

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2006~2015年北京市不同地区O₃浓度变化.....王占山,李云婷,安欣欣,李倩,孙乃迪,王步英,潘锦秀(1)

南京北郊黑碳气溶胶的来源解析.....肖思晗,于兴娜,朱彬,何镓祺,吕睿,沙丹丹(9)

电镀厂周边大气PM₁₀中重金属季节性分布特征及生态风险评价.....赵珍丽,赵委托,黄庭,程胜高,余葱葱,尹伊梦(18)

广西玉林市大气PM₁₀和PM_{2.5}中有机碳和元素碳污染特征分析.....黄炯丽,陈志明,莫招育,李宏姣,杨俊超,刘慧琳,毛敬英,梁桂云,张达标,吴熊平,郝爽(27)

青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征.....张瑞峰,祁建华,丁雪,谢丹丹(38)

大气环境分区管理:以广东省为例.....杨柳林,李敏辉,廖程浩,曾武涛,张晖,张永波(49)

基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别:以南京为例.....温爽,王桥,李云梅,朱利,吕恒,雷少华,丁潇蕾,苗松(57)

基于SWAT模型的流域河道硝酸盐δ¹⁵N和δ¹⁸O模拟.....王康,冉宁,林忠兵,周祖昊(68)

程河流域非点源污染负荷估算及其控制对策.....陈学凯,刘晓波,彭文启,董飞,黄智华,冯顺新,王若男(77)

陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价.....余葱葱,赵委托,高小峰,程胜高,谢地,马鹏途(89)

天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价.....张新波,宋姿,张丹,刘楠楠,李楠,温海涛(99)

西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响.....王琼,李乃稳,李磊,李龙国,苟思,杨凌,肖(109)

以HKUST-1为模板制备铜电极物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明B.....陈卫平,彭程伟,杨阳,吴玉梅(117)

黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险.....姚宏,卢双,张旭,裴晋,鲁垠涛(123)

淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征.....周健,李春辉,张志永,胡红青,万成炎,胡莲,潘晓洁(130)

磷酸盐对铁锰复合氧化物膜去除地表水中氨氮的影响.....卓瑞双,黄廷林,张瑞峰,文刚(137)

K₂S₂O₈强化g-C₃N₄薄膜光电催化降解Cu(CN)₂并同步回收Cu.....党聪哲,李一兵,王彦斌,赵旭(145)

以HKUST-1为模板制备铜电极物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明B.....蒲嘉懿,万金泉,王艳,马邕文,武书彬(152)

氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能.....马亚红,黄婉婷,刁开盛,李鹏飞,谭学才,董慧岭,覃方夸,雷福厚,刘绍刚(161)

铁锰泥除砷颗粒吸附剂对As(V)的吸附去除.....曾辉平,吕赛赛,杨航,尹灿,曹瑞华,王艳菊,李冬,张杰(170)

水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态.....马玉玲,马杰,陈雅丽,雷梅,郭华明,翁莉萍,李永涛(179)

阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响.....任爽,孟昭福,王腾,张洋,田凯,刘伟,闫东旭(187)

典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征.....赵雪,张子峰,祝富杰,李一凡,马万里(195)

水力停留时间对活性炭生物转盘处理污水的影响.....许雯佳,成小英(202)

环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性.....戴琦,刘锐,舒小铭,张永明,陈吕军(212)

AAO工艺低氧条件下的运行及其模拟.....曹特特,王林,李咏梅(219)

磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复.....顾澄伟,陈方敏,李祥,张程锦(227)

碳源对污水处理厂SAD工艺小试的影响.....李冬,赵世勋,王俊安,朱金凤,关宏伟,张杰(232)

容积负荷对ABR-MBR工艺反硝化除磷性能的影响.....吕亮,尤雯,韦佳敏,吴鹏,沈耀良(239)

DNBF-O₃-GAC组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物.....钟丽燕,郝瑞霞,王卫东,万京京,朱晓霞(247)

交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响.....孙洪伟,陈翠忠,吴长峰,赵华南,于雪,方晓航(256)

纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响.....周丰,王翻翻,钱飞跃,黄慧敏,沈耀良,周建民(263)

高含固污泥厌氧消化中Fe/S及pH对原位抑硫效率影响及其交互作用.....韩芸,曹玉芹,卓杨,王晓飞,韩雅婷,彭党聪(269)

浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析.....刘甜甜,崔崇威,赫俊国,唐建(276)

去除城市生活污泥中有机络合态金属强化其厌氧生物制气.....卢怡清,许颖,董滨,戴晓虎(284)

污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价.....王丰,李润东,李彦龙,赵云斌,杨天华(292)

初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的CH₄和N₂O通量日变化特征.....杨平,谭立山,黄佳芳,何清华,全川(300)

3种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响.....武岩,红梅,林立龙,刘梅,刘宇杰(310)

有机替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及N₂O排放的影响.....侯苗苗,吕凤莲,张弘毅,周应田,路国艳, Ayaz Muhammad,黎青慧,杨学云,张树兰(321)

拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应:¹³C-CO₂脉冲标记.....陈珊,祝贞科,袁红朝,王久荣,彭佩钦,葛体达,吴金水(331)

陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征.....兰志龙,赵英,张建国,李会杰,司炳成,焦瑞, Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial(339)

不同地表条件下生物炭对土壤氮挥发的影响.....邹娟,胡学玉,张阳阳,陈窈君,王向前,刘扬(348)

秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响.....徐国鑫,王子芳,高明,田冬,黄容,刘江,黎嘉成(355)

县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估.....李锦芬,瞿明凯,刘刚,黄标(363)

基于改进LUR模型的区域土壤重金属空间分布预测.....曾菁菁,沈春竹,周生路,陆春峰,金志丰,朱雁(371)

沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析.....李嘉康,宋雪英,魏建兵,王颖怡,李玉双,郑学昊(379)

磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化模拟铅镉污染土壤.....赵庆圆,李小明,杨麒,陈灿,钟振宇,钟宇,陈飞,陈寻峰,王祥(389)

控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响.....封文利,郭朝晖,史磊,肖细元,韩晓晴,冉洪珍,薛清华(399)

典型土壤双季稻对Cd吸收累积差异.....李欣阳,龙坚,王树兵,陈齐,董霞,蒋凯,侯红波,彭佩钦,廖柏寒(406)

松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征.....张曼胤,李梦洁,崔丽娟,王贺年,郭子良,徐卫刚,魏圆云,杨思,肖红叶(415)

硝酸盐对土壤反硝化活性及厌氧降解的影响.....代军帅,左小虎,王明霞,姚炎红,周志峰(422)

长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响.....王伟华,刘毅,唐海明,孙志龙,李宝珍,葛体达,吴金水(430)

海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫酸化菌群落分析方法的比较.....张玉,米铁柱,甄毓,陈焯,付璐璐,王勋功(438)

鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化生生物因子的关系.....袁丽娟,廖且根,张莉,张大文,罗林广,刘聚涛(450)

畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因分布特征.....张昊,王盼亮,杨清香,俞宁(460)

烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧飞灰性质的影响.....章骅,于思源,邵立明,何晶晶(467)

《环境科学》征稿简则(17) 《环境科学》征订启事(26) 信息(160, 255, 338)

铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除

曾辉平¹, 吕赛赛¹, 杨航², 尹灿¹, 曹瑞华¹, 王艳菊¹, 李冬¹, 张杰^{1,2}

(1. 北京工业大学建筑工程学院, 水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100124; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要: 以除铁除锰生物滤池反冲洗泥为主要原料制备除砷颗粒吸附剂 (granular adsorbents for arsenic removal, GA), 使用 SEM、XRD 与 BET 等技术对其进行表征, 并考察了 GA 对 As(V) 的吸附机制和性能. 结果表明, GA 表面粗糙且孔隙发达; XRD 图谱中出现石英晶体和少量赤铁矿晶体衍射峰, 内部结晶度差; 比表面积为 $43.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 存在大量介孔. 吸附动力学过程符合准二级动力学模型. Freundlich 等温方程更符合其吸附行为 ($R^2 = 0.994$). 最大吸附容量为 $5.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 进一步分析表明, 在 pH 为 1.1~9.5 的范围内, GA 对 As(V) 具有较好的吸附效果. H_2PO_4^- 与 SiO_3^{2-} 能显著抑制 As(V) 的吸附, 而 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 对吸附效果影响相对较小. GA 的可再生性好, 3 次再生后吸附量相当于初始吸附量的 82%.

关键词: 反冲洗泥; 除砷; 颗粒吸附剂; 表征; 吸附

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)01-0170-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201706209

Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal

ZENG Hui-ping¹, LÜ Sai-sai¹, YANG Hang², YIN Can¹, CAO Rui-hua¹, WANG Yan-ju¹, LI Dong¹, ZHANG Jie^{1,2}

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Granular adsorbents for arsenic removal (GA) made from the backwashing residuals from iron and manganese removal biofilters for groundwater were characterized and examined as an arsenate sorbent. The GA were characterized by SEM-EDS microscopy, X-ray diffraction (XRD), and BET surface area measurement. The results showed that the GA had rough surfaces, developed pores, and were mainly amorphous, with small fractions of crystalline quartz and hematite. The surface area of the GA, which consists of many mesopores, was $43.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The kinetic studies revealed that arsenate adsorption on the GA was described by a pseudo-second-order kinetic equation, and the Freundlich isotherm equation fit the arsenate adsorption well ($R^2 = 0.994$). The maximum adsorption capacity calculated by the Langmuir isotherm equation for As(V) was $5.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Further studies showed that the GA operated well for As(V) removal over a broad range in pH from 1.1 to 9.5. The coexistence of HCO_3^- and SO_4^{2-} had no great influence on arsenic adsorption, while the H_2PO_4^- and SiO_3^{2-} showed negative effects. The GA can be regenerated well, and 82% of the original adsorption capacity was maintained after three regeneration cycles.

Key words: backwashing residuals; arsenic remove; granular adsorbents; characterization; adsorption

砷是一种有毒的类金属元素, 被国际癌症研究机构(IARC)归为 A 类致癌物. 随着人类活动和工业的发展, 水体砷污染已成为全球性的严重环境问题^[1]. 为了降低砷对人类健康的威胁, 世界卫生组织(WHO)、美国和欧盟环保局均规定饮用水中砷的浓度限值为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[2, 3], 我国 2007 年 1 月 1 日起实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 将砷浓度标准由 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

水体除砷方法目前主要包括吸附法、膜分离法、离子交换法和生物法等, 其中吸附法因操作简单、绿色环保而受到广泛关注, 常见吸附剂中的铁

锰基吸附剂除砷效果良好, 是当前研究的热点^[4]. 水厂除铁除锰生物滤池反冲洗泥(铁锰泥)含有大量铁锰氧化物, 直接随反冲洗废水排放易造成环境问题. Ociński 等^[5]认为铁锰泥中含有的大量 Fe(III)(氢)氧化物和 Mn(IV)氧化物, 拥有巨大的除砷潜力, 并使用其进行吸附除砷实验, 得到了很好的除砷效果. 但粉末态铁锰泥吸附除砷结束后, 产生的吸附废料难以从水中回收, 带来新的环境问题,

收稿日期: 2017-06-21; 修订日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51308009); 北京市教委科技计划项目(KM201510005021)

作者简介: 曾辉平(1982~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为地下水水质净化理论及工程应用, E-mail: zenghuiping@bjut.edu.cn

限制了其在实际除砷工程中的应用。

因此本实验采用在铁锰泥中添加辅料制成颗粒并焙烧强化的工艺,将粉末态铁锰泥制成颗粒态吸附剂 GA,并对其吸附机制、性能进行了初步探索,以期为水体净化除砷以及铁锰泥回收利用提供绿色环保的新思路。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

主要仪器:电子分析天平,THZ-82 恒温振荡器,AFS-8230 原子荧光分光光度计(北京吉天仪器有限公司),pHSJ-3F 实验室 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司),陶瓷纤维马弗炉(TL3014,北京中科奥博科技有限公司)等。

主要试剂:硼氢化钾(优级纯)、氢氧化钠(优级纯)、硫脲(优级纯)、盐酸(分析纯)、 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、葡萄糖(分析纯)、海藻酸钠(生化纯)、硝酸钠(分析纯)、硝酸(分析纯)。铁锰泥来源于水厂稳定运行阶段的生物除铁除锰滤池,该水厂进水水质为:总铁 $14.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Fe^{2+} $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Mn^{2+} $0.8 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。收集滤池的反冲洗废水,静沉数日,将沉积在底部的污泥取出,自然风干,用研钵磨碎后过 100 目筛置于干燥处备用。

1.2 GA 的制备

分别称取质量比为 10:0.5:2 的铁锰泥粉末、海藻酸钠与葡萄糖,置于研钵中研磨混匀后取出,加入适量去离子水混匀,制成粒径 $1.0 \sim 2.0 \text{ mm}$ 的颗粒,置于阴凉通风处 24 h 陈化晾干后放入马弗炉中焙烧,焙烧条件为:预热温度 180°C ,预热时间 20 min,焙烧温度 350°C ,焙烧时间 60 min,升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。待经焙烧的颗粒冷却后,使用去离子水冲洗 3 次后于 100°C 烘干至恒重,得到 GA。

1.3 GA 的性能

1.3.1 GA 表征

使用日本 Hitachi 公司 S-570 型扫描电镜对 GA 表面形貌进行表征,加速电压 20 kV。德国布鲁克公司 BRUCKER D8 型 X 射线粉末衍射仪分析 GA 内部物相组成,衍射仪采用 Co 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,管电压 50 kV,管电流 50 mA,扫描速率 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。使用瑞士梅特勒公司 ASAP2020 型物理吸附仪对 GA 进行比表面积分析,分析前将 GA 置于 200°C 下脱气 2 h。

1.3.2 GA 的 pH_{pzc} 测定

采用酸碱趋势法^[5,6]测定 GA 的 pH_{pzc} 。方法如

下:各加入 100 mL 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液于一系列 250 mL 具塞锥形瓶中,使用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液调节初始 pH 至 1.4 ~ 11.9 之间,分别加入 0.1 g 的 GA, 25°C 下,以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速恒温振荡 24 h,至溶液 pH 稳定,水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后,测定最终的 pH。

