management, 2010, **45**(4): 662-668.
- [3] 秦伯强, 杨柳燕, 陈非洲, 等. 湖泊富营养化发生机制与控制技术及其应用[J]. 科学通报, 2006, **51**(16): 1857-1866. Qin B Q, Yang L Y, Chen F Z, et al. Mechanism and control of lake eutrophication [J]. Chinese Science Bulletin, 2006, **51**(19): 2401-2412.
- [4] Office of Science and Technology U S EPA. Nutrient criteria technical guidance manual [M]. Washington, DC: Office of Science and Technology US EPA, 2000.
- [5] 郝晓地, 汪慧贞, 钱易, 等. 欧洲城市污水处理技术新概念——可持续生物除磷脱氮工艺(上)[J]. 给水排水, 2002, **28**(6): 6-11. Hao X D, Wang H Z, Qian Y, et al. A New European concept for sewage treatment technology: sustainable biological nutrient removal processes[J]. Water & Wastewater Engineering, 2002, **28**(6): 6-11.
- [6] 吴海林, 杨开, 王弘宇, 等. 废水除磷技术的研究与发展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, **4**(1): 53-57. Wu H L, Yang K, Wang H Y, et al. The development and study of phosphorus removal process from wastewater[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, **4**(1): 53-57.
- [7] De-Bashan L E, Bashan Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003)[J]. Water Research, 2004, **38**(19): 4222-4246.
- [8] Rittmann B E, Mayer B, Westerhoff P, et al. Capturing the lost phosphorus[J]. Chemosphere, 2011, **84**(6): 846-853.
- [9] 丁文明, 黄霞. 废水吸附法除磷的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, **3**(10): 23-27. Ding W M, Huang X. Progress of studies on phosphorus removal from wastewater by adsorbents[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2002, **3**(10): 23-27.
- [10] Liu H L, Sun X F, Yin C Q, et al. Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **151**(2-3): 616-622.
- [11] 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.
- [12] Rodrigues L A, Maschio L J, Coppio L D S C, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydrous zirconium oxide [J]. Environmental Technology, 2012, **33**(12): 1345-1351.

- [13] Ju X Q, Hou J F, Tang Y Q, *et al.* ZrO₂ nanoparticles confined in CMK-3 as highly effective sorbent for phosphate adsorption [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **230**: 188-195.
- [14] Tang Y Q, Zong E M, Wan H Q, *et al.* Zirconia functionalized SBA-15 as effective adsorbent for phosphate removal [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **155**: 192-200.
- [15] Zong E M, Liu X H, Jiang J H, *et al.* Preparation and characterization of zirconia-loaded lignocellulosic butanol residue as a biosorbent for phosphate removal from aqueous solution [J]. *Applied Surface Science*, 2016, **387**: 419-430.
- [16] Zong E M, Wei D, Wan H Q, *et al.* Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using zirconia-functionalized graphite oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **221**: 193-203.
- [17] 宗恩敏, 魏丹, 还中科, 等. 磷在氧化锆-碳纳米管复合材料上的吸附研究 [J]. *无机化学学报*, 2013, **29**(5): 965-972.
Zong E M, Wei D, Huan Z K, *et al.* Adsorption of phosphate by Zirconia functionalized multi-walled carbon nanotubes [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **29**(5): 965-972.
- [18] 朱健, 王平, 雷明婧, 等. 硅藻土理化特性及改性研究进展 [J]. *中南林业科技大学学报*, 2012, **32**(12): 61-66.
Zhu J, Wang P, Lei M J, *et al.* Physicochemical properties, modification and research progress of diatomite [J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2012, **32**(12): 61-66.
- [19] Al-Degs Y, Khraish M A M, Tutunji M F. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite [J]. *Water Research*, 2001, **35**(15): 3724-3728.
- [20] Wang Z, Lin Y, Wu D Y, *et al.* Hydrous iron oxide modified diatomite as an active filtration medium for phosphate capture [J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 1290-1298.
- [21] 魏存弟. 吉林省桦甸低品位硅藻土提纯及生产食品用助滤剂研究 [J]. *非金属矿*, 2001, **24**(3): 38-39, 35.
