

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第6期

Vol.38 No.6

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

PM _{2.5} 浓度空间分异模拟模型对比:以京津冀地区为例	吴健生,王茜,李嘉诚,涂媛杰(2191)
北京地区近35年大气污染扩散条件变化	郭淳薇,孙兆彬,李梓铭,张小玲,杨慧玲(2202)
北京市典型区域夏季降水及其对大气污染物的影响	韩力慧,张海亮,向欣,张鹏,程水源,魏巍(2211)
北京山谷风环流特征分析及其对PM _{2.5} 浓度的影响	董群,赵普生,王迎春,苗世光,高健(2218)
北京市建筑施工扬尘排放特征	薛亦峰,周震,黄玉虎,王堃,聂滕,聂磊,秦建平(2231)
生物质成型燃料锅炉挥发性有机物排放特征	吴昌达,张春林,白莉,沈丽冉,王伯光,刘军,杨立辉(2238)
广州番禺大气成分站复合污染过程VOCs对O ₃ 与SOA的生成潜势	邹宇,邓雪娇,李菲,殷长泰(2246)
南京北郊大气臭氧周末效应特征分析	王俊秀,安俊琳,邵平,邹嘉南,林旭,张玉欣(2256)
亚热带稻区大气氨/铵态氮污染特征及干湿沉降	王杰飞,朱潇,沈健林,曾冠军,王娟,吴金水,李勇(2264)
宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物中铁的价态及其氧化性	王强翔,谭正莹,赵慧,李继华,田林玮,王青曜,米持真一,吕森林(2273)
垃圾焚烧厂区二噁英污染及厂区工人呼吸暴露评估	杜国勇,汪倩,张姝琳,张素坤,邓春萍,张洪铭,朱盟翔,蒋昕,朱成旺,任燕玲(2280)
重庆市新型干法水泥厂汞排放特征	张成,张雅惠,王永敏,王定勇,罗程钟,徐凤,何秀清(2287)
轻型汽油车简易瞬态工况法与定容全流稀释采样法(CVS)的排放相关性	王鸿宇,黄成,胡馨遥,李莉,陈勇航,徐健(2294)
不同排放标准公交车燃用生物柴油颗粒物排放特性	楼狄明,赵成志,徐宁,谭丕强,胡志远(2301)
西江水氢氧同位素组成的空间变化及环境意义	许琦,李建鸿,孙平安,何师意,于爽(2308)
基于SWAT与DNDC模型对比研究亚热带流域氮淋溶与输出过程	韩宁,陈维梁,高扬,郝卓,于贵瑞(2317)
三峡库区澎溪河与磨刀溪电导率等水质特征与水华的关系比较	姜伟,周川,纪道斌,刘德富,任豫霜,Douglas Haffner,谢德体,张磊(2326)
滇池草海间隙水与上覆水氮磷时空变化特征	王一茹,王圣瑞,焦立新,张云,高秋生,杨枫(2336)
香溪河沉积物、间隙水的磷分布特征及释放通量估算	罗玉红,聂小倩,李晓玲,戴泽龙,胥焘,黄应平(2345)
大冶湖表层水和沉积物中重金属污染特征与风险评价	张家泉,田倩,许大毛,占长林,刘婷,姚瑞珍,刘先利,肖文胜(2355)
海水淡化低温多效蒸馏工艺(LT-MED)沿程溴代消毒副产物的生成	齐菲,孙迎雪,杨哲,胡春芳,常学明,胡洪营(2364)
两种水体铜配合容量测试方法的适用性比较及应用	王晨烨,姜括,谢文龙,汪磊(2373)
高地下水位地区透水铺装控制径流污染的现场实验	金建荣,李田,时珍宝(2379)
稳定型纳米零价铁去除地下水中2,4-二氯苯酚	张永祥,常杉,李飞,徐毅,高维春(2385)
超声、紫外增强H ₂ O ₂ /KI降解磺胺甲基嘧啶	魏红,孙博成,杨小雨,李克斌(2393)
不同铅负载量改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比	姜博汇,林建伟,詹艳慧,邢云青,黄宏,储鸣,王星星(2400)
铁炭内电解垂直流人工湿地对污水厂尾水深度脱氮效果	郑晓英,朱星,周翔,徐亚东,王菊,韦诚,高雅洁,周橄(2412)
组合生物滤池对养殖废水的净化效率及影响因素分析	张世羊,张胜花,张翔凌,王广军(2419)
温度对聚磷菌活性及基质竞争的影响	张玲,彭党聪,常蝶(2429)
海洋厌氧氨氧化菌的富集培养及其脱氮特性	冯莉,于德爽,李津,单晓静,杨振琳(2435)
不同生物过滤系统铵态氮转化速率及生物膜特性分析	周洪玉,韩梅琳,仇天雷,高敏,孙兴滨,王旭明(2444)
磷酸盐对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能的影响	周正,刘凯,王凡,林兴,李祥,黄勇,顾澄伟(2453)
碳源胁迫下脱氮除磷颗粒污泥性能变化及其机制	秦诗友,陈威,马兆瑞,刘小英,陈晓国,余文韬,夏媛媛,黄健(2461)
外源Ca ²⁺ 对SBR启动期活性污泥胞外多聚物的动态影响	任丽飞,杨新萍,张雯雯(2470)
膨胀污泥中丝状菌的分离鉴定与特性分析	张崇森,牛全睿,徐丽梅,王陇梅,王岱,武少华(2477)
反硝化悬浮填料适用性及其微生物群落结构解析	谭阳,李激,徐巧,付磊,尤世界,王硕(2486)
硫代硫酸钠对排硫硫杆菌固碳能力的影响及其作用机制	李欢,王磊,王亚楠(2496)
关帝山森林土壤真菌群落结构与遗传多样性特征	乔沙沙,周永娜,柴宝峰,贾彤,李鑫(2502)
基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析	陈秀端,卢新卫(2513)
基于蒙特卡罗模拟的土壤环境健康风险评价:以PAHs为例	佟瑞鹏,杨校毅(2522)
Eh、pH和铁对水稻土钾释放的影响机制	钟松雄,尹光彩,陈志良,林亲铁,黄润林,刘德玲,彭焕龙,黄玲,王欣,蒋晓璐(2530)
典型土壤不同提取态Cd与水稻吸收累积的关系	陈齐,邓潇,陈珊,侯红波,彭佩钦,廖柏寒(2538)
复合改良剂对Cd污染稻田早晚稻产地修复效果	陈立伟,杨文骏,辜娇峰,周航,高子翔,廖柏寒(2546)
两种钝化剂对土壤Pb、Cd、As复合污染的菜地修复效果	田桃,雷鸣,周航,杨文骏,廖柏寒,胡立琼,曾敏(2553)
大豆和小麦根系对非的吸持作用及其生物有效性	王红菊,李倩倩,沈羽,顾若尘,盛好,占新华(2561)
源自腐殖土的溶解性有机质组分对棕壤和黑土吸附苯并三唑的影响	杨宁伟,毕二平(2568)
地形、树种和土壤属性对喀斯特山区土壤胞外酶活性的影响	罗攀,陈浩,肖孔操,杨利琼,文丽,李德军(2577)
长期定位有机物料还田对关中平原冬小麦-玉米轮作土壤N ₂ O排放的影响	郝耀旭,刘继璇,袁梦轩,周应田,杨学云,顾江新(2586)
基于大气被动式采样的人体头发中类二噁英多氯联苯暴露的途径	袁浩东,白瑶,李秋旭,王英,金军(2594)
广西刁江野生鱼类重金属积累特征及其健康风险评价	王俊能,马鹏程,张丽娟,陈棉彪,黄楚珊,柳晓琳,胡国成,许振成(2600)
活性炭在中高温条件下对玉米秸秆厌氧发酵的影响	甘荣,葛明民,刘勇迪,贾红华,闫志英,雍晓雨,吴夏荒,周俊(2607)
工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展	王红丽,杨肇勋,景盛翱(2617)
《环境科学》征稿简则(2452) 《环境科学》征订启事(2560) 信息(2201, 2230, 2384)	

不同锆负载量锆改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比

姜博汇, 林建伟*, 詹艳慧, 邢云青, 黄宏, 储鸣, 王星星

(上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

摘要: 通过实验对比考察了不同锆负载量的锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附作用。结果表明, 锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附动力学过程符合准二级动力学模型, 整个过程可以分为快速吸附阶段、缓慢吸附阶段和平衡吸附阶段, 其中缓慢吸附阶段的吸附速率受膜扩散和颗粒内扩散所控制。锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附等温实验数据可以采用 Langmuir、Freundlich、Sips 和 Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型进行拟合。实验条件下, 磷酸盐吸附性能随 pH 增加而降低。溶液共存的 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 促进了锆改性膨润土对磷酸盐的吸附, 并且 Ca^{2+} 的促进作用远远大于 Na^+ 和 K^+ , 而溶液共存的 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 一定程度上抑制了锆改性膨润土对磷酸盐的吸附。锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的主要机制为配位体交换并形成内层磷酸盐配合物。锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力随着锆负载量的增加而增加, 而锆改性膨润土中单位质量 ZrO_2 对水中磷酸盐的吸附量则随着锆负载量的增加而降低。当 ZrO_2 负载量由 3.61% 增加到 13.15% 时锆改性膨润土的最大单层单位吸附量(以 P 计)显著地由 $3.83 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $9.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而继续增加 ZrO_2 负载量至 19.63% 时锆改性膨润土的最大单层单位吸附量则缓慢地提高到 $9.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 P 计)。当 ZrO_2 负载量由 3.61% 逐渐增加到 19.63% 时, 锆改性膨润土中单位质量 ZrO_2 的磷酸盐最大吸附量 $[m(\text{P})/m(\text{ZrO}_2)]$ 由 $106 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 逐渐下降到 $49.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。综合考虑吸附剂的经济成本和吸附容量, ZrO_2 负载量为 13.15% 锆改性膨润土更为适合作为吸附剂去除水中磷酸盐。

