

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第5期

Vol.38 No.5

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

南京工业区夏冬季节二次有机气溶胶浓度估算及来源解析	刘静达, 安俊琳, 张玉欣, 师远哲, 林旭 (1733)
南京北郊大气细粒子在人体呼吸系统沉积特性	梁静舒, 安俊琳, 王红磊, 张玉欣, 王俊秀, 施双双, 王潇 (1743)
广西北海涠洲岛春季大气颗粒物浓度特征及影响因素	高元官, 张凯, 王体健, 陈志明, 耿红, 孟凡 (1753)
神农架大九湖大气中的多环芳烃	金梦云, 邢新丽, 柯艳萍, 郑煌, 胡天鹏, 孙焰, 丁洋, 李绘, 张泽洲, 祁士华 (1760)
沧州市春季 NMHCs 空间分布特征	段菁春, 周雪明, 张鹤丰, 谭吉华, 胡京南, 柴发合 (1769)
北京市民用燃煤烟气中气态污染物排放特征	梁云平, 张大伟, 林安国, 马召辉, 郭晓东 (1775)
生活垃圾堆肥设施 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析	邵珠泽, 郑国砥, 王元刚, 高定, 朱彦莉, 陈同斌, 聂二旗 (1783)
低温等离子体对复合 CVOCs 的降解特性	姜理英, 张迪, 郭海倩, 缪晶晶, 陈怡伶, 李慧 (1792)
运城市道路扬尘化学组成特征及来源分析	武媛媛, 李如梅, 彭林, 端允, 王海京, 李颖慧, 白慧玲, 牟玲 (1799)
高架道路周边建筑物灰尘重金属污染风险: 以常州市为例	姚静波, 王明新, 齐今笛, 孙向武, 张文艺 (1807)
上海降水中氢氧同位素特征及与 ENSO 的关系	董小芳, 邓黄月, 张彦, 朱志鹏, 王琳, 郑祥民, 周立旻 (1817)
DOC + CDPF 对重型柴油车排放特性的影响	张允华, 楼狄明, 谭丕强, 胡志远 (1828)
我国重点城市饮用水中砷健康累积风险评价	张秋秋, 潘申龄, 刘伟, 张昱, 安伟 (1835)
基于 Monte Carlo 模拟法对水源水体中微囊藻毒素的健康风险评估	王阳, 徐明芳, 耿梦梦, 黎明, 耿耕南 (1842)
北京城区水体中 PPCPs 的分布特征及潜在风险	张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 李昆, 赵晓辉, 刘巧娜, 任敏, 赵丹丹, 李东佼 (1852)
长江口及邻近海域春夏季有色溶解有机物时空分布特征及主要影响因素	孙语嫣, 白莹, 苏荣国, 石晓勇 (1863)
垃圾填埋有色溶解性有机质与铜络合机制	肖骁, 何小松, 高如泰, 席北斗, 张慧, 黄彩红, 李丹, 袁志业 (1873)
3 种生物滞留设计对城市地表径流溶解性氮的去除作用	李立青, 胡楠, 刘雨情, 涂声亮, 陈华超 (1881)
三峡库区小流域稻田空间格局对氮磷流失影响	陈成龙, 高明, 倪九派, 谢德体, 邓华 (1889)
NO ₃ ⁻ -N 负荷对树皮填料人工湿地早期反硝化及释碳速率的影响	姜应和, 李瑶, 张莹, 张翔凌 (1898)
湿地基质及阴极面积对人工湿地型微生物燃料电池去除偶氮染料同步产电的影响	李薛晓, 程思超, 方舟, 李先宁 (1904)
阳极材料对 6 L 微生物燃料电池性能及有机废水处理效果的影响	丁为俊, 于立亮, 陈杰, 成少安 (1911)
臭氧-混凝交互作用对水体有机物的影响	刘海龙, 付晶森, 郭雪峰, 柴建恬, 张忠民 (1918)
紫外线和次氯酸钠对 <i>Escherichia coli</i> 和 Poliovirus 的消毒作用	徐丽梅, 张崇森, 王晓昌, 吉铮, 周进宏 (1928)
不同沉淀 pH 值条件下制备的水合氧化铝对水中磷酸盐的吸附作用	王星星, 林建伟, 詹艳慧, 张志斌, 邢云青, 姜博汇, 储鸣 (1936)
树脂基纳米钛锆氧化物复合吸附剂同步去除水中磷和氟	陈家凯, 聂广泽, 刘志英, 姚远, 徐炎华 (1947)
灼烧净水污泥投加方式对磷吸附和磷形态的影响	朱培颖, 李大鹏, 于胜楠 (1957)
城市污水管网中污染物冲刷与沉积规律	桑浪涛, 石烜, 张彤, 付博文, 金鹏康 (1965)
11 种邻苯二甲酸酯在好氧污水处理系统中的归趋	周林军, 古文, 刘济宁, 石利利, 徐炎华 (1972)
反硝化抑制硫酸盐还原的工艺特性	金鹏康, 杨珍瑞, 李蓉, 李岩, 周立辉 (1982)
Fe ⁽⁰⁾ -活性炭强化短程反硝化脱氮及影响因素	吕永涛, 刘婷, 曾玉莲, 孙婷, 张瑶, 王磊 (1991)
两种不同抑制策略下部分亚硝化系统运行特性比较	李惠娟, 彭党聪, 陈国燕, 王博, 姚倩, 卓杨 (1997)
基质比对 ABR 厌氧氨氧化工艺脱氮性能的影响	闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas (2006)
温度对 SCSC-S/Fe 复合系统脱氮除磷及微生物群落特性的影响	范军辉, 郝瑞霞, 朱晓霞, 万京京, 刘思远, 王丽沙 (2012)
SCAR 处理城市生活污水的效能及其微生物群落动态分析	杨波, 徐辉, 冯修平, 李方, 田晴, 马春燕 (2021)
喹啉降解菌 <i>Ochrobactrum</i> sp. 的好氧降解特性及其在焦化废水中的生物强化作用	徐伟超, 吴翠平, 张玉秀, 张琪, 张怡鸣 (2030)
锰氧化菌 <i>Arthrobacter</i> sp. HW-16 的锰氧化特性和氧化机制	万文结, 薛芷筠, 张泽文, 何冬兰 (2036)
温度对海洋厌氧氨氧化菌脱氮效能的影响	周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (2044)
包埋固定化活性污泥脱氮特性与微生物群落分析	许晓毅, 尤晓露, 吕晨培, 王斌, 胡碧波 (2052)
强化两相污泥高固厌氧消化系统的微生物群落	曹知平, 吴静, 左剑恶, 王晓璐, 王翀, 王广启, 王凯军, 钱易 (2059)
三峡库区城乡消落带人工植被恢复土壤放线菌多样性特征	秦红, 任庆水, 杨文航, 李昌晓 (2065)
川中丘陵区农田源头沟渠玉米季中氧化亚氮排放及其影响因素	田琳琳, 朱波, 汪涛, 赵原, 董宏伟, 任光前, 胡磊 (2074)
双氰胺对冬闲稻田和油菜地 N ₂ O 排放的影响	伍延正, 张苗苗, 秦红灵, 陈春兰, 王娟, 魏文学, 李勇 (2084)
生物炭介导的不同地表条件下土壤 N ₂ O 的排放特征	邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 张迪, 陈威, 王向前, 陈窈君, 刘扬 (2093)
垄作秸秆覆盖下西南地区蚕豆田土壤呼吸与有机碳特征	熊瑛, 王龙昌, 杜娟, 赵琳璐, 周泉, 张赛 (2102)
广东省土壤 Cd 含量空间分布预测	孙慧, 郭治兴, 郭颖, 袁宇志, 柴敏, 毕如田, 杨静 (2111)
宿鸭湖沉积物重金属空间分布及潜在生态风险评价	张鹏岩, 康国华, 庞博, 郭依, 何坚坚, 秦明周 (2125)
腐殖酸活性组分及其比例对紫色潮土中铅形态转化和有效性演变动态的影响	王青清, 蒋珍茂, 王俊, 魏世强 (2136)
紫色水稻土颗粒有机质对重金属的富集特征	李秋言, 赵秀兰 (2146)
生物炭增强黄绵土对西替利嗪的吸附作用	吴志娟, 毕二平 (2154)
两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制	王彤彤, 马江波, 曲东, 张晓媛, 郑纪勇, 张兴昌 (2161)
牛粪源蛭蛭及其生物炭对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 的吸附特性	杜文慧, 朱维琴, 潘晓慧, 沈旭阳, 陈思远, 陈可乐, 坎吉汗·木沙拉, 张杭君, 丁颖 (2172)
C ₃ N ₄ /BiOBr 复合可见光催化剂的性能及其作用机制	鲍玥, 周旻昀, 邹骏华, 史宇滨, 万先凯, 史惠祥 (2182)
《环境科学》征稿简则 (2020) 《环境科学》征订启事 (2035) 信息 (1782, 1798, 1827)	

