

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第12期

Vol.35 No.12

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

北京雾霾天气生物气溶胶浓度和粒径特征	高敏,仇天雷,贾瑞志,韩梅琳,宋渊,王旭明(4415)
杭州大气颗粒物散射消光特性及霾天气污染特征	徐昶,叶辉,沈建东,孙鸿良,洪盛茂,焦荔,黄侃(4422)
太原市采暖季 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	李丽娟,温彦平,彭林,白慧玲,刘凤娴,史美鲜(4431)
成都市城区 PM _{2.5} 中二次水溶性无机离子污染特征	李友平,周洪,张智胜,王启元,罗磊(4439)
北京市臭氧的时空分布特征	王占山,李云婷,陈添,张大伟,孙峰,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,潘丽波(4446)
南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析	安俊琳,朱彬,王红磊,杨辉(4454)
祁连山中段降水化学的环境意义研究	李宗杰,李宗省,田青,宋玲玲,贾冰,郭瑞,宋耀选,苏索南,韩春坛(4465)
中亚热带典型林分不同层次氮硫湿沉降动态变化	孙涛,马明,王定勇,黄礼昕(4475)
本底大气 CO ₂ 观测分析过程中 QA/QC 方法的建立与评估	刘立新,周凌晔,夏玲君,王红阳,方双喜(4482)
轻型汽油车 CH ₄ 和 N ₂ O 排放因子研究	何立强,宋敬浩,胡京南,解淑霞,祖雷(4489)
煤燃烧超细微粒粒径谱演变及排放因子的实验研究	孙在,杨文俊,谢小芳,陈秋方,蔡志良(4495)
春、夏季长江口及其邻近海域溶解 N ₂ O 的分布和海-气交换通量	王岚,张桂玲,孙明爽,任景玲(4502)
珠江口水体组分的吸收特性分析	王珊珊,王永波,扶卿华,尹斌,李云梅(4511)
河流汇合处水体磷素形态特征及紫外光照的影响:以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江交汇为例	闫金龙,江韬,魏世强,李玲,郭念,李璐璐,刘江(4522)
基于太湖微囊藻毒素的叶绿素 a 阈值研究	魏代春,苏婧,纪丹凤,伏小勇,王骥,霍守亮,崔驰飞,唐军,席北斗(4530)
百花湖周边城市近郊小流域氮、磷输出时空特征	冯源嵩,林陶,杨庆媛(4537)
自然光照对淹水条件下三峡库区消落带典型土壤磷释放影响	郭念,江韬,魏世强,闫金龙,梁俭,卢松,高洁(4544)
垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制	张翔凌,陈俊杰,郭露,陈巧珍,王晓晓(4553)
三峡库区消落带 3 种植物淹水后汞的动态变化及其对水体的影响	张翔,张成,孙荣国,王定勇(4560)
纳米 TiO ₂ 对底泥中汞释放及活化的影响	张金洋,李楚娴,王定勇,周雄,孙荣国,张成,梁丽(4567)
首都水源地——洋河流域人为源多环芳烃(PAHs)排放清单估算及其影响分析	高佳佳,罗维,奚晓霞(4573)
石化工业园区有毒废水来源识别研究	杨茜,于茵,周岳溪,陈学民,伏小勇,王淼(4582)
污水处理厂中红霉素抗药性基因的污染特征及选择性因子	李侃竹,吴立乐,黄圣琳,何势,刘振鸿,薛罡,高品(4589)
2 种填料 BAF 深度处理印染废水沿程污染物变化规律研究	刘俊峰,范举红,刘锐,陈吕军,张永明(4596)
硫酸盐还原型甲烷厌氧氧化菌群驯化及其群落特征	席婧茹,刘素琴,李琳,刘俊新(4602)
MBR 处理腈纶废水的效能及微生物群落结构分析	魏健,宋永会,赵乐(4610)
制革废水的厌氧氨氧化 ABR 脱氮工艺研究	曾国驱,贾晓珊(4618)
生物滤池工艺的数值模拟与运行优化	邹宗森,施汉昌,陈向强,谢小青(4627)
气升装置对厌氧氨氧化污泥形态及性能的影响	李祥,黄勇,袁怡,周呈,陈宗短,张大林(4636)
给水厂污泥改良生物滞留填料除磷效果的研究	王建军,李田,张颖(4642)
北京地区不同城镇污水处理厂堆肥污泥的营养含量和重金属污染	白莉萍,齐洪涛,伏亚萍,李萍(4648)
电子垃圾拆解区污染池塘中鱼类多氯联苯及其代谢产物的组织分配及暴露风险	唐斌,罗孝俊,曾艳红,麦碧娴(4655)
广东罗非鱼养殖区水体和鱼体中重金属、HCHs、DDTs 含量及风险评价	谢文平,朱新平,郑光明,马丽莎(4663)
崇明典型水生生物中雌激素含量和分布特征	耿婧婧,叶爱丽,杨毅,刘敏,张婧,周俊良(4671)
啮虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析	周文常,阳海,胡志斌,兰世林(4678)
氮添加对生长季寒温带针叶林土壤有效氮和酸化的影响	陈高起,傅瓦利,罗亚晨,高文龙,李胜功,杨浩(4686)
土地利用方式对缙云山土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响	李鉴霖,江长胜,郝庆菊(4695)
上海市郊设施大棚次生盐渍化土壤盐分含量调查及典型对应分析	唐冬,毛亮,支月娥,张进忠,周培,柴晓彤(4705)
某铅酸蓄电池污染场地表层土壤重金属 Pb 空间分布预测研究	刘庚,牛俊杰,张朝,赵鑫,郭观林(4712)
海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究	孙约兵,王朋超,徐应明,孙扬,秦旭,赵立杰,王林,梁学峰(4720)
盐碱区不同开发年限水田温室气体排放规律及影响因素	汤洁,方天儒,侯克怡,赵仁竹,梁爽(4727)
不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性	王震宇,刘国成,Monica Xing,李锋民,郑浩(4735)
碱土金属钙沉积对 Mn-Ce/TiO ₂ 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响	周爱奕,毛华峰,盛重义,谭月,杨柳(4745)
国内外水泥工业大气污染物排放标准比较研究	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4752)
我国水泥工业大气污染物排放标准的修订历程与思考	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4759)
《环境科学》第35卷(2014年)总目录	(4767)
《环境科学》征订启事(4617) 《环境科学》征稿简则(4654) 信息(4474, 4529, 4536, 4744)	

垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制

张翔凌, 陈俊杰, 郭露, 陈巧珍, 王晓晓

(武汉理工大学土木工程与建筑学院, 武汉 430070)

摘要: 采用碱性水热-共沉淀法, 将 6 种金属化合物 (CaCl_2 、 ZnCl_2 、 MgCl_2 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 CoCl_3) 两两组合生成 9 种不同类型的层状双金属氢氧化物并覆膜于常用垂直流人工湿地沸石基质表面; 利用分别填充原始沸石及 9 种 LDHs 覆膜改性沸石基质的模拟垂直流人工湿地小试系统进行除磷净化实验, 并结合 10 种沸石基质的等温吸附实验结果, 对 LDHs 覆膜改性沸石基质的强化除磷机制进行研究. 结果表明, 相对于原始沸石基质, 9 种不同组合方式生成的 LDHs 覆膜改性沸石基质除磷效果均有不同程度的提高; Zn^{2+} 参与合成的改性基质除磷效果优良, 其中 ZnFe-LDHs 改性沸石基质对总磷、溶解性总磷及磷酸盐的平均去除率超过 90%, 其最大理论吸附量达到了原始沸石基质的 3 倍; LDHs 覆膜改性沸石基质通过增加化学吸附容量、提高物理吸附能力达到强化除磷效果的目的.

关键词: 垂直流人工湿地; 沸石基质; 覆膜改性; 强化除磷机制; ZnFe-LDHs; 吸附容量

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)12-4553-07 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.12.018

Analysis on the Removal Efficiency and Mechanisms of Phosphorus by Modified Zeolites Substrates Coated with LDHs Reacted by Different Metal Compounds in Laboratory-Scale Vertical-Flow Constructed Wetlands

ZHANG Xiang-ling, CHEN Jun-jie, GUO Lu, CHEN Qiao-zhen, WANG Xiao-xiao

(School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Six kinds of metal compounds which were CaCl_2 , ZnCl_2 , MgCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , and CoCl_3 were formed nine kinds of different combinations in the alkaline conditions to synthesized LDHs (Layered Double Hydroxides), which were in-situ coated on the surface of zeolites. With the filling of the original and nine kinds of modified zeolites in the columns to simulate a laboratory-scale vertical-flow constructed wetland system, the experiments of purified phosphorus were conducted. Combined removal efficiency with adsorption isotherm data of the ten kinds of zeolites, mechanism for strengthening the removal rates of the phosphorus by the modified zeolites was studied. The results showed that compared with the original zeolites, the removal rates of the phosphorus by nine kinds of modified zeolites were enhanced with various degrees. In the cases of Zn involved in the modified zeolites, the removal efficiencies of phosphorus reached a high quality. Especially, the ZnFe-LDHs had the average removal rates of the total phosphorus, the dissolved phosphorus and the phosphate were over 90%, and its maximum adsorption capacity of the phosphorus was three times higher than that of the original zeolites. Therefore, by means of increasing the adsorption capacity and improving the chemical adsorption ability of phosphorus, the modification to coated LDHs on the zeolites reached the aim of strengthening the purification of the phosphorus.

Key words: vertical-flow constructed wetlands; zeolites substrates; coated modification; mechanism of phosphorus removal; ZnFe-LDHs; adsorption capacity

人类生产生活所产生的磷负荷是导致湖泊水体富营养化的重要因素和限制因素; 而人工湿地工艺被认为是去除污水中磷的廉价而有效的、具有非常广阔应用前景的技术^[1]. 基质是人工湿地系统的重要组成部分, 其对去除水体中的污染物, 特别是磷素污染物起着重要的作用; 填料基质的吸附沉淀作用是人工湿地系统除磷的最主要途径之一^[2~4]. 近年来, 国内外学者针对高效净化磷素的人工湿地基质开展了诸多研究, 如矿渣、高炉钢渣、无烟煤、粉煤灰、石灰石、高钙粉煤灰、陶粒、海砺壳、废砖块、火山岩、建筑废料粉煤灰砖等矿物材料被陆续地运

用于人工湿地^[5~14], 以提高其除磷效率; 但受限于吸附容量^[15], 常用的天然基质往往较难达到高效、长效、稳定除磷的目的. 因此, 可尝试对现有天然基质进行适当改性以提高和强化人工湿地的除磷效果.

阴离子型层状双羟基氢氧化物 (layered double

收稿日期: 2014-05-05; 修订日期: 2014-06-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31270573); 中央高校基本科研业务费专项 (2013-IV-060)

作者简介: 张翔凌 (1976~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制工程、水环境生态修复, E-mail: ZXLC@126.com

hydroxides, LDHs), 又称水滑石类化合物 (HT) 或阴离子粘土, 是由带正电荷的金属氢氧化物层和层间填充可交换阴离子所构成的层柱状化合物, 具有层间阴离子可交换性及微孔结构等特性, 是一类具有广阔应用前景的新型结构功能材料^[16~20]。近年来, LDHs 广泛应用于高分子复合材料、催化材料、环境治理、污水处理等领域, 特别是其作为吸附剂在处理水中污染物方面具有巨大的潜力^[21~28]。但现有相关研究主要集中于将即时合成的 LDHs 单体作为吸附剂直接投加到污水中, 而将其作为人工湿地基质覆膜材料有效应用于水体修复及水生态工程中的研究尚不多见。

为研究除磷效果优良的沸石基质经不同类型 LDHs 覆膜改性后, 对垂直流人工湿地系统磷素去除的强化作用及其作用机制, 在前期研究成果的基础上^[28, 29], 本实验尝试以典型的垂直流人工湿地沸石基质为基体, 采用 3 种 2 价金属化合物和 3 种 3 价金属化合物合成 9 种 LDHs, 对沸石基质进行覆膜

改性, 测定改性前后基质对总磷的最大吸附量, 并利用模拟垂直流人工湿地基质实验柱进行磷素去除的净化实验, 以期通过筛选合适的原始基质, 采用有针对性的基质 LDHs 覆膜改性方式, 达到控制和强化垂直流人工湿地除磷净化效果的目的。