关键词: 锆改性膨润土; 磷酸盐; 吸附; 锆负载量; 对比

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)06-2400-12 DOI: 10.13227/j.hjkk.201611081

Comparison of Phosphate Adsorption onto Zirconium-Modified Bentonites with Different Zirconium Loading Levels

JINAG Bo-hui, LIN Jian-wei*, ZHAN Yan-hui, XING Yun-qing, HUANG Hong, CHU Ming, WANG Xing-xing

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

Abstract: In this study, zirconium-modified bentonites (ZrMBs) with different zirconium loading levels were prepared, and the adsorption behaviors of phosphate on these ZrMBs were comparatively investigated using batch experiments. The results showed that the kinetic process of phosphate on ZrMBs well followed the pseudo-second-second kinetic model. The kinetic process was divided into three stages, including a rapid external surface adsorption stage, a gradual adsorption stage where both the intra-particle diffusion and film diffusion were rate-controlled, and a final equilibrium adsorption stage. The equilibrium adsorption data of phosphate on ZrMBs could be well described by the Langmuir, Freundlich, Sips and Dubinin-Radushkevich isotherm models. Phosphate adsorption onto ZrMBs was more favorable under strongly acidic condition than under weakly acidic or neutral condition, while phosphate adsorption onto ZrMBs under weakly acidic or neutral condition was more favorable than that under alkaline condition. Coexistence of Na^+ and K^+ slightly enhanced phosphate adsorption onto ZrMBs, while coexisting Ca^{2+} greatly enhanced the phosphate adsorption. The presence of HCO_3^- or SO_4^{2-} inhibited the adsorption of phosphate on ZrMBs. The mechanism for phosphate adsorption onto ZrMBs followed the ligand exchange and inner-sphere complexing mechanism. The phosphate adsorption capacity for ZrMB increased with increasing loading level of zirconium, while the amount of phosphate adsorbed on unit mass of ZrO_2 in ZrMB decreased with increasing loading amount of zirconium in ZrMB. When the loading amount of ZrO_2 in ZrMB increased from 3.61% to 13.15%, the maximum phosphate adsorption capacity (MPAC) for ZrMB increased from 3.83 to $9.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, while a further increase in the ZrO_2 loading amount to 19.63% resulted in a slight increase of MPAC to $9.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. However, an increase in the loading amount of ZrO_2 in ZrMB from 3.61% to 19.63% caused a decrease of the MPAC for the ZrO_2 located in ZrMB from 106 to $49.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Considering both cost and adsorption capacity of adsorbent, the ZrMB with 13.15% of zirconium loading amount could be more suitably used as an adsorbent to remove phosphate from aqueous solution than the other ZrMBs.

Key words: zirconium-modified bentonite; phosphate; adsorption; zirconium loading; comparison

收稿日期: 2016-11-09; 修订日期: 2016-12-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51408354, 50908142); 上海市自然科学基金项目(15ZR1420700); 上海市科学技术委员会科研项目(10230502900); 上海海洋大学骆肇尧科技创新基金项目

作者简介: 姜博汇(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为利用吸附法去除水中污染物, E-mail: 979117598@qq.com

* 通信作者, E-mail: jwlin@shou.edu.cn

地表水体的富营养化已经成为当前我国面临的最为突出的水环境问题之一^[1]。磷(P)是引起地表水体富营养化的关键限制性因子之一,它可以对地表水体的富营养化状态起到十分重要的调控作用^[2,3]。地表水体上覆水中磷的来源包括外源性磷源的排入和内源性磷源的释放^[2]。因此,为了控制地表水体的富营养化,采用有效措施对像含磷废水这样的外源性磷源中磷进行去除是非常必要的。目前,水中磷酸盐(磷的一种重要形态)的主要去除方法包括生物法^[4]、化学沉淀法^[5]、结晶法^[4]和吸附法^[6-8]等。其中,吸附法通常被认为是一种极具应用前景的水中磷酸盐去除技术^[6-8]。

近年来,利用基于水合氧化锆的固体材料作为吸附剂去除水中磷酸盐受到了研究人员的较多关注,原因是水合氧化锆作为除磷吸附剂具备一系列的优点:对水中磷酸盐的吸附性能好、酸性和碱性条件下物理化学性质稳定、可以抵抗强氧化剂的氧化、无毒等^[9-23]。纯水合氧化锆的价格比较高,这限制了水合氧化锆的应用。如果能将水合氧化锆负载到来源广泛、价格低廉的多孔材料性固体材料上,可能可以降低含锆吸附剂的制备成本,从而可能增加含锆吸附剂实际应用的可行性。目前,许多多孔性固体材料已经被用来作为水合氧化锆的载体制备含锆吸附剂,包括阴离子交换树脂^[15,16]、季铵基改性小麦秸秆^[17]、木质纤维素丁醇残渣^[18]、四氧化三铁^[19]、氧化石墨^[20]、沸石^[21]、高岭土^[22]和膨润土^[23]等。膨润土是以蒙脱石为主要成分的黏土岩,它的比表面积大、离子交换能力强且来源广泛^[24,25]。因此,将膨润土用作水合氧化锆的载体制备锆改性膨润土,并将所制备的锆改性膨润土用作吸附剂去除废水中的磷酸盐,预计应用前景较为广阔。

考虑到锆盐的价格远远高于膨润土,因此锆盐对锆改性膨润土制备成本的贡献远远大于膨润土。当制备锆改性膨润土所用到的锆盐较多时,预计制备成本会较高,这会制约锆改性膨润土的推广应用。当制备锆改性膨润土所用到的锆盐较少时,虽然制备成本会较低,可是锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力亦较低,这会导致吸附剂再生频繁,增加吸附操作过程的难度,这同样会制约锆改性膨润土的推广应用。因此,应用锆改性膨润土作为吸附剂去除废水中磷酸盐的一个关键问题是选用合适的锆盐/膨润土质量比以制备最佳锆负载量的锆改性膨润土。目前,国内外关于不同锆负载量的锆改性膨润土对水中磷酸

盐吸附作用的对比研究尚鲜见报道。为此,本文通过批量吸附实验对比研究了不同锆负载量锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附作用,以期应用锆改性膨润土去除废水中磷酸盐提供帮助。

1 材料与方法

1.1 锆改性膨润土制备

为制备不同锆负载量的锆改性膨润土,本研究采用不同投加剂量的八水氧氯化锆对膨润土进行改性。考虑到八水氧氯化锆和膨润土的价格,本研究制备锆改性膨润土时考察的八水氧氯化锆和膨润土质量比范围为0.1~0.5。具体制备过程为:分别取4个500 mL锥形瓶,向每个锥形瓶中各加入10 g膨润土,再分别向每个锥形瓶中加入1、2、3、5 g八水氧氯化锆,然后向每个锥形瓶中各加入100 mL去离子水,接着将所有的锥形瓶置于恒温水浴振荡器中反应30 min(转速为150 r·min⁻¹,温度为25℃);然后再将锥形瓶从恒温水浴振荡器中取出再置于磁力搅拌器中,采用1 mol·L⁻¹的NaOH溶液将每个锥形瓶中的混合液pH值调至10;紧接着将每个锥形瓶置于25℃恒温水浴振荡器中以150 r·min⁻¹的速度继续反应24 h,再离心清洗各锥形瓶中的固体材料,直至上层清液的pH值约为7;最后将所得固体材料置于烘箱中105℃条件下烘干,破碎后即可得到不同锆负载量的锆改性膨润土。将八水氧氯化锆/膨润土质量比为0.1、0.2、0.3和0.5时所制备的锆改性膨润土分别记为ZrMB-1、ZrMB-2、ZrMB-3和ZrMB-4。

1.2 锆改性膨润土表征

日本岛津公司生产的型号为XRF-1800的X射线荧光光谱(XRF)仪被用来测定分析不同锆负载量锆改性膨润土的化学成分组成。pH值漂移法被用来测定分析不同锆负载量锆改性膨润土的零电荷点(pH_{PZC})^[26]。测定pH_{PZC}具体的实验步骤为:首先配制0.1 mol·L⁻¹ NaNO₃溶液,采用0.1 mol·L⁻¹ NaOH和HCl溶液将它们的pH值分别调节至4、5、6、7、8、9和10;然后分别向一系列塑料瓶中加入25 mL不同初始pH值(pH_i)的NaNO₃溶液,再向每个塑料瓶中加入25 mg锆改性膨润土;将所有塑料瓶置于25℃的恒温水浴振荡器中进行振荡反应24 h;反应结束后测定NaNO₃溶液的最终pH值(pH_f);以pH_i为横坐标,以pH_i-pH_f为纵坐标画出曲线,取当pH_i-pH_f=0时的pH_i作为锆改性膨润土的pH_{PZC}。

1.3 吸附实验

采用批量吸附实验考察了锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附动力学和等温线,考察了溶液 pH 值、离子强度、共存阳离子和阴离子等对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响. 吸附实验的步骤均为:首先配制一定质量浓度的磷酸盐溶液(以 P 计),再采用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 和 HCl 溶液将磷酸盐溶液的 pH 值调节至一定的数值;然后再将 25 mL 磷酸盐溶液和 25 mg 锆改性膨润土一并置于锥形瓶中,再将所有锥形瓶置于 25℃ 恒温水浴振荡器中以 150 r·min⁻¹ 进行振荡;反应一段时间后取出锥形瓶,离心分离,采用钼锑抗分光光度法测定上清液中残留的磷酸盐浓度;然后再根据公式(1) 计算得到锆改性膨润土对水中磷酸盐的单位吸附量.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \tag{1}$$

式中, q_e 为锆改性膨润土对水中磷酸盐的单位吸附量(以 P 计,mg·g⁻¹); c_0 和 c_e 分别是溶液中初始时刻和平衡时刻的磷质量浓度(mg·L⁻¹); V 为溶液的体积(L); m 为投加的锆改性膨润土质量(g).

