



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

白果壳遗态HAP/C复合材料对水中氨氮的吸附

阎起明, 朱宗强, 黄献宁, 朱义年, 刘杰, 何豪

引用本文:

阎起明, 朱宗强, 黄献宁, 等. 白果壳遗态HAP/C复合材料对水中氨氮的吸附[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(2): 252–260.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0263>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物改性玉米秸秆处理含铜废水的研究

宋晓晓, 任滨侨, 赵路阳, 金玉, 欧阳凤菊

农业资源与环境学报. 2019, 36(3): 337–343 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0155>

载镁香蕉秆基生物炭对氮磷的吸附性能研究

蒋艳红, 李安玉, 严发, 邓华

农业资源与环境学报. 2018, 35(6): 559–567 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0298>

天然沸石对水中氨氮吸附特性的研究

许育新, 喻曼, 陈喜靖, 安文浩, 王云龙, 肖华, 沈阿林

农业资源与环境学报. 2015(3): 250–256 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0008>

刺桐生物炭对水中氨氮和磷的吸附

刘项, 南红岩, 安强

农业资源与环境学报. 2018, 35(1): 66–73 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0111>

生物炭-铁锰氧化物复合材料制备及去除水体砷(Ⅲ)的性能研究

林丽娜, 黄青, 刘仲齐, 宋正国

农业资源与环境学报. 2017, 34(2): 182–188 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0238>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

阎起明, 朱宗强, 黄献宁, 等. 白果壳遗态 HAP/C 复合材料对水中氨氮的吸附[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(2): 252–260.

YAN Qi-ming, ZHU Zong-qiang, HUANG Xian-ning, et al. The adsorption of ammonia nitrogen from water by a hydroxyapatite/carbon composite with the hierarchical porous microstructure of ginkgo shell[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(2): 252–260.

白果壳遗态 HAP/C 复合材料对水中氨氮的吸附

阎起明^{1,2}, 朱宗强^{1,2*}, 黄献宁³, 朱义年^{1,2*}, 刘 杰^{1,2}, 何 豪^{1,2}

(1. 桂林理工大学岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 广西 桂林 541004; 2. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西 桂林 541004; 3. 岑溪市生态环境局, 广西 梧州 543200)

摘 要: 为综合利用农林废弃物, 以白果壳为植物模板、羟基磷灰石(HAP)为改性材料, 制备了白果壳遗态 HAP/C 复合材料(PBGC-HAP/C-G), 并通过 X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)和扫描电镜(SEM)等对其进行了表征, 同时研究了溶液 pH、初始浓度、吸附剂投加量等对其去除水中氨氮的影响。结果表明, PBGC-HAP/C-G 是一种大孔材料, 孔径主要介于 35~200 μm 之间。在溶液 pH=5 时, 吸附效果最佳; 吸附剂投加量的增加有利于氨氮的去除; 粒径大小不是影响吸附效果的主要因素。准二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型能很好地描述该吸附过程, 吸附过程以化学吸附为主。在氨氮初始浓度为 20、50、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 拟合计算得到的理论平衡吸附量分别为 0.45、1.10、2.15 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 与实验测定值 0.46、1.15、2.18 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 相近, 可见 PBGC-HAP/C-G 可用作去除氨氮的吸附剂。

关键词: 白果壳; 复合材料; 羟基磷灰石; 吸附; 氨氮

中图分类号: X13; X71

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2020)02-0252-09

doi: 10.13254/j.jare.2019.0263

The adsorption of ammonia nitrogen from water by a hydroxyapatite/carbon composite with the hierarchical porous microstructure of ginkgo shell

YAN Qi-ming^{1,2}, ZHU Zong-qiang^{1,2*}, HUANG Xian-ning³, ZHU Yi-nian^{1,2*}, LIU Jie^{1,2}, HE Hao^{1,2}

(1. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karsts Area, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 3. Bureau of Ecology and Environment of Cenxi, Wuzhou 543200, China)

Abstract: For the comprehensive utilization of forestry and agricultural residues, a porous biomorph-genetic composite of hydroxyapatite/carbon (PBGC-HAP/C-G) was prepared with a ginkgo shell bio-template and characterized using X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy. The effects of the solution pH, initial concentration, and adsorbent dosage on the adsorption of ammonia nitrogen from water were investigated. The results showed that the PBGC-HAP/C-G adsorbent was a macroporous material with a main pore size of approximately 35~200 μm . The highest absorption efficiency was attained at the solution pH of 5. The increase in the adsorbent dosage was beneficial to the removal of ammonia nitrogen, but the particle size was not a major influencing factor. The pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich isotherm fitted the experimental data well. The removal process was mainly chemisorption. The calculated adsorption capacities at equilibrium were determined to be 0.45, 1.10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and 2.15 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for the ad-

收稿日期: 2019-05-16 录用日期: 2019-09-02

作者简介: 阎起明 (1995—), 男, 河南西峡人, 硕士研究生, 从事环境功能材料制备及其应用研究。E-mail: 2635855028@qq.com

*通信作者: 朱宗强 E-mail: zhuzongqiang@glut.edu.cn; 朱义年 E-mail: zhuyinian@glut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(21707024, 41763012, 51978188); 广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA050044); 广西科技计划项目(桂科AD18126018); 广西创新驱动发展专项(桂科AA17204047); 广西高等学校高水平创新团队及卓越学者计划项目(桂财教函[2018]319号)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(21707024, 41763012, 51978188); The Natural Science Foundation of Guangxi, China(2018GXNSFAA050044); The Guangxi Science and Technology Project(Guiku-AD18126018); The Innovation Drive Development Special Project of Guangxi(Guiku-AA17204047); High Level Innovation Team and Outstanding Scholar in Guangxi Colleges and Universities(2018-319)

sorption at the initial ammonia nitrogen concentrations of 20, 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, which were very close to the experimental values of 0.46, 1.15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and 2.18 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. PBGC-HAP/C-G can be used as an adsorbent for ammonia nitrogen removal.