1.4 吸附实验

1.4.1 吸附动力学实验

称取 0.8 g 的 GA 置于 1 L 聚乙烯瓶中,各加入 800 mL 质量浓度分别为 1、10、25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As(V) 溶液, 25°C 下,以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速恒温振荡。自反应开始至 36 h,间隔不同时间取 5 mL 水样,经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后,使用原子荧光分光光度计测定砷的残余量。

GA 对 As(V) 的吸附量计算公式为:

$$q = \frac{(c_0 - c)V}{m_0} \quad (1)$$

式中, q 为振荡结束时吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_0 为 As(V) 的初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c 为振荡结束时溶液中剩余 As(V) 质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液的体积, L; m_0 为 GA 投加量, g。

1.4.2 等温吸附实验

称取 0.1 g 的 GA 置于一系列 250 mL 具塞锥形瓶中,分梯度分别加入 100 mL 质量浓度范围在 $0.1 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 内的 As(V) 溶液, 25°C 下,以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速恒温振荡 12 h 后取水样,经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后,测定砷的残余量。

1.5 影响因素研究

(1) GA 投加量对除砷效率的影响 称取 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 及 0.8 g 的 GA 置于一系列 250 mL 具塞锥形瓶中,分别加入 100 mL 质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As(V) 溶液, 25°C 下,以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速恒温振荡 12 h 后取水样,经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后,测定砷的残余量。

(2) 初始 pH 对除砷效率的影响 称取 0.1 g 的 GA 置于一系列 250 mL 具塞锥形瓶中,分别加入 100 mL 质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As(V) 溶液,控制 pH 于 1.1 ~ 12.7 之间, 25°C 下,以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速恒温振荡 12 h 后取水样,经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后,测定砷的残余量。

(3) 共存阴离子对除砷效率的影响 称取 0.1 g 的 GA 置于一系列 250 mL 具塞锥形瓶中,分别加入 100 mL 质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As(V) 溶液,共

存阴离子分别为： SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 SiO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- ，各阴离子浓度均分为 0.1、1 和 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 这 3 个梯度。25℃下，以 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速恒温振荡 12 h 后取水样，经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后，测定砷的残余量。

1.6 再生实验

吸附实验中采用 As(V) 质量浓度为 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，GA 投加量 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，置于具塞锥形瓶后以 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速恒温振荡吸附 12 h。采用 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液对吸附 As(V) 后的 GA 进行再生，再生实验条件为：投量 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下恒温振荡 6 h。脱附完成后对 GA 进行去离子水冲洗和烘干，进入下一次吸附-循环，共循环 3 次，循环中各阶段结束后的水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后测定，计算各个循环中 GA 的单位吸附量。

2 结果与讨论

2.1 GA 的表征

GA 表面形貌特征如图 1 所示，从中可见 GA 表面有数量众多、大小不一的颗粒堆积团簇在一起，增大了 GA 的比表面积，利于增强对砷的吸附；GA 表面有明显的孔隙分布，孔结构发达，且多为中孔（2~50 nm）和大孔（>50 nm），孔道之间相互贯通连结，有利于内部孔道的充分利用，为砷的吸附提供有利条件。

GA 的 XRD 图谱如图 2 所示，其中有明显的石英衍射峰（JCPDS47-1301）。在 2θ 为 $26^\circ\sim 43^\circ$ 之间出现了馒头峰，与王小明等^[7]得出的水铁矿图谱相一致，说明 GA 中含有差结晶态的水铁矿。在 38° 、 41° 处有微弱的赤铁矿衍射峰（JCPDS 89-2810），张杰等^[8]的研究表明，铁锰泥的物相组成主要为 $\gamma\text{-FeOOH}$ ，不具有 X 射线可检出的完整的结晶构造。赤铁矿衍射峰的出现说明，在焙烧过程中部分铁

（氢）氧化物脱水生成赤铁矿，该过程与邹雪华等^[9]的针铁矿热分解成赤铁矿实验结果相似。

图 3 为 GA 的 N_2 吸附-脱附曲线，GA 的比表面积为 43.8 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，平均孔容为 0.1 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，最可几孔径为 3.8 nm，GA 中的孔主要以介孔形式存在。

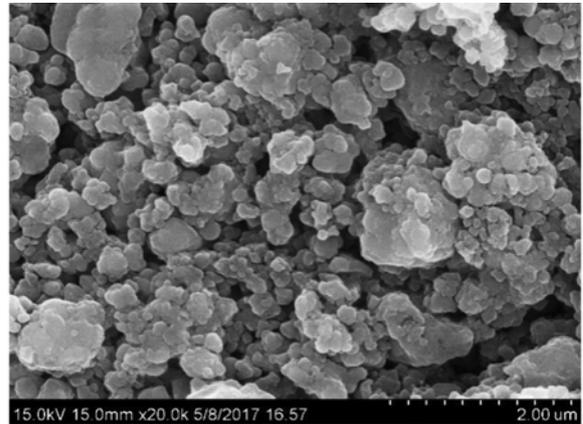


图 1 GA 电子扫描显微镜 (SEM) 图像

Fig. 1 SEM image of the GA

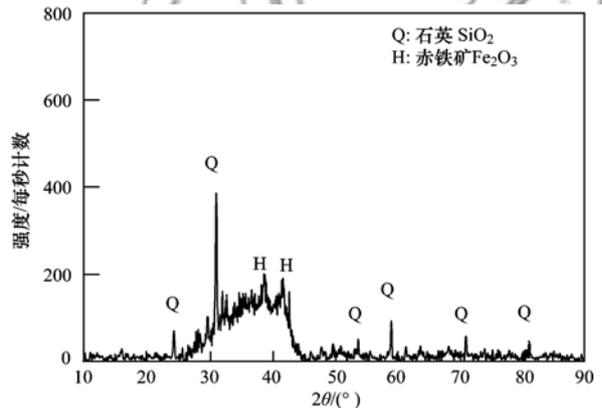


图 2 GA X 射线衍射 (XRD) 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction of the GA

在溶液为某一特定 pH 时，吸附剂解离成阴、阳离子的程度相当，所带电荷为零，溶液呈电中性，此时溶液 pH 为该物质的等电点 pH_{pzc} ^[10]。由于

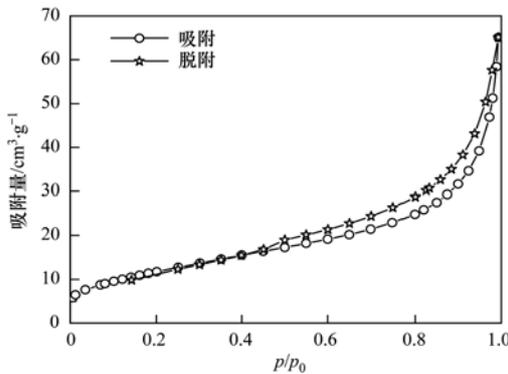


图 3 GA N_2 吸附-脱附曲线与孔径分布

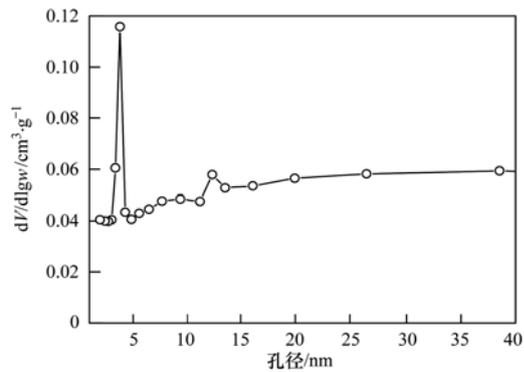


Fig. 3 Isotherm of nitrogen adsorption-desorption and pore size distribution of the GA

As(V)的吸附过程常涉及化学吸附过程和离子交换反应,因此,pH_{pzc}在除砷过程中有重要作用. 根据溶液的初始pH与最终pH作图,图中与平台出现位置对应的最终pH即为GA的pH_{pzc}^[5]. 如图4所示,GA的pH_{pzc} = 6.5.