对于吸附动力学实验,磷初始质量浓度均为 20 mg·L⁻¹;溶液 pH 值均为 7,反应时间为 15 ~ 1 440 min. 对于吸附等温线实验,磷初始质量浓度为 2 ~ 40 mg·L⁻¹,溶液 pH 值均为 7,反应时间均为 24 h. 对于溶液 pH 值影响实验,磷初始质量浓度均为 20 mg·L⁻¹,溶液 pH 值分别为 3、4、5、6、7、8、9、10

和 11,反应时间均为 24 h. 对于离子强度的影响实验,磷初始质量浓度均为 20 mg·L⁻¹,溶液 pH 值均为 7,共存的 NaCl 浓度分别为 0、100 和 200 mmol·L⁻¹,反应时间均为 24 h. 对于共存阴阳离子影响实验,磷初始质量浓度均为 20 mg·L⁻¹,溶液 pH 值均为 7,共存的电解质浓度(NaCl、KCl、CaCl₂、NaHCO₃ 或 Na₂SO₄) 浓度分别为 0 和 1 mmol·L⁻¹,反应时间均为 24 h.

2 结果与讨论

2.1 锆改性膨润土表征

X 射线衍射(XRD)分析表明,原始膨润土的主要矿物相为蒙脱石、钠长石和石英^[23]. 表 1 为采用 XRF 测定的原始膨润土和不同锆负载量改性膨润土的化学元素组成(质量分数). 从中可见,原始膨润土所含的主要元素为 Si、Al、Fe、Ca、Na 和 K,其中 Si 和 Al 的质量分数最大;采用锆对膨润土进行改性后,固体材料所含的 Zr 急剧增加,并且改性所用锆盐的投加量越多,锆改性膨润土所含锆的量越多. 这说明本研究已经成功制备得到了锆改性膨润土. ZrMB-1、ZrMB-2、ZrMB-3 和 ZrMB-4 这 4 种锆改性膨润土所含 ZrO₂ 的质量分数分别为 3.61%、8.09%、13.15% 和 19.63%. 各种锆改性膨润土所含的 Na 质量分数明显低于原始膨润土,并且这种差距远远大于 ZrO₂ 的稀释作用,这证实了部分锆会与膨润土所含的 Na 发生阳离子交换作用.

表 1 原始膨润土和不同锆负载量锆改性膨润土的化学元素组成/%
Table 1 Chemical compositions of raw and zirconium-modified bentonites/%

成分	原始膨润土	ZrMB-1	ZrMB-2	ZrMB-3	ZrMB-4
SiO ₂	71.33	72.95	68.01	63.80	58.52
Al ₂ O ₃	16.78	14.41	14.66	14.42	12.99
ZrO ₂	0.05	3.61	8.09	13.15	19.63
Fe ₂ O ₃	2.73	2.04	2.26	2.39	2.34
CaO	2.46	2.15	2.12	2.11	2.00
K ₂ O	1.39	1.60	1.43	1.31	1.24
MgO	1.83	1.40	1.69	1.51	1.49
Na ₂ O	1.92	1.16	1.03	0.87	0.89

图 1 为不同锆负载量的锆改性膨润土的 pH_i - pH_f 与 pH_i 之间的关系. 从中可见,ZrMB-1、ZrMB-2、ZrMB-3 和 ZrMB-4 这 4 种锆改性膨润土的 pH_{pzc} 值分别为 7.14、7.33、7.34 和 7.34. 当溶液初始 pH 值等于 pH_{pzc} 时,锆改性膨润土表面既不消耗溶液中的 H⁺,也不消耗溶液中的 OH⁻,此时锆改性膨润土表面的净电荷值为零. 从图 1 还可见,当溶液初始 pH 值低于 pH_{pzc} 时,锆改性膨润土表面的羟基

基团会通过质子化反应(M 为金属元素,下同):
$$\equiv\text{M}-\text{OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{M}-\text{OH}_2^+$$

消耗溶液中 H⁺,从而导致溶液最终 pH 值的增加,此时锆改性膨润土表面所带的净电荷为正值;当溶液初始 pH 值高于 pH_{pzc} 时,锆改性膨润土表面的羟基基团会通过去质子化反应:
$$\equiv\text{M}-\text{OH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \equiv\text{M}-\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$$

消耗溶液中 OH⁻,从而导致溶液最终 pH 值的下降,

此时锆改性膨润土表面所带的净电荷为负值。

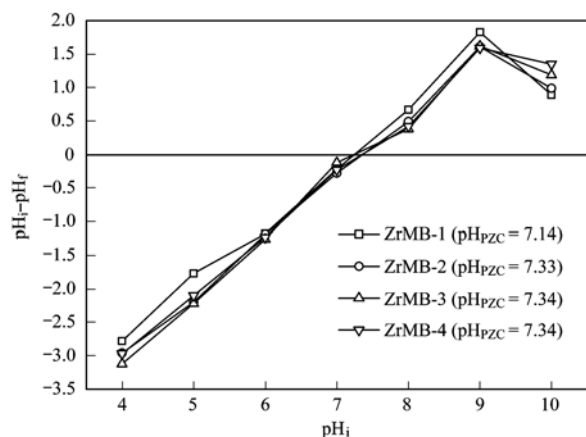


图 1 不同锆负载量的锆改性膨润土的 $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ 与 pH_i 之间的关系

Fig. 1 Change in $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ of zirconium-modified bentonites with pH_i

2.2 吸附动力学

不同锆负载量的锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附动力学实验数据见图 2。从中可见,不同锆负载量改性膨润土对水中磷酸盐的单位吸附量均随着吸附时间的增加而增加,直至最后达到吸附平衡。此外,相同的反应时间条件下,锆改性膨润土对水中磷酸盐的单位吸附量随着锆负载量的增加而增加,这说明锆负载量越大锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力越强。为了调查吸附机制,本文采用准二级动力学模型对图 2 实验数据进行拟合。线性化准二级动力学模型的数学表达式见下式^[27, 28]:

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (3)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时刻吸附剂对水中吸附质的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t 为反应时间 (min); k_2 为准二级动力学模型速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]; $t_{1/2}$ (min) 为半吸附时间,即单位吸附量达到平衡时刻单位吸附量一半时所需要的时间, $t_{1/2}$ 越小,说明吸附速率越快。采用准二级动力学模型对图 2 实验数据进行线性拟合,根据拟合曲线的斜率和截距计算得到 q_e 和 k_2 值,结果见表 2。进一步根据计算得到的 q_e 和 k_2 值计算得到不同 t 时刻的 q_t 值,并以 t 为横坐标,以计算得到的 q_t 为纵坐标绘制曲线,结果亦见图 2。由表 2 和图 2 可见,不同锆负载量的锆改性膨润土对水中磷酸盐的

吸附动力学可以较好地采用准二级动力学模型进行描述。这意味着锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附反应属于化学吸附,即锆改性膨润土表面和水中磷酸盐之间涉及共享或者交换电子进而形成了价力^[11]。计算得到的 ZrMB-1、ZrMB-2、ZrMB-3 和 ZrMB-4 的 $t_{1/2}$ 分别为 4.47、12.4、7.92 和 11.7 min,这说明不同锆负载量的锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附速率是很快的。从动力学的角度看,锆改性膨润土适合作为吸附剂吸附水中的磷酸盐。

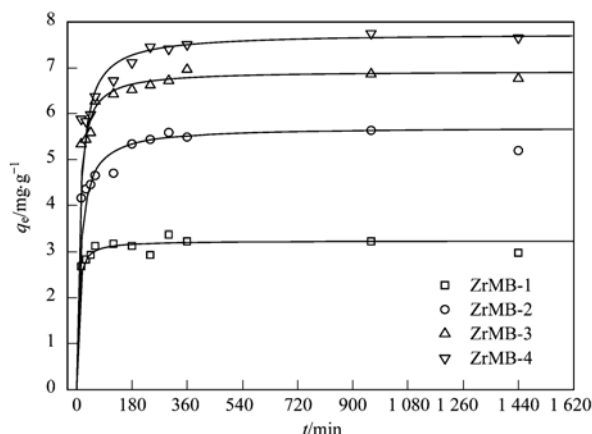


图 2 不同锆负载量的锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附动力学曲线

Fig. 2 Adsorption kinetics of phosphate on zirconium-modified bentonites with different loading levels of zirconium

通常情况下,吸附剂对水中吸附质的吸附动力学过程包括 3 个步骤:①吸附质穿过边界层向吸附剂表面扩散,即边界层扩散或者膜扩散;②吸附质扩散进入吸附剂内部孔道,即颗粒内扩散;③表面吸附^[28]。相对于膜扩散或颗粒内扩散,表面吸附的速率非常快^[28]。因此,通常情况下吸附速率要么被膜扩散所控制,要么被颗粒内扩散所控制,或者受二者共同控制。准二级动力学模型并不能识别吸附动力学过程中颗粒内扩散所起到的作用。为识别颗粒内扩散是否为吸附动力学过程中的速率限制步骤,本文进一步采用颗粒内扩散模型对图 2 实验数据进行拟合。文献[28~30]所提出的颗粒内扩散模型的数学表达式见下式:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C_i \quad (4)$$