Keywords: ginkgo shell; biomorph-genetic composite; hydroxyapatite; adsorption; ammonia nitrogen

氨氮是常见的水体污染物之一^[1]。氨氮废水处理技术有生物法^[2]、气体吹脱法^[3]、化学沉淀法^[4]和吸附法^[5]等。其中吸附法因操作简单和效果良好而得到广泛应用^[6]。甘蔗渣^[7]、香蕉皮^[8]、小麦秸秆^[9]、玉米芯^[10]等农林废弃物均可制备成较好的氨氮吸附剂,但一般存在基材孔隙不够发达,使用粒径要求高等缺点^[11]。

白果壳是白果生产的主要副产物,来源广泛,主要产区是湖北、四川、贵州等地,我国每年产生量约 3 万 t^[12]。白果壳具有种类丰富的官能团和纤维素,同时具有质地坚硬、孔隙发达、比表面积大等特点,是制备吸附材料的良好载体和结构模板来源^[13-14]。目前对白果壳的资源化利用率较低,只有少量在医药和生物农药方面开发利用的研究报道^[15-17],而更多的白果壳被当成农林废弃物直接丢弃,造成资源浪费^[18-19]。

羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ (HAP)是一种新型环境功能材料,属于六方晶系结构,HAP尤其对水中阳离子具有很好的吸附效果,可作为无机离子晶格吸附材料^[20-23]。但其存在自身结构强度不够,粉末化使用效率不高等缺点,陈杰斌等^[24]通过液相合成法制备了竹炭/羟基磷灰石复合材料,结果表明 HAP 克服了自身脆性大、不易加工的缺点,同时对竹炭孔隙进行调控,形成了比表面积更大的复合材料,该材料对 Cu^{2+} 吸附率超过 96%。

本研究以白果壳植物结构为模板、HAP 为改性材料,克服 HAP 三维结构不佳弊端,充分发挥 HAP 对水中氨氮的吸附净化效能,制备出新型遗态 HAP/C 复合材料,以此为吸附剂,研究其在溶液不同初始 pH、氨氮初始浓度、吸附剂投加量等条件下的吸附效果,并探讨其对氨氮的吸附机理,为氨氮废水的净化提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

主要试剂:氢氧化钠、碘化汞、碘化钾、酒石酸钾钠均为分析纯,氯化铵为优级纯;试剂配制时均采用超纯水稀释。

测试仪器:比表面积及孔隙度分析仪(NOVAE

1000,美国 Quantachrome 公司);场发射扫描电镜(SEM,JSM-6380LV,日本日立高新技术公司);X射线衍射仪(XRD,X'Pert PRO,荷兰帕纳科公司);傅里叶红外光谱仪(FT-IR,470FTIR,美国热电尼高力公司);元素分析仪(EDS,EA2400 II,美国 Perkin-Elmer 公司);百万分之一天平(XP6,瑞士梅特勒-托利多仪器公司);pH 计(Starter 3C,奥豪斯仪器有限公司);紫外可见分光光度计(VIS-7220N,北京北分瑞利分析仪器有限公司);水浴恒温振荡器(SHZ-B,上海博讯实业有限公司)等。

1.2 白果壳遗态复合材料的制备与表征

白果壳原材料由农贸市场购置,制备方法:①在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下,将白果壳在 3% 氢氧化钠溶液中煮 6 h,进行抽提预处理,然后用超纯水洗三次,最后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内干燥 24 h。重复 3 次。②将样品在马弗炉中焙烧(350 $^{\circ}\text{C}$,2 h),然后冷却至室温,所得的产物即为预炭化产物。③将材料在澄清饱和石灰水中浸泡 2 d,以浸透石灰水,再在 0.02 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 十二水合磷酸氢二钠溶液和澄清饱和石灰水中交替浸泡(每种溶液浸泡时间 2 h 和 4 h 为一循环)循环 5 次,每次浸泡后用超纯水冲洗 20 s,浸泡完成后,于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥 24 h,制得白果壳遗态 HAP/C 复合材料(PBGC-HAP/C-G)。采用 XRD、FT-IR、SEM、EDS 分别对吸附前后的 PBGC-HAP/C-G 进行表征。

1.3 试验方法

1.3.1 吸附实验

称取 0.2~2.0 g 的 PBGC-HAP/C-G 作为吸附剂,用氯化铵配制质量浓度为 6~100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH 1~10 的氨氮模拟废水,一同移入一系列 100 mL 的聚乙烯离心管中,在恒温水浴锅中振荡 24 h,振荡频率为 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,将样品取出用 0.22 μm 滤膜过滤,用纳氏试剂分光光度法在 420 nm 处测定含氨氮废水的吸光度并绘制标准曲线,根据标准曲线计算水样中氨氮浓度。吸附量计算公式:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