树脂基纳米钛锆氧化物复合吸附剂同步去除水中磷和氟

陈家凯¹, 聂广泽², 刘志英², 姚远², 徐炎华^{2*}

(1. 南京工业大学城市建设学院, 南京 211800; 2. 南京工业大学环境科学与工程学院, 南京 211800)

摘要: 以大孔强碱性阴离子交换树脂 D201 为基体, 负载纳米钛、锆氧化物, 制备新型树脂基纳米钛锆氧化物复合吸附剂 Ti-Zr-D201. 通过吸附等温线实验、pH 影响实验、竞争吸附实验、动力学实验及柱吸附实验, 并结合对吸附剂的表征, 探讨了复合吸附剂对水中磷和氟的吸附性能和相应的吸附机制. 结果表明, 当 pH 值为 5.8, 温度为 308K 时, Ti-Zr-D201 对磷和氟的 Langmuir 拟合最大吸附容量分别是 $34.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $35.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且吸附行为是自发进行的, 温度越高, 吸附效果越好; 与磷相比, pH 值对 Ti-Zr-D201 吸附氟的影响更为显著; 选取 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 作为竞争离子, Ti-Zr-D201 较基体 D201 表现出很好的抗干扰能力; 内扩散模型拟合结果表明 Ti-Zr-D201 在吸附平衡前存在两个不同的吸附阶段; 柱吸附实验表明 Ti-Zr-D201 具有稳定的结构和良好的动态吸附性能, 并且可再生循环使用, 具备实际应用的潜力.

关键词: 树脂基; 复合吸附剂; 钛氧化物; 锆氧化物; 除磷除氟

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)05-1947-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201611032

Performance of Polymer-based Titanium and Zirconium Oxides Composite Adsorbent for Simultaneous Removal of Phosphorus and Fluorine from Water

CHEN Jia-kai¹, NIE Guang-ze², LIU Zhi-ying², YAO Yuan², XU Yan-hua^{2*}

(1. College of Urban Construction, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

Abstract: A novel composite adsorbent (Ti-Zr-D201) for simultaneous removal of phosphate and fluoride from water was prepared by loading nanosized titanium and zirconium oxides on the anion exchange resin named D201. Combining with the characterization of the adsorbent, adsorption isotherm experiments, effect of solution pH experiments, competitive tests, kinetic experiments and fixed bed column adsorption experiments were performed to explore the adsorption performance and mechanism. The maximum adsorption capacity of Ti-Zr-D201 for phosphorus and fluorine was $34.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $35.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively, when the pH value was 5.8 and the temperature was 308K. Adsorption behavior was spontaneous, and higher temperature was favorable for phosphorus and fluoride adsorption. The effect of pH on the adsorption of fluoride was more significant compared with the adsorption of phosphorus. SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^- were selected as the competitive ions for competition experiments, and the results indicated that Ti-Zr-D201 exhibited favorable sorption selectivity for phosphorus and fluoride compared with the host material D201. The fitting results of the internal diffusion model showed that there were two different adsorption stages before the adsorption equilibrium of Ti-Zr-D201. Column adsorption experiments showed that Ti-Zr-D201 had a stable structure, excellent dynamic adsorption performance, and could be recycled, which showed the potential of practical application.

Key words: polymer-based; composite adsorbent; titanium oxides; zirconium oxides; phosphorus and fluorine removal

磷和氟是水体中典型的污染物质. 水体中存在过量的磷会导致水体富营养化, 破坏水生态环境. 富营养化水体中极易生长的铜绿微藻和富营养化引起的赤潮水体, 对人体健康^[1] 和水厂、养殖业产生极大危害^[2,3]. 而水中过量的氟会通过食物链进入人体, 导致氟骨病, 甚至危害神经系统^[4]. 我国对这两种污染物质有着严格的控制, 在《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 一级标准中对总磷和氟的限值分别是 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以氟化物计), 在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 对氟化物的限值是 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

目前, 废水除磷的方法主要有生物法、化学沉淀法、吸附法、膜技术处理法等^[5]; 除氟方法主要

有吸附、沉淀、离子交换以及膜分离技术等^[6,7]. 其中吸附法因工艺简单, 条件易控, 运行可靠, 且可达到深度处理的目的, 而受到广泛关注. 吸附剂是吸附法的核心, 众多的吸附剂被开发出来用于磷和氟的去除, 其中某些金属氧化物吸附剂由于能与磷、氟离子形成配位络合物, 具有良好的吸附选择性而日益引起研究者重视. 杨硕等^[8] 用共沉淀法制备出除氟的羟基氧化锆, 实验表明, 当控制沉淀时间为 10 h, 沉淀终点 pH 值为 7 左右, 烘干时间为 72 h, 焙

收稿日期: 2016-11-04; 修订日期: 2016-12-14

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(16KJA610002)

作者简介: 陈家凯(1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染防治技术, E-mail: 583812709@qq.com

* 通信作者, E-mail: 23656070@qq.com

烧温度在 100℃ 以下时,可以得到高吸附容量的除氟羟基氧化锆; Dou 等^[9]利用光谱学的方法研究了纳米水合氧化锆(HZO)除氟的性能和原理,该研究表明, HZO 通过表面的自由羟基与 F^- 进行配体交换来吸附 F^- , 在 pH 值为 4 和 7 时,最大吸附量分别为 $124 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 酸性条件能促进配体交换的进行. Su 等^[10]的研究也发现纳米氧化锆对磷的吸附属于内层络合吸附, pH 值在 6.2 时,最大吸附量达到 $99.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且具有很好的选择吸附性,其表面的羟基起到了关键作用. Connor 等^[11]研究了二氧化钛对磷的吸附性能,结果表明,磷酸根可以与二氧化钛表面形成二齿配位体络合物. 然而,这些金属氧化物在常态下通常以微纳尺寸的形式存在,直接应用于固定床或其他流态吸附系统中时存在水损大、易流失和难回收等缺点. 为此,有研究者开始将金属氧化物与大颗粒的多孔载体相结合来制备复合吸附剂以突破金属氧化物难以工程应用的技术瓶颈. 辛琳琳等^[12]将 Ti 和 La 负载到活性炭上制备出复合吸附材料 TLA, 并研究了其砷氟共除的性能; Pan 等^[13]将水合氧化铁(HFOs)负载到树脂制备复合吸附剂用于去除水体中的磷,研究结果表明,离子交换树脂表面含有固定电荷的载体,由于 Donnan 膜效应,具备对水中带反电荷的污染物离子的预富集作用,从而可以强化吸附剂对磷的去除,显示了树脂载体的独特优势.

总体而言,在现有的研究中,大多吸附剂只能对磷或氟一种污染物有较好的吸附效果,不具有同时高效去除磷和氟的能力. 实际上,在自然水体或者地下水中,磷和氟往往是同时存在的. 因此,本研究拟将对磷和氟具有特异吸附性能的钛氧化物和锆氧化物负载于大孔的阴离子交换树脂内,制备新型的复合吸附剂,结合金属氧化物对磷和氟的特异吸附能力和大颗粒载体优良的水力学性能,达到同时去除磷和氟的目的.

1 材料与方法

1.1 试剂

四氯化钛、八水氧氯化锆、磷酸二氢钠、氟化钠、氢氧化钠、氯化钠、盐酸、抗坏血酸、钼酸盐、酒石酸锑钾、硫酸、乙酸、柠檬酸钠、无水乙醇,以上药品均购于南京晚晴化玻仪器有限公司,级别为分析纯. D201 树脂由杭州争光树脂有限公司提供,粒径在 0.5 ~ 1 mm 之间,季铵基含量为 2 ~ 5

$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径大小在 2 ~ 100 nm 之间.

1.2 仪器

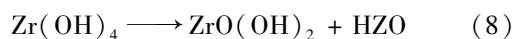
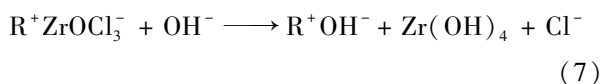
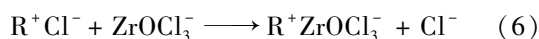
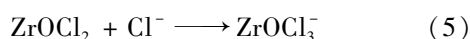
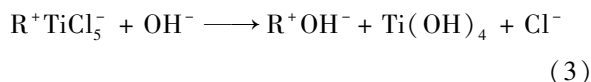
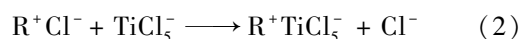
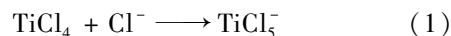
电热鼓风干燥箱(XTT5118-OV50, 杭州雪中炭)、恒温振荡器(SHA-B, 国华电器)、精密增力电动搅拌器(JJ-1, 国华电器)、实验室 pH 计(PHSJ-5, 上海仪电)、紫外可见分光光度计(UV2450, 岛津制作所)、电子天平(SQP, 赛多利斯科学仪器)、多参数离子浓度计(般特)、扫描电镜 SEM(S-3400N II, 日本 Hitachi 公司)、X 射线能谱仪 EDS(EX-250, HORIBA 公司)、X 射线衍射仪(X'TRA, 瑞士 ARL 公司)、电感耦合等离子直读光谱仪 ICP(Optima 5300DV, 美国 PE 公司).