式中, q_t 为 t 时刻吸附剂对水中吸附质的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_{id} 为颗粒内扩散速率常数 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$); C_i 为截距,它与边界层厚度直接相关, C_i 值越大,边界层效应越大。如果 q_t 对 $t^{0.5}$ 曲线是直线,那么颗粒内扩散是吸附速率的控制步骤;如果这条直线通过原点,那么颗粒内扩散是吸附速

率的唯一控制步骤. 颗粒内扩散模型对图 2 实验数据的拟合曲线见图 3. 从中可见, 锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附动力学过程可以分为 3 个阶段. 第 1 个阶段为外表面的快速吸附阶段, 这是因为吸附开始阶段吸附剂的外表面存在大量的空闲的活性吸附位. 第 2 阶段为缓慢吸附阶段, 进入此阶段后吸附速率开始受到颗粒内扩散的影响. 第 3 阶段为吸附平衡阶段. 这是因为经过缓慢吸附阶段后溶液中残留的吸附质浓度已经较低, 或者吸附剂表面的空闲活性位点已经很少, 吸附反应不再进行. 颗粒内

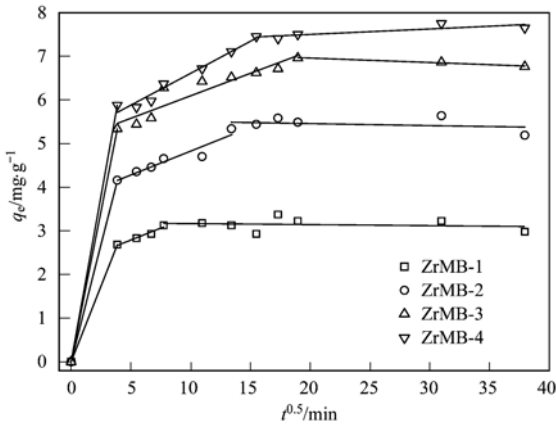


图 3 颗粒内扩散模型拟合曲线

Fig. 3 Fitting curves of intra-particle diffusion model

扩散模型对缓慢吸附阶段的拟合参数见表 2. 对于缓慢吸附阶段而言, 计算得到的 C_i 值不是 0 (见表 2). 这说明颗粒内扩散不是缓慢吸附阶段唯一的速率控制步骤, 并推测颗粒内扩散和膜扩散共同控制了缓慢吸附阶段的吸附速率.

为确定吸附速率的控制步骤, 进一步采用 Boyd 动力学模型对图 2 实验数据进行拟合. Boyd 动力学模型的数学表达式为^[31]:

$$Bt = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (5)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时刻吸附剂对水中吸附质的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t 为反应时间 (min); B 为模型参数. 如果 Bt 对 t 曲线是直线并且截距为 0, 则吸附受颗粒内扩散机制所控制^[31]. 如果 Bt 对 t 曲线不是直线或者曲线虽然是直线可是截距不是零 (公式为 $Bt = Kt + C$, K 和 C 均为模型参数), 则吸附受膜扩散和颗粒内扩散所共同控制^[32]. Boyd 动力学模型对图 2 实验数据的拟合结果见表 2. 从中可见, 虽然直线对实验数据的拟合相关系数较高, 可是直线的截距并不等于 0. 这说明缓慢吸附阶段的速率并不受唯一的颗粒内扩散所控制, 颗粒内扩散结合膜扩散共同控制了缓慢吸附阶段的速率.

表 2 动力学模型对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐动力学过程的拟合结果

Table 2 Fitting results of kinetic models for phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonites

吸附剂	准二级动力学模型				颗粒内扩散模型			Boyd 动力学模型		
	q_e $/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_2 $/\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	$t_{1/2}$ $/\text{min}$	R^2	k_{id} $/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$	C_i	R^2	K	C	R^2
ZrMB-1	3.25	0.068 9	4.47	0.999	0.109	2.25	0.962	0.021 9	0.698	0.933
ZrMB-2	5.71	0.014 2	12.4	0.999	0.109	3.74	0.906	0.011 0	0.512	0.939
ZrMB-3	6.93	0.018 2	7.92	0.999	0.106	5.04	0.855	0.006 47	1.02	0.903
ZrMB-4	7.75	0.011 0	11.7	0.999	0.146	5.15	0.969	0.006 47	0.795	0.956

2.3 吸附等温线

不同锆负载量的锆改性膨润土对水中磷酸盐吸附等温线的实验数据见图 4. 从中可见, 不同锆负载量的锆改性膨润土对水中磷酸盐的单位吸附量随着溶液中磷酸盐平衡浓度的增加而增加, 直至达到吸附饱和. 由图 4 还可见, 相同的初始磷酸盐浓度条件下, 锆改性膨润土对水中磷酸盐的单位吸附量随着锆负载量的增加而增加, 这说明锆负载量越大锆改性膨润土的吸磷能力越强. 为了调查锆改性膨润土和磷酸盐之间的吸附机制, 采用 Langmuir、Freundlich、Sips 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 这 4 种等温吸附模型对图 4 实验数据进行拟合. Langmuir 等温吸附模型假定吸附质被吸附到吸附位

有限且分布均匀的吸附剂表面上, 形成了一层单分子层, 并且一旦吸附剂表面上的吸附位被吸附质所占据将不再继续吸附^[33, 34]. Freundlich 等温吸附模型是一个半经验的模型, 比较适合用于描述水中较低浓度的吸附质被吸附到不均匀吸附剂表面上的行为^[34~36]. 线性化 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的数学表达式分别见公式(6)和(7)^[33~36].

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (6)$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(c_e) \quad (7)$$

式中, q_e 为吸附剂对水中吸附质的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 为平衡时刻水中吸附质的浓度

($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $q_{\max}$ 为吸附剂对水中吸附质的最大单层单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); K_F 和 $1/n$ 均为 Freundlich 吸附常数. 采用公式(6)和(7)对图4实验数据进行拟合, 结果见表3. 根据计算得到的等温吸附模型参数, 计算得到 q_e 对 c_e 曲线, 结果亦见图4. 由表3和图4可见, Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型均可以用于拟合不同锆负载量锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附平衡实验数据. 根据 Langmuir 模型, ZrMB-1、ZrMB-2、ZrMB-3 和 ZrMB-4 这4种锆改性膨润土对水中磷酸盐的最大单层单位吸附量(以P计)分别被预测为 3.83、6.14、9.03 和 9.66 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 显然, 锆改性膨润土对水中磷酸盐的最大单层单位吸附量随着锆负载量的增加而增加, 并且当 ZrO_2 负载量由 3.61% 增加 13.15% 时锆改性膨润土的最大单层单位吸附量显著增加, 而继续增加锆负载量时锆改性膨润土的最大单层单位吸附量则缓慢提高. Freundlich 模型的参数 K_F 与吸附容量直接相关, 通常 K_F 越大, 吸附容量越高. 本文计算得到的 K_F 值的排序为: ZrMB-1 < ZrMB-2 < ZrMB-3 < ZrMB-4, 这说明锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力随着锆负载量的增加而增加. Freundlich 模型的参数 n 与吸附的优惠性相关, 当 n 小于 1 时吸附属于差吸附, 当 n 位于 1~2 之间时吸附属于难度适中的吸附, 当 n 位于 2~10 之间时吸附属于良好的吸附^[37]. 本文计算得到的 n 值位于 2~10 之间, 这说明锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附类型属于良好的吸附.

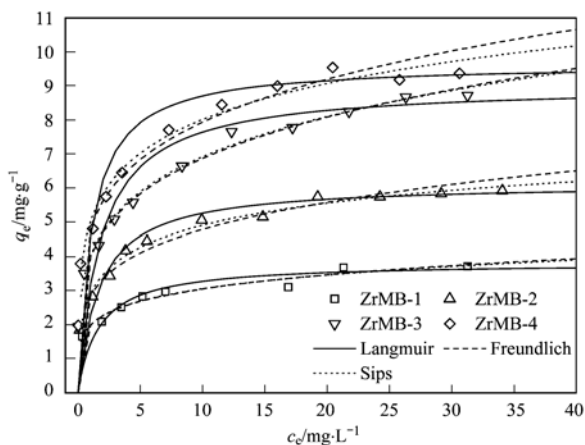


图4 不同锆负载量的锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附等温线
Fig. 4 Adsorption isotherms of phosphate on zirconium-modified bentonites with different loading levels of zirconium

考虑到 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型均可以用于拟合本文的实验数据, 因此通过这2个模型很难确定锆改性膨润土和磷酸盐之间相互作用的

类型. 为此, 本文进一步采用 Sips 等温吸附模型对图4实验数据进行拟合. Sips 模型是 Langmuir 和 Freundlich 模型的组合^[36]. 当水中吸附质浓度较高时, Sips 模型可以像 Langmuir 模型那样预测最大单层单位吸附量; 当水中吸附质浓度较低时, Sips 模型可以像 Freundlich 模型那样描述吸附剂对水中较低浓度吸附质的吸附行为^[36]. Sips 等温吸附模型的数学表达式见公式(8)^[36, 38].

$$q_e = \frac{K_s c_e^{n_s}}{1 + a_s c_e^{n_s}} \quad (8)$$

式中, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 c_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为吸附剂对水中吸附质的平衡单位吸附量和平衡时刻水中吸附质的质量浓度; K_s 、 a_s 和 n_s 均为 Sips 等温吸附模型参数. n_s 可以用来表征吸附剂表面的不均匀性; 如果 n_s 小于 1, 则吸附剂表面的吸附位是不均匀的, 并且 n_s 越小, 吸附剂表面越不均匀; 如果 n_s 接近或等于 1, 则吸附剂表面的吸附位是均匀的^[36, 38]. 采用公式(8)对图4实验数据进行拟合, 拟合结果见表3. 根据计算得到的等温吸附模型参数计算得到 q_e 对 c_e 曲线, 结果亦见图4. 由表3和图4可见, Sips 等温吸附模型可以用于描述锆改性膨润土对水中磷酸盐吸附等温实验数据. 这说明当水中磷酸盐浓度较低时, Freundlich 模型与 Langmuir 模型相比更适合用于描述锆改性膨润土对磷酸盐的吸附行为; 当水中磷酸盐浓度较高时, 单层吸附是锆改性膨润土吸附磷酸盐的主要模式. 本文计算得到的 n_s 均小于 1, 说明 ZrMB-1、ZrMB-2、ZrMB-3 和 ZrMB-4 这4种锆改性膨润土表面的吸附位分布是不均匀的.