1 材料与方法

1.1 改性实验方法

1.1.1 原始基质

进行改性、等温吸附实验及除磷净化实验的原始基质为沸石基质, 近似球形颗粒状, 经粗筛后供试基质粒径约为 0.5 ~ 1.0 mm; 所有基质均采购自河南郑州。

1.1.2 改性药剂

二价金属化合物: CaCl_2 、 MgCl_2 、 ZnCl_2 ; 三价金属化合物: FeCl_3 、 AlCl_3 、 CoCl_3 。改性实验中各种二价与三价金属化合物搭配组合生成的不同类型改性沸石基质种类如表 1 所示。

表 1 改性沸石基质种类

Table 1 Modification methods of zeolites

实验柱编号	1	2	3	4	5
改性基质种类	CaFe-LDHs	ZnFe-LDHs	MgFe-LDHs	CaCo-LDHs	ZnCo-LDHs
实验柱编号	6	7	8	9	10
改性基质种类	MgCo-LDHs	CaAl-LDHs	MgAl-LDHs	ZnAl-LDHs	未改性

1.1.3 基质改性实验方法

采用水热-共沉淀法制取 LDHs 晶体, 并即时覆膜于基质表面。取洗净后的沸石基质置于装有 2L 蒸馏水的烧杯中, 加热至水温稳定在 80℃ 左右; 依据表 1 所示的组合方式, 按 $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}=2:1$ 的比例配制 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 M^{2+} 溶液和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 M^{3+} 溶液, 同时投加到装有沸石基质的烧杯中, 并加入 10% 的 NaOH 溶液调节 pH 值稳定在 12 左右, 剧烈搅拌 4 h; 而后在 1 000 ~ 1 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下, 将基质混合物离心分离 10 min, 并将分离后的固体基质洗涤至 pH 值为中性, 置于烘箱中干燥 16 h, 即得 LDHs 覆膜改性的垂直流人工湿地沸石基质。

1.1.4 改性基质 LDHs 覆膜的表征

基质化学成分: 荷兰 PANalytical 公司生产的 Axios advanced X 射线荧光光谱仪; 基质外观特性: 日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM)。

1.2 净化实验方法

1.2.1 净化实验装置

模拟垂直流人工湿地净化实验装置由 10 根内径 8 cm 的 PVC 管组成, 每根净化实验柱高度均为 40 cm, 其中基质填充高度为 35 cm; 原水由管顶进入, 管底排出。净化实验装置采用间歇进出水方式。

1.2.2 供试原水特性

净化实验中所用原水为武汉市沙湖污水处理厂细格栅前进水。供试原水水质检测结果如表 2 所示。

表 2 供试混合原水水质指标/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Concentrations of pollutants / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	COD	总磷	溶解性总磷	磷酸盐 (以 P 计)	pH
浓度范围	38.20 ~ 159.25	1.63 ~ 2.95	1.28 ~ 2.37	0.39 ~ 0.53	7.13 ~ 7.37
平均值	110.61	2.45	1.80	0.44	7.20
标准偏差	39.14	0.42	0.37	0.05	—

1.2.3 净化实验运行管理方式

基质净化实验装置的运行方式为间歇运行; 每个净化实验周期的水力负荷为 $250\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 水力停留时间(HRT)为 12 h. 基质实验装置运行时间从 2013 年 8~12 月止, 共历时 5 个月.

1.2.4 净化实验分析指标及方法

总磷及溶解性总磷采用过硫酸钾氧化-钼锑抗分光光度法; 磷酸盐采用钼锑抗分光光度法^[30].

1.3 沸石基质磷素等温吸附实验方法

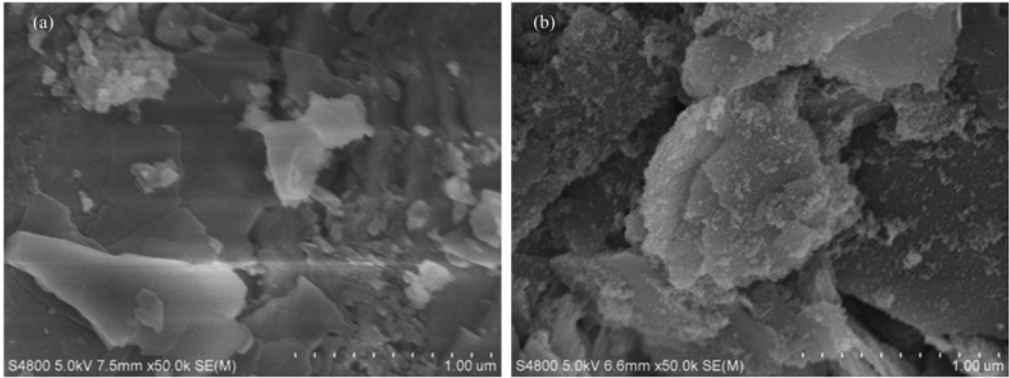
分别对原始沸石及各种改性沸石基质进行基质磷素吸附等温线实验; 准确称取某一种基质, 将其分为 7 份, 每份各 2 g, 分别投入 7 个 250 mL 的锥形瓶中; 向每个锥形瓶分别加入由 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KH}_2\text{PO}_4$ 标准溶液配制而成的不同浓度 (3、6、10、20、30、

40、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的磷溶液 50 mL; 然后塞紧瓶塞, 置于转速为 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床, 温度控制在 $25^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$ 振荡 48 h; 测定滤液中磷浓度, 根据其浓度的变化计算基质吸附磷素的数量, 并绘制基质磷素吸附等温曲线.

2 结果与讨论

2.1 改性前后基质表观特性及化学成分的变化

分别利用 S-4800 扫描电子显微镜和 Axios advanced X 射线荧光光谱仪对原始及各种改性沸石基质进行基质表观特性观测及化学成分分析. 图 1 为以 ZnFe-LDHs 改性基质为例的原始沸石基质及改性沸石基质 SEM 图谱; 改性前后各沸石基质主要化学组成成分如表 3 所示.