式中: q_e 为 PBGC-HAP/C-G 对氨氮的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 和 C_e 分别为吸附开始和平衡时氨氮浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂投加质量, g。

1.3.2 吸附动力学实验

分别移取 25 mL 质量浓度为 20、50、100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化铵溶液至 100 mL 的聚乙烯离心管中, pH 调至 5, 然后加入 1.0 g 粒径小于 100 目的 PBGC-HAP/C-G 作为吸附剂, 于 35 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡, 每隔一定时间 ($t=5、10、15、20、30、60、120、180、240、300、360、420、480、540、720、1080 \text{ min}$ 和 1440 min) 取出试样, 用 0.22 μm 滤膜过滤, 用纳氏试剂分光光度法测定滤液中残余的氨氮质量浓度, 以考察改性材料对氨氮的去除效果随时间推移的变化趋势。

应用准一级动力学模型(式2)和准二级动力学模型(式3和式4)进行拟合计算, 研究吸附过程的动力学特征。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/(K_2 q_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

$$h = K_2 q_e^2 \quad (4)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为平衡时和 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 为准一级动力学吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级动力学吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; h 为初始吸附速率, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3.3 吸附等温实验

分别移取 pH=5、质量浓度为 6~100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化铵溶液 25 mL, 随后倒入 100 mL 的塑料离心管中, 再加入 1.0 g 粒径小于 100 目的 PBGC-HAP/C-G 作为吸附剂, 然后放入恒温水浴振荡箱中, 以 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡速率, 分别在温度 25、35、45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下振荡 24 h, 最后取出试样用 0.22 μm 滤膜过滤, 测定不同温度、不同氨氮浓度下的平衡浓度 C_e 和吸附量 q_e , 采用非线性拟合方法作出 q_e-C_e 吸附等温曲线图。采用 Langmuir 等温吸附模型(式5)和 Freundlich 等温吸附模型(式6)对实验数据进行拟合。

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(q_m K_L); R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (5)$$

$$\ln q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_F \quad (6)$$

式中: C_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 为氨氮溶液初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 和 q_m 分别为平衡吸附量和最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为吸附常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; R_L 为 Langmuir 等温吸附方程分离系数; K_F 和 n 为 Freundlich 常数。

2 结果与讨论

2.1 PBGC-HAP/C-G 的化学特性

2.1.1 化学组分分析

采用元素分析仪结合百万分之一的微量天平, 对白果壳和 PBGC-HAP/C-G 的化学元素进行分析, 结

果(表1)表明, 白果壳主要由 C、H、O 三种元素组成, PBGC-HAP/C-G 主要由 C、H、O、Ca、P 元素组成。

表1 白果壳和 PBGC-HAP/C-G 的化学组分(%)

Table 1 The chemical component of ginkgo shell and

PBGC-HAP/C-G(%)

样品 Sample	C	H	N	S	O	Ca、P 及其他组分 Ca、P and other elements
白果壳 Ginkgo shell	70.59	2.99	0.08	0.78	25.56	—
PBGC-HAP/C-G	67.98	3.27	0.11	0.72	19.49	8.43

2.1.2 SEM-EDS 分析

所制备的 PBGC-HAP/C-G 完整保留了白果壳的分级多孔的遗态特征, 未出现皱缩、塌陷、堵塞等(图1)。在白果壳的束管中, HAP 颗粒覆盖在表面, 能谱仪(EDS)分析(表2)表明, 在 PBGC-HAP/C-G 内部, 均检测到 C、O、Ca、P 等元素, C 元素百分比由 74.80% 显著下降至 23.17%, 而 Ca、P 元素百分比在 PBGC-HAP/C-G 内显著增加, 说明在材料制备过程中, HAP 成功占据了白果壳表面因为烧制而失去的 C 的位置, 在 C 空位合成的 HAP 修补空位, 稳固进入材料内部, 形成了遗态 HAP/C 材料。

2.1.3 比表面积及孔隙度分析

采用压汞法测定材料的比表面积和孔隙度, 结果表明, PBGC-HAP/C-G 的 BET 比表面积为 38.42 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 比孔容为 0.34 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 40 μm 。孔径分布如图2所示, 其中4%的孔径分布于 0~0.05 μm 之

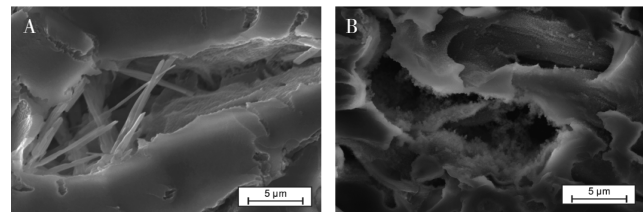


图1 碳化白果壳(A)和 PBGC-HAP/C-G(B)的 SEM 图($\times 1000$ 倍)

Figure 1 SEM photograph of ginkgo shell(A) and PBGC-HAP/C-G(B)($\times 1000$)

表2 白果壳和 PBGC-HAP/C-G 的能谱分析结果(%)

Table 2 The EDS analytical result of ginkgo shell and

PBGC-HAP/C-G(%)

样品 Sample	C	O	Ca	P	Na
白果壳 Ginkgo shell	74.80	24.56	0.11	0.09	0.44
PBGC-HAP/C-G	23.17	67.51	6.75	2.33	0.26