Langmuir、Freundlich 和 Sips 等温吸附模型不能识别吸附的类型, 即物理吸附或化学吸附, 而 D-R 等温吸附模型则可以用来识别吸附反应的类型. 线性化 D-R 等温吸附模型的数学表达式为^[34]:

$$\ln(q_e) = \ln(q_D) - K_D [RT \ln(1 + 1/c_e)]^2 \quad (9)$$

式中, q_e 和 q_D 分别为吸附剂对水中吸附质的平衡单位吸附量和最大单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 为水中吸附质的平衡质量浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); R 为理想气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]; T 为反应温度 (K); K_D 为 D-R 等温吸附模型常数 ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$). K_D 被进一步用来计算平均吸附自由能 (E , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 它的计算公式为^[34]:

$$E = (2K_D)^{-0.5} \quad (10)$$

通常情况下, 物理吸附的 E 值小于 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而化学吸附的 E 值则大于 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[39]. 公式(9)对图

4 实验数据的拟合曲线见图 5,根据图 5 计算得到的 D-R 等温吸附模型参数见表 3. 由图 5 和表 3 可见, D-R 等温吸附模型可以用于拟合锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附平衡实验数据. 由表 3 可见,计算得到的 E 值均大于 $8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,这说明不同锆负载量的锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附均属于化学吸附. 这与根据吸附动力学研究所得到的结论是一致的.

表 4 为先前研究报道过的基于水合氧化锆吸附剂和本报道的锆改性膨润土的最大磷单位吸附量. 从中可以看出,ZrMB-3 和 ZrMB-4 这 2 种锆改性膨润土的最大磷酸盐单位吸附量大于水合氧化锆负载阴离子交换树脂、水合氧化锆负载木质纤维素丁醇残渣、锆改性沸石和锆改性高岭土等基于水合

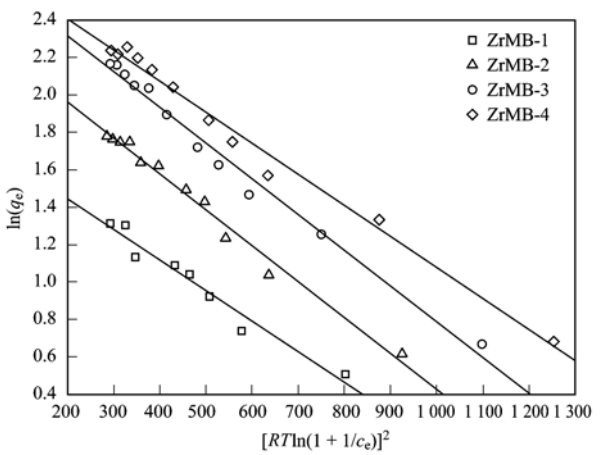


图 5 D-R 等温吸附模型拟合曲线
Fig. 5 Fitting curves of D-R isotherm for phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonites

表 3 等温吸附模型对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐吸附等温线的拟合结果

Table 3 Fitting results of isotherms for phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonites					
吸附等温模型	参数	ZrMB-1	ZrMB-2	ZrMB-3	ZrMB-4
Langmuir	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	3.83	6.14	9.03	9.66
	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.599	0.599	0.550	0.913
	R^2	0.991	0.997	0.993	0.997
Freundlich	K_F	2.00	2.88	4.00	4.86
	$1/n$	0.184	0.225	0.235	0.213
	R^2	0.967	0.985	0.996	0.989
Sips	K_s	2.23	4.07	4.31	6.36
	a_s	0.117	0.395	0.0735	0.266
	n_s	0.214	0.363	0.260	0.278
	R^2	0.943	0.982	0.993	0.983
D-R	$q_D/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	5.88	10.4	14.8	15.4
	$K_D/\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$	0.00163	0.00192	0.00191	0.00166
	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	17.5	16.1	16.2	17.4
	R^2	0.960	0.985	0.986	0.988

氧化锆吸附剂的最大单位吸附量,这说明 ZrMB-3 和 ZrMB-4 这 2 种锆改性膨润土属于磷酸盐吸附容量较高的基于水合氧化锆的吸附剂. 对比分析 ZrMB-3 和 ZrMB-4 可以发现,虽然 ZrMB-4 的 ZrO_2 (19.63%) 明显高于 ZrMB-3 的 ZrO_2 (13.15%),可是 ZrMB-4 的磷酸盐最大单位吸附量仅仅比 ZrMB-3 多 7% 左右. 因此,综合考虑吸附剂的经济成本和吸附容量,ZrMB-3 比 ZrMB-4 更为合适作为吸附剂去除水中的磷酸盐. 由表 4 可见,锆改性膨润土中单位质量 ZrO_2 的磷酸盐最大吸附量随着锆负载量的增加而降低. 当 ZrO_2 含量从 3.61% 增加到 19.63% 时,锆改性膨润土中单位质量 ZrO_2 的磷酸盐最大吸附量(以 P/ZrO_2 计)由 106 下降到 $49.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 从表 4 可以看出,虽然本研究所制备的锆改性膨润土的磷酸盐最大单位吸附量均低于单纯的水合氧化

锆,可是锆改性膨润土中单位质量 ZrO_2 的磷酸盐最大单位吸附量却明显高于单纯的水合氧化锆. 这说明采用膨润土作为水合氧化锆的载体可以明显提高水合氧化锆的分散度,进而提高水合氧化锆的利用率,膨润土适合作为水合氧化锆的载体用于制备除磷吸附剂. 此外,锆改性膨润土中单位质量 ZrO_2 的磷酸盐最大吸附量明显大于水合氧化锆负载阴离子交换树脂和锆改性高岭土中单位质量 ZrO_2 的磷酸盐最大吸附量,这说明与阴离子交换树脂和高岭土相比,膨润土更加适合作为水合氧化锆的载体用于制备除磷吸附剂. 如果仅仅考虑水合氧化锆的利用率,ZrMB-1 与 ZrMB-2、ZrMB-3 和 ZrMB-4 相比更为适合作为吸附剂去除水中的磷酸盐. 可是,相对于 ZrMB-2、ZrMB-3 和 ZrMB-4,ZrMB-1 的磷酸盐最大吸附量相对较小,如果采用最大吸附量较小的固体

表 4 先前文献报道过的基于水合氧化锆吸附剂和本文报道的锆改性膨润土的最大磷单位吸附量¹⁾
Table 4 Maximum phosphate adsorption capacities of hydrous zirconium oxide-based adsorbents
reported in previous literatures as well as of the zirconium-modified bentonites reported in this paper

序号	吸附剂名称	单位质量吸附剂的最大 吸附量(以 P 计)/mg·g ⁻¹	单位质量 ZrO ₂ 的最大 吸附量(以 P 计)/mg·g ⁻¹	实验条件	文献
1	氢氧化锆	18.5	18.5	22℃ 和 pH 7.1	[9]
2	水合氧化锆	16.9	16.9	25℃ 和 pH 7.0	[10]
3	无定形氧化锆纳米颗粒	32.31	32.31	25℃ 和 pH 6.2	[11]
4	介孔 ZrO ₂	29.71	29.71	22℃ 和 pH 6.7~6.9	[12]
5	水合氧化锆负载阴离子交换树脂	6.56	31.9	30℃ 和 pH 6.5	[15]
6	水合氧化锆负载季铵基改性小麦秸秆	31.9	122	25℃ 和 pH 6.0	[17]
7	水合氧化锆负载木质纤维素丁醇残渣	7.17	103	25℃ 和 pH 6.0	[18]
8	水合氧化锆负载氧化石墨	16.45~16.92	131.6~135.4	25~45℃ 和 pH 6.0	[20]
9	锆改性沸石	8.55	无法确定	30℃ 和 pH 7.0	[21]
10	锆改性高岭土	5.71	35.6	20℃ 和 pH 7.0	[22]
11	水合氧化锆负载四氧化三铁	27.93~69.44	无法确定	25℃ 和 pH 5.0	[40]
12	ZrMB-1	3.83	106	25℃ 和 pH 7.0	本研究
13	ZrMB-2	6.14	75.9	25℃ 和 pH 7.0	本研究
14	ZrMB-3	9.03	68.7	25℃ 和 pH 7.0	本研究
15	ZrMB-4	9.66	49.2	25℃ 和 pH 7.0	本研究