(a) 原始沸石; (b) ZnFe-LDHs 改性沸石, Mag: $\times 50\,000$, 分辨率: $1\text{ }\mu\text{m}$

图 1 原始及改性沸石基质 SEM 图谱

Fig. 1 SEM image of original and ZnFe-LDHs modified zeolites

表 3 改性前后沸石基质主要化学成分¹⁾/%

成分	编号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	70.09	71.44	71.32	71.15	72.32	71.89	71.21	70.94	71.61	74.45
Al ₂ O ₃	18.18	17.42	17.46	17.57	17.40	17.60	17.11	18.15	17.53	17.06
Fe ₂ O ₃	1.26	1.25	1.18	1.10	1.03	1.15	1.09	1.15	1.09	1.03
CaO	0.91	0.70	0.92	1.11	0.76	0.59	1.07	0.76	0.87	0.55
MgO	0.21	0.22	0.37	0.24	0.19	0.36	0.22	0.35	0.19	0.13
ZnO	未检出	0.17	未检出	未检出	0.11	未检出	未检出	未检出	0.12	未检出
Cl	0.68	0.37	0.39	0.38	0.16	0.25	0.64	0.29	0.35	未检出
烧失量	2.84	2.54	2.71	2.93	2.61	2.67	2.98	2.57	2.79	3.74

1) 表中第一行“编号”数字与表 1 中的改性沸石基质种类编号(实验柱编号)相对应

对比图 1 中原始沸石基质与 ZnFe-LDHs 改性沸石基质的 SEM 图谱可以看到, 在相同放大倍数(分辨率)的条件下, 原始沸石基质表面呈现不规则的片状结构, 其上有少量杂物存在; 而 ZnFe-LDHs 改性沸石基质表面明显密布着成片的白色改性颗粒物质, 包裹于沸石基质表面, 覆膜效果明显. 同时从

表 3 中可以发现, 以 SiO₂ 为其主要化学组成成分的沸石基质, 改性后的 SiO₂ 含量均低于原始沸石基质; 而与改性所用金属化合物相对应的各种金属元素, 改性后的含量则均高于原始基质. 如 2、5、9 号改性基质中检测出 Zn²⁺; 1、2、3 号改性基质中 Fe³⁺ 的含量明显高于原始沸石基质; 1、4、7 号改性基质

中 Ca^{2+} 的含量较原始基质均有大幅度的提高;而 3、6、8 号改性基质中 Mg^{2+} 的含量达到了原始基质的 3 倍以上. 另一点值得注意的是,原始沸石基质中并未含有 Cl 离子成分,而在 1~9 号改性基质的化学组成成分中,均有不同程度的 Cl 离子增加,这也进一步说明本实验所用改性方式的确对沸石基质的化学组成成分产生了不同程度的影响.

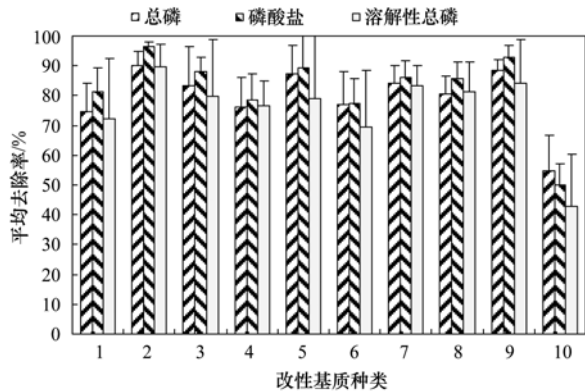
综合对沸石基质改性前后 SEM 图谱的观测和基质化学组成成分的分析可以发现,基质的表面物理特性及化学成分在改性前后发生了不同程度的变化,其变化与改性时加入的不同金属化合物所生成的 LDHs 覆膜类型直接相关;改性对沸石基质的表面构造及化学组成成分产生了不同程度影响;这也验证了本实验中采用的不同金属化合物在碱性条件下共沉法生成双金属氢氧化物的改性方式,有利于 LDHs 附着于沸石基质表面.

2.2 改性基质对各种形态磷净化效果的强化

2.2.1 改性基质对总磷的净化效果

原始基质及各改性基质对总磷的平均去除率如图 2 所示. 相对于原始沸石基质对总磷 55% 左右的平均去除率,其它各种改性基质对总磷的净化效果均有不同程度的提高,其平均去除率增加到 75%~90% 之间;其中 2 号改性基质 (ZnFe-LDHs) 对总磷的平均去除率最高,接近 90%,且处理效果稳定;其次是 9 号 (ZnAl-LDHs) 和 5 号 (ZnCo-LDHs) 改性基质,两者对总磷的平均去除率分别达到 88% 和 87%.

将总磷净化实验数据进行单因素方差分析发现差异显著 ($P < 0.05$); 各种改性基质与原始基质的总磷去除率多重比较 J-T 检验结果如表 4 所示,各种改性方式对总磷的去除率影响差异极其显著. 综



图中改性基质种类编号与表 1 中的基质编号数字相对应

图 2 改性前后基质对各种形态磷的平均去除率

Fig. 2 Average removal rates of TP, TDP and phosphate with original and different modified zeolite substrates

表 4 净化实验数据的方差分析 (多重比较 J-T 检验)¹⁾

Table 4 ANOVA analysis of removal rates of TP, TDP and phosphate with different modified zeolite substrates (Jonckheere-Terpstra Test)

基质种类	显著性 P (总磷)	显著性 P (溶解性总磷)	显著性 P (磷酸盐)
1	0.002 **	0.208	0.000 **
2	0.000 **	0.002 **	0.000 **
3	0.000 **	0.045 *	0.000 **
4	0.000 **	0.019 *	0.000 **
5	0.000 **	0.165	0.008 **
6	0.000 **	0.288	0.000 **
7	0.000 **	0.006 **	0.000 **
8	0.000 **	0.008 **	0.000 **
9	0.000 **	0.007 **	0.000 **

1) 各种改性沸石与原始沸石相比的净化效果差异 J-T 检验: * 表示差异显著; ** 表示差异极显著

合净化实验数据和数值分析可以推断,通过 LDHs 覆膜改性方式可有效强化沸石基质对总磷的去除效率.