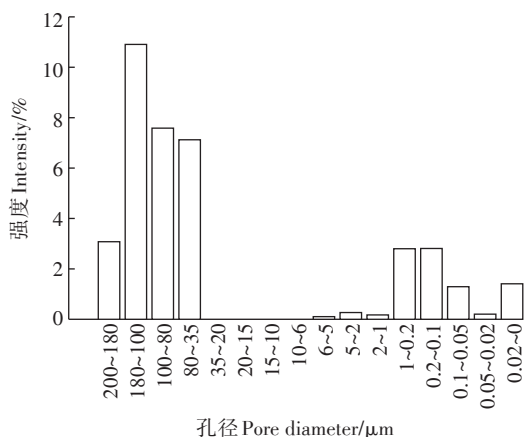


图2 PBGC-HAP/C-G 的孔径分布

Figure 2 Pore diameter distribution of PBGC-HAP/C-G

间,76%的孔径分布于35~200 μm 之间,因此PBGC-HAP/C-G是一种大孔材料。

2.2 PBGC-HAP/C-G 吸附氨氮效果的影响因素

2.2.1 PBGC-HAP/C-G 投加量对吸附效果的影响

分别移取25 mL质量浓度为20、50、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮模拟废水于100 mL的聚乙烯离心管中,pH调至5,每个浓度水平分别加入0.2~2.0 g PBGC-HAP/C-G,在25 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下水浴恒温振荡24 h。

由图3可见,在氨氮初始浓度为20、50、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,当PBGC-HAP/C-G投加量从0.2 g增加到1.0 g时,溶液中的去除率分别由63.83%、53.36%、38.79%增加到94.52%、89.33%、83.08%。当投加量大于1.5 g时,氨氮吸附量保持相对稳定,这是由于大量的吸附剂降低有效位点的不饱和度,同时单位质量位点的数量在下降^[25-26]。投加量增加会影响吸附剂在溶液中的分散性,使吸附剂表面能够利用的表面积

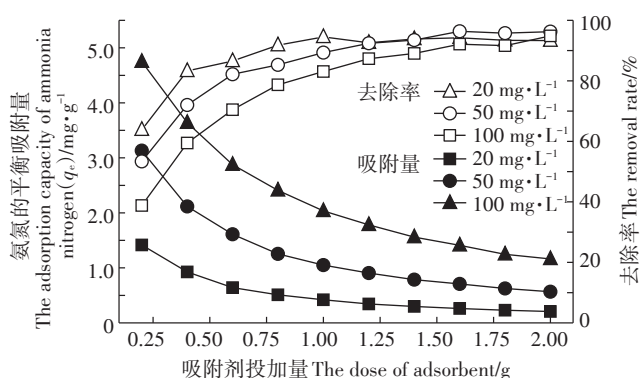


图3 投加量对PBGC-HAP/C-G 吸附氨氮的影响

Figure 3 Effect of the adsorbent dose on the adsorption of ammonia nitrogen by PBGC-HAP/C-G

和有效的吸附活性位点相对减少,从而使去除率的增量逐渐放缓^[27]。因此研究认为,25 mL氨氮模拟废水中PBGC-HAP/C-G的适宜投加量为1.0 g。

2.2.2 溶液初始pH对吸附效果的影响

分别移取25 mL初始浓度为20、50、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮模拟废水,调节其pH为1~10,倒入100 mL的塑料离心管中,加入1.0 g粒径小于100目的吸附剂进行吸附实验,分析pH对吸附的影响。

由图4可见,pH<5时,PBGC-HAP/C-G对氨氮的去除率随pH的升高而增大,在pH=5时达到最大值,随后基本不变。这与吸附剂的表面所带电荷有关^[28],经Zeta电位测定,PBGC-HAP/C-G的零点电位 $\text{pH}_{\text{pzc}}=2.6$,当 $\text{pH}<2.6$ 时,PBGC-HAP/C-G表面带正电荷,与溶液中 NH_4^+ 产生静电排斥,不利于吸附进行。溶液 $\text{pH}>2.6$ 时,吸附剂比溶液贡献更多的质子,吸附剂表面带负电荷,溶液中 NH_4^+ 通过吸附剂表面负电荷产生的静电吸引力吸附到材料表面,进而完成后续吸附过程。考虑到 $\text{pH}>5$ 以后,各初始浓度条件下的吸附量基本持平,因此,研究认为,pH=5是适宜的选用值。此时,在氨氮初始浓度为20、50、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,PBGC-HAP/C-G对氨氮的吸附量分别为0.47、1.16、2.34 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,去除率分别为92.62%、91.24%、90.86%。

2.2.3 氨氮溶液初始浓度和温度对吸附效果的影响

分别移取25 mL质量浓度为6、10、15、20、30、40、50、60、80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮模拟废水于100 mL的聚乙烯离心管中,pH调至5,加入1.0 g粒径小于100目的吸附剂进行静态吸附实验,分别在温度25、35、45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下以150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温水浴振荡24 h,取出试样用0.22 μm 滤膜过滤,用纳氏试剂分光光度法测定滤液中剩余氨氮质量浓度。