1) 吸附剂对水中磷酸盐的最大单位吸附量是根据 Langmuir 模型计算确定

材料作为吸附剂,则会导致吸附剂再生频繁,增加吸附操作过程的难度并增加运行成本,从而不利于吸附剂的实际应用。

2.4 离子强度对吸附的影响

为调查吸附机制,本研究考察了离子强度对不同锆负载量的锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响,实验结果见图 6。从中可见,高离子强度略微促进了 ZrMB-1 对水中磷酸盐的吸附,而高离子强度则明显促进了 ZrMB-2、ZrMB-3 和 ZrMB-4 对水中磷酸盐的吸附。这说明离子强度对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响是促进作用而不是抑制作用。这亦说明水中共存的 Cl⁻ 不会与磷酸盐竞争锆改性膨润土表面的活性吸附位。原始膨润土对水中磷酸盐吸附能力较差^[23]。因此,锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附主要依靠锆改性膨润土中水合氧化锆对水中磷酸盐的吸附。水合金属氧化物吸附水中磷酸盐的机制主要包括 2 种:①通过静电吸引作用形成外层磷酸盐配合物;②通过配位体交换作用形成内层磷酸盐配合物。ZrMB-1、ZrMB-2、ZrMB-3 和 ZrMB-4 的 pH_{PZC} 值分别为 7.14、7.33、7.34 和 7.34。因此,当溶液 pH 值为 7 时锆改性膨润土表面带正电荷,此时水中带负电荷的磷酸盐可能可以通过静电吸引作用被锆改性膨润土所吸附。吸附剂吸附水中磷酸盐对离子强度的依赖性,可以用来识别吸附机制。如果磷酸盐通过静电吸引作用以外层配合物形式被吸附到吸附剂表面上,则离子强度对吸附剂吸附水中磷酸盐产生抑制作用;如果磷酸盐通

过配位体交换作用以内层配合物形式被吸附到吸附剂表面上,则离子强度对吸附剂吸附水中磷酸盐无影响或者产生促进作用^[11]。图 6 实验结果说明了磷酸盐主要是通过配位体交换作用被吸附到锆改性膨润土表面上形成了内层配合物,而通过静电吸引作用形成外层配合物不是锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的机制。这个结论与根据吸附动力学和吸附等温线研究所获得结论是一致的。这个结论亦与文献 [10,11] 关于水合氧化锆吸磷机制的结论是一致的。由图 6 还可见,高离子强度条件下 4 种锆改性膨润土对水中磷酸盐单位吸附量的排序为:ZrMZ-1 < ZrMB-2 < ZrMB-3 < ZrMB-4。这说明高离子强度条件下锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力仍然会随着锆负载量的增加而增加,并且当 ZrO₂ 负载量由 3.61% 增加 13.15% 时锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力显著增加,而当锆负载量继续增加到 19.63% 时锆改性膨润土的吸磷能力则缓慢提高。这个规律与不存在离子强度条件下的规律是一致的。

2.5 溶液 pH 值对吸附的影响

图 7 为溶液 pH 值对不同锆负载量的锆改性膨润土吸附磷酸盐的影响。从中可见,当溶液 pH 值由 3 增加到 4 时,ZrMB-1、ZrMB-2、ZrMB-3 和 ZrMB-4 这 4 种锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力急剧下降;当溶液 pH 值继续由 4 增加到 6 时,4 种锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力基本保持不变;当溶液 pH 值继续由 6 增加到 7 时,除 ZrMB-2 对水

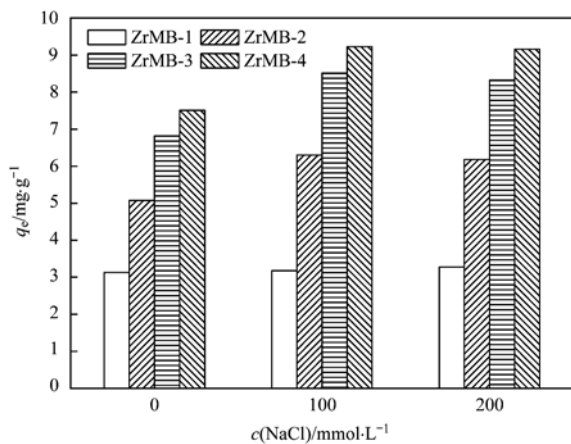


图6 离子强度对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 6 Effect of ionic strength on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonites

中磷酸盐的吸附能力基本保持不变外, ZrMB-1、ZrMB-3 和 ZrMB-4 的吸磷能力下降; 当溶液 pH 值继续由 7 逐渐增加到 11 时, 4 种锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力逐渐下降. 这说明强酸性条件比弱酸性和中性条件更加有利于锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附, 而弱酸性和中性条件比碱性条件更加有利于对磷酸盐的吸附.

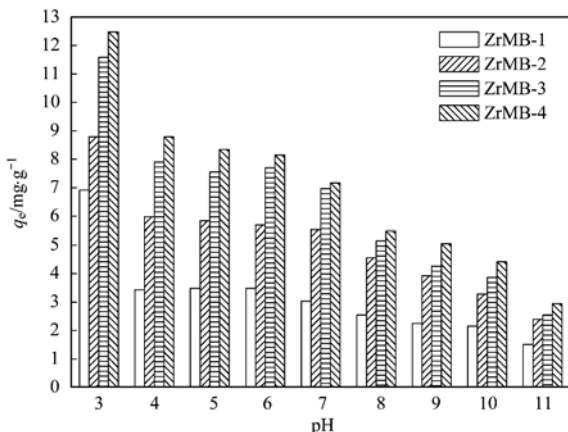


图7 溶液 pH 值对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 7 Effect of solution pH on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonites

溶液 pH 值对锆改性膨润土吸磷能力的影响规律可以通过几个方面进行解释. 首先, 当溶液 pH 值为 3~11 时 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 是水中磷酸盐的主要存在形式, 当溶液 pH 值由 3 增加到 7 时, H_2PO_4^- 含量下降而 HPO_4^{2-} 含量增加, 而 H_2PO_4^- 的吸附自由能小于 HPO_4^{2-} , 从而导致酸性条件下锆改性膨润土的吸磷能力优于碱性条件下的吸磷能力^[40, 41]. 其次, 当溶液 pH 值小于 pH_{PZC} (ZrMB-1: 7.14; ZrMB-2: 7.33; ZrMB-3: 7.34; ZrMB-4: 7.34) 时, 锆改性膨润

土表面与锆结合的羟基主要以 ZrOH_2^+ 和 ZrOH 存在, 并且随着溶液 pH 值的增加 ZrOH_2^+ 含量下降而 ZrOH 含量增加, ZrOH_2^+ 与 ZrOH 相比对水中磷酸盐的亲和力更强^[40], 从而导致强酸性条件下锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力强于弱酸性和中性条件. 再次, 当溶液 pH 值大于 pH_{PZC} 时, 锆改性膨润土表面带负电荷, 水中带负电荷的磷酸盐和带负电荷的锆改性膨润土表面之间存在的静电斥力导致碱性条件下磷酸盐吸附能力较低, 并且溶液 pH 值越高锆改性膨润土表面电荷越多, 从而导致碱性条件下锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力随着 pH 值的增加而降低^[41]. 最后, 碱性条件下, 溶液 pH 值越高, OH^- 数量越多, OH^- 与磷酸盐竞争吸附剂表面活性位点的能力越强, 从而导致碱性条件下锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力随着 pH 值的增加而降低^[41]. 由图 7 还可见, 相同溶液 pH 值条件下锆改性膨润土对水中磷酸盐单位吸附量的排序为: $\text{ZrMB-4} > \text{ZrMB-3} > \text{ZrMB-2} > \text{ZrMB-1}$. 这说明锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力随着锆负载量的增加而增加.

为证实锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的机制, 本文还测定了 ZrMB-4 与磷酸盐溶液反应后溶液的最终 pH 值, 结果发现溶液的最终 pH 值为 7.86, 而 ZrMB-4 与不含磷酸盐溶液接触后的溶液最终 pH 值为 7.23. 显然, 锆改性膨润土与磷酸盐溶液反应后的溶液最终 pH 值高于锆改性膨润土与不含磷酸盐溶液反应后溶液的最终 pH 值. 这意味着磷酸盐被锆改性膨润土吸附后释放出 OH^- , 即锆改性膨润土表面的羟基基团与磷酸盐之间存在配位体交换. 这证实了配位体交换是锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的机制.

2.6 共存阴阳离子对吸附的影响

图 8 为溶液共存不同类型电解质对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响. 由图 8(a) 可见, 溶液共存的 NaCl 和 KCl 略微促进了锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附, 而 CaCl_2 则极大地促进了锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附. 因为 Cl^- 对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐无负面作用 (见图 6), 所以溶液共存的 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 促进了锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附, 并且 Ca^{2+} 的促进作用远远大于 Na^+ 和 K^+ , K^+ 的促进作用则略微大于 Na^+ . Na^+ 和 K^+ 对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的略微促进, 这主要归功于: Na^+ 或 K^+ 可以被吸附到吸附剂表面的磷酸盐内层配合物上, 可以降低已经被吸附到吸附

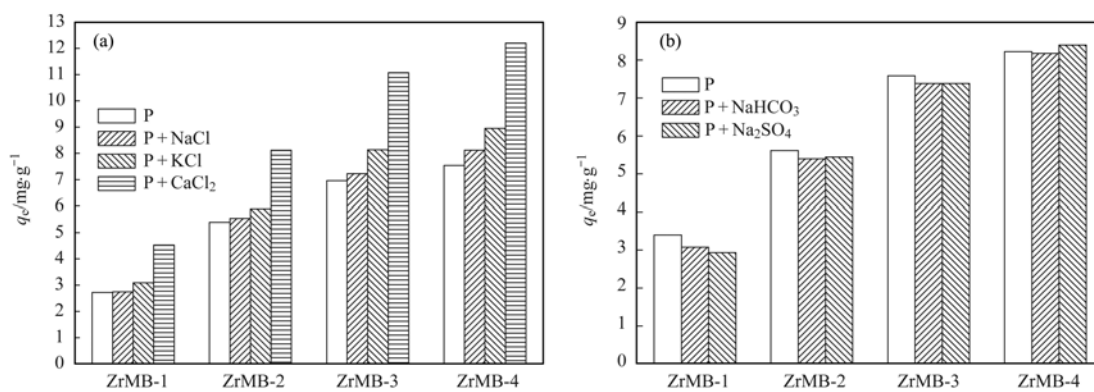


图 8 溶液共存不同类型电解质对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 8 Effect of coexistence of different electrolytes on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonites

剂表面上的磷酸盐和未被吸附的磷酸盐之间的静电排斥力,从而促进了磷酸盐的吸附^[42]. Ca^{2+} 对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的强烈促进作用,主要归功于:① Ca^{2+} 被吸附到吸附剂表面上的磷酸盐内层配合物上形成了三元配合物即 Zr-P-Ca ,降低了已经被吸附到吸附剂表面上的磷酸盐和未被吸附的磷酸盐之间的静电排斥力,从而促进了对磷酸盐的吸附;②磷酸盐和 Ca^{2+} 共存的溶液中一部分磷酸盐形成了 CaHPO_4^0 ,而 CaHPO_4^0 与 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 相比更容易被吸附到水合金属氧化物表面,从而促进了对磷酸盐的吸附^[10].