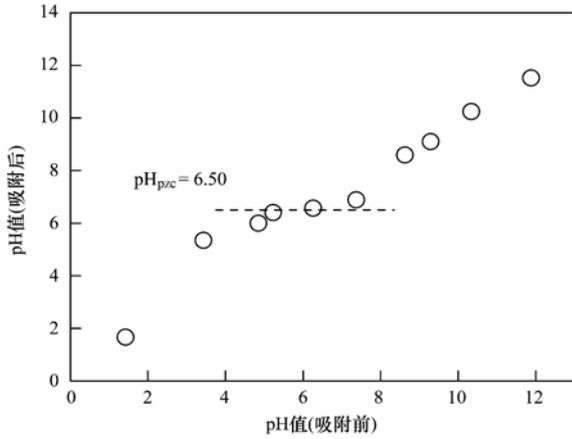


图4 吸附前后的溶液pH及GA的pH_{pzc}

Fig. 4 Plots of pH_{final} as a function of pH_{initial} for the determination of pH_{pzc}

2.2 GA 吸附动力学研究

采用准一级动力学速率方程[式(2)]与准二级动力学速率方程[式(3)]分别对GA吸附As(V)的动力学数据进行非线性拟合,As(V)初始浓度分别

为1、10和25 mg·L⁻¹. 拟合曲线见图5,拟合参数见表1.

$$q_t = q_e - q_e e^{-k_1 t} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{tk_2 q_e^2}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

式中,t为反应时间,h; q_t为在t时刻GA的吸附量,mg·g⁻¹; q_e为吸附达到平衡时GA的吸附量,mg·g⁻¹; k₁和k₂分别为准一级和准二级动力学方程的速率常数,g·(mg·h)⁻¹.

由图5可以看出,较之准一级动力学速率方程(R₁² = 0.990, R₁₀² = 0.864, R₂₅² = 0.853),准二级动力学速率方程(R₁² = 0.995, R₁₀² = 0.944, R₂₅² = 0.938)能更好地描述GA对As(V)的吸附动力学过程,即化学吸附是GA对As(V)吸附的关键性因素. 董一慧等^[11]采用涂铁石英砂和Qi等^[12]采用铁锰复合氧化物负载壳聚糖微珠等吸附材料吸附除砷时,其吸附动力学结论均遵循 Lagergren 准二级动力学模型.

以初始As(V)浓度为10 mg·L⁻¹时GA的吸附动力学曲线为例,反应开始的2 h内,吸附速率较快,之后随着溶液中As(V)浓度的降低,导致吸附速率有所减缓,反应时间超过12 h后,基本达到吸附平衡状态.

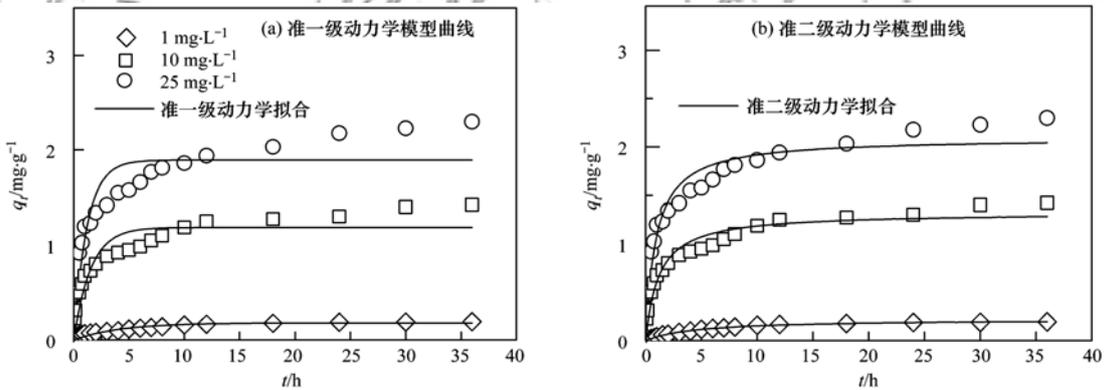


图5 吸附动力学动力学模型曲线

Fig. 5 Curves for the kinetic models

表1 准一级和准二级动力学模型拟合参数

Table 1 Parameters for the kinetic models

| 初始As(V)浓度 /mg·L ⁻¹ | q _{36h} ¹⁾ /mg·g ⁻¹ | 准一级动力学速率方程 | | | 准二级动力学速率方程 | | |
|----------------------------------|---|---|--|----------------|---|--|----------------|
| | | k ₁ /g·(mg·h) ⁻¹ | q _{e1} /mg·g ⁻¹ | R ² | k ₂ /g·(mg·h) ⁻¹ | q _{e2} /mg·g ⁻¹ | R ² |
| 1 | 0.194 | 0.193 | 0.187 | 0.990 | 0.989 | 0.221 | 0.995 |
| 10 | 1.425 | 0.651 | 1.189 | 0.864 | 0.648 | 1.325 | 0.944 |
| 25 | 2.301 | 0.826 | 1.894 | 0.853 | 0.521 | 2.093 | 0.938 |

1) q_{36h}为GA对As(V)的36 h吸附量

吸附过程一般包括以下 3 个步骤:①吸附质从水相主体通过吸附剂表面的一层假想的流体介膜扩散至颗粒外表面,即膜扩散阶段;②吸附质从颗粒外表面进入颗粒内孔中向颗粒内表面扩散,即内扩散阶段;③吸附质在吸附位点被吸附剂吸附,即吸附反应阶段;吸附过程的总速率取决于上述过程最慢的阶段.在整个吸附过程中,吸附反应阶段的速率很快,可迅速在微孔表面各点上建立吸附平衡,因此总的吸附速率一般由膜扩散、内扩散或由两者共同控制^[13,14].但准二级动力学不能明确反应各个吸附阶段的速率^[12],为进一步确定颗粒吸附剂对 As(V) 的反应速率控制过程,采用 Weber-Morris 颗粒内扩散模型方程[式(4)]对动力学数据进行拟合:

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

式中, k_{id} 为内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{-0.5})^{-1}$; C 为反应边界层效应的常数.