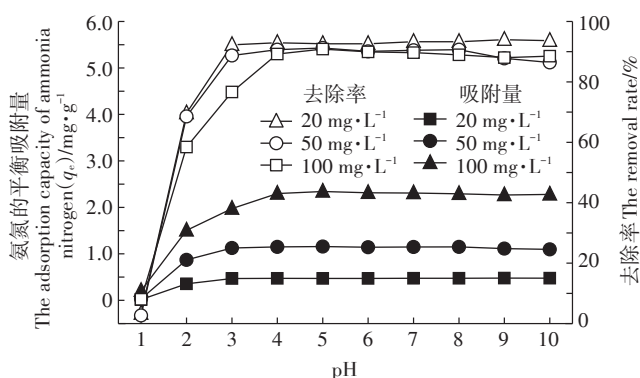


图4 溶液初始pH对PBGC-HAP/C-G 吸附氨氮的影响

Figure 4 Effect of the initial solution pH on the adsorption of ammonia nitrogen by PBGC-HAP/C-G

从图5可见,当氨氮的初始浓度从 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在25、35、45℃条件下,PBGC-HAP/C-G对氨氮的吸附量分别从 0.13 、 $0.12\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.12\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升至 1.89 、 $1.93\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.87\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,去除率则分别从98.80%、93.53%和88.45%下降至81.36%、82.72%和80.37%。随着氨氮初始浓度的升高,吸附量逐渐增大,去除率反而降低。可能是由于吸附/交换位点数量有限和颗粒内扩散作用增强所致^[29]。在一定环境中,吸附质的去除与吸附剂表面的活性位点有关,在氨氮初始浓度较低时,活性炭上吸附位点较多,随着吸附的进行,大量活性位点被占据,吸附剂趋于饱和^[30],去除率下降。从图中还可以得出,温度对吸附量和去除率有一定影响,温度的升高不利于吸附的进行,因此该吸附过程是放热过程。

2.2.4 吸附剂粒径对吸附效果的影响

分别移取25 mL初始浓度为20、50、 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮模拟废水,pH调至5,加入1.0 g不同粒径的PBGC-HAP/C-G进行静态吸附实验,获得PBGC-HAP/C-G粒径对吸附的影响结果。

由图6可见,溶液初始浓度为20、 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,PBGC-HAP/C-G对氨氮溶液的吸附率依次为94.63%、86.93%和70.49%(>100目),92.44%、

86.05%和84.63%(80~100目),91.71%、90.05%和84.63%(60~80目),92.68%、88.00%和82.76%(40~60目),94.15%、86.44%和80.57%(20~40目),90.00%、81.76%和76.18%(<20目,块状)。材料颗粒的大小对氨氮的吸附效果基本没有影响,可能原因是经过氢氧化钙和磷酸氢二钠交替浸泡改性的白果壳材料具有很大的比表面积,所以PBGC-HAP/C-G粒径不是影响氨氮吸附效果的主要因素,并且块状未研磨的PBGC-HAP/C-G对水中氨氮吸附效果与研磨后的吸附剂处理效果相当,在实际应用中不用考虑粒径的问题,降低了制备过程中因研磨粉末所带来的成本。

2.3 PBGC-HAP/C-G对水中氨氮吸附机理分析

2.3.1 吸附动力学

根据式(2)~(4),得到数据如表3所示,准二级动力学拟合得到的吸附量 0.45 、 1.10 、 $2.15\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和实验测定值 0.46 、 1.15 、 $2.18\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 非常接近,其中 $R^2>0.997$,而准一级动力学模型的拟合值与实验值相差较大,说明准二级动力模型能够更准确描述PBGC-HAP/C-G对氨氮的吸附动力学机理。可以推断该过程以化学吸附为主^[31]。

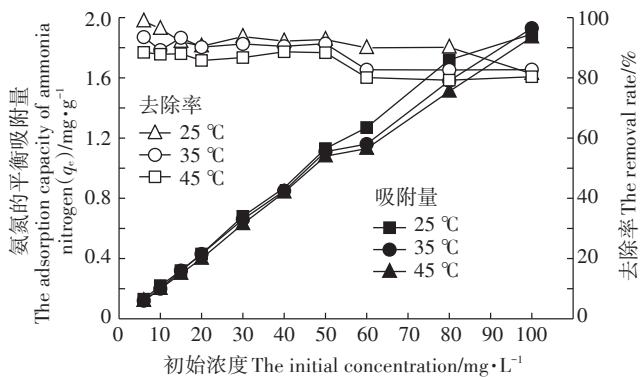


图5 初始浓度对PBGC-HAP/C-G吸附氨氮的影响

Figure 5 Effect of the initial concentration on the adsorption of ammonia nitrogen by PBGC-HAP/C-G

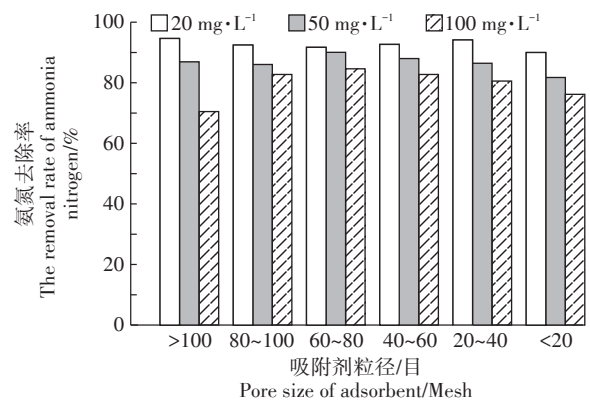


图6 粒径对PBGC-HAP/C-G吸附氨氮的影响

Figure 6 Effect of the particle size on the adsorption of ammonia nitrogen by PBGC-HAP/C-G

