

百方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.9
第40卷 第9期

目次

气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征 杜翔, 赵普生, 董群, 苏捷 (3849)

郑州市 2014~2017 年大气污染特征及气象条件影响分析 郭蒙蒙, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (3856)

济南市背景区域大气 PM_{2.5} 污染特征及其对能见度的影响 别淑君, 杨凌霄, 高颖, 姜盼, 李岩岩, 杨雨蒙, 赵彤, 王文兴 (3868)

聊城市冬季 PM_{2.5} 中多环芳烃来源解析及健康风险评估 刘晓迪, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 周贝贝, 刘子亭, 衣雅男, 李静, 魏本杰, 伏梦璇 (3875)

2001~2017 年全国气溶胶光学厚度时空分布及变化趋势 刘海知, 郭海燕, 马振峰, 徐辉, 包红军, 徐成鹏 (3886)

长三角地区吸收性气溶胶时空分布特征 赵楠, 曹梵诗, 田晴, 陈勇航, 刘琼, 黄艺伟, 王羽佳 (3898)

燃煤锅炉颗粒物化学组成排放特征 杨艳蓉, 周雪明, 秦娟娟, 谭吉华, 胡京南, 陈荣志, 段菁春, 李艳 (3908)

高速公路沿线 PM_{2.5} 中重金属污染特征 李晓宝, 廖祖文, 赵红, 彭成辉, 谭腾飞, 黄萍 (3916)

北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险 胡月琪, 郭建辉, 张超, 王铮, 颜旭, 杨懂艳, 刘兆莹 (3924)

风蚀扬尘抑尘剂效率测试方法与应用 秦建平, 李贝贝, 杨涛, 宋博, 黄玉虎, 张春荣 (3935)

京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 刘文文, 方莉, 郭秀锐, 聂磊, 王敏燕 (3942)

成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱 周子航, 邓也, 吴柯颖, 谭钦文, 周小玲, 宋丹林, 黄凤霞, 曾文斌 (3949)

工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估 孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 崔焕文, 王亘 (3962)

典型华北农村地区冬季 HONO 的浓度水平及来源分析 王玉征, 薛朝阳, 张成龙, 刘鹏飞, 张圆圆, 陈晖, 陈建民, 牟玉静, 刘俊峰 (3973)

不同方法制备 Co₃O₄ 催化剂 CO-SCR 性能及机制 仲雪梅, 张涛, 李佳萌, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振 (3982)

全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征 崔文杰, 彭吉星, 谭志军, 翟毓秀, 郭萌萌, 李兆新, 牟海津 (3990)

江苏水源地型水库异味物质发生风险及影响因素 史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 邹伟, 胡林娜, 笄文怡, 季鹏飞 (4000)

城镇流域水体-沉积物中溶解性有机质的荧光特性及影响因素:以宁波市小浞江为例 高凤, 邵美玲, 唐剑锋, 曹昌丽, 易辉 (4009)

水华对沉积物中氮的转化和去除的影响 肖琳, 杨佳怡 (4018)

沉积物有效态磷对湖库富营养化的指示及适用性 刘辉, 胡林娜, 朱梦圆, 赵林林, 许海, 邹伟, 史鹏程, 韩慧洁, 季鹏飞, 朱广伟 (4023)

汾河下游雨季硝酸盐污染源解析 汪银龙, 冯民权, 董向前 (4033)

新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (4042)

基于多个扩增子的 DNA metabarcoding 技术探究黄海微型真核浮游植物多样性 张莉, 张远, 林佳宁, 王书平 (4052)

FG、MFG 和 MBFG 浮游植物功能群的比较:以贵州三座水库为例 陈倩, 马欣洋, 熊梅君, 何应, 韩孟书 (4061)

天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制 邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 杨林生, 杨硕 (4072)

镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb²⁺ 的去除 何豪, 朱宗强, 刘杰, 朱义年, 阎起明, 刘阳, 莫南, 玄惠灵, 魏婉莹 (4081)

2,6-二氨基蒽醌/石墨烯复合电极强化电吸附 Pb²⁺ 晋圣珧, 向阳, 张隽瑀, 张凯, 吉庆华 (4091)

钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验 白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善 (4098)

大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除 贾其隆, 陈浩, 赵昕, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (4105)

A²/O 流量分配处理低 C/N 污水性能与微生物结构优化 荣懿, 刘小钗, 何音旋, 章武首, 金鹏康 (4113)

上向流厌氧滤池 (UAF) 处理城市生活污水的运行效能 杨忠启, 刘秀红, 李海鑫, 刘智斌, 刘润雨, 杨庆 (4121)

微氧条件下自养-异养联合反硝化工艺的电子平衡分析 张若晨, 陈川, 王威, 徐熙俊, 任南琪 (4128)

基于反硝化除磷的低温启动与稳定运行的中试试验 张帆, 于德爽, 刘杰, 王晓霞, 宋新新, 李传举, 赵峰辉 (4136)

聚己内酯与聚羟基丁酸戊酸酯的脱氮性能对比 易成豪, 秦伟, 陈湛, 文湘华 (4143)

厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学 唐鹏, 于德爽, 陈光辉, 张培玉, 王晓霞, 吕廷廷, 黄硕, 刘诚诚 (4152)

Ca²⁺ 对污泥硝化活性和絮体沉降性能的影响 张兰河, 赵倩男, 张海丰, 贾艳萍, 李正, 陈子成, 郭静波, 赵天鹏 (4160)

从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷 畅萧, 曾薇, 王保贵, 许欢欢 (4169)

信号分子联合脱氮硫杆菌对同步脱氮除硫的影响 徐金兰, 陈紫薇, 张少枫, 魏漪旋 (4177)

海水养殖尾水直排对河道沉积物细菌群落的影响 胡越航, 宣丽霞, 袁琼芬 (4185)

耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析 赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 梁俊宇, 刁兴兴, 张鑫, 孟了 (4195)

稻秸添加对两种水稻土产甲烷古菌及细菌的影响 保琼莉, 王凤花, 保万魁, 黄益宗 (4202)

地膜覆盖对稻-油轮作农田温室气体排放的影响 陈世杰, 江长胜, 倪雪, 李晓茜, 郝庆菊 (4213)

氮肥深施及间种白三叶草对茶园 N₂O 排放的影响 吕天新, 伍延正, 沈健林, 陈丹, 姜文倩, 王娟, 李勇, 吴金水 (4221)

三峡库区及其下游溶解氧化亚氮 (N₂O) 分布和释放 程芳, 丁帅, 刘素美, 宋国栋, 张桂玲 (4230)

沉降除藻协同沉积物覆盖对藻华水体甲烷释放的影响 朱琳, 于江华, 施文卿, 易齐涛, 曹华勇, 蒲寅羽 (4238)