2.2.2 改性基质对溶解性总磷的净化效果

各种基质对溶解性总磷的平均去除率如图 2 所示. 原始沸石基质对溶解性总磷的平均去除率不到 43%,而改性基质对溶解性总磷的平均去除率均达到 70% 以上,效果增强明显;其中 2 号改性基质 (ZnFe-LDHs) 的平均去除率达到 90%,9 号改性基质 (ZnAl-LDHs) 的溶解性总磷平均去除率接近 84%,7 号改性基质 (CaAl-LDHs) 的溶解性总磷平均去除率也达到了 83%;但对比各种基质对总磷、溶解性总磷及磷酸盐去除率的偏差值可以发现,改性基质对溶解性总磷净化效果的波动性较明显.

进行溶解性总磷净化效果数据的单因素方差分析可以发现差异显著 ($P < 0.05$); 将每组改性基质的溶解性总磷去除率与原始基质的净化效果进行多重比较 J-T 检验 (如表 4) 得出如下结论:1、5、6 号改性沸石的溶解性总磷去除率相对于原始基质的差异性不显著,而 2、7、8、9 号改性基质的差异性极为显著. 由此可见,LDHs 覆膜改性的方式可以提高沸石基质对溶解性总磷的去除效率,但不同类型的 LDHs 覆膜对污水中溶解性总磷净化效果的提升作用和强化程度各不相同.

2.2.3 改性基质对磷酸盐的净化效果

原始基质及各改性基质对磷酸盐的净化效果与总磷类似,其平均去除率如图 2 所示. 原始沸石基质对磷酸盐的平均去除率为 50%,其它各种改性基质对磷酸盐的平均去除率均在 75% 以上,且净化效果稳定;其中 2 号改性基质 (ZnFe-LDHs) 对磷酸盐

的平均去除率高达 96%,其次亦同总磷净化效果一致,为 9 号(ZnAl-LDHs)和 5 号(ZnCo-LDHs)改性基质,两者对磷酸盐的平均去除率分别达到 93%和 89%。Zn 系改性基质对总磷和磷酸盐净化效果的增强功能最为明显。

进行单因素方差分析可以看到差异显著($P < 0.05$);将各种改性基质的磷酸盐去除率与原始基质进行多重比较 J-T 检验(表 4)可以发现,各种改性方式对磷酸盐的去除率影响差异极显著。综合净化实验数据和方差分析数据可以推断,不同改性方式均对沸石基质的磷酸盐净化功能产生了强化作用。

2.3 不同改性沸石基质磷素等温吸附实验

2.3.1 供试基质磷素等温吸附曲线方程

恒温条件下固体表面发生的吸附现象,可采用 Freundlich 和 Langmuir 方程来表示其表面的吸附量和介质中溶质平衡浓度之间的关系。

对于 Freundlich 方程,表达式如下:

$$\Gamma = K \cdot c^{1/n}$$

式中, Γ 为吸附平衡时固体表面的吸附量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), c 为平衡溶液的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K 和 n 为常数。

对于 Langmuir 方程,表达式为:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma^0} + \frac{A}{\Gamma^0} \cdot \frac{1}{c}$$

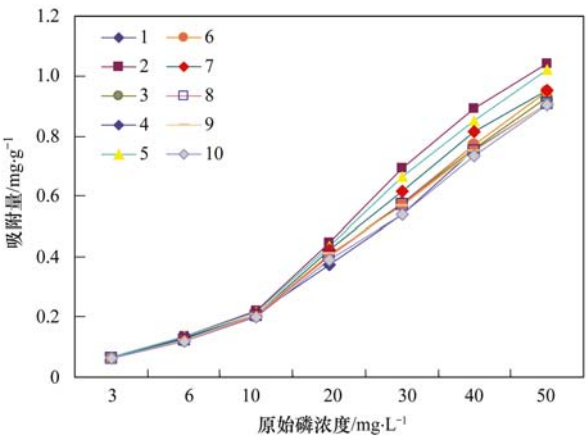
式中, Γ 、 c 含义同上式, Γ^0 为理论最大饱和吸附容量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), A 为常数。

原始及各改性沸石基质对不同浓度总磷的等温吸附量如图 3 所示;根据等温吸附实验结果绘制等温吸附曲线,其吸附等温线符合 Freundlich 吸附等温方程和 Langmuir 吸附等温方程,均达极显著水平。不同基质的磷素吸附等温曲线方程及其相关参数如表 5 及表 6 所示。

2.3.2 改性基质磷素吸附特性分析

由表 5、表 6 可以发现,在 9 种改性沸石基质和原始沸石基质的 Freundlich 与 Langmuir 等温吸附方程中, R^2 均大于 0.9,说明两个方程均能很好地描述改性和未改性沸石基质对总磷的等温吸附特征;不同改性沸石基质的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合结果基本一致,且其吸附特性分析结果与净化实验结果基本吻合。

在 Freundlich 方程中, n 可以粗略地表示基质对磷的吸附强度, K 值代表吸附能力的大小, $\lg K$ 值越大,表明基质对磷的吸附容量越大。从表 5 可以发



图例中的数字编号对应表 1 中的基质编号

图 3 各种沸石基质对不同浓度总磷的吸附量

Fig. 3 Adsorption capacity of original and different modified zeolites substrates with different concentrations of phosphorus

表 5 各种沸石基质磷素 Freundlich 等温吸附方程及其相关参数¹⁾

Table 5 Freundlich adsorption isotherms of phosphorus with different modified zeolite substrates in experiments

基质种类	Freundlich 吸附方程		
	n	$\lg K$	R^2
1	0.675 3	2.166 1	0.965 1 **
2	0.828 6	2.381 9	0.952 7 **
3	0.808 3	2.096 6	0.995 0 **
4	0.822 7	2.099 8	0.997 7 **
5	0.796 2	2.312 1	0.975 4 **
6	0.822 6	2.083 5	0.994 2 **
7	0.795 7	2.193 8	0.990 9 **
8	0.787 3	2.095 6	0.994 5 **
9	0.758 3	2.125 2	0.992 0 **
10	0.797 2	2.046 1	0.995 0 **

1) * 表示显著水平; ** 表示极显著水平,下同

表 6 各种沸石基质磷素 Langmuir 等温吸附方程及其相关参数

Table 6 Langmuir adsorption isotherms of phosphorus with different modified zeolite substrates in experiments