Wei C D. Study on purification of low-grade diatomite from Huadian County, Jilin Province and production of filter-aid used in food industry [J]. *Non-Metallic Mines*, 2001, **24**(3): 38-39, 35.
- [22] 郑水林, 孙志明, 胡志波, 等. 中国硅藻土资源及加工利用现状与发展趋势 [J]. *地学前缘*, 2014, **21**(5): 274-280.
Zheng S L, Sun Z M, Hu Z B, *et al.* The processing and utilization of China diatomite resource and its development trend [J]. *Earth Science Frontiers*, 2014, **21**(5): 274-280.
- [23] 赵田甜, 谭伟, 李彬, 等. 硅藻土基锆吸附剂的制备、表征及性能研究 [J]. *非金属矿*, 2013, **36**(4): 69-72.
Zhao T T, Tan W, Li B, *et al.* Study on preparation, characterization and performance of the Zirconium adsorbent based on diatomite [J]. *Non-Metallic Mines*, 2013, **36**(4): 69-72.
- [24] Jang M, Min S H, Kim T H, *et al.* Removal of arsenite and arsenate using hydrous ferric oxide incorporated into naturally occurring porous diatomite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(5): 1636-1643.
- [25] Pantoja M L, Jones H, Garelick H, *et al.* The removal of arsenate from water using iron-modified diatomite (D-Fe): isotherm and column experiments [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(1): 495-506.
- [26] Xiong W H, Peng J. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent [J]. *Water Research*, 2008, **42**(19): 4869-4877.
- [27] Wang Z, Xing M C, Fang W K, *et al.* One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water [J]. *Applied Surface Science*, 2016, **366**: 67-77.
- [28] Xie F Z, Wu F C, Liu G F, *et al.* Removal of phosphate from eutrophic lakes through adsorption by in situ formation of magnesium hydroxide from diatomite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(1): 582-590.
- [29] Yuan P, Wu D Q, He H P, *et al.* The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study [J]. *Applied Surface Science*, 2004, **227**(1-4): 30-39.
- [30] 王虹, 林建伟, 詹艳慧, 等. 锆改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(10): 3720-3729.
Wang H, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Efficiency of sediment amendment with zirconium-modified kaolin clay to control phosphorus release from sediments in heavily polluted rivers [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(10): 3720-3729.
- [31] 雷国元, 刘志军, 李陈君, 等. 多孔粒状陶瓷负载水合氧化锆吸磷材料的制备及其性能研究 [J]. *现代化工*, 2012, **32**(1): 61-65.
Lei G Y, Liu Z J, Li C J, *et al.* Preparation and properties of porous granular ceramics loaded with hydrous zirconium oxide as the phosphorus removal material [J]. *Modern Chemical Industry*, 2012, **32**(1): 61-65.
- [32] Del Nero M, Galindo C, Barillon R, *et al.* Surface reactivity of α -Al₂O₃ and mechanisms of phosphate sorption: *in situ* ATR-FTIR spectroscopy and ζ potential studies [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **342**(2): 437-444.