1.3 实验方法

1.3.1 吸附剂制备

本研究通过离子交换-原位沉积法制备树脂基纳米钛锆氧化物复合吸附剂. 其制备方法简述如下: 首先,量取 15 mL 四氯化钛加入到 250 mL 盐酸-无水乙醇溶液中,加入 15 g D201,室温下搅拌 24 h, 过滤、烘干; 其后,将烘干的树脂加入到 300 mL NaCl 和 NaOH 的混合溶液中(NaCl 和 NaOH 的质量分数均为 5%), 搅拌、过滤,去离子水润洗, 60℃ 烘干得到载钛树脂. 称取 40 g 氧氯化锆,加入到盐酸-乙醇-水溶液中,并加入负载过钛的树脂,于 50℃ 搅拌 24 h、过滤、烘干; 最后,配制质量分数为 5% 的 NaOH 溶液,向其加入先前烘干的树脂,搅拌、过滤后水洗至中性,再用 NaCl 溶液和乙醇润洗,过滤、60℃ 烘干,即得树脂基钛锆复合吸附剂(Ti-Zr-D201).

TiCl_4 和 ZrOCl_2 在高浓度盐酸溶液中以 TiCl_5^- 和 ZrOCl_3^- 阴离子形式存在,并通过离子交换与 D201 结合,然后经碱溶液沉淀、热处理固化形成钛和锆的水合氧化物^[14~16](以 HTO 和 HZO 表示), 反应化学方程式如下.



1.3.2 Ti-Zr-D201 的表征

利用扫描电镜 (SEM) 观察 Ti-Zr-D201 表面多孔结构,并结合 X 射线能谱仪 (EDS) 测定钛和锆在 Ti-Zr-D201 上的分布;用高氯酸和硝酸加热回流消解 Ti-Zr-D201 颗粒,稀释后使用电感耦合等离子直读光谱仪 (ICP) 测定溶液中钛和锆的含量,从而得到 Ti-Zr-D201 中钛和锆的负载量;利用 X 射线衍射仪 (XRD) 考察 HTO 和 HZO 的晶型。

1.3.3 吸附等温线实验

称取 25 mg Ti-Zr-D201 和 25 mg D201 分别加入到 50 mL 含不同质量浓度的磷、氟溶液中,用 NaOH 和 HNO_3 调节溶液 pH 值为 5.8,在不同温度下吸附 24 h 后,用紫外分光光度法测定溶液中磷的质量浓度,用选择电极法测定溶液中氟的质量浓度。

1.3.4 pH 值的影响实验

分别称取 25 mg Ti-Zr-D201 加入到 50 mL pH 值不同的磷氟共存的溶液中,pH 值用 HNO_3 和 NaOH 溶液调节,吸附 24 h 后测定溶液中磷和氟的质量浓度。

1.3.5 竞争吸附实验

分别称取 25 mg Ti-Zr-D201 和 25 mg D201 加入到 50 mL 分别含有不同质量浓度的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 的磷氟共存溶液中,溶液 pH 值为 5.8,吸附 24 h 后测定溶液中磷和氟的质量浓度。对比 SO_4^{2-} 、

NO_3^- 、 Cl^- 对 Ti-Zr-D201 和 D201 除磷除氟的影响。

1.3.6 吸附动力学实验

称量 0.5 g 的 Ti-Zr-D201 和 0.5 g 的 D201 于两个 1 L 的圆底瓶中,加入一定质量浓度一定量的磷氟共存溶液,溶液 pH 值为 5.8,恒温 (25℃) 振荡,每隔一定时间取样测定氟和磷的质量浓度,分别计算吸附量。

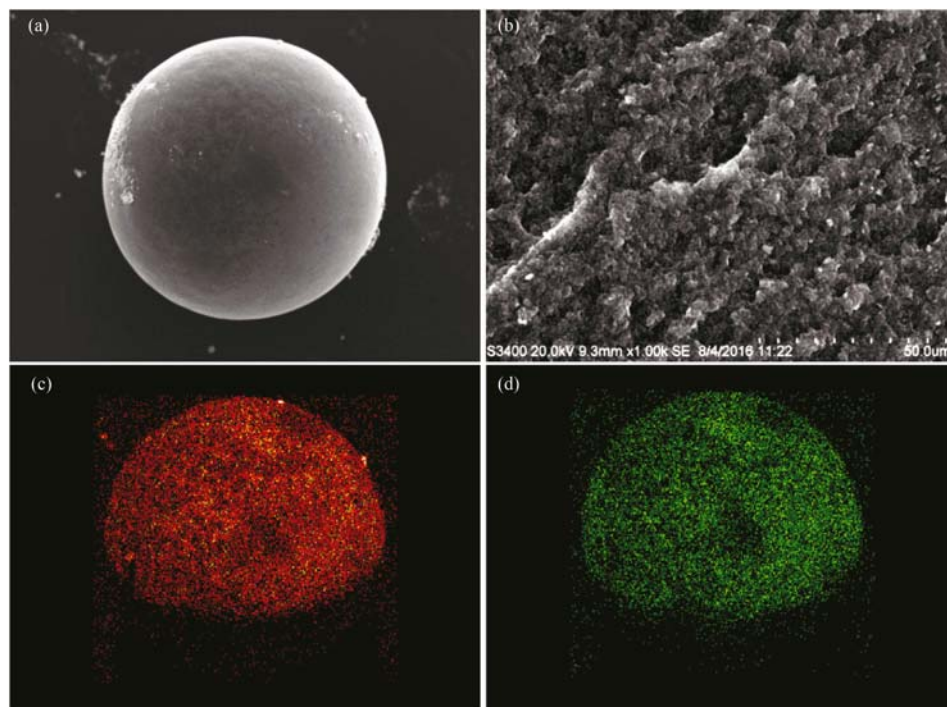
1.3.7 吸附柱实验

在内径 14 mm,柱长 120 mm 的玻璃柱内填充一定体积的 Ti-Zr-D201,用蠕动泵保证磷氟共存溶液以恒定速率通过吸附柱。当吸附材料吸附饱和后,用质量分数为 5% NaCl + 5% NaOH 的混合溶液对 Ti-Zr-D201 进行脱附再生,再生后,进入下一批次的吸附。同时以载体 D201 为吸附材料在相同操作条件下做对比实验。

2 结果与讨论

2.1 表征

采用扫描电子显微镜及能谱仪 (SEM-EDS) 考察了复合吸附剂 Ti-Zr-D201 的表面结构,结果如图 1 所示。从图 1(a) 可以看出复合材料仍然保持了载体 D201 的球形结构,可为其在固定床或流态系统中的应用提供良好的水力学条件。Ti-Zr-D201 的表面含有丰富的孔道 [图 1(b)], 便于污染物离子进



(a) Ti-Zr-D201 的宏观形貌; (b) 表面 SEM 图; (c) 表面 Zr 的分布 SEM-EDS 图; (d) 表面 Ti 的分布 SEM-EDS 图

图 1 Ti-Zr-D201 的 SEM-EDS 图

Fig. 1 SEM-EDS images of Ti-Zr-D201

入吸附剂内部的活性位点. 表面的元素扫描结果 [图 1(c)、1(d)] 表明 Zr 和 Ti 成功地负载到载体 D201 上, 且在表面分布均匀. ICP 检测结果显示, Ti-Zr-D201 中钛的含量为 $10.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 锆的含量为 $21.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Ti-Zr-D201 的 XRD 图谱 (图 2) 中没有出现尖锐的衍射峰, 说明钛和锆以无定形态负载于 D201 上^[16,17]. D201 为聚苯乙烯骨架的高分子聚合物, 带有丰富的季铵基官能团, 与其他金属氧化物复合材料类似^[16,18], 可以推断 Ti-Zr-D201 的结构和吸附界面如图 3 所示, 溶液中的磷酸根离子和氟离子置换出季铵基上的 Cl^- 、水合金属氧化物上的 OH^- , 从而被吸附到 Ti-Zr-D201 上.