新建铅蓄电集聚区对周边土壤环境的影响:基于重金属空间特征 丁亚丽, 廖敏, 方至萍, 陈树森, 张云, 郭佳雯, 梁雨琦 (4244)

不同碳氮磷源改良剂对铅锌尾矿废弃地植被与土壤性质的影响 杨胜香, 李凤梅, 彭禧柱, 曹建兵, 高智席 (4253)

基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法 张云慧, 杜平, 何赢, 仲小飞, 罗会龙, 秦晓鹏, 徐刚 (4262)

缙云山不同土地利用方式下土壤植硅体碳的含量特征 罗东海, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 李娇, 高明 (4270)

西南喀斯特土地利用变化对植物凋落物-土壤 C、N、P 化学计量特征和土壤酶活性的影响 田静, 盛茂银, 汪攀, 温培才 (4278)

调理剂+淹水措施对 Cd 污染稻田控 Cd 效果分析 彭鸥, 刘玉玲, 铁柏清, 何钟响, 杨蕊嘉, 李丹阳, 刘寿涛, 罗海艳 (4287)

海螺沟植物和积雪中有机磷酸酯的分布及来源 陈阳, 印红玲, 吴迪, 罗怡, 邓旭, 徐维新, 柳锦宝 (4295)

《环境科学》征订启事 (3923) 《环境科学》征稿简则 (3941) 信息 (4041, 4051, 4229)

钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验

白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善

(内蒙古工业大学土木工程学院, 呼和浩特 010051)

摘要: 吸附法是回收水中磷酸盐经济有效的方法之一, 为提高四氧化三铁(Fe_3O_4)对磷酸盐的吸附能力, 且保证其在外加磁场的作用下仍易于从水中分离, 本研究选取过氧化钙(CaO_2)作为氧化剂部分氧化 Fe^{2+} 制备了磷回收吸附剂——Ca掺杂 Fe_3O_4 (CMIO), 并利用XRD、XRF和VSM等技术对CMIO进行表征. 结果表明, CMIO为嵌入 Ca^{2+} 的 Fe_3O_4 晶型结构, 其饱和磁化强度为 $38.82 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 在外加磁场作用下易从水中分离. CMIO对磷的吸附容量随pH增加而降低, 在 $\text{pH}=2$, $T=25^\circ\text{C}$ 时达到最大吸附容量 $24.10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 几乎是纯 Fe_3O_4 吸附容量的5倍. CMIO对磷的吸附符合Langmuir等温吸附模型, 其吸附过程遵循准二级动力学模型. 磷酸盐在CMIO内表面发生络合反应, 形成了 $\equiv\text{Fe}-\text{Ca}-\text{P}$ 三元复合物, 从而吸附磷. 与水中其他阴离子相比, CMIO对 PO_4^{3-} 有良好的选择吸附性, 且吸附的 PO_4^{3-} 可用NaOH溶液解吸; CMIO每循环利用一次质量减少不超过4%, 可多次循环利用.

关键词: 过氧化钙(CaO_2); 四氧化三铁(Fe_3O_4); 磷酸盐; 吸附; 废水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)09-4098-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.201902014

Experiment on Recovery of Phosphorus from Aqueous Solution by Calcium Doped Fe_3O_4

BAI Run-ying, LIU Jian-ming, HAO Jun-feng, XU Hui, HU Wen-bin, SONG Lei, LIU Yu-hong, LI Hui-dong, ZHOU Qi-shan

(College of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Adsorption is an economical and effective method for recovering phosphate from wastewater. In order to improve the adsorption capacity of Fe_3O_4 for phosphate and for easy separation from water under the action of an external magnetic field, CaO_2 was used in this study as an oxidant to partially oxidize Fe^{2+} . A phosphorus recovery adsorbent, Ca doped Fe_3O_4 (CMIO), was prepared and was characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and vibrating sample magnetometer (VSM) techniques. The results showed that CMIO had a Ca^{2+} doped Fe_3O_4 crystal structure with a saturation magnetization of $38.82 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, which was easily separated from water by using an external magnetic field. The phosphorus adsorption capacity of the CMIO decreased with an increase of pH value. When $\text{pH}=2$ and $T=25^\circ\text{C}$, the maximum adsorption capacity was $24.10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, which is almost five times the adsorption capacity of pure Fe_3O_4 . The phosphorus adsorption of CMIO was in accord with the Langmuir isotherm adsorption model, and the adsorption process followed the pseudo-second order kinetic model. The complexation of phosphate occurred on the inner surface of the CMIO to form a $\equiv\text{Fe}-\text{Ca}-\text{P}$ ternary complex, which can adsorb phosphorus. Compared with other anions in the aqueous solution, CMIO had good adsorption selectivity to PO_4^{3-} , and the adsorbed PO_4^{3-} could be desorbed by NaOH solution. The quality loss of the CMIO was less than 4% once, and multiple recycling was possible.

Key words: CaO_2 ; Fe_3O_4 ; phosphate; adsorption; wastewater

磷(P)是一种不可再生的资源. 一方面磷酸盐的使用主要集中在农业磷肥上, 而随着全球人口的不断增加, 对粮食的需求也在不断地增长, 因而加剧了对磷酸盐的需求^[1~3]. 而磷矿在全球分布不均, 且储量有限, 据预测全球磷矿资源将在45~100 a内枯竭^[4,5]. 另一方面, 大量的磷随着农田废水和城市废水排入自然水体, 引起了水体的富营养化^[6]. 因此, 对磷的回收受到研究人员的广泛关注. 目前, 针对水中磷酸盐的回收方法有化学沉淀法、离子交换法和吸附法等^[7]. 其中, 吸附法是最简单、最有效和最经济的处理方式之一. 现阶段对磷酸盐吸附所使用的吸附剂来源广泛, 包括金属氧化物、农业废弃物、生物基活性炭和工业副产品在内的多种低成本吸附剂^[8~11]. 这些传统的吸附剂虽

然具有高的吸附容量, 但是不易从水体中分离且无法循环利用^[12].

四氧化三铁(Fe_3O_4)具有一定的饱和磁化强度, 在外加磁场作用下, 易于从水中分离, 然而对磷酸盐的吸附能力有限. 研究发现利用金属氧化物、改进 Fe_3O_4 的制备方法及官能化 Fe_3O_4 等方式可以提高对磷酸盐的吸附能力^[13~15]. 其中金属氧化物中掺杂对磷有高亲和力的元素, 令其具有高吸附亲和力的反应位点可以更直接地与溶液中的磷酸

收稿日期: 2019-02-02; 修订日期: 2019-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21107041); 内蒙古自治区自然科学基金项目(2018MS05054); 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY18084); 大学生创新实验计划项目(2017066)

作者简介: 白润英(1971~), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制与修复, E-mail: bry@imut.edu.cn

盐接触, 提高金属氧化物对磷酸盐的吸附能力^[16]. 例如掺杂钙 (Ca), 钙通过形成配位络合物而具有很强的结合磷酸盐的能力, 这已经成功用于改性氧化铁吸附磷酸盐的过程^[17]. 过氧化钙 (CaO₂) 是一种通用并且安全的经典氧化剂, 目前 CaO₂ 多用于农业、水产养殖业和制药领域, 同时在污泥脱水和污泥厌氧消化等领域亦有应用, 然而在改性金属氧化物吸附能力方面的研究较少^[18,19].