如果吸附量 q_t 与 $t^{0.5}$ 呈线性关系并通过原点,则表明吸附由内扩散控制,若不通过原点,截距 C 越大,膜扩散在速率控制步骤中的影响也越大. GA 对 As(V) 吸附动力学数据与内扩散模型拟合结果如图 6 所示,拟合参数在表 2 给出. 由图 6 可看出,总体上 q_t 对 $t^{0.5}$ 呈多线段关系,说明不同阶段控制吸附速率的步骤不同^[12]:在最初的快速吸附阶段,吸附速率由颗粒内扩散步骤控制,相关系数 R^2 均在 0.98 以上. 快速吸附阶段中,溶液 As(V) 浓度较高,单位 GA 吸附剂可接触的吸附质较多,反应速率主要受内扩散速率的影响,此时,液相与固相两相界面浓度梯度大,对应较高的传质推动力,因此吸附速

率相对较快. 同理,初始 As(V) 浓度越高,传质推动力越高,吸附越快($k_{id1,1} = 0.067 < k_{id1,10} = 0.667 < k_{id1,25} = 1.170$). 以初始砷浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的吸附过程为例,反应进行 2 h 后,吸附剂表面吸附位点逐渐饱和,As(V) 进入吸附剂内部被吸附至内表面,内扩散阻力不断增大. 随着溶液 As(V) 浓度的逐步降低与内扩散阻力的增大,吸附速率开始下降,该阶段吸附反应是膜扩散和内扩散共同作用的过程. 到后期阶段,溶液中吸附质浓度降低,且由于吸附剂内扩散阻力增大和表面吸附位点的饱和,吸附过程基本达到稳态.

GA 的吸附动力学行为符合准二级动力学方程与 Weber-Morris 颗粒内扩散模型,进一步说明,GA 的吸附过程的不同阶段控制吸附速率的步骤不同. 并且,GA 吸附 As(V) 的过程中包含化学吸附过程,该化学反应可能是 As(V) 在 GA 表面发生专性吸附,生成内球形络合物,从得到吸附去除^[3].

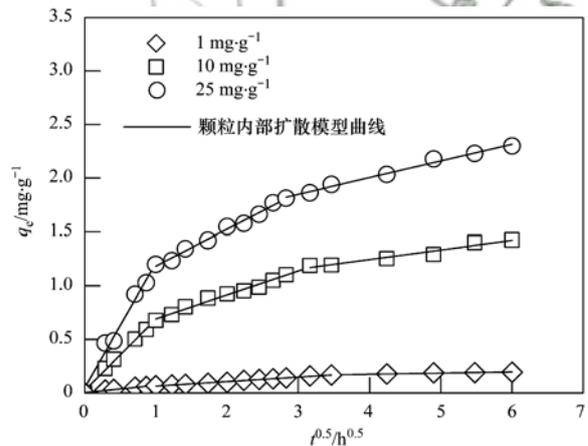


图 6 颗粒内部扩散模型曲线

Fig. 6 Curves for the interparticle diffusion models

表 2 GA 吸附 As(V) 颗粒内扩散模型参数

Table 2 Intraparticle diffusion parameters for As(V) adsorption on the GA

| 初始 As(V) 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | k_{id1} / $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ | R^2 | k_{id2} / $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ | R^2 | k_{id3} / $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ | R^2 |
|--|---|-------|---|-------|---|-------|
| 1 | 0.067 | 0.986 | 0.042 | 0.990 | 0.010 | 0.944 |
| 10 | 0.667 | 0.995 | 0.224 | 0.985 | 0.085 | 0.945 |
| 25 | 1.170 | 0.983 | 0.341 | 0.989 | 0.155 | 0.989 |

2.3 GA 等温吸附研究

Langmuir 方程适合描述表面均匀的、吸附质之间无相互作用的单分子层吸附; Freundlich 方程适合描述非均质、多层吸附^[5]. 以 Langmuir 方程[式(5)]和 Freundlich 方程[式(6)]拟合得出吸附等温线如图 7 所示,其参数见表 3.

Langmuir 吸附等温式:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q_e K_L} + \frac{c_e}{Q_e} \quad (5)$$

式中, c_e 为达到平衡时溶液中砷的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q_e 为达到饱和时的极限吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为吸附常数,与吸附能有关.

Freundlich 吸附等温式:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (6)$$

式中, K_F 为 Freundlich 吸附系数; n 为常数。

由图 7 可知, GA 对 As(V) 的吸附容量随平衡溶液中 As(V) 浓度的增加而增加。相较于 Langmuir 方程, 使用 Freundlich 方程模拟吸附等温线能更好地描述 GA 对 As(V) 的吸附 ($R_L^2 = 0.984 < R_F^2 = 0.994$)。GA 对 As(V) 的吸附过程更符合非均质、多层吸附的特点。拟合参数 $1/n < 1$ 代表反应容易进行, 且发生化学吸附, $1/n > 2$ 说明反应很难进行^[5,15], 本文中 $1/n = 0.630 < 1$ 说明该反应较易进行, 且进一步证实了吸附过程中发生了化学吸附过程。

由 Freundlich 方程不能直接得到 GA 对 As(V) 的最大吸附量, 参考 Langmuir 方程拟合得出的 $Q_e = 5.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 发现其低于粉末态铁锰泥吸附量, 造成这一结果的原因是制备过程中, 相较于原材料铁锰泥, GA 的比表面积发生了不可避免地降低, 内部物相也发生了部分水铁矿向赤铁矿的转变, 根据豆小敏等^[16]的研究结果, 水铁矿除砷能力远远高于赤铁矿, 因此造成 GA 除砷效果下降。

GA 与其他吸附剂的对比如表 4 所示, GA 吸附

量低于原料铁锰泥, 显著高于矿物吸附材料和磁性吸附材料, 略优于生物炭/铁锰氧化物复合吸附剂, 作为除砷吸附剂具有良好的实际应用前景。

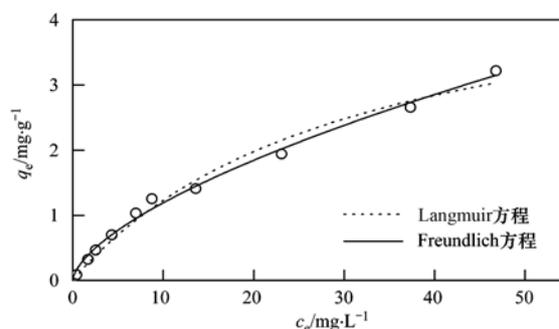


图 7 Langmuir、Freundlich 方程拟合吸附等温线 (25°C)

Fig. 7 Langmuir and Freundlich isothermal adsorption simulation (25°C)

表 3 吸附等温线拟合参数

Table 3 Isotherm parameters for arsenic adsorption on the granular adsorbent

| Langmuir | | Freundlich | | | |
|-------------------------------------|-------|------------|-------|-------|---------|
| $Q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | K_L | R_L^2 | K_F | $1/n$ | R_F^2 |
| 5.05 | 0.032 | 0.984 | 0.279 | 0.630 | 0.994 |