表3 PBGC-HAP/C-G吸附动力学模型参数

Table 3 The parameter of the adsorption kinetic models for PBGC-HAP/C-G

$C_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	吸附量测定值 Measured adsorption capacity/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	准一级动力学模型 The pseudo-first-order kinetic model			准二级动力学模型 The pseudo-second-order kinetic model			
		$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_1/min^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	R^2	$h/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
20	0.46	0.49	0.003	0.798	0.45	0.149	0.999	0.030
50	1.15	1.74	0.002	0.889	1.10	0.035	0.998	0.043
100	2.18	2.18	0.002	0.960	2.15	0.024	0.999	0.110

2.3.2 吸附等温线

由图 7 可知,随着温度的升高,PBGC-HAP/C-G 对氨氮的吸附量降低,与此前温度对吸附效果的影响结果相符。根据式(5)和(6),得到数据如表 4 所示, Freundlich 等温吸附模型的 $R^2 > \text{Langmuir}$ 等温吸附模型的 R^2 ,因此 PBGC-HAP/C-G 对氨氮的吸附特性更符合 Freundlich 等温吸附模型。同时也表明 PBGC-HAP/C-G 对氨氮的吸附是多分子层,且表面吸附位呈现非均匀分布。

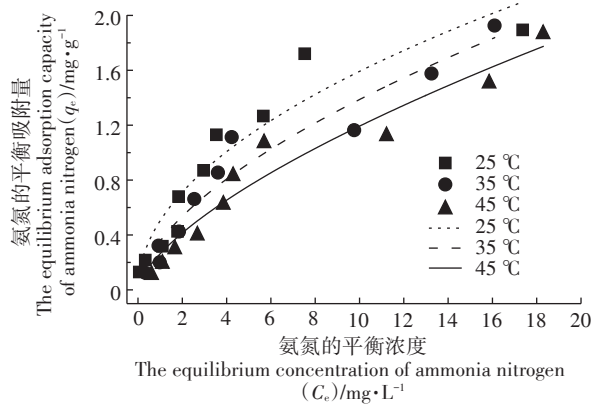


图 7 PBGC-HAP/C-G 对氨氮吸附等温线

Figure 7 The adsorption isotherms for the adsorption of ammonia nitrogen by PBGC-HAP/C-G

2.4 PBGC-HAP/C-G 对水中氨氮吸附机理研究

2.4.1 XRD 分析

对处理 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨氮溶液后的材料进行 X 射线衍射分析,结果如图 8 所示,吸附前 2θ 大约在 25.89° 、 32.11° 、 39.68° 和 49.63° 的衍射峰为羟基磷灰石的特征峰,表明合成了羟基磷灰石^[32]。吸附后的材料的衍射峰并未发现有明显的偏移,但是在 25.89° 处的峰强度变低,可能是 NH_4^+ 与负载在白果壳孔壁上的羟基磷灰石发生反应,生成铵的化合物,证明减少的氨氮的量是吸附到材料上。同时羟基磷灰石中 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子可以与 NH_4^+ 发生离子交换,进而去除 NH_4^+ ,使得溶液中氨氮含量降低^[33],因此可以推断该复合材料对氨氮的去除主要是通过化学吸附作用实现。

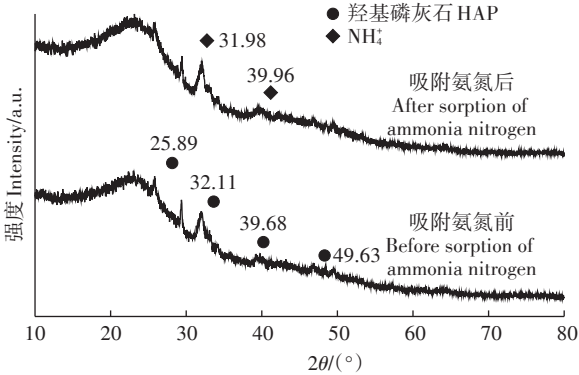


图 8 PBGC-HAP/C-G 吸附氨氮前后 XRD 谱

Figure 8 XRD pattern of PBGC-HAP/C-G after the ammonia nitrogen adsorption

2.4.2 FT-IR 分析

对处理 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨氮溶液后的吸附材料进行 FT-IR 测定,结果如图 9 所示。对比吸附前后各吸附峰的位置,在吸附氨氮前, 3418 cm^{-1} 处为 $-\text{COOH}$ 伸缩振动吸收峰,吸附氨氮后并没有发生明显改变; 962 cm^{-1} 和 1040 cm^{-1} 附近为 $\text{P}-\text{O}$ 对称伸缩振动吸收峰,吸附氨氮后吸收峰减弱,说明 PO_4^{3-} 参与了吸附过程; 2922 cm^{-1} 、 1452 cm^{-1} 附近处的峰分别发生偏移,这是由于 NH_4^+ 进入吸附剂孔隙后 $\text{N}-\text{H}$ 键对 $\text{O}-\text{H}$ 、 CO_3^{2-} 的振动影响; $1232 \sim 1263 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰减弱,说明木质素