本研究利用 CaO₂ 部分氧化 Fe²⁺ 制备 Fe₃O₄, 同时实现 Ca²⁺ 掺入 Fe₃O₄ 中, 在保证 Fe₃O₄ 易于从水中分离的同时提高其对磷酸盐的吸附能力. 通过 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线荧光光谱仪 (XRF) 和振动样品磁强计 (VSM) 来表征制备的材料, 并研究初始磷浓度、温度、吸附时间、pH 和共存阴离子等因素对吸附的影响以及解吸回收磷的效果, 以期将其应用于实际废水提供理论基础.

1 材料与方法

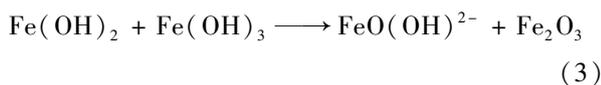
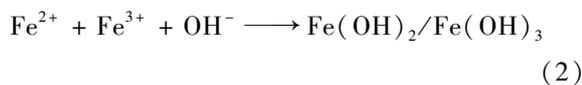
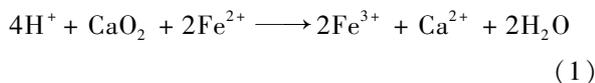
1.1 实验材料

本实验所用的 CaO₂、FeCl₂·4H₂O、NaOH、HCl、KH₂PO₄、NaCl、Na₂SO₄、Na₂CO₃ 和 NaNO₃ 等化学试剂均为分析纯. 本实验所用水为超纯水器 (UP, GWA-UN4-10, 北京普析) 制备的超纯水.

1.2 材料制备

1.2.1 反应机制

将过氧化钙 (CaO₂) 和二价铁盐 (FeCl₂·4H₂O) 混合后再加入沉淀剂 NaOH 进行搅拌, 反应一段时间后得到纳米四氧化三铁 (Fe₃O₄), 反应如式 (1)~(4) 所示.



本研究中, CaO₂ 与 FeCl₂·4H₂O 反应的物质的量之比采用 2:3.

1.2.2 钙掺杂四氧化三铁的制备

采用共沉淀法制备钙掺杂的 Fe₃O₄ (CMIO): 首先准确称取 7.952 4 g FeCl₂·4H₂O 和 1.922 1 g CaO₂ 于烧杯中, 并向烧杯中加入 100 mL 去离子水, 使用磁力搅拌器以 500 r·min⁻¹ 搅拌 30 min 后向溶液中滴加 3 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液, 调整 pH 至 11 后在 70℃ 下置于磁力搅拌器上以 300 r·min⁻¹ 搅拌 2

h. 反应结束后用外置磁铁将沉淀物从水中分离, 并用去离子水和无水乙醇洗涤至中性. 洗涤完毕后, 将所得材料置于 60℃ 的烘箱中烘干, 在研钵中研磨后用 200 目筛子筛分备用.

1.3 材料的表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, smartlab9, 日本理学) 对吸附磷酸盐前后的 CMIO 进行晶体结构分析; 采用振动样品磁强计 (VSM, 730T, 美国 LAKESHORE) 对 CMIO 的磁性能进行分析; 采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, XRF-1800, 日本岛津) 对 CMIO 的化学成分进行测定; 采用离子色谱仪 (ICS, ICS-1100, 美国赛默飞) 测定磷酸盐和钙离子浓度, 阴离子选择抑制器 (AERS 4 mm 25 mA) 和阳离子选择抑制器 (CERS 4 mm 59 mA).

1.4 批量吸附实验

将无水 KH₂PO₄ 溶解于去离子水中制备浓度为 35 mg·L⁻¹ 的磷酸盐储备液. 批量吸附实验基本条件为: 实验均在旋转振荡器中进行, 振荡速度 170 r·min⁻¹, 在 25℃ 下振荡 24 h. 将 50 mg 吸附剂投入 50 mL 磷酸盐溶液中, 并调整溶液 pH 为 2, 即吸附剂用量为 1 g·L⁻¹. 反应一段时间后, 用外置磁铁进行磁分离. 使用离子色谱仪 [流速 1 mL·min⁻¹、泵压力 1 400 psi、抑制器电流 25 mA、淋洗液 (NaHCO₃ 和 Na₂CO₃)] 测定上清液磷酸盐浓度. 对于吸附等温线的研究, 通过稀释磷酸盐储备液来制备初始磷酸盐浓度为 1、5、10、15、17、23、25、30 和 35 mg·L⁻¹ 的溶液共 3 组, 并分别在 15、25 和 35℃ 下进行反应, 其它条件不变. 对于吸附动力学的研究, 除了将初始磷酸盐浓度稀释到 30 mg·L⁻¹ 并且在固定的吸附时间进行磁分离之外, 其它实验条件不变. 为研究 pH 对 CMIO 吸附磷酸盐的影响, 除了将初始磷酸盐浓度稀释到 30 mg·L⁻¹ 及通过 HCl 和 NaOH 溶液调整磷酸盐溶液初始 pH 为 1~9 外, 其它实验条件不变, 同时在吸附过程中记录溶液 pH 值的变化. 为研究 CMIO 对磷酸盐吸附的选择性, 分别用 0.097 mol·L⁻¹ 的 NaCl、Na₂SO₄、Na₂CO₃ 和 NaNO₃ 溶液代替去离子水配制磷酸盐溶液. 最后, 为研究 CMIO 的循环利用性, 用 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液来解吸回收磷酸盐, 并测定 CMIO 的重复利用率.

在 t 时刻, CMIO 对磷酸盐的吸附量 (q_t) 的计算如式 (5) 所示.

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (5)$$

式中, c_0 和 c_t 分别是起始和 t 时刻的磷酸盐浓度, mg·L⁻¹; V 是磷酸盐溶液的体积, L; m 是吸附剂的

质量, g.

2 结果与讨论

2.1 CMIO 的表征

利用 XRD 对 CMIO 进行晶体结构分析, 并与吸附磷酸盐后的 XRD 图谱对比. 如图 1 所示, CMIO 的 XRD 图谱中衍射峰出现在 2θ 为 30.03° 、 35.55° 、 43.31° 、 57.35° 和 62.92° 处, 其对应的衍射指数分别为 220、311、400、511 和 440, 这与 Fe_3O_4 的 X 射线衍射标准卡 (PDF-2004, 99-0073) 的图谱特征峰一致, 证明 CMIO 为 Fe_3O_4 晶形结构. 在 XRD 图谱中未发现 Ca 的特征峰, 这是因为制备的 CMIO 中 Ca 存在于非晶相中^[20]. 吸附磷酸盐后 CMIO 的 XRD 谱图没有新的衍射峰出现, 且衍射峰的位置没有发生变化, 说明 CMIO 的结构没有发生破坏, CMIO 在空气中不容易被氧化, 因此 CMIO 可以循环利用.