表 4 部分吸附剂对 As(V) 的最大吸附容量¹⁾

Table 4 Maximum adsorption capacity of some adsorbents

| 吸附剂 | 粒径范围 /mm | As(V) 最大吸附容量 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | pH | 温度/°C | 文献 |
|-------------------|-----------------------|--|------|-------|------|
| 新型除砷颗粒吸附剂 GA | 1.00 ~ 2.00 | 5.05 | ~7.0 | 25 | 本研究 |
| 铁锰氧化物反冲洗泥 | <0.15 | 40.98 | ~7.0 | 25 | [4] |
| 改性菱铁矿 | 0.28 ~ 0.07 | 1.03 | ~7.0 | 25 | [17] |
| 天然磁铁矿 | <0.07 | 0.42 | ~7.0 | 25 | [18] |
| 改性蜂窝煤渣 | ~0.50 | 1.45 | 7.0 | 25 | [19] |
| 改性天然磁铁矿 | — ²⁾ | 1.01 | 7.0 | 25 | [20] |
| 活性氧化铝 | <0.18 | 3.50 | 6.9 | 25 | [21] |
| 天然磁黄铁矿 | 0.15 ~ 0.18 | 2.46 | — | 30 | [22] |
| 桑树杆生物炭/铁锰氧化物复合吸附剂 | <0.85 | 4.87 | 5.0 | 25 | [23] |
| 铁基介孔微球 | 9.27×10^{-4} | 0.56 | 4.0 | 25 | [24] |

1) 表 4 中最大吸附量均由 Langmuir 方程拟合得出; 2) “—”表示文献中没有相关数据

2.4 GA 吸附去除 As(V) 影响因素研究

2.4.1 GA 投加量对 GA 去除 As(V) 的影响

GA 投加量对 GA 去除 As(V) 的影响如图 8 所示。从中可见, 随着 GA 投加量的上升, 总吸附 As(V) 量也不断上升, 但上升趋势不断减弱; 在 $0.2 \sim 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 随着 GA 投加量的增加, 单位吸附容量迅速下降, 当投加量大于 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 单位吸附量仍呈下降趋势, 但降低速率变缓。在吸附过程中, 随着 GA 投加量的增加, 可吸附 As(V) 的活性位点增多, 使得被吸附 As(V) 总量增多; 但是随着吸 GA 投加量增加, 溶液中 As(V) 与吸附剂的质量

比率逐渐降低, 导致单位质量 GA 表面的利用率的降低, 进而引起吸附剂的单位吸附容量下降。综合考虑 GA 投加量对其去除 As(V) 的影响与实验条件后, 本文选择 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为最佳投加量。

2.4.2 pH 对 GA 去除 As(V) 的影响

溶液 pH 对吸附剂的吸附性能起着重要的作用, 它不但影响吸附剂的表面性质, 而且影响吸附质在溶液中存在的物种形态。

pH 对 GA 去除 As(V) 的影响如图 9 所示。在较宽的 pH 范围 (1.1 ~ 9.5) 内, 对 As(V) 表现出较好的吸附性能, 且 pH 越低, 吸附效果越好。pH 为

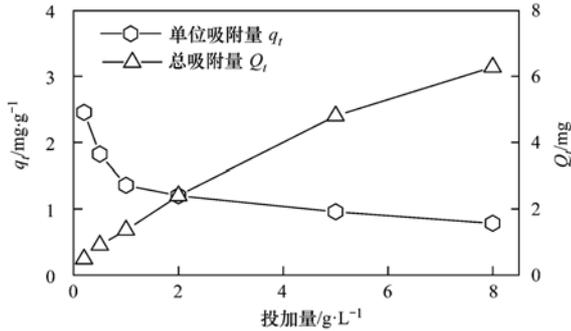


图 8 投加量对除砷效率的影响

Fig. 8 Effect of dosage on As(V) removal

6.8 和 9.5 时,单位吸附量分别为 $1.36 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.30 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 $\text{pH} = 12.7$ 时,单位吸附量仅为 $0.39 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 经测定 GA 的 $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.5$, 当溶液 $\text{pH} < 6.5$ 时,GA 表面带正电荷. 而砷酸 (H_3AsO_4) 在 pH 为 4 ~ 10 的水质条件下会发生解离,生成 H_2AsO_4^- 或 HAsO_4^{2-} [25], 因此在酸性条件下,强烈的质子化作用使 GA 表面正电荷增加,强化了吸附剂与 H_2AsO_4^- 或 HAsO_4^{2-} 的静电引力,从而有利于 GA 对 As(V) 的吸附; 当 $\text{pH} > 6.5$ 后,GA 表面负电荷累积,与 H_2AsO_4^- 或 HAsO_4^{2-} 之间静电斥力增强,导致吸附作用减弱. 在 pH 升高至 9.5 时,虽然 GA 表面带负电,与 As(V) 之间静电作用表现为斥力,但仍保持较高的吸附能力,从而可以推测 GA 对 As(V) 的吸附是静电非专性吸附和配位络合专性吸附共同作用的结果 [5].

天然水体的 pH 范围为 6.0 ~ 7.5 [26], 此时 GA 对天然水体中 As(V) 的吸附不受 pH 的影响. 《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 规定铁和锰的最高浓度限值分别为 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 因此有必要考察吸附过程中有无发生铁锰离子的溶出. 实验结果表明, pH 在 1.1 ~ 12.7 范围内时,GA 去除 As(V) 过程中溶液铁、锰离子浓度均低于 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 始终严格满足饮用水卫生标准. 将吸附过程结束后的 GA 进行冲洗和烘干后,置于去离子水中 24 h,水样中均未检出砷、锰元素,说明 GA 吸附性能稳定.

2.4.3 共存阴离子对 GA 去除 As(V) 的影响

本文还考察了天然含砷水体中常见的阴离子对 GA 吸附去除 As(V) 的影响,结果如图 10 所示.

当 SO_4^{2-} 浓度由 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,GA 吸附对 As(V) 的吸附去除效果影响不大,单位 As(V) 吸附量仅有微弱的增加. 当 HCO_3^- 浓度为 0.1、1 和 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

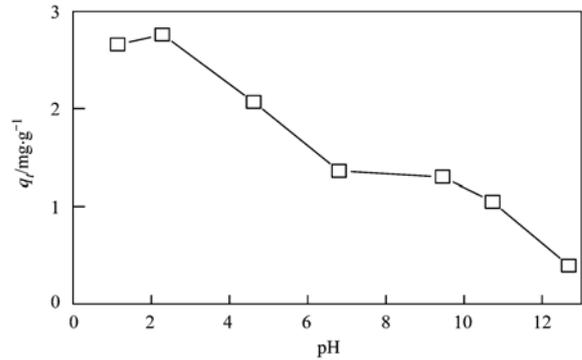


图 9 初始 pH 对除砷效率的影响

Fig. 9 Effect of pH on As(V) removal

时,GA 吸附对 As(V) 的单位吸附量分别为 1.27、1.14 和 $0.89 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明 HCO_3^- 浓度越高对 GA 吸附除砷的抑制越明显. pH 检测表明,当 HCO_3^- 为 0.1、1 和 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,溶液 pH 分别为 6.8、8.4 和 9.6. 因此, HCO_3^- 抑制 GA 吸附除砷的原因可能是由于 HCO_3^- 的加入引起了溶液 pH 的升高,从而导致 GA 表面电负性增加,静电排斥作用导致 GA 对 As(V) 吸附效果减弱 [4].

由图 10 可知, H_2PO_4^- 与 SiO_3^{2-} 的存在对 GA 的除砷效果有明显的影响,当 H_2PO_4^- 与 SiO_3^{2-} 的浓度仅为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,单位吸附量仅为没有这两种阴离子存在时吸附量的 42% 和 58%, 当两种共存离子浓度分别达到 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,单位吸附量仅为 $0.06 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, GA 几乎完全丧失除砷能力. 出现这种现象的原因可能是这两种阴离子与砷酸根阴离子结构相似,可以与吸附剂表面的羟基或水合基进行配位交换,部分代替 As(V) 在 GA 表面发生专性吸附 [4], 同时还发生电正性吸附位点的竞争,增强了 GA 表面的电负性,最终导致了 GA 对 As(V) 吸附效果的大幅下降.