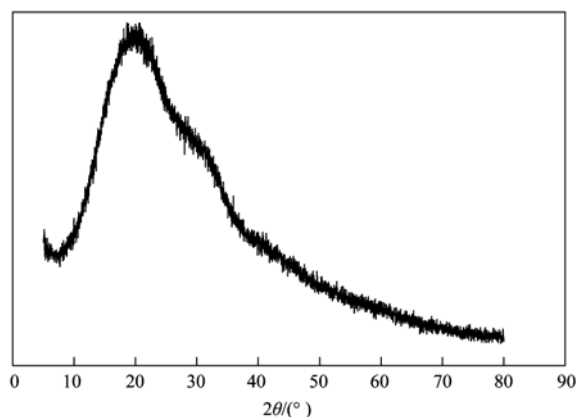


图 2 Ti-Zr-D201 的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of Ti-Zr-D201

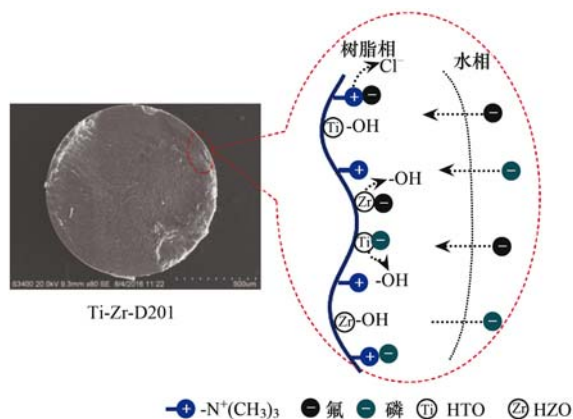


图 3 Ti-Zr-D201 结构及吸附原理模拟

Fig. 3 Simulation of Ti-Zr-D201 structure and adsorption principle

2.2 吸附等温线实验

吸附等温线实验在 3 个不同温度 (288、298、308K) 下进行, 实验结果如图 4 所示. 可以看到, 随着温度的升高, Ti-Zr-D201 对磷和氟的吸附效果都有所提高, 这表明复合材料对磷、氟的吸附是一个吸热过程. 分别采用 Freundlich 和 Langmuir 模型对复合吸附剂吸附磷氟的吸附行为进行非线性拟合,

相关表达式如下.

$$\text{Langmuir: } q_e = \frac{q_{\max} b c_e}{1 + b c_e} \quad (9)$$

$$\text{Freundlich: } q_e = K c_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $q_{\max}$ 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; b 为常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K 为 Freundlich 亲和系数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$; n 为吸附剂多相性指数.

对磷和氟的拟合曲线绘于图 4, 拟合参数列于表 1 和表 2. Freundlich 模型对磷和氟吸附数据的拟合度均大于 Langmuir 模型的拟合度, 且 $R^2 > 0.99$, 说明该等温线模型能较好地描述 Ti-Zr-D201 的吸附过程. 可以推测, Ti-Zr-D201 的表面吸附位点具有不均匀性, 这主要是由于复合材料具有两种不同的吸附位点^[19]: 基体 D201 的季铵基基团和负载在基体孔道内的水合金属氧化物的羟基基团^[15,18].

吸附过程的吉布斯自由能变 ΔG 可采用以下方程计算:

$$\Delta G = -RT \ln K_0 \quad (11)$$

式中, ΔG 为标准吸附自由能变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为开尔文温度, K; K_0 为吸附平衡常数, 由 $\lg(q_e/c_e)$ 对 c_e 作图, 得到的直线截距即为 K_0 ^[20].

吸附过程熵变 ΔS 和吸附焓变 ΔH 由 Van't Hoff 方程计算:

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

式中, ΔS 为吸附过程熵变, $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; ΔH 为吸附焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\ln K_0$ 对 $1/T$ 作图, 得到直线的斜率等于 $-\frac{\Delta H}{R}$, 截距等于 $\frac{\Delta S}{R}$.

以上计算得到的热力学参数如表 3 和表 4 所示. 在本实验条件下, 3 个不同温度时吸附反应的自由能变 ΔG 都小于零, 说明 Ti-Zr-D201 对磷和氟的吸附是自发进行的, 而且温度越高, 自由能变绝对值越大, 自发程度越高; 吸附焓变 ΔH 大于零, 说明 Ti-Zr-D201 吸附磷和氟的过程是吸热过程, 温度越高越有利于吸附的进行; 吸附过程熵变 ΔS 为正值, 说明磷和氟在 Ti-Zr-D201 的吸附是熵推动过程, 固液接触面的紊乱增加.

2.3 pH 值的影响实验

pH 值对 Ti-Zr-D201 的除磷除氟性能的影响如图 5 所示. 结果表明, 随着 pH 的升高, Ti-Zr-D201 对磷的吸附量先增大后减小, 在 pH 为 6 ~ 9 时, 磷

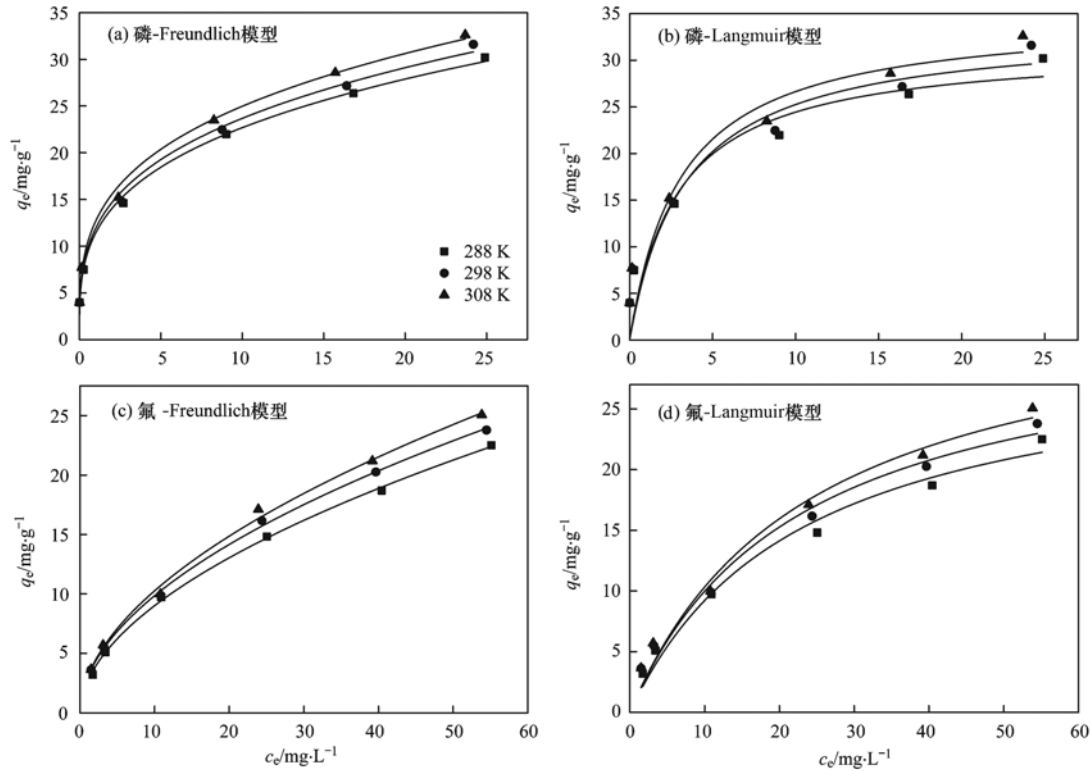


图4 Ti-Zr-D201 的吸附等温线
Fig. 4 Adsorption isotherm of Ti-Zr-d201

表1 Ti-Zr-D201 吸附磷的 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of Freundlich and Langmuir model for phosphate adsorption by Ti-Zr-D201

T/K	Freundlich			Langmuir		
	$K/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^n$	n	R^2	$Q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2
288	11.43	3.36	0.992	31.5	0.344	0.891
298	11.94	3.36	0.990	33.7	0.300	0.877
308	12.69	3.40	0.993	34.9	0.323	0.887

表2 Ti-Zr-D201 吸附氟的 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Freundlich and Langmuir model for fluorine adsorption by Ti-Zr-D201

T/K	Freundlich			Langmuir		
	$K/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^n$	n	R^2	$Q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2
288	2.64	1.88	0.999	30.3	0.043	0.978
298	2.95	1.91	0.999	32.5	0.044	0.976
308	3.00	1.87	0.996	35.1	0.042	0.976

表3 Ti-Zr-D201 吸附磷等温线热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of phosphate adsorption on Ti-Zr-D201

T/K	K_0	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
288	1.667 4	-1.22	1.93	10.97
298	1.726 5	-1.35	1.93	10.97
308	1.756 6	-1.44	1.93	10.97

的吸附量最大,但总体上复合材料在较广泛的 pH 值范围内对磷都具有较高的吸附容量. 这主要是在不同 pH 值下,磷酸盐存在的形式不同所致^[12,21]. 当 pH 值大于 8 后,水合金属氧化物因去质子化而

带负电荷,与 PO_4^{3-} 产生静电排斥,吸附能力开始下降. 但总的来说,pH 值对 Ti-Zr-D201 吸附磷的影响较小,说明该材料可在不同 pH 值下对磷有较好的吸附效果,这也为其在复杂环境下同时吸附磷和氟