表 1 为 XRF 分析得到的 CMIO 的化学成分. 从

表 1 CMIO 的元素组成/%
Table 1 Elemental composition of CMIO/%

成分	Fe	Ca	Mg	Cl	Na	Al	其它
CMIO	89.94	8.57	0.66	0.31	0.24	0.14	0.14

图 2 为描述 CMIO 磁性能的磁滞回线及 CMIO 在外置磁场下的分离效果. 从中可知, CMIO 的饱和磁化强度为 $38.82 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 比纯 Fe_3O_4 的饱和磁化强度 $92.01 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 要低, 这是因为 CMIO 中存在非晶相, 但置于外加磁场中, 仍旧易于分离, 如图 2 所示.

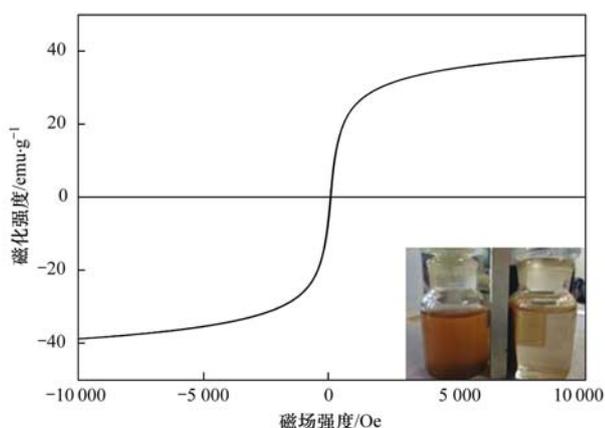


图 2 CMIO 的磁滞回线及实际分离效果图

Fig. 2 CMIO hysteresis loop and actual separation effect diagram

2.2 吸附等温线

不同温度下初始磷酸盐浓度对 CMIO 吸附的影响如图 3 所示. 从中可以看出, 在初始阶段, CMIO 对磷酸盐的吸附量随着初始浓度的增加而增加, 特

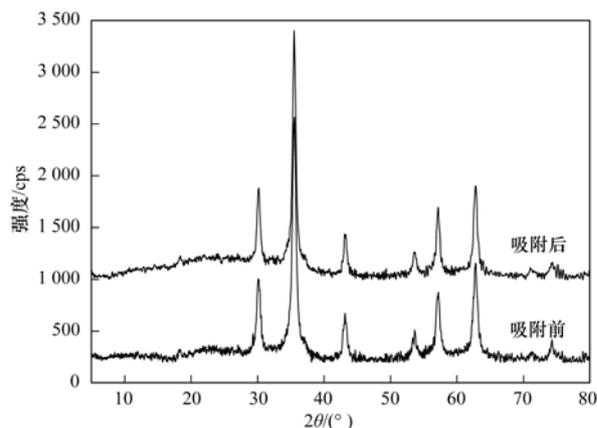


图 1 CMIO 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of CMIO

中可以看出 CMIO 中主要存在 Fe 和 Ca 两种元素, 但是 Ca 和 Fe 的物质的量比小于初始投加时的 2:3, 这是因为部分未嵌入 Fe_3O_4 的 Ca^{2+} 在后期的洗涤过程中损失, 洗涤后的溶液中出现 Ca^{2+} 也证实了这点.

别是磷酸盐在低浓度 ($0 \sim 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 时几乎完全被去除, 当初始浓度达到一定值后, CMIO 对磷酸盐的吸附量增加趋势减缓, 直至稳定. 此外, CMIO 对磷酸盐的吸附量随着反应温度的升高而增大, 说明升温有利于 CMIO 对磷酸盐的吸附.

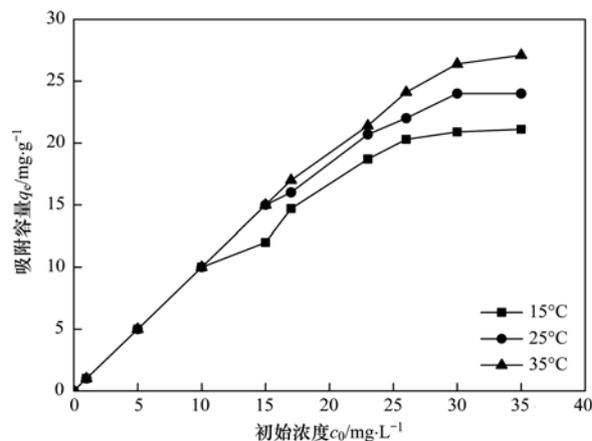


图 3 不同温度下初始磷浓度对 CMIO 吸附的影响

Fig. 3 Effect of initial phosphorus concentration on CMIO adsorption at different temperatures

本研究对实验数据采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合 (表 2). Langmuir 模型常用于单分子层吸附, 且各吸附位置比较均匀; Freundlich 模型则常被用于多分子层吸附^[21], 二者

的拟合公式如式(6)和式(7)所示.

$$q_e = \frac{q_{\text{Max}} k_L c_e}{1 + k_L c_e} \quad (6)$$

$$q_e = k_f c_e^{1/n} \quad (7)$$

式中, q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_{Max} 为最大理论吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_e 为吸附平衡时溶液中剩余磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k_L 为 Langmuir 常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; k_f 为与最大吸附量有关的 Freundlich 常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

$1/n$ 为与吸附密度有关的 Freundlich 常数.

由表 2 可知, Langmuir 模型比 Freundlich 模型能更好地描述 CMIO 对磷酸盐的吸附过程, 说明该吸附过程是单分子层吸附. 根据 Langmuir 模型计算出 CMIO 对磷酸盐的理论吸附容量为 $24.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为纯 Fe_3O_4 ($q_{\text{Max}} = 5.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 5 倍^[22], 与部分其他类型的吸附剂(表 3)相比, CMIO 也具有优势, 且易于从水中分离.