CONTENTS

Dry and Bulk Nitrogen Deposition in Suburbs of Xining City	XU Wen, JIN Xin, LUO Shao-hui, <i>et al.</i> (1279)
Day-Night Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in PM ₁₀ During Spring and Summer of Lanzhou	MA Li, YU Ye, WANG Bo, <i>et al.</i> (1289)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions in Sanya, Hainan	WANG Lu, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (1298)
Pollution Characteristics of NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ in PM _{2.5} and Their Precursor Gases During 2015 in an Urban Area of Beijing	DING Meng-meng, ZHOU Jian-nan, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (1307)
Pollution Characteristics of PCDD/Fs in Ambient Air and Exposure Risk Assessment Around a Municipal Solid Waste Incinerator in Beijing	QI Li, REN Yue, LIU Ai-min, <i>et al.</i> (1317)
Community Characteristics of Cultivable Bacteria in Fine Particles (PM _{2.5}) of Beijing and Baoding	HU Ya-dong, MA An-zhou, LÜ Peng-yi, <i>et al.</i> (1327)
Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Artery and Collector Roads in Nanjing Based on Real-time Traffic Data	LI Xiao-yu, WU Lin, ZOU Chao, <i>et al.</i> (1340)
Catalytic Combustion of Soot Particulates over Rare Earth Pyrochlore Oxides Doped with Transition Metals	LI Xi-feng, SUN Yu-qi, WANG Zhong-peng, <i>et al.</i> (1348)
Water Quality Analysis of Beijing Segment of South-to-North Water Diversion Middle Route Project	XU Hua-shan, ZHAO Lei, SUN Hao-su, <i>et al.</i> (1357)
Hanfeng Pre-reservoir Commissioning Time Variation Feature of the Hydrology and Water Quality in Three Gorges Reservoir	YANG Bing, HE Bing-hui, WANG De-bao (1366)
Modeling of Water Quality Response to Land-use Patterns in Taizi River Basin Based on Partial Least Squares	LI Lin-lin, ZHANG Yi-zhang, TANG Chang-yuan, <i>et al.</i> (1376)
Distribution Characteristics of Water Temperature and Water Quality of Fuxian Lake During Thermal Stratification Period in Summer	WANG Lin-jie, YU Hui, NIU Yong, <i>et al.</i> (1384)
Vertical Stratification Characteristics of Dissolved Oxygen and Phytoplankton in Thousand-Island Lake and Their Influencing Factors	YU Yan, LIU De-fu, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (1393)
Community Structure Characteristics of Eukaryotic Planktonic Algae in Liaohé River Through High-throughput Sequencing	WANG Jing-qi, WANG Shu-ping, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (1403)
Effects of Coastal Organic Pollution on Bacterioplankton Community in Sanmen Bay	DAI Wen-fang, GUO Yong-hao, YU Wei-na, <i>et al.</i> (1414)
Nitrate Source Identification and Nitrification-denitrification at the Sediment-water Interface	JIN Zan-fang, GONG Jia-lin, SHI Yi-li, <i>et al.</i> (1423)
Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Water and Sediments from Nansha Mangrove Wetland	DING Yang, HUANG Huan-fang, LI Hui, <i>et al.</i> (1431)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals from River Network Sediment in Western Area of Taihu Lake	BIAN Bo, ZHOU Yan, ZHANG Qin (1442)
Efficacy of Phoslock® on the Reduction of Sediment Phosphorus Release in West Lake, Hangzhou, China	ZHU Guang-wei, LI Jing, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (1451)
Identification and PAC Adsorption of Foulants Responsible for Irreversible Fouling During Ultrafiltration of Dongjiang River Water	YANG Hai-yan, WANG Can, YAN Zhong-sen, <i>et al.</i> (1460)
Efficiency and Kinetics of Triclosan Degradation in Aqueous Solution by UV/Sodium Persulfate	LI Qing-song, LI Xue-yan, YAO Ning-bo, <i>et al.</i> (1467)
Influencing Factors on the Degradation of PFOS Through VUV-SO ₂ ⁻	HAN Hui-li, WANG Hong-jie, DONG Wen-yi (1477)
Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) and Oxidation of SSA by Carbon Nitride	LI Li-li, CHEN Cui-hai, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (1483)
Modification of Diatomite by Zirconium and Its Performance in Phosphate Removal from Water	FAN Yi, WANG Zhe, ZHAO Lian-qin, <i>et al.</i> (1490)
Reducing Effect of Three Disinfection Technologies for Sulfonamides Resistance Genes	ZHENG Ji, ZHOU Zhen-chao, CHEN Fang, <i>et al.</i> (1497)
Removal of Estrogenic Effect by Typical Domestic Wastewater Treatment Processes	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1506)