表 4 Ti-Zr-D201 吸附氟等温线热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of fluorine adsorption on Ti-Zr-D201				
T/K	K_0	$\Delta G/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S/ \text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
288	1.175 4	-0.39	2.50	10.07
298	1.241 5	-0.54		
308	1.257 2	-0.59		

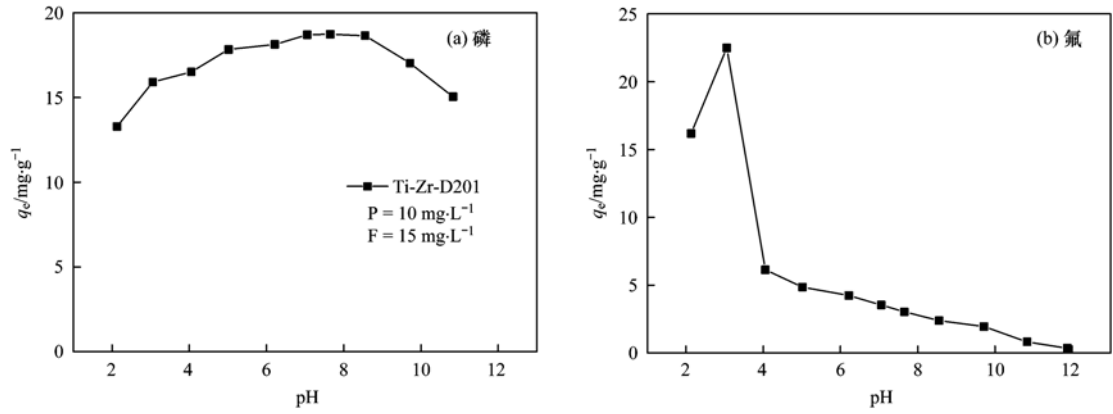


图 5 pH 值对 Ti-Zr-D201 吸附磷和氟的影响

Fig. 5 Effect of pH on phosphate removal and fluoride removal by Ti-Zr-D201

创造了可能.

但 pH 值对吸附氟的影响则较大,pH 值在 3 左右时,Ti-Zr-D201 对氟的吸附能力达到最强,pH 值继续下降或上升,吸附效果都在减弱. 总体而言,酸性条件更有利于对氟的吸附. 酸性条件下大量 H^+ 会促进水合金属氧化物的质子化,使其表面带有正电荷,从而易于吸引负电性的 F^- , H^+ 的存在还能不断中和配体交换下来的 OH^- ,促进水合金属氧化物中 OH^- 和 F^- 的配位交换^[22,23]. pH 值小于 3 时,氟多以 HF 的形式存在,没有游离态的 F^- 可供配体交换,导致吸附效果下降. 相比而言,碱性条件下,水合金属氧化物容易去质子化,使其表面带有负电性,静电排斥作用阻碍了水合金属氧化对于 F^- 的吸附^[24].

2.4 竞争吸附实验

在实际工程应用中,待处理水中往往会同时含有多种其他阴离子. 本实验选取了 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 这 3 种离子来研究竞争离子对 Ti-Zr-D201 除磷除氟性能的影响,并与 D201 进行对比. 实验中溶液 pH 值在 5.8 左右,实验结果如图 6. 随着竞争离子的浓度增高,Ti-Zr-D201 和 D201 对磷氟的吸附能力都出现了较大的下降,当竞争离子浓度到达 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,D201 的吸附能力基本为零,但 Ti-Zr-D201 仍能保持一定的吸附效果. 这是因为大量的竞争离子通过非特异性吸附占据了 D201 中季铵基的离子交换点位,竞争离子浓度越高,效果越明显.

而 Ti-Zr-D201 中的钛氧化物和锆氧化物具有特异性吸附磷和氟的点位^[9~11,14~18],不受其他共存阴离子的干扰,所以在有高浓度竞争离子存在的情况下,依然有一定的吸附能力.

比较 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 这 3 种离子对除磷除氟的影响,发现其影响能力排序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- \approx \text{Cl}^-$. 有学者认为,这与离子所带电荷有关,一般高价态的阴离子比低价态的阴离子具有更强的离子交换能^[25].

2.5 吸附动力学实验

吸附动力学是最重要的吸附速率评价指标之一. 图 7 为 Ti-Zr-D201 和 D201 同时除磷除氟的吸附动力学曲线. 从中可知,Ti-Zr-D201 和 D201 对磷和氟的吸附都是先快后慢,并逐渐达到平衡,但 Ti-Zr-D201 所需的平衡时间比 D201 略长. 为更好理解整个吸附过程,采用准一级动力学模型、准二级动力学模型及内扩散模型来拟合实验数据,3 种模型表达式如下.

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{13}$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{14}$$

内扩散模型:

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \tag{15}$$

式中, q_t 为 t 时间内的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 为平衡吸

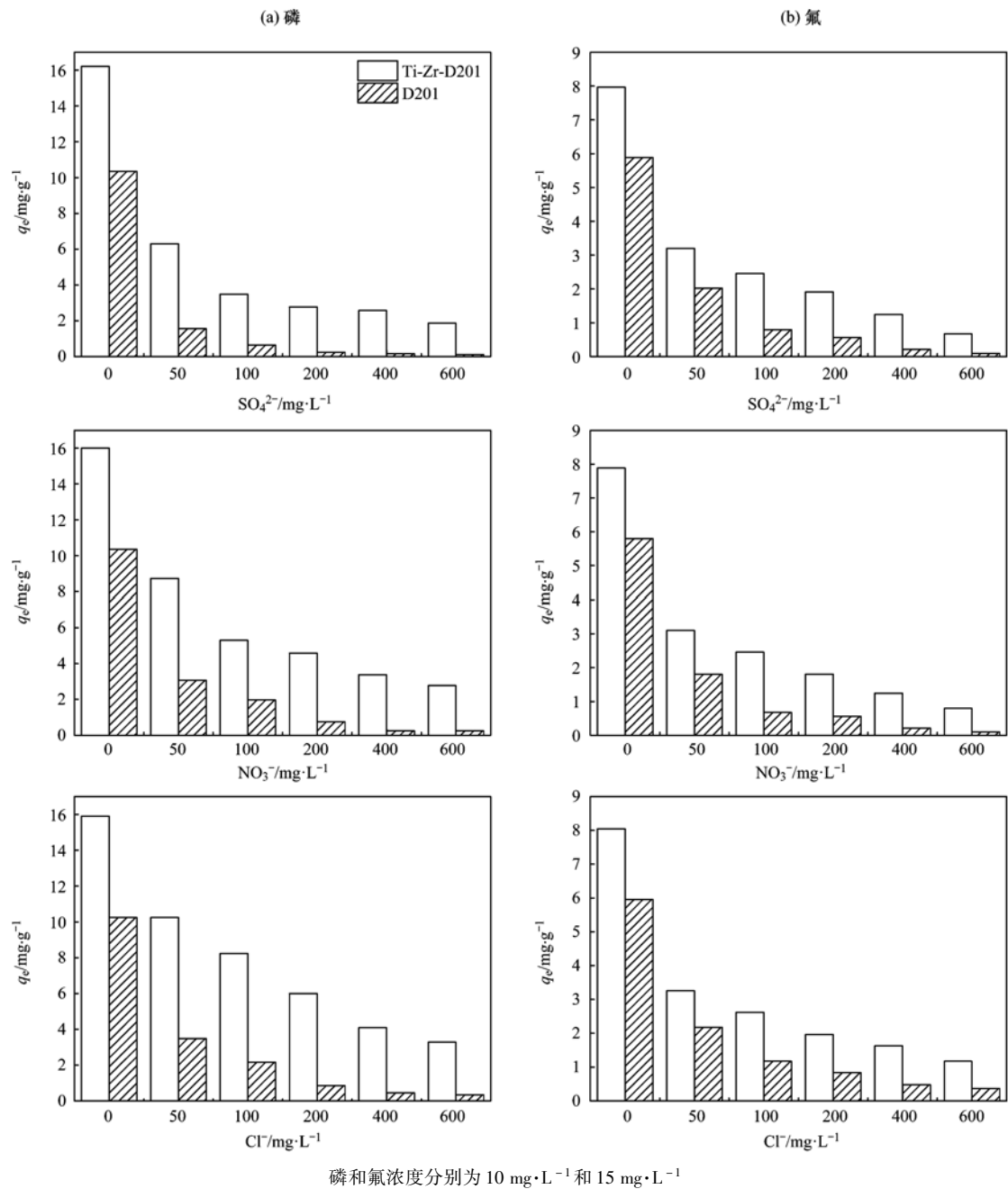


图 6 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻ 对 Ti-Zr-D201 吸附磷和吸附氟的影响