基质种类	Langmuir 吸附方程		
	$\Gamma^0/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	A	R^2
1	1 111	6.111	0.927 0 **
2	3 333	12.00	0.983 4 **
3	1 429	10.00	0.995 9 **
4	1 429	10.00	0.997 9 **
5	1 667	6.667	0.975 3 **
6	1 250	8.750	0.992 4 **
7	1 250	6.500	0.995 9 **
8	1 250	8.625	0.996 3 **
9	1 250	8.000	0.998 4 **
10	1 111	8.333	0.989 4 **

现,总体上改性与未改性沸石基质的吸附强度差别不大,其中 2、3、4、6 号改性沸石基质的吸附强度

大于原始及其它改性沸石基质;从表 5 中的 $\lg K$ 值大小可以判断,原始基质对总磷的吸附容量最小,所有改性沸石基质的吸附容量均大于原始沸石基质,而 2、5 号改性沸石基质的吸附容量得到了较大幅度的提高。

由各种基质等温吸附实验拟合的 Langmuir 吸附方程中相关参数如表 6 所示。其中, I^0 值可粗略表示基质对总磷最大理论吸附量。可以看到,除 1 号改性基质对总磷的最大理论吸附量与原始沸石基质 ($1111 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 持平外,其它改性沸石基质的最大理论吸附量均大于原始沸石基质,其中 2 号改性基质的最大理论吸附量达到了原始沸石基质的 3 倍;同时,从表 6 中 A 值大小可以大致判断,改性沸石基质与未改性沸石基质对磷的吸附强度基本处于同一水平。

2.4 LDHs 改性基质强化除磷机制分析

人工湿地对污水中磷素的净化机制集中于基质的吸附和沉淀作用、微生物的聚集作用和水生植物的吸收作用^[2, 3];污水通过人工湿地基质时,基质通过沉积、吸附沉淀、过滤、离子交换、络合等反应净化污水中的磷素。对于污水中的溶解性总磷,简单物理拦截难以达到一定效果,因此其去除机制主要集中于化学作用及生物作用;而人工湿地对磷酸盐的去除则是主要通过化学吸附和沉淀反应,当基质含有较多金属氧化物时,磷酸根可通过配位体交换被吸附到金属离子表面,有利于形成溶解度很低的金属磷酸盐化合物。

从本实验中原始沸石基质及 9 种改性沸石基质对磷素的净化效果对比可以发现,LDHs 覆膜改性在不同程度上强化了基质对总磷、溶解性总磷及磷酸盐的去除效果。LDHs 特有的带正电荷的双金属氢氧化物层,使得覆膜后的沸石基质具有了更大的化学吸附容量及更强的化学吸附能力;而 LDHs 的多微孔结构,也使得基质表面特性发生改变,促使更多进水中小粒径悬浮物被多孔结构物理吸附及物理拦截。因此可以推断,化学吸附作用、物理吸附作用及物理拦截作用的增强应为改性基质强化除磷的主要机制。

值得注意的是,在本实验中,以 2 号改性基质 (ZnFe-LDHs) 为代表的 Zn 系改性基质除磷效果的增强作用尤为突出。有研究指出^[6],选择含钙丰富或者含铁丰富的基质是提高人工湿地磷素净化能力的重要手段;而在本实验中,尽管 Ca 系和 Fe 系改性基质的净化效果较之原始沸石基质有较大幅度的

提升,且 2 号改性基质 (ZnFe-LDHs) 中亦含有铁离子,但从整体上判断,Ca、Fe 系改性基质的强化除磷作用不及 Zn 系改性基质明显;结合改性前后基质表观特性及化学成分的变化可以发现,Zn 系改性基质的覆膜状况均更为彻底和显著,反映到对磷素的净化效果上则更为突出,这也从侧面验证了 LDHs 覆膜对垂直流人工湿地沸石基质具有的物化吸附能力的增强作用。

另外,综合对不同基质的 Freundlich 与 Langmuir 等温吸附方程各参数分析也可发现,改性对原始沸石基质的影响主要体现在对吸附容量的增加上,而对吸附强度的影响不大。由此可见,LDHs 覆膜在数量上增加了金属离子的含量,从而加大了对磷素的吸附容量,并表现为对磷素净化功能的提升,这也进一步说明改性基质对磷素净化作用的强化机制集中于对化学吸附容量的增加上。

3 结论

(1) LDHs 覆膜改性沸石基质对磷素的净化机制主要集中于化学吸附、物理吸附及物理拦截作用;不同类型的 LDHs 覆膜改性沸石基质,由于其金属离子种类及覆膜程度各不相同,导致其饱和吸附容量各异,并直接影响改性基质对磷素的净化能力。

(2) Zn 离子参与合成的 LDHs 覆膜改性基质对磷素的净化效果优良,ZnFe-LDHs 改性沸石基质的最大理论吸附量达到了原始沸石基质的 3 倍,其对总磷、溶解性总磷及磷酸盐的平均去除率均超过 90%。

(3) 垂直流人工湿地常用的沸石基质可有效进行 LDHs 覆膜改性,并能通过选择合适的金属离子合成 LDHs 以增加其吸附容量,达到强化除磷净化效果的目的。

致谢:感谢胡亮、刘小婷、徐璐硕士,郑庆晓、张超同学及课题组其他成员在实验及论文撰写过程中所给予的帮助。

参考文献:

- [1] 卢少勇,金相灿,余刚. 人工湿地的磷去除机理[J]. 生态环境, 2006, 15(2): 391-396.
- [2] Vohla C, Kõiv M, Bavor H J, et al. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands-A review [J]. Ecological Engineering, 2011, 37(1): 70-89.
- [3] Westholm L J. Substrates for phosphorus removal-Potential benefits for on-site wastewater treatment? [J]. Water Research, 2006, 40(1): 23-36.