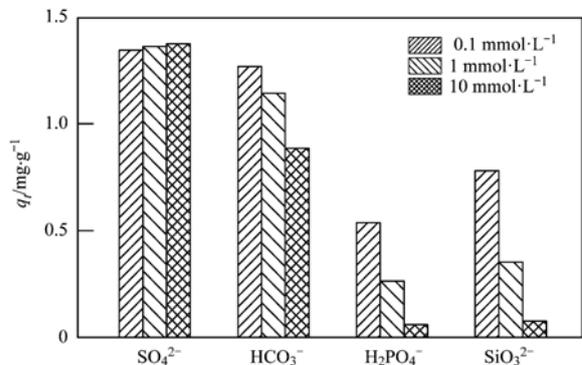


图 10 共存阴离子对除砷效率的影响

Fig. 10 Effect of coexistence of anions on As(V) removal

2.5 GA 脱附再生性能研究

为了考察 GA 的再生能力,对其进行了吸附-脱

附循环实验. 结果表明, GA 抗磨损与回收性能好, 每次再生循环中, 均保持 95% 以上的回收率. GA 第一、二、三次再生后的吸附量分别为初始吸附量的 97%、86%、82%. 在中性及弱酸性条件下, GA 表面质子化变成 OH_2^+ 的羟基在强碱性条件下发生去质子化反应, 转变为 O^- , 失去对五价砷阴离子的静电引力作用^[27], 且大量氢氧根参与竞争吸附点位, GA 表面电位变负, 故而发生脱附. GA 对五价砷的吸附原理不仅包含静电作用, 还有砷与羟基铁之间的专性络合作用, 在种种原因影响下, 每次再生循环中, 均有部分 As(V) 无法被洗脱^[28]. 因此随着再生循环次数的增加, GA 对 As(V) 的吸附能力不断下降, 但在进行 3 次再生后 GA 仍然保留了相当于初始吸附量 82% 的除砷能力, 说明 GA 较易再生, 克服了其原材料粉末态铁锰泥不易回收的缺点^[4].

3 结论

(1) 以铁锰泥、海藻酸钠、葡萄糖为原料, 按照 10:0.5:2 的质量配比, 在 180℃ 条件下预热 20 min, 并在 350℃ 条件下焙烧 60 min 后制备的除砷颗粒吸附剂(GA), 具有表面粗糙, 孔隙发达, 内部结晶较差和内部多介孔等特征, 对 As(V) 具有良好的吸附去除效果.

(2) GA 对 As(V) 的吸附符合准二级动力学方程. 等温吸附过程符合 Freundlich 方程模型, 最大吸附容量为 $5.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 在 pH 为 1.1~9.5 范围内, GA 对 As(V) 有较好去除能力, 当 pH > 12.7 时, 吸附效果很差, 仅为 $0.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; H_2PO_4^- 与 SiO_3^{2-} 能显著抑制 GA 对 As(V) 的吸附, 而 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 对吸附过程影响相对较小.

(3) GA 的脱附再生性能好, 当使用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液为再生液时, 3 次再生后吸附量能保持初始吸附量的 82% 左右.

参考文献:

- [1] 林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 等. 不同粒径铁铝泥对砷(III)的吸附效果[J]. 环境科学, 2013, **34**(7): 2758-2765.
Lin L, Xu J R, Wu H, et al. Effectiveness of arsenite adsorption by ferric and alum water treatment residuals with different grain sizes[J]. Environmental Science, 2013, **34**(7): 2758-2765.
- [2] Karagas M R, Gossai A, Pierce B, et al. Drinking water arsenic contamination, skin lesions, and malignancies: a systematic review of the global evidence[J]. Current Environmental Health Reports, 2015, **2**(1): 52-68.
- [3] Simsek E B, Özdemir E, Beker U. Zeolite supported mono- and bimetallic oxides: promising adsorbents for removal of As(V) in aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **220**: 402-411.
- [4] 赵运新, 曾辉平, 吕育锋, 等. 生物除铁除锰滤池反冲洗铁锰泥除 As(V) 研究[J]. 中国给水排水, 2017, **33**(11): 1-6.
- [5] Ociński D, Jacukowicz-Sobala I, Mazur P, et al. Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water-Characterization of physicochemical properties and adsorption studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **294**: 210-221.
- [6] 杨洁扬, 黄张根, 韩小金, 等. 孔结构对活性炭吸附水溶液中铅离子的影响[J]. 物理化学学报, 2015, **31**(10): 1956-1962.
Yang J Y, Huang Z G, Han X J, et al. Effect of activated carbon pore structure on the adsorption of Pb(II) from aqueous solution[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, **31**(10): 1956-1962.
- [7] 王小明, 杨凯光, 孙世发, 等. 水铁矿的结构、组成及环境地球化学行为[J]. 地学前缘, 2011, **18**(2): 339-347.
Wang X M, Yang K G, Sun S F, et al. The structure and composition of ferrihydrite and its environmental geochemical behaviors[J]. Earth Science Frontiers, 2011, **18**(2): 339-347.
- [8] 张杰, 李冬, 杨宏, 等. 生物固锰除锰机理与工程技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005.
- [9] 邹雪华, 陈天虎, 刘海波, 等. 热处理针铁矿的结构与色度演化[J]. 硅酸盐学报, 2013, **41**(5): 669-673.
Zou X H, Chen T H, Liu H B, et al. Structural and chromatic evolution of goethite by thermal treatment[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, **41**(5): 669-673.
- [10] 王献辉. 喷雾干燥法制备铁基吸附剂及吸附除砷性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016. 24.
Wang X H. Preparation of Fe-based Adsorbents by Spray Drying and its arsenic adsorption performances[D]. Changsha: Hunan University, 2016. 24.
- [11] 董一慧, 马腾, 周舒晗, 等. 涂铁石英砂去除水中 As(V) 的实验研究[J]. 水文地质工程地质, 2015, **42**(2): 126-131.
Dong Y H, Ma T, Zhou S H, et al. Experimental study of removal of As(V) from water with iron oxide-coated sand[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2015, **42**(2): 126-131.
- [12] Qi J Y, Zhang G S, Li H N. Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead[J]. Bioresource Technology, 2015, **193**: 243-249.
- [13] 李坤权, 郑正, 罗兴章, 等. KOH 活化微孔活性炭对对硝基苯胺的吸附动力学[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(2): 174-179.
Li K Q, Zheng Z, Luo X Z, et al. Adsorption kinetics of p-nitroaniline onto microporous carbon activation with KOH[J]. China Environmental Science, 2010, **30**(2): 174-179.
- [14] 姜博汇, 林建伟, 詹艳慧, 等. 不同铝负载量铝改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比[J]. 环境科学, 2017, **38**(6): 2400-2411.
Jiang B H, Lin J W, Zhan Y H, et al. Comparison of phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonites with different zirconium loading levels[J]. Environmental Science, 2017, **38**(6): 2400-2411.
- [15] 吴晴雯, 孟梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物炭对水中菲和 1,1-二氯乙烯的吸附特性[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 680-688.