Fig. 6 Effect of SO₄²⁻, NO₃⁻ and Cl⁻ on phosphate and fluoride absorption by Ti-Zr-D201

附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, min ; k_1 为准一级动力学模型吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学模型吸附速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$; k_p 为内扩散速率常数, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$; C 为方程在 Y 轴上的截距。

3 种模型的拟合参数如表 5 和表 6 所示, 准一级动力学模型比准二级动力学模型具有更好的拟合度。不管是除磷还是除氟, Ti-Zr-D201 的 k_1 值都比 D201 的 k_1 值小, 这是因为金属氧化物进入 D201 孔道, 减小了载体孔道直径, 在一定程度上阻碍了磷和氟在吸附剂孔道内的扩散。根据内扩散模型拟合结

果, 如图 7 所示, 在达到吸附平衡之前, Ti-Zr-D201 对磷和氟的吸附分为两个阶段。在第一阶段, 拟合的 C_1 值非常接近零, 拟合曲线几乎通过原点, 说明 Ti-Zr-D201 和 D201 在吸附时都不存在外扩散, 根据 Donnan 膜效应, 此阶段为磷和氟通过树脂基体的大孔扩散阶段, 即预富集阶段。Ti-Zr-D201 的第一阶段持续很短时间就进入第二阶段, 在第二阶段, 磷和氟继续通过大孔扩散进入树脂基体内, 进入基体内的磷和氟由于金属氧化物纳米颗粒的存在, 开始在金属氧化物颗粒内扩散, 所以第二阶段是大孔扩散

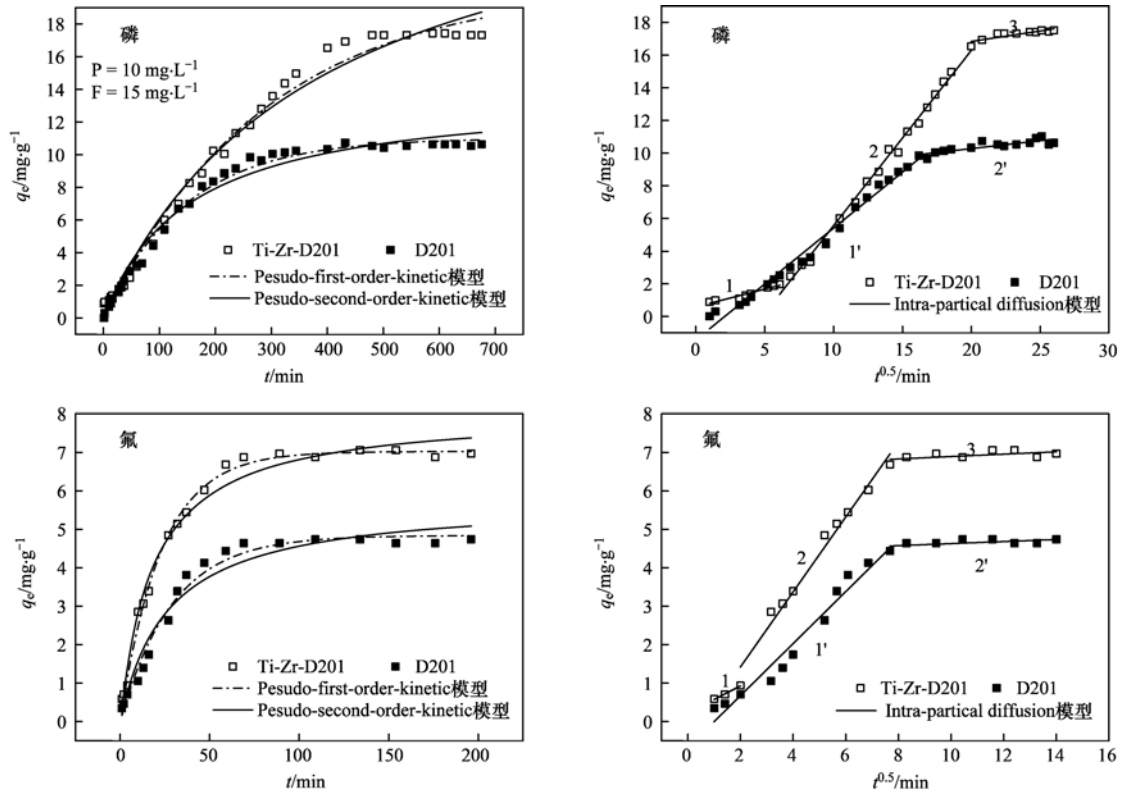


图 7 吸附动力学曲线

Fig. 7 Absorption kinetic curve

表 5 Ti-Zr-D201 吸附磷动力学拟合参数

Table 5 Kinetic parameters of phosphate adsorption onto Ti-Zr-D201 and D201

项目	Pseudo-first-order 模型			Pseudo-second-order 模型			Intra-particle diffusion 模型					
							1			2		
	q_e /mg·g ⁻¹	$k_1 \times 10^3$ /min ⁻¹	R^2	q_e /mg·g ⁻¹	$k_2 \times 10^5$ /g·(mg·min) ⁻¹	R^2	$k_{p1} \times 10$ /mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5}	C_1	R_1^2	k_{p2} /mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5}	C_2	R_2^2
Ti-Zr-D201	20.29	3.47	0.990	29.31	8.9	0.985	2.17	0.59	0.929	1.07	-5.17	0.995
D201	11.02	6.85	0.993	13.89	47.9	0.980	6.84	-1.43	0.986			

表 6 Ti-Zr-D201 吸附氟动力学拟合参数

Table 6 Kinetic parameters of fluoride adsorption onto Ti-Zr-D201 and D201

项目	Pseudo-first-order 模型			Pseudo-second-order 模型			Intra-particle diffusion 模型					
							1			2		
	q_e /mg·g ⁻¹	$k_1 \times 10^3$ /min ⁻¹	R^2	q_e /mg·g ⁻¹	$k_2 \times 10^5$ /g·(mg·min) ⁻¹	R^2	$k_{p1} \times 10$ /mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5}	C_1	R_1^2	k_{p2} /mg·g ⁻¹ ·min ^{-0.5}	C_2	R_2^2
Ti-Zr-D201	7.02	3.44	0.995	8.08	6.66	0.983	3.55	0.22	0.984	0.98	-0.53	0.977
D201	4.84	4.36	0.982	5.77	6.53	0.956	6.76	-0.68	0.962			

和金属氧化物颗粒内扩散综合作用阶段,吸附速率 k_{p2} 大于第一阶段的吸附速率 k_{p1} . D201 由于缺少金属氧化物活性点位,在吸附平衡前只有一个阶段,即大孔扩散阶段. 该阶段 D201 吸附速率大于 Ti-Zr-D201 第一阶段的吸附速率,可归因为负载了 Ti 和 Zr 的 Ti-Zr-D201 孔道直径变小,减小了扩散速率,这与准一级动力学模型拟合结果相符.

2.6 柱吸附实验

为了进一步检验 Ti-Zr-D201 的实际应用性能,通过柱吸附-脱附实验考察了复合材料对磷和氟的同步吸附性能,实验结果如图 8 所示. 《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中Ⅲ类及以上要求的水可作为饮用水水源,其中Ⅲ类水对磷和氟的质量浓度限值分别为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,本研究中以该数值作为柱吸附的穿透点. 实验结果表明,以Ⅲ

类水为标准时, Ti-Zr-D201 对磷和氟的有效处理量分别为 470 BV 和 160 BV, 相比于 D201 的 60BV 和 27BV 的处理量, 有 6~8 倍的提高. Ti-Zr-D201 吸附饱和后用质量分数为 5% NaCl + 5% NaOH 的混合溶液脱附后进行循环柱吸附实验, 从实验结果可以看

出, 经过 3 个批次的吸附-脱附循环后, Ti-Zr-D201 对磷和氟依然保持了优异的处理量, 仅较第一批次稍微降低, 这主要是因为目标污染物与水合金属氧化物的部分位点形成难以破坏的双配位-双核模式的络合物, 导致该部分活性点位无法再生^[21,26].