表 2 CMIO 对磷酸盐吸附的等温吸附模型参数

Table 2 Isotherms adsorption model parameters of phosphate adsorption by CMIO

$T/^\circ\text{C}$	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\text{Max}}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	r^2	$k_f/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$1/n$	r^2
15	21.30	0.01	0.97	13.30	6.25	0.96
25	24.10	0.02	0.98	17.11	5.00	0.85
35	27.10	0.03	0.98	19.99	6.25	0.96

表 3 同其它吸附剂对磷酸盐吸附能力的比较

Table 3 Comparison of phosphate adsorption capacity with other adsorbents

吸附剂	吸附剂形态	溶液 pH	$q_{\text{Max}}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	文献
CMIO	粉末	2.0	24.1	本研究
纯 Fe_3O_4	粉末	2.0 ~ 6.0	5.0	[22]
MIO	粉末	5.0	15.2	[13]
铁负载陶瓷	颗粒	6.6	12.5	[23]
铅负载木质纤维素	颗粒	6.0	8.8	[24]
磁性氧化铝	粉末	7.0	12.9	[25]

2.3 吸附动力学

吸附时间对 CMIO 吸附磷酸盐影响如图 4 所示. 从中可以看出, CMIO 对磷酸盐的吸附主要经历了两个阶段: 快速阶段和慢速阶段. 快速阶段发生在 $0 \sim 120 \text{ min}$, 因为这一阶段吸附剂表面的吸附位点较多, 且溶液中溶质的浓度较高, 彼此间容易发生反应, 因此在这个阶段吸附速率非常快, 吸附容量几乎达到最大. 慢速阶段发生在 120 min 以后, 这个阶段由于吸附剂的吸附位点逐渐饱和且溶液中固液浓度差减小, 因此吸附速率减慢, 吸附逐渐达到平衡.

吸附动力学主要描述的是吸附剂对吸附质的吸附速率. 本研究对实验数据采用准一级和准二级动力学方程进行拟合(表 4). 准一级动力学方程是基于假定吸附速率受扩散步骤控制, 准二级动力学方程则是基于假定吸附速率受化学吸附机制控制^[21]. 二者的拟合公式如式(8)和式(9)所示.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (9)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 (min^{-1}) 和 k_2 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$] 分别为准一级和准二级吸附速率常数.

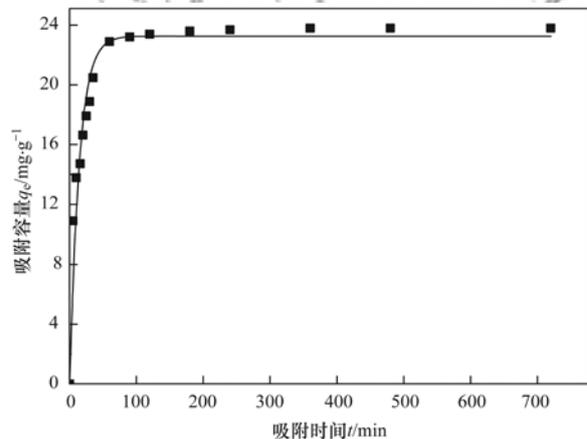


图 4 吸附时间对 CMIO 吸附磷酸盐的影响

Fig. 4 Effect of adsorption time on CMIO adsorption of phosphate

由表 4 可知, 准二级动力学方程比准一级动力学方程能更好地描述 CMIO 对磷酸盐的吸附过程, 由二者的假定前提可知, CMIO 对磷酸盐的吸附为化学吸附. 理论上, CMIO 对磷酸盐的吸附可能是通过以下 2 种机制来实现: ①磷酸钙的形成; ②磷酸盐与 CMIO 发生了内表面络合吸附反应, 形成了 $\equiv\text{Fe}-\text{Ca}-\text{P}$ 的三元复合物. 根据溶度积和沉降动力学, 在本实验的 pH 条件下, 将 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 混合反应, 在 24 h 后未发现磷酸盐浓度减小, 因此排除通过磷酸钙的形成而去除磷酸盐的可能性^[17],

这与吸附后的 XRD 图谱中未出现新的衍射峰一致。本实验中发现嵌入的 Ca^{2+} 并未进入溶液中, CMIO 对磷酸盐的吸附主要为发生在 CMIO 内表面的单分子层化学吸附, 其可能的反应如式 (10) 和式 (11) 所示。

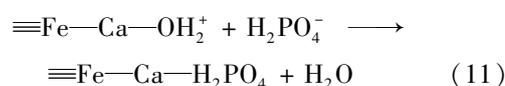
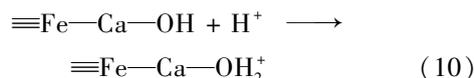


表 4 CMIO 对磷酸盐的吸附动力学拟合参数

Table 4 Kinetic parameters of phosphate adsorption by CMIO

吸附剂	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	r^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	r^2
CMIO	22.50	0.0078	0.95	23.80	0.9300	0.96

2.4 pH 对吸附的影响

pH 是影响吸附剂吸附磷酸盐的重要因素之一, 这是因为 pH 不仅会影响水中磷酸盐的存在形式, 而且会影响 CMIO 的表面电荷^[26]。图 5 为不同初始 pH 下 CMIO 对磷酸盐的吸附容量曲线。从中可以看出, pH 对 CMIO 吸附磷酸盐的影响效果显著, 磷酸盐在 CMIO 上的吸附效果总体上随着 pH 的增大而减小, 在 pH = 2 时, CMIO 对磷酸盐的吸附容量达到最大。在 pH < 1 时 CMIO 会发生溶解, 此时溶液中检测到 Ca^{2+} , 而且吸附效果降低。总的来说, 低 pH 下对磷酸盐的吸附是有利的。这是因为磷酸盐在酸性条件下, 主要以 H_2PO_4^- 的形态存在, 而在弱碱性的条件下, 则以 HPO_4^{2-} 的形态存在, 而 H_2PO_4^- 形态的磷酸盐比 HPO_4^{2-} 形态的磷酸盐表面负电荷少, 更有利于吸附。随着 pH 的增加, 对磷酸盐的吸附效果产生负面影响是由 CMIO 的吸附机制所决定的。CMIO 对磷酸盐的吸附是由于 PO_4^- 在 CMIO 的表面发生了配位化学吸附, 形成了 $\equiv\text{Fe}-\text{Ca}-\text{P}$ 络合物, 而 pH 的增大将导致 CMIO 表面正电荷减少, 负电荷增加, 与溶液中的磷酸根产生排斥, 从而降低 CMIO 的吸附效果。此外, 吸附过程中溶液的 pH 有微弱的增加, 这是因为在吸附过程中消耗 H^+ , 因此溶液 pH 有一定的上升, 但对吸附容量无明显影响。但当 pH = 7 以后继续增加

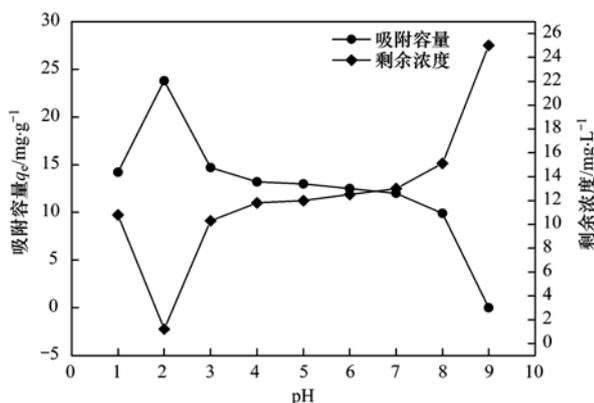


图 5 pH 对吸附的影响

Fig. 5 Effects of pH on phosphate adsorption

时会加剧 OH^- 与 PO_4^- 对吸附位点的竞争, 这会导致 CMIO 吸附磷酸盐的效果降低, 在 pH = 9 时, CMIO 对磷酸盐几乎没有吸附。据此, 可在高 pH 来解吸 CMIO, 以磷酸盐形式回收磷, 同时使材料可以循环利用。