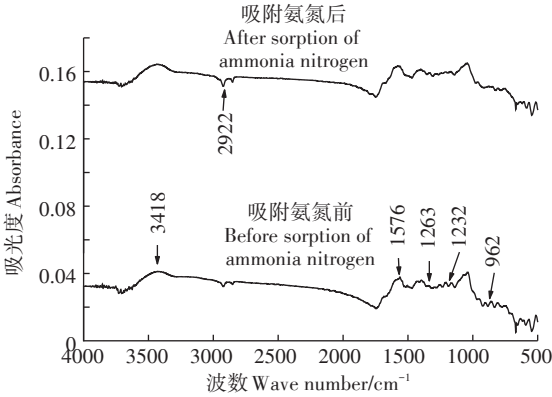


图 9 PBGC-HAP/C-G 吸附氨氮前后 FT-IR 图

Figure 9 FT-IR photograph of the PBGC-HAP/C-G after ammonia nitrogen adsorption

表 4 PBGC-HAP/C-G 吸附等温线模型参数

Table 4 The parameter of the adsorption isothermal models for PBGC-HAP/C-G

温度 Temperature/°C	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	$1/n$
25	2.42	0.211 7	0.846 9	0.449 6	0.919 8	0.540 8
35	2.66	0.118 5	0.834 9	0.287 9	0.940 6	0.704 8
45	3.17	0.064 3	0.804 0	0.199 0	0.958 5	0.792 3

等物质在焙烧过程中挥发^[34], 1576 cm⁻¹处出现的峰减弱, 说明C=O伸缩振动峰参与了对氨氮的吸附, 证明PBGC-HAP/C-G对氨氮的吸附以化学吸附为主。

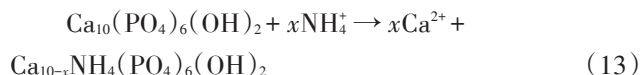
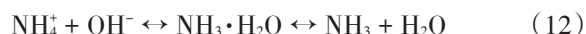
2.4.3 SEM分析

如图10所示, 图10A是PBGC-HAP/C-G吸附氨氮前的SEM图, 可以看出介于40~50 μm的导管孔, 形状以椭圆形为主, 不规则地分布在小孔列中。图10B是吸附氨氮后, 材料表面发生明显变化, 孔隙边缘模糊杂乱, 导致部分微孔被堵塞。原因可能是铵态氮的吸附主要发生在表面和孔隙中^[35], NH₄⁺经过物理吸附至材料表面, 与HAP发生反应, 使得材料表面改性层的羟基磷灰石结构松散, 这与FT-IR分析结果一致。

2.4.4 PBGC-HAP/C-G对氨氮吸附机制研究

以上分析表明PBGC-HAP/C-G对氨氮吸附主要以化学吸附为主。在不同pH条件下, 对吸附效果有很大影响。本研究中, 当pH<pH_{pzc}=2.6时, 溶液偏酸性, 溶液中H⁺浓度较高, 使溶液质子化, 由于此时PBGC-HAP/C-G带正电荷, 导致与水中的NH₄⁺发生静电排斥, 因此氨氮去除率较低。同时在pH较低时会导致HAP部分溶解^[36], 破坏了PBGC-HAP/C-G吸附材料, 使其对氨氮吸附量明显降低。根据表征结果, 将吸附过程的机制归纳为以下3种作用。①化学作用: 尹贻芬^[37]研究发现, 羟基磷灰石酸碱平衡常数lgK[°]=6.87, 其表面有两种主要基团≡CaOH和≡P-O⁻, 存在形式与水中H⁺浓度有关(式7和式8)。羟基磷灰石负载在白果壳碳内部, 提供了以PO₄³⁻、-OH和CO₃²⁻为主的含氧官能团^[38], 在pH较低时与H⁺结合, 当2.6<pH<6.89时, 与NH₄⁺发生化学络合作用(式9~11)。由于NH₄⁺在不同pH值溶液中存在平衡^[39](式12), 当pH>6.89时, 一部分NH₄⁺会与OH⁻结合, 从而得到去除, 但是在本研究中, pH>6.89后氨氮去除率并没有发生明显变化, 因此络合作用是主要去除机制。②离子交

换作用: 通过吸附前后XRD图对比, 羟基磷灰石部分峰减小, NH₄⁺可以与Ca²⁺发生离子交换过程(式13)。③物理吸附: PBGC-HAP/C-G作为一种大孔吸附材料, 拥有丰富的吸附位点, NH₄⁺通过范德华力可以吸附在材料上。



3 结论

(1) PBGC-HAP/C-G对氨氮具有较好的吸附能力, 溶液pH偏酸时有利于吸附进行。

(2) 增加PBGC-HAP/C-G投加量有利于氨氮的去除, 当吸附剂投加量大于1.5 g后, 对氨氮去除率保持稳定。

(3) PBGC-HAP/C-G对氨氮的吸附等温线更符合Freundlich等温吸附模型。吸附动力学更符合准二级动力学模型。PBGC-HAP/C-G对氨氮的吸附过程以化学吸附为主, 同时存在离子交换和物理吸附过程。

参考文献:

- [1] 韩雅红, 邱珊, 马放, 等. 强化脱氮技术在污水处理中的研究进展[J]. 水处理技术, 2018, 44(10): 6-10.
HAN Ya-hong, QIU Shan, MA Fang, et al. Research progress of strengthening nitrogen removal technology for wastewater treatment[J]. *Technology of Water Treatment*, 2018, 44(10): 6-10.
- [2] 何岩, 赵由才, 周恭明. 高浓度氨氮废水脱氮技术研究进展[J]. 工业水处理, 2008, 28(1): 1-4.
HE Yan, ZHAO You-cai, ZHOU Gong-ming. Research process on the nitrogen of highly concentrated ammonium-nitrogen wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2008, 28(1): 1-4.
- [3] Wei J, Liu X, Xu S M. Adsorption behaviors of ammonium nitrogen by an amphoteric hydrogel[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2016, 57(13): 5753-5759.
- [4] Zhou S Q, Wu Y Y. Improving the prediction of ammonium nitrogen removal through struvite precipitation[J]. *Environmental Science Pollution Research International*, 2012, 19(2): 347-360.
- [5] Zheng Y A, Liu Y, Wang A Q. Fast removal of ammonium ion using a hydrogel optimized with response surface methodology[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 1201-1208.