由图 8 (b) 可见,溶液共存 NaHCO_3 条件下 ZrMB-1、ZrMB-2、ZrMB-3 和 ZrMB-4 对水中磷酸盐的单位吸附量略低于没有存在电解质条件下的单位吸附量. 因为 Na^+ 会略微促进锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附[见图 8(a)],所以溶液共存的 HCO_3^- 必定会对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐起到一定程度的抑制作用. 溶液共存 Na_2SO_4 条件下 ZrMB-1、ZrMB-2 和 ZrMB-3 对水中磷酸盐的单位吸附量略微低于没有存在电解质条件下的单位吸附量. 考虑到 Na^+ 会略微促进锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附[见图 8(a)],溶液共存的 SO_4^{2-} 必定会对锆改性膨润土吸附水中磷酸盐起到一定程度的抑制作用. 溶液共存 Na_2SO_4 条件下 ZrMB-4 对水中磷酸盐的单位吸附量略微高于没有存在电解质条件下的单位吸附量,这主要是因为 Na^+ 的促进作用超过了 SO_4^{2-} 的抑制作用的缘故.

由图 8 还可见,共存相同电解质 (NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 NaHCO_3 或 Na_2SO_4) 条件下锆改性膨润土对水中磷酸盐单位吸附量的排序次为: $\text{ZrMB-4} > \text{ZrMB-3} > \text{ZrMB-2} > \text{ZrMB-1}$. 这说明存在 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 条件下锆改性膨润土对水中

磷酸盐的吸附能力均随着锆负载量的增加而增加,并且当 ZrO_2 负载量由 3.61% 增加 13.15% 时锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力显著增加,而当锆负载量继续增加到 19.63% 时锆改性膨润土的吸附能力则缓慢提高.

3 结论

(1) 锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附动力学过程符合准二级动力学模型,整个过程可以分为快速吸附阶段、缓慢吸附阶段和平衡吸附阶段,其中缓慢吸附阶段的吸附速率受膜扩散和颗粒内扩散的控制.

(2) 锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附平衡实验数据可以采用 Langmuir、Freundlich、Sips 和 Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型进行描述.

(3) 强酸性条件比弱酸性和中性条件更加有利于锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附,而弱酸性和中性条件比碱性条件更加有利于对磷酸盐的吸附.

(4) 溶液共存的 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 促进了锆改性膨润土对磷酸盐的吸附,并且 Ca^{2+} 的促进作用远远大于 Na^+ 和 K^+ ,而溶液共存的 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 一定程度上抑制了锆改性膨润土对磷酸盐的吸附.

(5) 锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附能力随着锆负载量的增加而增加,并且当 ZrO_2 负载量由 3.61% 增加到 13.15% 时锆改性膨润土的最大单层单位吸附量(以 P 计)显著地由 3.83 增加 9.03 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,而继续增加 ZrO_2 负载量至 19.63% 时锆改性膨润土的最大单层单位吸附量(以 P 计)则缓慢地提高到 9.66 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

(6) 锆改性膨润土中单位质量 ZrO_2 对水中磷酸盐的吸附量则随着锆负载量的增加而下降. 当 ZrO_2 负载量由 3.61% 逐渐增加到 19.63% 时,锆改

性膨润土中单位质量 ZrO_2 的磷酸盐最大吸附量(以 P/ZrO_2 计)由 106 逐渐下降到 $49.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 丁帅, 王圣瑞, 张蕊, 等. 滇池水生植物分布对沉积物间隙水磷浓度的影响[J]. 环境科学, 2016, **37**(10): 3828-3834.
Ding S, Wang S R, Zhang R, *et al.* Concentration of phosphorus in sediments interstitial water as affected by distribution of aquatic plants in Dianchi Lake[J]. Environmental Science, 2016, **37**(10): 3828-3834.
- [2] 韩梅香, 尹洪斌, 唐婉莹. 热改性凹凸土钝化底泥对水体磷的吸附特征研究[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(1): 100-108.
Han M X, Yin H B, Tang W Y. Phosphorus sorption from aqueous solution by the thermally-treated attapulgite amended sediment[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(1): 100-108.
- [3] 杨文斌, 唐皓, 韩超, 等. 太湖沉积物铁形态分布特征及磷铁相关性分析[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(4): 1145-1156.
Yang W B, Tang H, Han C, *et al.* Distribution of iron forms and their correlations analysis with phosphorus forms in the sedimentary profiles of Taihu Lake[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(4): 1145-1156.
- [4] 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.
- [5] Hauduc H, Takács I, Smith S, *et al.* A dynamic physicochemical model for chemical phosphorus removal[J]. Water Research, 2015, **73**: 157-170.
- [6] Sakulpaisan S, Vongsetskul T, Reamouppattum S, *et al.* Titania-functionalized graphene oxide for an efficient adsorptive removal of phosphate ions[J]. Journal of Environmental Management, 2016, **167**: 99-104.
- [7] Yu Y, Chen J P. Key factors for optimum performance in phosphate removal from contaminated water by a Fe-Mg-La tri-metal composite sorbent[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, **445**: 303-311.
- [8] Lu J B, Liu D F, Hao J, *et al.* Phosphate removal from aqueous solutions by a nano-structured Fe-Ti bimetal oxide sorbent[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, **93**: 652-661.
- [9] Johir M A H, Pradhan M, Loganathan P, *et al.* Phosphate adsorption from wastewater using zirconium (IV) hydroxide: kinetics, thermodynamics and membrane filtration adsorption hybrid system studies[J]. Journal of Environmental Management, 2016, **167**: 167-174.
- [10] Lin J W, Zhan Y H, Wang H, *et al.* Effect of calcium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **309**: 118-129.
- [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] 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.
- [13] 董庆洁, 周学永, 邵仕香, 等. 锆、铁水合氧化物对磷酸根的吸附[J]. 离子交换与吸附, 2006, **22**(4): 363-368.
- [14] Dong Q J, Zhou X Y, Shao S X, *et al.* The adsorption behavior of zirconium and iron hydroxides for phosphate[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2006, **22**(4): 363-368.
- [15] Rodrigues L A, Maschio L J, Cividanes Coppio L D S, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydrous zirconium oxide [J]. Environmental Technology, 2012, **33**(12): 1345-1351.
- [16] 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.
- [17] Acelas N Y, Martin B D, López D, *et al.* Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media[J]. Chemosphere, 2015, **119**: 1353-1360.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Wang Z, Fang W K, Xing M C, *et al.* A bench-scale study on the removal and recovery of phosphate by hydrous zirconia-coated magnetite nanoparticles[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, **424**: 213-220.
- [21] 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.
- [22] 林建伟, 詹艳慧, 陆霞. 锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附特性[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(11): 2023-2031.
Lin J W, Zhan Y H, Lu X. Adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solution on zirconium modified zeolite [J]. China Environmental Science, 2012, **32**(11): 2023-2031.
- [23] 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.
- [24] Lin J W, Wang H, Zhan Y H, *et al.* Evaluation of sediment amendment with zirconium-reacted bentonite to control phosphorus release[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, **75**(11): 942-958.
- [25] 陈亚, 李益民, 曹玉廷. 羟基铝柱撑膨润土负载纳米零价铁去除 Pb(II) [J]. 高校化学工程学报, 2016, **30**(1): 195-200.
Chen Y, Li Y M, Cao Y T. Removal of Pb(II) by Al-pillared bentonite supported nanoscale zero-valent iron [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2016, **30**(1): 195-200.
- [26] Eren E, Afsin B, Onal Y. Removal of lead ions by acid activated

- and manganese oxide-coated bentonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**(2-3): 677-685.
- [26] Guaya D, Valderrama C, Farran A, *et al.* Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **271**: 204-213.
- [27] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, **34**(5): 451-465.
- [28] Dawood S, Sen T K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent; equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design[J]. *Water Research*, 2012, **46**(6): 1933-1946.
- [29] Sun X, Chen J H, Su Z B, *et al.* Highly effective removal of Cu (II) by a novel 3-aminopropyltriethoxysilane functionalized polyethyleneimine/sodium alginate porous membrane adsorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **290**: 1-11.
- [30] Liu Q, Liu Q Z, Ma W, *et al.* Comparisons of two chelating adsorbents prepared by different ways for chromium (VI) adsorption from aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, **511**: 8-16.
- [31] Zeng S Y, Duan S X, Tang R F, *et al.* Magnetically separable $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **258**: 218-228.
- [32] Lalley J, Han C, Li X, *et al.* Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: kinetics, equilibrium, and column tests [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **284**: 1386-1396.
- [33] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1916, **38**(11): 2221-2295.
- [34] Lin K Y A, Liu Y T, Chen S Y. Adsorption of fluoride to $\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ in water: stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **461**: 79-87.
- [35] Freundlich H. *Colloid and capillary chemistry* [M]. London: Methuen, 1926.
- [36] Wang P Y, Wang X X, Yu S J, *et al.* Silica coated Fe_3O_4 magnetic nanospheres for high removal of organic pollutants from wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **306**: 280-288.
- [37] Ma J F, Qi J, Yao C, *et al.* A novel bentonite-based adsorbent for anionic pollutant removal from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **200-202**: 97-103.
- [38] Hao S Y, Verlotta A, Aprea P, *et al.* Optimal synthesis of amino-functionalized mesoporous silicas for the adsorption of heavy metal ions [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **236**: 250-259.
- [39] D'Arcy M, Weiss D, Bluck M, *et al.* Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bi-composite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **364**(1): 205-212.
- [40] 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.
- [41] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **559**: 121-129.
- [42] Yan J L, Jiang T, Yao Y, *et al.* Preliminary investigation of phosphorus adsorption onto two types of iron oxide-organic matter complexes[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **42**: 152-162.