2.5 共存阴离子对吸附的影响

自然界水体中的一些阴离子会与磷酸盐形成竞争而抑制磷酸盐的吸附, 本研究选用 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 共 4 种阴离子来研究其对吸附的影响。图 6 为 4 种共存阴离子对吸附的影响。结果表明, Cl^- 对磷酸盐的吸附有促进作用, 这是因为 Cl^- 离子浓度的增加, 使固液界面处的电势增加, 有利于带负电荷的磷酸根接近吸附剂表面, 从而促进了 CMIO 对磷酸盐的吸附。而 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 与 CO_3^{2-} 则对 CMIO 吸附磷酸盐有抑制作用, 特别是 CO_3^{2-} 有明显的抑制作用, 实际应用中可以脱除 CO_2 (例如吹脱) 以降低其影响。这种影响可以用化学相似性来解释: 碳与磷位于对角线位置, 氮与磷处于同一主族, 硫与磷处于同一周期相邻位置, 特别是碳与磷的离子形态特别相似, 彼此关于吸附位点的竞争激烈, 因此对吸附影响较大。本研究中所选用的几种阴离子的量浓度是磷酸根浓度的 100 倍以模拟极端不利的状况, 除 CO_3^{2-} 外, 其它几种共存阴离子

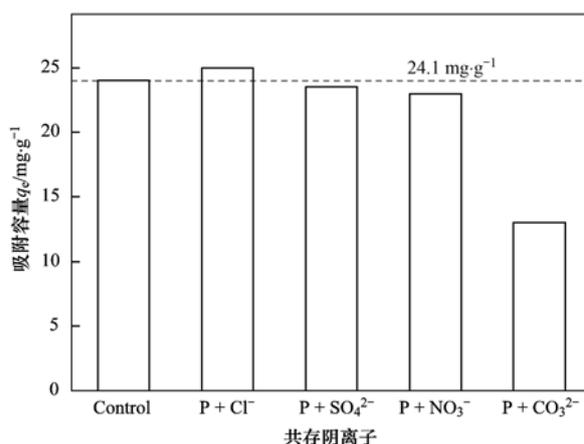


图 6 共存阴离子对 CMIO 吸附磷酸盐的影响

Fig. 6 Effect of coexisting anion on phosphate adsorption by CMIO

对磷酸盐吸附的影响有限, 因此 CMIO 对磷酸盐的吸附有良好的选择性。

2.6 解吸及循环利用实验

传统吸附剂在实际应用中很大程度上受限于其在饱和后无法进行解吸, 因此无法循环利用及回收吸附质。从 pH 对吸附的影响研究中可以看出, OH^- 可以取代 CMIO 吸附的 PO_4^{3-} 。因此, 本研究使用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液解吸 CMIO 吸附的磷, 并确定 CMIO 解吸后的循环利用次数。解吸效率的计算如式(12)所示。

$$\eta = \frac{q_d}{q_e} \times 100\% \quad (12)$$

式中, q_d 和 q_e 分别为吸附和解吸的磷酸盐的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 7(a) 为 CMIO 的解析效率。结果表明, 前 3 次 CMIO 的解吸效率均高于 90%, 第 4 次之后解析效率逐渐降低。由图 7(b) 可以看出, 每循环一次后, CMIO 的质量都有一定减少, 但每次损失的量都不超过 4%, 因此 CMIO 回收性良好, 利用 NaOH 溶液解吸后可多次循环使用。

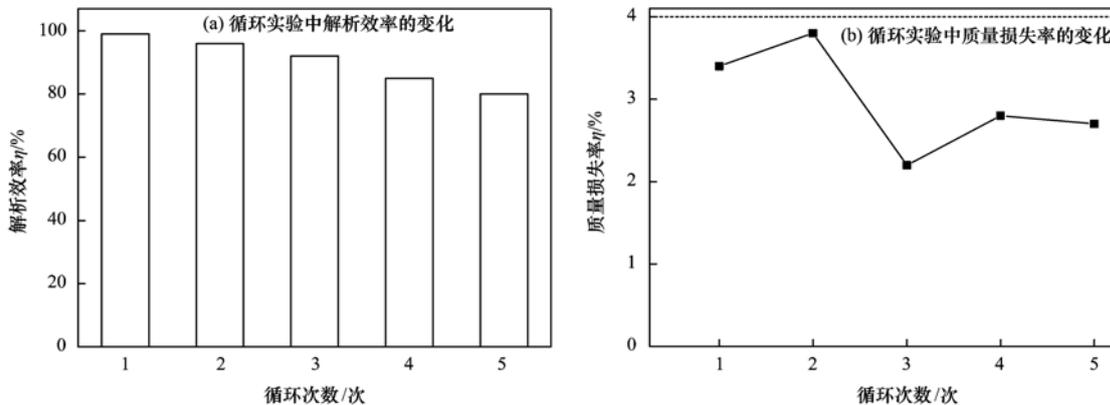


图 7 循环利用实验

Fig. 7 Cycle experiment

3 结论

(1) 新型吸附剂——Ca 掺杂 Fe_3O_4 (CMIO), 大大提高了对磷酸盐的吸附能力, 且具有良好的磁性, 易于利用外加磁场从水中分离, 当 $\text{pH}=2$, $T=25^\circ\text{C}$ 时最大吸附容量可达 $24.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) CMIO 对磷酸盐的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型, 其吸附过程遵循准二级动力学方程, 以化学吸附过程为主。

(3) CMIO 对磷酸盐有良好的选择吸附性, 利用 NaOH 溶液作为解吸剂从而回收磷。

参考文献:

- [1] Yang X Y, Chen X W, Yang X T. Effect of organic matter on phosphorus adsorption and desorption in a black soil from Northeast China[J]. Soil and Tillage Research, 2019, **187**: 85-91.
- [2] Walan P, Davidsson S, Johansson S, et al. Phosphate rock production and depletion: Regional disaggregated modeling and global implications[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2014, **93**: 178-187.
- [3] Edixhoven J D, Gupta J, Savenije H H G. Recent revisions of phosphate rock reserves and resources: a critique [J]. Earth System Dynamics, 2014, **5**(2): 491-507.
- [4] Katakai S, West H, Clarke M, et al. Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2016, **107**: 142-156.
- [5] Peng L H, Dai H L, Wu Y F, et al. A comprehensive review of the available media and approaches for phosphorus recovery from wastewater[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2018, **229**(4): 115.
- [6] Wang Y F, Yang Q, Huang H O. Effective adsorption of trace phosphate and aluminum in realistic water by carbon nanotubes and reduced graphene oxides [J]. Science of the Total Environment, 2019, **662**: 1003-1011.
- [7] 姜虎生, 陈一迪, 刘娇娇, 等. 铈基水热纤维素微球对水体中磷酸盐的吸附效应[J]. 环境工程, 2018, **36**(8): 69-73. Jiang H S, Chen Y D, Liu J J, et al. Adsorption effect of cerium-based hydrothermal cellulose microspheres on phosphate in water[J]. Environmental Engineering, 2018, **36**(8): 69-73.
- [8] Razmi B, Ghasemi-Fasaei R. Investigation of Taguchi optimization, equilibrium isotherms, and kinetic modeling for phosphorus adsorption onto natural zeolite of clinoptilolite type [J]. Adsorption Science & Technology, 2018, **36**(7-8): 1470-1483.
- [9] Yuan X L, Bai C G, Xia W T, et al. Phosphate adsorption characteristics of wasted low-grade iron ore with phosphorus used as natural adsorbent for aqueous solution[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, **54**(11): 3020-3030.
- [10] Mehrabi N, Soleimani M, Sharifard H, et al. Optimization of phosphate removal from drinking water with activated carbon using response surface methodology (RSM) [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, **57**(33): 15613-15618.
- [11] Sellner B M, Hua G H, Ahiablame L M. Fixed bed column evaluation of phosphate adsorption and recovery from aqueous solutions using recycled steel byproducts [J]. Journal of Environmental Management, 2019, **233**: 595-602.
- [12] Kefeni K K, Mamba B B, Msagati T A M. Application of spinel

- ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, **188**: 399-422.
- [13] Choi J, Chung J, Lee W, *et al.* Phosphorous adsorption on synthesized magnetite in wastewater[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, **34**: 198-203.
- [14] Koilraj P, Sasaki K. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl-NO}_3$ layered double hydroxide as a magnetically separable sorbent for the remediation of aqueous phosphate[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4**(1): 984-991.
- [15] Jiang H L, Chen P H, Luo S L, *et al.* Synthesis of novel nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ /chitosan and its application for removal of nitrate and phosphate[J]. *Applied Surface Science*, 2013, **284**: 942-949.
- [16] Gu W, Li X D, Xing M C, *et al.* Removal of phosphate from water by amine-functionalized copper ferrite chelated with La (III) [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **619-620**: 42-48.
- [17] 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.
- [18] Qian Y J, Zhou X F, Zhang Y L, *et al.* Performance and properties of nanoscale calcium peroxide for toluene removal[J]. *Chemosphere*, 2013, **91**(5): 717-723.
- [19] 白润英, 陈湛, 张伟军, 等. 过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制[J]. *环境科学*, 2017, **38**(3): 1151-1158.
- Bai R Y, Chen Z, Zhang W J, *et al.* Influencing mechanism of calcium peroxide pre-treatment on dewatering performance of waste activated sludge [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 1151-1158.
- [20] Han C, Lalley J, Iyanna N, *et al.* Removal of phosphate using calcium and magnesium-modified iron-based adsorbents [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, **198**: 115-124.
- [21] 付军, 范芳, 李海宁, 等. 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠: 一种环境友好型除磷吸附剂[J]. *环境科学*, 2016, **37**(12): 4882-4890.
- Fu J, Fan F, Li H N, *et al.* Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead (FMCB): an environmental friendly sorbent for phosphate removal[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4882-4890.
- [22] Yoon S Y, Lee C G, Park J A, *et al.* Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **236**: 341-347.
- [23] Wang D, Chen N, Yu Y, *et al.* Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **464**: 277-284.
- [24] 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.
- [25] 赖立, 谢强, 方文侃, 等. 水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用[J]. *环境科学*, 2016, **37**(4): 1444-1450.
- Lai L, Xie Q, Fang W K, *et al.* Removal and recycle of phosphor from water using magnetic core/shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles functionalized with hydrous aluminum oxide [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1444-1450.
- [26] 王丹赫, 张宏华, 林建伟, 等. 四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用[J]. *环境科学*, 2018, **39**(11): 5024-5035.
- Wang D H, Zhang H H, Lin J W, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solutions on sediments amended with magnetite-modified zeolite [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 5024-5035.