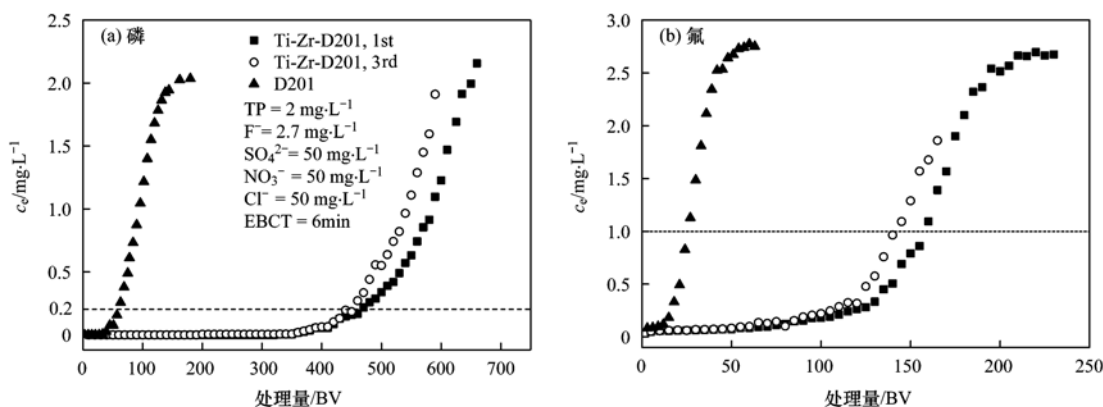


图 8 柱吸附曲线

Fig. 8 Column adsorption curve

3 结论

(1) 磷氟单独存在时, 在 pH 值为 5.8 ± 0.2 , 温度为 308K 的情况下, Ti-Zr-D201 对磷和氟的 Langmuir 拟合最大吸附容量分别是 $34.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $35.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 而且吸附行为是自发进行的, 温度越高, 吸附效果越好.

(2) pH 值对 Ti-Zr-D201 吸附氟的影响较大, 对吸附磷的影响较小; Ti-Zr-D201 的抗离子干扰能力较载体材料 D201 有显著提高.

(3) 动力学实验表明 Ti-Zr-D201 对磷和氟具有较快的吸附速度. 内扩散模型拟合结果表明, 在吸附平衡之前, Ti-Zr-D201 对磷和氟的吸附都有两个不同的阶段: 大孔扩散阶段和大孔扩散与金属氧化物颗粒内扩散综合作用阶段.

(4) 柱吸附实验表明, Ti-Zr-D201 具有稳定的结构和动态吸附性能, 可再生循环使用, 具备实际应用潜力.

参考文献:

- [1] 李士虎, 吴建新, 李庭古, 等. 赤潮的危害、成因及对策[J]. 水利渔业, 2003, 23(6): 38-39, 54.
Li S H, Wu J X, Li T G, *et al.* On the damage, formation cause and strategy of the red tide[J]. Reservoir Fisheries, 2003, 23(6): 38-39, 54.
- [2] 于仁成, 刘东艳. 我国近海藻华灾害现状、演变趋势与应对策略[J]. 中国科学院院刊, 2016, 31(10): 1167-1174.
Yu R C, Liu D Y. Harmful algal blooms in the coastal waters of China: current situation, long-term changes and prevention strategies[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2016,

31(10): 1167-1174.

- [3] 刘仁沿, 刘磊, 梁玉波, 等. 我国近海有毒微藻及其毒素的分布危害和风险评估[J]. 海洋环境科学, 2016, 35(5): 787-800.
Liu R Y, Liu L, Liang Y P, *et al.* The distribution, impacts and risks of toxic microalgae and phycotoxins in China[J]. Marine Environmental Science, 2016, 35(5): 787-800.
- [4] 黎昌健, 蒙衍强, 蒋才武. 地氟病在中国大陆的流行现状[J]. 实用预防医学, 2008, 15(4): 1295-1298.
Li J C, Meng Y Q, Jiang C W. Present state of endemic fluorosis in China mainland[J]. Practical Preventive Medicine, 2008, 15(4): 1295-1298.
- [5] 魏双勤, 刘媛. 废水除磷方法与原理的研究进展[J]. 中国环保产业, 2010, (10): 28-34.
Wei S Q, Liu Y. Study progress on phosphorus removal process and principle from wastewaters [J]. China Environmental Protection Industry, 2010, (10): 28-34.
- [6] 宋秀伟, 孙建新. 含氟废水处理方法的综述[A]. 见: 中国化学会. 第五届全国“公共安全领域中的化学问题”暨第三届危险物质与安全应急技术研讨会论文集[C]. 银川: 中国化学会, 2015. 227-232.
- [7] 刘贞. 农村小型饮用水除氟装置的设计与开发[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
Liu Z. Design and development of small fluoride removal device in rural areas[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [8] 杨硕, 豆小敏, 梁文艳, 等. 用于除氟的羟基氧化锆粉末的制备与表征[J]. 环境科学, 2010, 31(7): 1520-1525.
Yang S, Dou X M, Liang W Y, *et al.* Preparation and characterization of zirconium hydroxide powder for fluoride adsorption[J]. Environmental Science, 2010, 31(7): 1520-1525.
- [9] Dou X M, Mohan D, Pittman C U, *et al.* Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198-199: 236-245.
- [10] 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.
- [11] Connor P A, McQuillan A J. Phosphate adsorption onto TiO₂ from aqueous solutions: an in situ internal reflection infrared spectroscopic study [J]. *Langmuir*, 1999, **15**(8): 2916-2921.
- [12] 辛琳琳, 王锦, 景传勇, 等. 复合吸附材料 TLA 的制备及其砷氟共除性能的研究[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(2): 375-382.
- Xin L L, Wang J, Jing C Y, *et al.* Preparation of a titanium-lanthanum-activated carbon adsorbent and its adsorption of coexisting arsenate and fluoride [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, **30**(2): 375-382.
- [13] Pan B J, Wu J, Pan B C, *et al.* Development of polymer-based nanosized hydrated ferric oxides (HFOs) for enhanced phosphate removal from waste effluents[J]. *Water Research*, 2009, **43**(17): 4421-4429.
- [14] Qiu H, Liang C, Zhang X L, *et al.* Fabrication of a biomass-based hydrous zirconium oxide nanocomposite for preferable phosphate removal and recovery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(37): 20835-20844.
- [15] 徐敬生. 多孔聚苯乙烯树脂负载纳米水合氧化锆的制备及其除氟性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2014.
- [16] Zhang Q R, Teng J, Jiao T F, *et al.* A simple green fabrication for polymer supported nano-titanium oxides gels and its efficient selective sequestration of phosphate in waters [J]. *Science of Advanced Materials*, 2015, **7**(9): 1746-1754.
- [17] Liu Q, Zhang L J, Yang B C, *et al.* Removal of fluoride from aqueous solution using Zr(IV) immobilized cross-linked chitosan [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, **77**: 15-23.
- [18] Chen L, Zhao X, Pan B C, *et al.* Preferable removal of phosphate from water using hydrous zirconium oxide-based nanocomposite of high stability [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **284**: 35-42.
- [19] 娄嵩, 刘永峰, 白清清, 等. 大孔吸附树脂的吸附机理[J]. *化学进展*, 2012, **24**(8): 1427-1436.
- Lou S, Liu Y F, Bai Q Q, *et al.* Adsorption mechanism of macroporous adsorption resins[J]. *Progress in Chemistry*, 2012, **24**(8): 1427-1436.
- [20] 吴程程, 田浩廷, 赵雅萍. 载 Fe(Ⅲ)树脂除氟性能的研究[J]. *华东师范大学学报(自然科学版)*, 2011, (6): 36-46.
- Wu C C, Tian H T, Zhao Y P. Performance of fluoride removal by Fe(Ⅲ)-modified resin[J]. *Journal of East China Normal University (Natural science)*, 2011, (6): 36-46.
- [21] 韩飞超. 聚苯乙烯球体基水合氧化锰复合材料的研制及其强化除磷性能[D]. 南京: 南京大学, 2014.
- Han F C. Preparation of polystyrene anion exchanger-based hydrous manganese oxide nanocomposite for preferable phosphate removal from water[D]. Nanjing: Nanjing University, 2014.
- [22] Suzuki T M, Bomani J O, Matsunaga H, *et al.* Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to the removal of arsenic [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2000, **43**(1-2): 165-172.
- [23] 刘丽. 新型氟离子吸附剂的除氟研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2009.
- Liu L. Experimental study on fluoride removal by new adsorbents [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2009.
- [24] Paudyal H, Pangen B, Inoue K, *et al.* Removal of fluoride from aqueous solution by using porous resins containing hydrated oxide of cerium (IV) and zirconium (IV) [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2012, **45**(5): 331-336.
- [25] Goh K H, Lim T T, Dong Z L. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review [J]. *Water Research*, 2008, **42**(6-7): 1343-1368.
- [26] Liu F, de Cristofaro A, Violante A. Effect of pH, phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite [J]. *Soil Science*, 2001, **166**(3): 197-208.