- [4] 李晓东, 孙铁珩, 李海波, 等. 人工湿地除磷研究进展[J]. 生态学报, 2007, **27**(3): 1226-1232.
- [5] Mateus D M R, Vaz M M N, Pinho H J O. Fragmented limestone wastes as a constructed wetland substrate for phosphorus removal [J]. *Ecological Engineering*, 2012, **41**: 65-69.
- [6] 袁东海, 景丽洁, 高士祥, 等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J]. 环境科学, 2005, **26**(1): 51-55.
- [7] 曹世玮, 陈卫, 荆肇乾. 高钙粉煤灰陶粒对人工湿地强化除磷机制[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, **43**(12): 4939-4943.
- [8] 王振, 刘超翔, 李鹏宇, 等. 废砖块作为人工湿地填料的除磷能力研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(12): 4373-4379.
- [9] 王振, 刘超翔, 董健, 等. 人工湿地中除磷填料的筛选及其除磷能力[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(2): 227-233.
- [10] 刘超, 杨永哲, 宛娜. 建筑废料粉煤灰砖块作为人工湿地填料的除磷能力研究[J]. 水处理技术, 2013, **39**(8): 30-33.
- [11] 张翔凌, 张晟, 贺锋, 等. 不同填料在高负荷垂直流人工湿地系统中净化能力的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(5): 1905-1910.
- [12] Korkusuz E A, Beklioglu M, Demirel G N. Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey [J]. *Ecological Engineering*, 2005, **24**(3): 185-198.
- [13] Zhang X L, Zhang S, He F, *et al.* Differentiate performance of eight filter media in vertical flow constructed wetland: Removal of organic matter, nitrogen and phosphorus [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2007, **16**(11B): 1468-1473.
- [14] Wu J M, He F, Xu D, *et al.* Phosphorus removal by laboratory-scale unvegetated vertical-flow constructed wetland systems using anthracite, steel slag and related blends as substrate [J]. *Water Science and Technology*, 2011, **63**(11): 2719-2724.
- [15] 黄锦楼, 陈琴, 许连煌. 人工湿地在应用中存在的问题及解决措施[J]. 环境科学, 2013, **34**(1): 401-408.
- [16] 刘媛. 层状双金属氢氧化物的合成与应用[J]. 化工时刊, 2005, **19**(12): 59-62.
- [17] 马莺, 陈玉萍, 徐林, 等. 一些层状纳米复合材料的制备和应用[J]. 无机化学学报, 2010, **26**(4): 551-559.
- [18] 聂宏骞, 侯万国. 层状双金属氢氧化物的剥离方法及其应用[J]. 物理化学学报, 2011, **27**(8): 1783-1796.
- [19] 瞿保钧, 陈伟, 邱龙臻, 等. 聚合物/层状双氢氧化物纳米复合材料的研究与展望[J]. 自然科学进展, 2005, **15**(3): 272-281.
- [20] 施惠生, 章萍, 钱光人, 等. 有机钙铝层状双氢氧化物材料的制备及表征[J]. 硅酸盐学报, 2010, **38**(4): 689-693.
- [21] 马明海, 陈东风, 张运成, 等. 层状双氢氧化物去除水中磷的实验研究[J]. 资源开发与市场, 2010, **26**(4): 297-298.
- [22] 陈虹芸, 徐赛龙, 陈旭, 等. 层状双羟基复合金属氧化物薄膜的研究进展[J]. 中国科学(B 辑): 化学, 2008, **38**(8): 659-667.
- [23] Palmer S J, Frost R L, Nguyen T. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, **253**(1-2): 250-267.
- [24] Jin S, Fallgren P H, Morris J M, *et al.* Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, **8**(1-2): 67-70.
- [25] Legroui A, Lakraimi M, Barroug A, *et al.* Removal of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc-aluminium-chloride layered double hydroxides [J]. *Water Research*, 2005, **39**(15): 3441-3448.
- [26] Shin H S, Kim M J, Nam S Y, *et al.* Phosphorus removal by hydrotalcite-like compounds (HTLCs) [J]. *Water Science and Technology*, 1996, **34**(1-2): 161-168.
- [27] 潘国祥, 曹枫, 唐培松, 等. 缓冲溶液法合成镁铝水滑石及其 Cr(VI) 吸附性能[J]. 矿物学报, 2012, **32**(2): 244-248.
- [28] 张翔凌, 刘小婷, 徐璐, 等. 垂直流人工湿地 MgFe-LDHs 覆膜改性基质净化效果研究[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(8): 1407-1412.
- [29] 张翔凌, 武俊梅, 王荣, 等. 垂直流人工湿地系统中不同组合填料净化能力研究[J]. 中国给水排水, 2009, **25**(19): 1-4.
- [30] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 210-285.