CONTENTS

Comparison of Models on Spatial Variation of PM _{2.5} Concentration; A Case of Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Jian-sheng, WANG Xi, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (2191)
Change of Atmospheric Pollution Diffusion Conditions in Beijing in Recent 35 Years	GUO Chun-wei, SUN Zhao-bin, LI Zi-ming, <i>et al.</i> (2202)
Precipitation and Its Effects on Atmospheric Pollutants in a Representative Region of Beijing in Summer	HAN Li-hui, ZHANG Hai-liang, XIANG Xin, <i>et al.</i> (2211)
Impact of Mountain-Valley Wind Circulation on Typical Cases of Air Pollution in Beijing	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2218)
Fugitive Dust Emission Characteristics from Building Construction Sites of Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (2231)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Biomass-pellets-fired Boilers	WU Chang-da, ZHANG Chun-lin, BAI Li, <i>et al.</i> (2238)
Effect of VOCs on O ₃ and SOA Formation Potential During the Combined Pollution Process in Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (2246)
Characteristic Study on the "Weekend Effect" of Atmospheric O ₃ in Northern Suburb of Nanjing	WANG Jun-xiu, AN Jun-lin, SHAO Ping, <i>et al.</i> (2256)
Atmospheric Ammonia/Ammonium-nitrogen Concentrations and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	WANG Jie-fei, ZHU Xiao, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2264)
Species of Iron in Size-resolved Particle Emitted from Xuanwei Coal Combustion and Their Oxidative Potential	WANG Qiang-xiang, TAN Zheng-ying, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2273)
Dioxin Pollution and Occupational Inhalation Exposure of PCDD/Fs in Municipal Solid Waste Incinerator	DU Guo-yong, WANG Qian, ZHANG Shu-lin, <i>et al.</i> (2280)
Characteristics of Mercury Emissions from Modern Dry Processing Cement Plants in Chongqing	ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (2287)
Correlations of Light-duty Gasoline Vehicle Emissions Based on VMAS and CVS Measurement Systems	WANG Hong-yu, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2294)
Emission Characteristics of Particulate Matter from Diesel Buses Meeting Different China Emission Standards Fueled with Biodiesel	LOU Di-ming, ZHAO Cheng-zhi, XU Ning, <i>et al.</i> (2301)
Spatial Variation and Environmental Significance of $\delta^{18}\text{O}$ and δD Isotope Composition in Xijiang River	XU Qi, LI Jian-hong, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (2308)
Comparative Study of SWAT and DNDC Applied to N Leach and Export from Subtropical Watershed	HAN Ning, CHEN Wei-liang, GAO Yang, <i>et al.</i> (2317)
Comparison of Relationship Between Conduction and Algal Bloom in Pengxi River and Modao River in Three Gorges Reservoir	JIANG Wei, ZHOU Chuan, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2326)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in Sediment Pore Water and Overlying Water of Dianchi Caohai Lake	WANG Yi-ru, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2336)
Distribution and Emission Flux Estimation of Phosphorus in the Sediment and Interstitial Water of Xiangxi River	LUO Yu-hong, NIE Xiao-qian, LI Xiao-ling, <i>et al.</i> (2345)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment from Daye Lake	ZHANG Jia-quan, TIAN Qian, XU Da-mao, <i>et al.</i> (2355)
Formation of Brominated Disinfection By-products in Low Temperature Multi-effect Distillation (LT-MED) Process for Seawater Desalination	QI Fei, SUN Ying-xue, YANG Zhe, <i>et al.</i> (2364)
Applicability Comparison and Application Study of Two Methods for Determination of the Copper Complexing Capacity of Waters	WANG Chen-ye, JIANG Kuo, XIE Wen-long, <i>et al.</i> (2373)
Performance of Applying Scale Permeable Pavements for Control of Runoff Pollution in an Area with High Groundwater Level	JIN Jian-rong, LI Tian, SHI Zhen-bao, <i>et al.</i> (2379)
Removal of 2,4-dichlorophenol in Underground Water by Stabilized Nano Zero-valent Iron	ZHANG Yong-xiang, CHANG Shan, LI Fei, <i>et al.</i> (2385)
Enhancement of Sulfamerazine Degradation Under H ₂ O ₂ /KI System by Ultrasound and UVA Irradiation	WEI Hong, SUN Bo-cheng, YANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (2393)
Comparison of Phosphate Adsorption onto Zirconium-Modified Bentonites with Different Zirconium Loading Levels	JINAG Bo-hui, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2400)
Removal of Nitrogen in Municipal Secondary Effluent by a Vertical Flow Constructed Wetland Associated with Iron-carbon Internal Electrolysis	ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, ZHOU Xiang, <i>et al.</i> (2412)
Purification Efficiency and Influencing Factors of Combined Bio-filters for Aquaculture Wastewater	ZHANG Shi-yang, ZHANG Sheng-hua, ZHANG Xiang-ling, <i>et al.</i> (2419)
Effect of Temperature on PAO Activity and Substrate Competition	ZHANG Ling, PENG Dang-cong, CHANG Die, <i>et al.</i> (2429)
Enrichment and Nitrogen Removal Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	FENG Li, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2435)
Ammonia Removal Rate and Microbial Community Structures in Different Biofilters for Treating Aquaculture Wastewater	ZHOU Hong-yu, HAN Mei-lin, QIU Tian-lei, <i>et al.</i> (2444)
Influence of Phosphate on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	ZHOU Zheng, LIU Kai, WANG Fan, <i>et al.</i> (2453)
Characteristics and Mechanism of Biological Nitrogen and Phosphorus Removal Granular Sludge Under Carbon Source Stress	QIN Shi-you, CHEN Wei, MA Zhao-rui, <i>et al.</i> (2461)
Evolution of Extracellular Polymeric Substances of the Activated Sludge with Calcium Ion Addition During Set-up Period of Sequencing Batch Reactors	REN Li-fei, YANG Xin-ping, ZHANG Wen-wen, <i>et al.</i> (2470)
Isolation, Identification and Characterization of the Filamentous Microorganisms from Bulking Sludge	ZHANG Chong-miao, NIU Quan-rui, XU Li-mei, <i>et al.</i> (2477)
Applicability and Microbial Community Structure of Denitrification Suspended Carriers	TAN Yang, LI Ji, XU Qiao, <i>et al.</i> (2486)
Effect of Thiosulfate on the Carbon Fixation Capability of <i>Thiobacillus thioparus</i> and Its Mechanism	LI Huan, WANG Lei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i> (2496)
Characteristics of Fungi Community Structure and Genetic Diversity of Forests in Guandi Mountains	QIAO Sha-sha, ZHOU Yong-na, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (2502)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in City Residential Areas Based on the Receptor Model and Geostatistics	CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei, <i>et al.</i> (2513)
Environmental Health Risk Assessment of Contaminated Soil Based on Monte Carlo Method; A Case of PAHs	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> (2522)
Influencing Mechanism of Eh, pH and Iron on the Release of Arsenic in Paddy Soil	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2530)
Correlations Between Different Extractable Cadmium Levels in Typical Soils and Cadmium Accumulation in Rice	CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, <i>et al.</i> (2538)
Remedying Effects of a Combined Amendment for Paddy Soil Polluted with Cd for Spring and Autumn Rice	CHEN Li-wei, YANG Wen-tao, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (2546)
Effects of Two Amendments on Remedying Garden Soil Complexly Contaminated with Pb, Cd and As	TIAN Tao, LEI Ming, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (2553)
Sorption of Phenanthrene to Soybean and Wheat Roots and the Bioavailability of Sorbed Phenanthrene	WANG Hong-ju, LI Qian-qian, SHEN Yu, <i>et al.</i> (2561)
Effects of Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Humus Soil on Sorption of Benzotriazole in Brown Soil and Black Soil	YANG Ning-wei, BI Er-ping, <i>et al.</i> (2568)
Effects of Topography, Tree Species and Soil Properties on Soil Enzyme Activity in Karst Regions	LUO Pan, CHEN Hao, XIAO Kong-cai, <i>et al.</i> (2577)
Effects of Long-term Organic Amendments on Soil N ₂ O Emissions from Winter Wheat-maize Cropping Systems in the Guanzhong Plain	HAO Yao-xu, LIU Ji-xuan, YUAN Meng-xuan, <i>et al.</i> (2586)
Exposure Route of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Hair Based on Passive Sampling	YUAN Hao-dong, BAI Yao, LI Qiu-xu, <i>et al.</i> (2594)
Accumulation Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wild Fish Species from Diaojiang River, Guangxi	WANG Jun-neng, MA Peng-cheng, ZHANG Li-juan, <i>et al.</i> (2600)
Effect of Activated Carbon Addition on the Anaerobic Fermentation of Corn Straw in Mesophilic and Thermophilic Conditions	GAN Rong, GE Ming-min, LIU Yong-di, <i>et al.</i> (2607)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Source Profiles of Industrial Processing and Solvent Use Emissions; A Review	WANG Hong-li, YANG Zhao-xun, JING Sheng-ao, <i>et al.</i> (2617)