CONTENTS

Estimating the Secondary Organic Aerosol Concentration and Source Apportionment During the Summer and Winter in the Nanjing Industrial District	LIU Jing-da, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1733)
Modeled Deposition of Fine Particles in Human Airway in Northern Suburb of Nanjing	LIANG Jing-shu, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (1743)
Concentration Characteristics and Influencing Factors of Atmospheric Particulate Matters in Spring on Weizhou Island, Beihai, Guangxi Province	GAO Yuan-guan, ZHANG Kai, WANG Ti-jian, <i>et al.</i> (1753)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Dajiuahu, Shennongjia, China	JIN Meng-yun, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1760)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs in Spring in Cangzhou City	DUAN Jing-chun, ZHOU Xue-ming, ZHANG He-feng, <i>et al.</i> (1769)
Emission Characteristics of Residential Coal Combustion Flue Gas in Beijing	LIANG Yun-ping, ZHANG Da-wei, LIN An-guo, <i>et al.</i> (1775)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs from a Municipal Solid Waste Composting Plant	SHAO Zhu-ze, ZHENG Guo-di, WANG Yuan-gang, <i>et al.</i> (1783)
Degradation Characteristics of Composite CVOCs by Non-thermal Plasma	JIANG Li-ying, ZHANG Di, GUO Hai-qian, <i>et al.</i> (1792)
Chemical Compositions and Source Apportionment of Road Dust in Yuncheng	WU Yuan-yuan, LI Ru-mei, PENG Lin, <i>et al.</i> (1799)
Pollution Risk of Heavy Metals in Dust from the Building Along Elevated Road; A Case Study in Changzhou	YAO Jing-bo, WANG Ming-xin, QI Jin-di, <i>et al.</i> (1807)
Characteristics of Stable Isotope in Precipitation and Its Relationship with ENSO in Shanghai	DONG Xiao-fang, DENG Huang-yue, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (1817)
Effects of DOC + CDPF on Emission Characteristics of Heavy-duty Diesel Vehicle	ZHANG Yun-hua, LOU Di-ming, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (1828)
Accumulated Health Risk Assessment of Arsenic in Drinking Water of Major Cities of China	ZHANG Qiu-qi, PAN Shen-ling, LIU Wei, <i>et al.</i> (1835)
Health Risk Assessment of Microcystins from Drinking Water Source by Monte Carlo Simulation Method	WANG Yang, XU Ming-fang, GENG Meng-meng, <i>et al.</i> (1842)
Potential Risk and Distribution Characteristics of PPCPs in Surface Water and Sediment from Rivers and Lakes in Beijing, China	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (1852)
Assessment of the Spatial-temporal Distribution Characteristics and Main Affecting Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Spring and Summer at the Changjiang Estuary and Adjacent Areas	SUN Yu-yan, BAI Ying, SU Rong-guo, <i>et al.</i> (1863)
Complexation Between Copper(II) and Colored Dissolved Organic Matter from Municipal Solid Waste Landfill	XIAO Xiao, HE Xiao-song, GAO Ru-tai, <i>et al.</i> (1873)
Effects of Three Bioretention Configurations on Dissolved Nitrogen Removal from Urban Stormwater	LI Li-qing, HU Nan, LIU Yu-qing, <i>et al.</i> (1881)
Influence of Spatial Pattern of Paddy Field on the Losses of Nitrogen and Phosphorus in Three Gorges Reservoir Area	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1889)
Effects of NO ₃ ⁻ -N Loading on the Early-Period Efficiency of Denitrification and Carbon Releasing in Constructed Wetland Filled with Bark ...	JIANG Ying-be, LI Yao, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1898)
Effects of Microbial Fuel Cell Coupled Constructed Wetland with Different Support Matrix and Cathode Areas on the Degradation of Azo Dye and Electricity Production	LI Xue-xiao, CHENG Si-chao, FANG Zhou, <i>et al.</i> (1904)
Effects of Anode Materials on Electricity Generation and Organic Wastewater Treatment of 6 L Microbial Fuel Cells	DING Wei-jun, YU Li-liang, CHEN Jie, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Joint-reaction Combined by Ozonation and Coagulation on Aquatic Organic Matters	LIU Hai-long, FU Jing-miao, GUO Xue-feng, <i>et al.</i> (1918)
Disinfection Action of Ultraviolet Radiation and Chlorination on <i>Escherichia coli</i> and Poliovirus	XU Li-mei, ZHANG Chong-miao, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1928)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution on Hydrous Zirconium Oxides Precipitated at Different pH Values	WANG Xing-xing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1936)
Performance of Polymer-based Titanium and Zirconium Oxides Composite Adsorbent for Simultaneous Removal of Phosphorus and Fluorine from Water	CHEN Jia-kai, NIE Guang-ze, LIU Zhi-ying, <i>et al.</i> (1947)
Effect of Different Adding Means of Ignited Water Purification Sludge on Phosphorus Adsorption and Forms	ZHU Pei-ying, LI Da-peng, YU Sheng-nan (1957)
Law of Pollutant Erosion and Deposition in Urban Sewage Network	SANG Lang-tao, SHI Xuan, ZHANG Tong, <i>et al.</i> (1965)
Fate of Eleven Phthalic Acid Esters in Aerobic Sewage Treatment System	ZHOU Lin-jun, GU Wen, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (1972)
Characteristics of Denitrification Inhibiting Sulfate Reducing Process	JIN Peng-kang, YANG Zhen-rui, LI Rong, <i>et al.</i> (1982)
Enhanced Short-cut Denitrification by Fe ⁽⁰⁾ -activated Carbon and Its Influencing Factors	LÜ Yong-tao, LIU Ting, ZENG Yu-lian, <i>et al.</i> (1991)
Comparison of Operating Performance of Partial Nitrification Systems with Two Different Inhibition Strategies	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (1997)
Effect of Substrate Ratio on Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX in ABR	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (2006)
Effects of Temperature on the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Microbial Community in SCSC-S/Fe	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, ZHU Xiao-xia, <i>et al.</i> (2012)
Analysis on Performance and Microbial Community Dynamics of a Strengthen Circulation Anaerobic Reactor Treating Municipal Wastewater	YANG Bo, XU Hui, FENG Xiu-ping, <i>et al.</i> (2021)
Aerobic Degradation Characteristics of the Quinoline-Degrading strain <i>Ochrobactrum</i> sp. and Its Bioaugmentation in Coking Wastewater	XU Wei-chao, WU Cui-ping, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i> (2030)
Manganese Oxidation Characteristics and Oxidation Mechanism of a Manganese-Oxidizing Bacterium <i>Arthrobacter</i> sp. HW-16	WAN Wen-jie, XUE Zhi-jun, ZHANG Ze-wen, <i>et al.</i> (2036)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2044)
Nitrogen Removal Performance and Microbial Community Analysis of Activated Sludge Immobilization	XU Xiao-yi, YOU Xiao-lu, LÜ Chen-pei, <i>et al.</i> (2052)
Microbial Structure of an Enhanced Two-phase High-solid Anaerobic Digestion System Treating Sludge	CAO Zhi-ping, WU Jing, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (2059)
Comparative Studies on Soil Actinobacterial Biodiversity After Re-vegetation in the Urban and Rural Hydro-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	QIN Hong, REN Qing-shui, YANG Wen-hang, <i>et al.</i> (2065)
Nitrous Oxide Emissions and Its Influencing Factors from an Agricultural Headwater Ditch During a Maize Season in the Hilly Area of Central Sichuan Basin	TIAN Lin-lin, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (2074)
Effect of Dicyandiamide on N ₂ O Emission in Fallow Paddy Field and Rape Cropping	WU Yan-zheng, ZHANG Miao-miao, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (2084)
Characteristics of Biochar-mediated N ₂ O Emissions from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (2093)
Characteristics of Soil Respiration and Soil Organic Carbon in Fava Bean Farmland Under Ridge Tillage and Straw Mulching in Southwest China	XIONG Ying, WANG Long-chang, DU Juan, <i>et al.</i> (2102)
Prediction of Distribution of Soil Cd Concentrations in Guangdong Province, China	SUN Hui, GUO Zhi-xing, GUO Ying, <i>et al.</i> (2111)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Suya Lake	ZHANG Peng-yan, KANG Guo-hua, PANG Bo, <i>et al.</i> (2125)
Effects of the Active Components of Humic Acids and Their Proportions on the Dynamics of Lead Transformation and Availability in Purple Alluvial Soil	WANG Qing-qing, JIANG Zhen-mao, WANG Jun, <i>et al.</i> (2136)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals in Particulate Organic Matter of Purple Paddy Soil	LI Qiu-yan, ZHAO Xiu-lan (2146)
Enhanced Sorption of Cetirizine to Loessial Soil Amended with Biochar	WU Zhi-juan, BI Er-ping (2154)
Characteristics and Mechanism of Copper Adsorption from Aqueous Solutions on Biochar Produced from Sawdust and Apple Branch	WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, <i>et al.</i> (2161)
Adsorption of Pb ²⁺ and Cd ²⁺ from Aqueous Solution Using Vermicompost Derived from Cow Manure and Its Biochar	DU Wen-hui, ZHU Wei-qin, PAN Xiao-hui, <i>et al.</i> (2172)
Performance and Mechanism Study of Visible Light-driven C ₃ N ₄ /BiOBr Composite Photocatalyst	BAO Yue, ZHOU Min-yun, ZOU Jun-hua, <i>et al.</i> (2182)