CONTENTS

Concentration and Size Distribution of Bioaerosols at Non-haze and Haze Days in Beijing	GAO Min, QIU Tian-lei, JIA Rui-zhi, <i>et al.</i> (4415)
Light Scattering Extinction Properties of Atmospheric Particle and Pollution Characteristics in Hazy Weather in Hangzhou	XU Chang, YE Hui, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (4422)
Characteristic of Elements in PM _{2.5} and Health Risk Assessment of Heavy Metals During Heating Season in Taiyuan	LI Li-juan, WEN Yan-ping, PENG Lin, <i>et al.</i> (4431)
Pollution Characteristics of Secondary Water-soluble Inorganic Ions of PM _{2.5} in Urban Chengdu, China	LI You-ping, ZHOU Hong, ZHANG Zhi-sheng, <i>et al.</i> (4439)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Ozone in Beijing	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, CHEN Tian, <i>et al.</i> (4446)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing	AN Jun-lin, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4454)
Environmental Significance of Wet Deposition Composition in the Central Qilian Mountains, China	LI Zong-jie, LI Zong-xing, TIAN Qing, <i>et al.</i> (4465)
Dynamics of Nitrogen and Sulfur Wet Deposition in Typical Forest Stand at Different Spatial Levels in Simian Mountain, Mid-subtropical Region	SUN Tao, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4475)
Establishment and Assessment of QA/QC Method for Sampling and Analysis of Atmosphere Background CO ₂	LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (4482)
An Investigation of the CH ₄ and N ₂ O Emission Factors of Light-duty Gasoline Vehicles	HE Li-qiang, SONG Jing-hao, HU Jing-nan, <i>et al.</i> (4489)
Experimental Study on the Size Spectra and Emission Factor of Ultrafine Particle from Coal Combustion	SUN Zai, YANG Wen-jun, XIE Xiao-fang, <i>et al.</i> (4495)
Distributions and Air-Sea Fluxes of Dissolved Nitrous Oxide in the Yangtze River Estuary and Its Adjacent Marine Area in Spring and Summer	WANG Lan, ZHANG Gui-ling, SUN Ming-shuang, <i>et al.</i> (4502)
Spectral Absorption Properties of the Water Constituents in the Estuary of Zhujiang River	WANG Shan-shan, WANG Yong-bo, FU Qing-hua, <i>et al.</i> (4511)
Characteristics of Phosphorus Forms and the Effects of UV Light in the Confluences Water of Qujiang-Jialing River and Fujiang-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4522)
Research on the Threshold of Chl-a in Lake Taihu Based on Microcystins	WEI Dai-chun, SU Jing, JI Dan-feng, <i>et al.</i> (4530)
Temporal and Spatial Characteristic of Nitrogen and Phosphorus Output in the Suburb Watershed Around the Baihua Lake	FENG Yuan-song, LIN Tao, YANG Qing-yuan (4537)
Effects of Light Irradiation on Phosphorous Releases from Typical Submerged Soils of Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoirs Areas	GUO Nian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4544)
Analysis on the Removal Efficiency and Mechanisms of Phosphorus by Modified Zeolites Substrates Coated with LDHs Reacted by Different Metal Compounds in Laboratory-Scale Vertical-Flow Constructed Wetlands	ZHANG Xiang-ling, CHEN Jun-jie, GUO Lu, <i>et al.</i> (4553)
Mercury Dynamics of Several Plants Collected from the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area During Flooding and Its Impact on Water Body	ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (4560)
Effect of Nano-TiO ₂ on the Release and Activation of Mercury in Sediment	ZHANG Jin-yang, LI Chu-xian, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4567)
Estimation Inventory of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Anthropogenic Sources and Its Impacts within the Yanghe Watershed, an Important Water-Source Site of Beijing, China	GAO Jia-jia, LUO Wei, XI Xiao-xia (4573)
Source Identification of Toxic Wastewaters in a Petrochemical Industrial Park	YANG Qian, YU Yin, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (4582)
Investigation of Pollution Characteristics of Erythromycin Resistance Genes in a Sewage Treatment Plant and the Relevant Selective Factors	LI Kan-zhu, WU Li-le, HUANG Sheng-lin, <i>et al.</i> (4589)
Variation of Pollutants Along the Height of Two Media BAF During Advanced Treatment of Dyeing Wastewater	LIU Jun-feng, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4596)
Acclimatization and Characteristics of Microbial Community in Sulphate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XI Jing-ru, LIU Su-qin, LI Lin, <i>et al.</i> (4602)
Capability and Microbial Community Analysis of a Membrane Bioreactor for Acrylic Fiber Wastewater Treatment	WEI Jian, SONG Yong-hui, ZHAO Le (4610)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX ABR Process in Tannery Wastewater Treatment	ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan (4618)
Numerical Simulation and Operation Optimization of Biological Filter	ZOU Zong-sen, SHI Han-chang, CHEN Xiang-qiang, <i>et al.</i> (4627)
Effect of Gas-lift Device on the Morphology and Performance of ANAMMOX Sludge	LI Xiang, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4636)
Water Treatment Residual as a Bioretention Media Amendment for Phosphorus Removal	WANG Jian-jun, LI Tian, ZHANG Ying (4642)
Nutrient Contents and Heavy Metal Pollutions in Composted Sewage Sludge from Different Municipal Wastewater Treatment Plants in Beijing Region	BAI Li-ping, QI Hong-tao, FU Ya-ping, <i>et al.</i> (4648)
Polychlorinated Biphenyls and Their Methylsulfonyl Metabolites in Fish from an Electronic Waste Recycling Site in South China: Tissue Distribution and Human Dietary Exposure	TANG Bin, LUO Xiao-jun, ZENG Yan-hong, <i>et al.</i> (4655)
Residues and Health Risk Assessment of HCHs, DDTs and Heavy Metals in Water and <i>Tilapia</i> s from Fish Ponds of Guangdong	XIE Wen-ping, ZHU Xin-ping, ZHENG Guang-ming, <i>et al.</i> (4663)
Concentration and Distribution Characteristics of Estrogen in Aquatic Organism from Chongming Island	GENG Jing-jing, YE Ai-li, YANG Yi, <i>et al.</i> (4671)
Photocatalytic Degradation of Acetamidiprid by TiO ₂ and Xe Lamp: Kinetics and Degradation Intermediates	ZHOU Wen-chang, YANG Hai, HU Zhi-bin, <i>et al.</i> (4678)
Effects of Nitrogen Addition on Available Nitrogen Content and Acidification in Cold-temperate Coniferous Forest Soil in the Growing Season	CHEN Gao-qi, FU Wa-li, LUO Ya-chen, <i>et al.</i> (4686)
Impact of Land Use Type on Stability and Organic Carbon of Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Jian-lin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4695)
Investigation and Canonical Correspondence Analysis of Salinity Contents in Secondary Salinization Greenhouse Soils in Shanghai Suburb	TANG Dong, MAO Liang, ZHI Yue-e, <i>et al.</i> (4705)
Spatial Distribution Prediction of Surface Soil Pb in a Battery Contaminated Site	LIU Geng, NIU Jun-jie, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4712)
Immobilization Remediation of Cd and Pb Contaminated Soil: Remediation Potential and Soil Environmental Quality	SUN Yue-bing, WANG Peng-chao, XU Ying-ming, <i>et al.</i> (4720)
Rules and Impact Factors of Greenhouse Gases Emission in the Saline-Alkali Paddy Fields in Different Years	TANG Jie, FANG Tian-ru, HOU Ke-yi, <i>et al.</i> (4727)
Adsorption of Cd(II) Varies with Biochars Derived at Different Pyrolysis Temperatures	WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, <i>et al.</i> (4735)
Poisoning Effect of Ca Depositing Over Mn-Ce/TiO ₂ Catalyst for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	ZHOU Ai-yi, MAO Hua-feng, SHENG Zhong-yi, <i>et al.</i> (4745)
A Comparative Study on Domestic and Foreign Emission Standards of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4752)
Revision Process and Thinking of Emission Standard of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4759)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年12月15日 第35卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 12 Dec. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行