CONTENTS

Size Distributions of Different Carbonaceous Components in Ambient Aerosols	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, DONG Qun, <i>et al.</i> (3849)
Analysis of Air Pollution Characteristics and Meteorological Conditions in Zhengzhou from 2014 to 2017	GUO Meng-meng, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (3856)
Characteristics of Atmospheric PM _{2.5} Pollution and Its Influence on Visibility in Background Areas of Ji'nan	BIE Shu-jun, YANG Ling-xiao, CAO Ying, <i>et al.</i> (3868)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM _{2.5} During Winter in Liaocheng City	LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (3875)
Temporal-Spatial Characteristics and Variability in Aerosol Optical Depth over China During 2001-2017	LIU Hai-zhi, GUO Hai-yan, MA Zhen-feng, <i>et al.</i> (3886)
Spatial-Temporal Distribution of Absorptive Aerosols in the Yangtze River Delta	ZHAO Nan, CAO Fan-shi, TIAN Qing, <i>et al.</i> (3898)
Emission Characteristics of Chemical Composition of Particulate Matter from Coal-fired Boilers	YANG Yan-rong, ZHOU Xue-ming, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (3908)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM _{2.5} Near Highway	LI Xiao-bao, LIAO Zu-wen, ZHAO Hong, <i>et al.</i> (3916)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Heavy Metals in Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, GUO Jian-hui, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (3924)
Application of Test Method for Dust Suppression Efficiency of Wind Erosion Dust Suppressant	QIN Jian-ping, LI Bei-bei, YANG Tao, <i>et al.</i> (3935)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs in Printing Enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei	LIU Wen-wen, FANG Li, GUO Xiu-rui, <i>et al.</i> (3942)
Source Profiles of VOCs Associated with Typical Industrial Processes in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, WU Ke-ying, <i>et al.</i> (3949)
Characterization and Health Risk Assessment of Exposure to Odorous Pollutants Emitted from Industrial Odor Sources	MENG Jie, ZHAI Zeng-xiu, JING Bo-yu, <i>et al.</i> (3962)
Analysis of HONO Concentration and Source in Typical Rural Area of North China	WANG Yu-zheng, XUE Chao-yang, ZHANG Cheng-long, <i>et al.</i> (3973)
CO-SCR Performance and Mechanism over Co ₃ O ₄ Catalysts	ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, <i>et al.</i> (3982)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Seawater, Sediments, and Biological Samples from Jiaozhou Bay, China CUI Wen-jie, PENG Ji-xing, TAN Zhi-jun, <i>et al.</i> (3990)
Occurrence and Influencing Factors of Odorous Compounds in Reservoirs Used as Drinking Water Resources in Jiangsu Province SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4000)
Fluorescence Characteristics and Influencing Factors of Dissolved Organic Matter (DOM) in Water and Sediment of Urban Watershed: A Case Study of Xiaojia River in Ningbo City GAO Feng, SHAO Mei-ling, TANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4009)
Water Bloom Modified Sediment Nitrogen Transformation and Removal XIAO Lin, YANG Jia-yi (4018)
Applicability of Bioavailable Phosphorus in Sediments to Indicating Trophic Levels of Lakes and Reservoirs	LIU Hui, HU Lin-na, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (4023)
Analysis of Nitrate Pollution Sources in the Rainy Season of the Lower Fenhe River	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (4033)
Hydrochemical Characteristics and Evolution of Groundwater in the Kashgar Delta Area in Xinjiang	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (4042)
Community Diversity of Eukaryotic Nano-phytoplankton in Yellow Sea Using DNA Metabarcoding Technology Based on Multiple Amplicons ZHANG Li, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (4052)
Comparison of Functional Groups of Phytoplankton in FG, MFG, and MBFG; Taking Three Reservoirs as an Example in Guizhou Plateau	CHEN Qian, LI Qiu-hua, MA Xin-yang, <i>et al.</i> (4061)
Adsorption and Mechanism of Arsenic by Natural Iron-containing Minerals	SHAO Jin-qiu, WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4072)
Removal of Pb ²⁺ from Aqueous Solution by Magnesium-Calcium Hydroxyapatite Adsorbent	HE Hao, ZHU Zong-qiang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4081)
Intensified Electrosorption of Pb ²⁺ by 2,6-diaminoanthraquinone/Graphene Composite Electrode	JIN Sheng-yao, XIANG Yang, ZHANG Jun-yu, <i>et al.</i> (4091)
Experiment on Recovery of Phosphorus from Aqueous Solution by Calcium Doped Fe ₃ O ₄	BAI Run-ying, LIU Jian-ming, HAO Jian-feng, <i>et al.</i> (4098)
Removal of Microplastics by Different Treatment Processes in Shanghai Large Municipal Wastewater Treatment Plants	JIA Qi-long, CHEN Hao, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (4105)
Enhanced Nutrient Removal and Microbial Community Structure in a Step-feed A ² /O Process Treating Low-C/N Municipal Wastewater	RONG Yi, LIU Xiao-chai, HE Yin-xuan, <i>et al.</i> (4113)
Performances Analysis of an Upflow Anaerobic Filter for Domestic Sewage Treatment	YANG Zhong-qi, LIU Xiu-hong, LI Hai-xin, <i>et al.</i> (4121)
Electron Equilibrium Analysis of Integrated Autotrophic and Heterotrophic Denitrification Process Under Micro-aerobic Conditions	ZHANG Ruo-chen, CHEN Chuan, SHAO Bo, <i>et al.</i> (4128)
Pilot Study on Start-up and Stable Operation at Low Temperature Based on Denitrifying Phosphorus Removal	ZHANG Fan, YU De-shuang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4136)
Comparison of Polycaprolactone and Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate for Nitrogen Removal	YI Cheng-hao, QIN Wei, CHEN Zhan, <i>et al.</i> (4143)
Rapid Cultivation of Anaerobic Ammonium Oxidation Granular Sludge and Inhibition Kinetics of Granular Sludge	TANG Peng, YU De-shuang, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (4152)
Effect of Ca ²⁺ on the Nitrification Activity and the Flocculation and Sedimentation Performances of the Activated Sludge	ZHANG Lan-he, ZHAO Qian-nan, ZHANG Hai-feng, <i>et al.</i> (4160)
Recovery of Phosphorus in the Form of Struvite from the Anaerobic Fermentation Supernatant of Excess Sludge	CHANG Xiao, ZENG Wei, WANG Bao-gui, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Signal Molecule Combined with <i>Thiobacillus denitrificans</i> on Simultaneous Removal of Nitrogen and Sulfur	XU Jin-lan, CHEN Zi-wei, ZHANG Shao-feng, <i>et al.</i> (4177)
Bacterial Community Composition in Channel Sediment in Response to Mariculture Wastewater Drainage	HU Yue-hang, XUAN Li-xia, QIU Qiong-fen (4185)
Setup and Microbial Community Analysis of ANAMMOX System for Landfill Leachate Treatment Coupling Partial Nitrification-Denitrification Process ZHAO Qing, LIU Meng-ying, LÜ Hui, <i>et al.</i> (4195)
Effects of Rice Straw Addition on Methanogenic Archaea and Bacteria in Two Paddy Soils	BAO Qiong-li, WANG Feng-hua, BAO Wan-kui, <i>et al.</i> (4202)
Effect of Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions from Rice-Rapeseed Rotation in Cropland	CHEN Shi-jie, JIANG Chang-sheng, NI Xue, <i>et al.</i> (4213)
N ₂ O Emissions from a Tea Field with Deep Application of Nitrogen Fertilizer and Intercropping with White Clover	LÜ Tian-xin, WU Yan-zheng, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (4221)
Distribution and Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) in Three Gorges Reservoir and Downstream River	CHENG Fang, DING Shuai, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (4230)
Synergy of Algal Sedimentation and Sediment Capping for Methane Emission Control in Bloom Waters	ZHU Lin, YU Jiang-hua, SHI Wen-qing, <i>et al.</i> (4238)
Impact of Newly Build Lead-Acid Battery Agglomeration Area on the Surrounding Soil Environment; A Study Based on the Spatial Characteristics of Heavy Metals DING Ya-li, LIAO Min, FANG Zhi-ping, <i>et al.</i> (4244)
Effects of Amendments with Different C/N/P Ratios on Plant and Soil Properties of a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, PENG Xi-zhu, <i>et al.</i> (4253)
Derivation of the Thresholds of Available Concentrations of Heavy Metals in Soil Based on Agricultural Product Safety	ZHANG Yun-hui, DU Ping, HE Ying, <i>et al.</i> (4262)
Content of Soil Phytolith-Occluded Organic Carbon in Different Land Use Patterns in Jinyun Mountain	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (4270)
Influence of Land Use Change on Litter and Soil C, N, P Stoichiometric Characteristics and Soil Enzyme Activity in Karst Ecosystem, Southwest China TIAN Jing, SHENG Mao-yin, WANG Pan, <i>et al.</i> (4278)
Effect of Conditioning Agent Combined with Flooding Measures on Absorption and Accumulation of Cadmium in Rice	PENG Ou, LIU Yu-ling, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (4287)
Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuoguo	CHEN Yang, YIN Hong-ling, WU Di, <i>et al.</i> (4295)