- Wu Q W, Meng L, Zhang Z H, *et al.* Sorption characteristics of phenanthrene and 1,1-dichloroethene onto reed straw biochar in aquatic solutions [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 680-688.
- [16] 豆小敏, 于新, 赵蓓, 等. 5 种铁氧化物去除 As(V) 性能的比较研究[J]. *环境工程学报*, 2010, **4**(9): 1989-1994.
Dou X M, Yu X, Zhao B, *et al.* A performance comparison of arsenate removal from water by five iron oxides [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, **4**(9): 1989-1994.
- [17] 赵凯, 郭华明, 李媛, 等. 天然菱铁矿改性及强化除砷研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(2): 459-468.
Zhao K, Guo H M, Li Y, *et al.* Modification of natural siderite and enhanced adsorption of arsenic [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(2): 459-468.
- [18] 刘春华, 郭华明, 郑伟, 等. 天然磁铁矿吸附-电感耦合等离子体质谱测定砷[J]. *分析化学*, 2011, **39**(1): 115-119.
Liu C H, Guo H M, Zheng W, *et al.* Natural magnetite solid phase extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of arsenic in water [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, **39**(1): 115-119.
- [19] Zhu J, Baig S A, Sheng T T, *et al.* Fe₃O₄ and MnO₂ assembled on honeycomb briquette cinders (HBC) for arsenic removal from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **286**: 220-228.
- [20] 吴昆明, 郭华明, 魏朝俊. 天然磁铁矿化学改性及其在水体除砷中的应用[J]. *岩矿测试*, 2017, **36**(1): 32-39.
Wu K M, Guo H M, Wei C J. Chemical modification of natural magnetite and its application in arsenic removal from a water environment [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, **36**(1): 32-39.
- [21] Lin T F, Wu J K. Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics [J]. *Water Research*, 2001, **35**(8): 2049-2057.
- [22] 刘卓, 张小梅, 肖才林, 等. 利用天然磁黄铁矿去除水中 As(V) 的研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(10): 3701-3708.
- Liu Z, Zhang X M, Xiao C L, *et al.* As(V) removal from water with natural pyrrhotite [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(10): 3701-3708.
- [23] 秦艳敏, 梁美娜, 王敦球, 等. 桑树杆生物炭/铁锰氧化物复合吸附剂的制备及其对 As(V) 的吸附机理研究[J]. *农业环境科学学报*, 2016, **35**(7): 1398-1406.
Qin Y M, Liang M N, Wang D Q, *et al.* Preparation and arsenic adsorption and its mechanisms by mulberry stem biochar/Fe-Mn oxides composite adsorbent [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, **35**(7): 1398-1406.
- [24] 聂东阳, 黎飞虎, 周宏仓. 铁基介孔微球的合成、表征及其对水中微量 As(V) 的吸附[J]. *科学技术与工程*, 2014, **14**(23): 265-270.
Nie D Y, Li F H, Zhou H C. Fe-based microsphere: synthesis, characterization and adsorption performance for aqueous trace As(V) [J]. *Science Technology and Engineering*, 2014, **14**(23): 265-270.
- [25] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, **17**(5): 517-568.
- [26] 李冬, 曾辉平, 张杰. 饮用水除铁除锰科学技术进展[J]. *给水排水*, 2011, **37**(6): 7-13.
Li D, Zeng H P, Zhang J. Review of iron and manganese removal technology in drinking water [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2011, **37**(6): 7-13.
- [27] 付小琳. Fe₃O₄-MnO₂ 纳米材料吸附除砷(Ⅲ)及磁性分离方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015. 54-55.
Fu X L. Adsorption for arsenite removal by Fe₃O₄-MnO₂ nanomaterials and magnetic separation method research [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015. 54-55.
- [28] 司涛. 除砷吸附剂的脱附及再生过程[D]. 天津: 天津大学, 2008. 23-26.
Si T. The desorption and regeneration of adsorbent for arsenic removal [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008. 23-26.

CONTENTS

| | |
|---|--|
| Variation of O ₃ Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015 | WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, <i>et al.</i> (1) |
| Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing | XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (9) |
| Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM ₁₀ Around Electroplating Plants | ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (18) |
| Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} in Yulin City, Guangxi | HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, <i>et al.</i> (27) |
| Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea | ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i> (38) |
| Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province | YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, <i>et al.</i> (49) |
| Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images; A Case Study in Nanjing | WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (57) |
| Simulation of Nitrate Isotopic (δ ¹⁵ N and δ ¹⁸ O) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model | WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, <i>et al.</i> (68) |
| Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed | CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, <i>et al.</i> (77) |
| Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir | YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (89) |
| Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin | ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (99) |
| Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China | WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, <i>et al.</i> (109) |
| Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in Groundwater in Beijing | CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (117) |
| Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River | YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, <i>et al.</i> (123) |
| Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China | ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, <i>et al.</i> (130) |
| Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment | ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, <i>et al.</i> (137) |
| Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu(CN) ₃ ²⁻ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate | DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (145) |
| Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation | PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, <i>et al.</i> (152) |
| Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions | MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, <i>et al.</i> (161) |
| Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal | ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, <i>et al.</i> (170) |
| Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid | MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i> (179) |
| Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol | REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, <i>et al.</i> (187) |
| Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater | ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, <i>et al.</i> (195) |
| Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor | XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying (202) |
| Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor | DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, <i>et al.</i> (212) |
| Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation | CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei (219) |
| Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System | GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i> (227) |
| Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant | LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (232) |
| Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process | LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (239) |
| Combined Process of DNBf-O ₃ -GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal | ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, <i>et al.</i> (247) |
| Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge | SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (256) |
| Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor | ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (263) |
| Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H ₂ S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion | HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, <i>et al.</i> (269) |
| Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin | LIU Tian-tian, CUI Cheng-wei, HE Jun-guo, <i>et al.</i> (276) |
| Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge | LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, <i>et al.</i> (284) |
| Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation | WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, <i>et al.</i> (292) |
| Diurnal Variations of CH ₄ and N ₂ O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter | YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (300) |
| Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District | WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, <i>et al.</i> (310) |
| Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N ₂ O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System | HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, <i>et al.</i> (321) |
| Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ¹³ C-CO ₂ Pulse-labeling | CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (331) |
| Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi | LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, <i>et al.</i> (339) |
| Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions | ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (348) |
| Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration | XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, <i>et al.</i> (355) |
| Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale | LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, <i>et al.</i> (363) |
| Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals | ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (371) |
| Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area | LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, <i>et al.</i> (379) |
| Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash | ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, <i>et al.</i> (389) |
| Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures | FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, <i>et al.</i> (399) |
| Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System | LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, <i>et al.</i> (406) |
| Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapigou Gold Mine in the Songhua River Upstream | ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, <i>et al.</i> (415) |
| Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation | DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, <i>et al.</i> (422) |
| Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil | WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, <i>et al.</i> (430) |
| Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies | ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, <i>et al.</i> (438) |
| Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physicochemical and Biological Factors in Poyang Lake | YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, <i>et al.</i> (450) |
| Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures | ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, <i>et al.</i> (460) |
| Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators | ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, <i>et al.</i> (467) |