Effect of SRT on Stability of Yeast-SBR in Treating Oil-containing Wastewater	LÜ Wen-zhou, ZHANG Shu-lin, QIAO Yu-xiang, <i>et al.</i> (1513)
Degradation of the Disperse Dye Neocron Black(NB) by Biological Treatment	YANG Bo, DING Feng-you, XU Hui, <i>et al.</i> (1520)
Function of Polyphosphate Kinase Gene in Biological Phosphate Removal During the Wastewater Treatment Process	NAN Ya-ping, ZHOU Guo-biao, YUAN Lin-jiang (1529)
Short-cut Nitrification Recovery and Its Transformation into CANON Process in a Biofilm Reactor	FU Kun-ming, ZHOU Hou-tian, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (1536)
Nitrogen Removal Characteristics and Diversity of Microbial Community in ANAMMOX Reactor	CAO Yan, WANG Tong-yu, QIN Yu-jie, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Environment Adjustment Layers on Nitrogen Transformation in Anaerobic Bioreactor Landfills	HE Zheng-kun, SONG Bo-yu, ZHU Nan-wen, <i>et al.</i> (1551)
Characteristics of Anaerobic Methane Removal Coupled to Fe(III) Reduction in Aged Refuse	WANG Li-li, HE Ting, LONG Yan, <i>et al.</i> (1558)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Tracing Sources by Pb & Sr Isotope in the Soil Profile of Woodland in Quanzhou	SUN Jing-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1566)
Accumulation and Migration Characteristics in Soil Profiles and Bioavailability of Heavy Metals from Livestock Manure	HE Meng-yuan, DONG Tong-xi, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (1576)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils from Shandong	GE Wei, CHENG Qi-qi, CHAI Chao, <i>et al.</i> (1587)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Organophosphorus Pesticides in Typical Soil Environment of Jiangnan Plain	WANG Jian-wei, ZHANG Cai-xiang, PAN Zhen-zhen, <i>et al.</i> (1597)
Characteristics and Influencing Factors of Biologically-based Phosphorus Fractions in the Farmland Soil	CAI Guan, HU Ya-jun, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (1606)
Effect of Straw Application on the Dynamics of Exogenous Nitrogen and Microbial Activity in Paddy Soil	CHEN Shan, DING Xian-qing, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (1613)
Effects of Biochar on Surface Albedo and Soil Respiration in Suburban Agricultural Soil	ZHANG Yang-yang, HU Xue-yu, ZOU Juan, <i>et al.</i> (1622)
N ₂ O Consumption Ability of Submerged Paddy Soil and the Regulatory Mechanism	WANG Ling, XING Xiao-yi, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (1633)
Non-CO ₂ Greenhouse Gas Release from Different Biological Wastewater Treatment Processes	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, LIU Wen-bo, <i>et al.</i> (1640)
Effect of Application of Sewage Sludge Composts on Greenhouse Gas Emissions in Soil	YANG Yu-han, YI Jian-ting, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1647)
Effect of Nano Zeolites on pH, CEC in Soil and Cd Fractions in Plant and Soil at Different Cadmium Levels	CHI Sun-lin, XU Wei-hong, XIONG Shi-juan, <i>et al.</i> (1654)
Dynamic Differences of Uptake and Translocation of Exogenous Selenium by Different Crops and Its Mechanism	PENG Qin, LI Zhe, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (1667)
Alleviation Effects of Exogenous Melatonin on Ni Toxicity in Rice Seedlings	LIU Shi-xiang, HUANG Yi-zong, LUO Ze-jiao, <i>et al.</i> (1675)
Forms Distribution and Ecotoxicity of Three Forms of Sulfonamides in Root-Soil Interface of Maize	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Wan-feng, <i>et al.</i> (1683)
Effect of Sediments on Bioaccumulation of Mercury in Fish Body in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area	SUN Song, LI Chu-xian, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1689)
Bioaccumulation and Correlation of Heavy Metals in Human Hairs From Urban and Rural Areas of Chongqing	HE Ming-jing, LI Qi, WANG Deng-xiang, <i>et al.</i> (1697)
Microbial Community Structure and Diversity in Cellar Water by 16S rRNA High-throughput Sequencing	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (1704)
Performance Improvement of Microbial Fuel Cell with Polyaniline Doped Graphene Anode	HUANG Li-hua, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i> (1717)
Brief Introduction of Pollution Sites Remediation and Risk Assessment and Its Policy Making in United States	RONG Yue (1726)