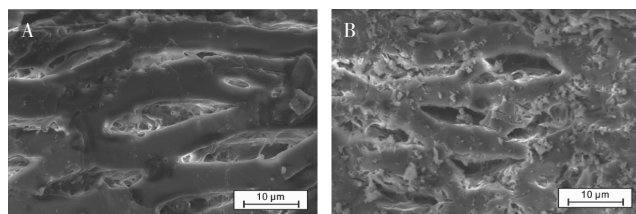


图10 PBGC-HAP/C-G吸附氨氮前(A)后(B)的SEM图
(×1000倍)

Figure 10 SEM photograph of PBGC-HAP/C-G before(A) and after(B) the ammonia nitrogen adsorption(×1000)

- [6] 朱宗强, 莫超, 韦文慧, 等. 毛竹遗态 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合材料对水中锑(Ⅲ)的吸附研究[J]. 工业安全与环保, 2016, 42(6): 51-52.
ZHU Zong-qiang, MO Chao, WEI Wen-hui, et al. Absorption of Sb(Ⅲ) from aqueous solubility by the porous biomorph-genetic composition of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ prepared with bamboo template[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2016, 42(6): 51-52.
- [7] 梁美娜, 朱义年, 刘辉利, 等. 蔗渣吸附剂的制备及其对氨氮的吸附研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(6): 93-98.
LIANG Mei-na, ZHU Yi-nian, LIU Hui-li, et al. Adsorptive removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ from wastewater by absorbent made of bagasse[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(6): 93-98.
- [8] 董建丰, 平巍, 张六一, 等. 香蕉皮改性吸附剂对氨氮吸附特性[J]. 环境工程学报, 2016, 10(4): 1807-1812.
DONG Jian-feng, PING Wei, ZHANG Liu-yi, et al. Adsorption characteristics of banana peel modified adsorbent[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(4): 1807-1812.
- [9] 左昊, 徐康宁, 孟萍萍, 等. 硫酸改性小麦秸秆生物炭对氨氮吸附特性研究[J]. 应用化工, 2017, 46(7): 1237-1242.
ZUO Hao, XU Kang-ning, MENG Ping-ping, et al. Adsorption characteristics of ammonia nitrogen in aqueous solution for biochar modified with sulfuric acid[J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(7): 1237-1242.
- [10] 张扬, 李子富, 张琳, 等. 改性玉米芯生物炭对氨氮的吸附特性[J]. 化工学报, 2014, 65(3): 960-966.
ZHANG Yang, LI Zi-fu, ZHANG Lin, et al. Adsorption characters of ammonia-nitrogen in aqueous solution by modified corn cob biochars[J]. *CIECS Journal*, 2014, 65(3): 960-966.
- [11] 张吉强, 郑平. 不同改性处理玉米秸秆对氨氮吸附性能研究[J]. 工业水处理, 2017, 37(6): 78-81.
ZHANG Ji-qiang, ZHENG Ping. Research on the adsorption of ammonia nitrogen by different corn straw modification methods[J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(6): 78-81.
- [12] 苏鹏. 白果壳的改性及其对废水中镉的吸附性能研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2014.
SU Juan. The research of its adsorption properties for Cd^{2+} in solubility by modified white shell[D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2014.
- [13] 梁立兴. 银杏外种皮的研究现状及开发利用前景[J]. 中国资源综合利用, 2003(10): 12-14.
LIANG Li-xing. Research status and development and utilization prospect of ginkgo shell[J]. *Comprehensive Utilization of Resources in China*, 2003(10): 12-14.
- [14] 凌裕平, 周宏根, 周卫东, 等. 银杏种壳超微结构的研究[J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版), 2002, 23(1): 76-78.
LING Yu-ping, ZHOU Hong-gen, ZHOU Wei-dong, et al. Study on ultrastructure of the seed of ginkgo biloba[J]. *Journal of Yangzhou University(Agricultural and Life Science Edition)*, 2002, 23(1): 76-78.
- [15] 钱琨, 孔正茹, 张杰, 等. 银杏外种皮多糖抑制 J 亚群禽流感病毒在 DF-1 细胞中的复制[J]. 中国动物传染病学报, 2018, 26(1): 13-18.
QIAN Kun, KONG Zheng-ru, ZHANG Jie, et al. Antiviral activity of ginkgo biloba exocarp polysaccharide against subgroup J avian leucosis virus in DF-1 cell[J]. *Chinese Journal of Animal Infectious Diseases*, 2018, 26(1): 13-18.
- [16] Cao C J, Su Y, Han D D, et al. Ginkgo biloba exocarp extracts induces apoptosis in Lewis lung cancer cells involving MAPK signaling pathways[J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2017, 198: 379-388.
- [17] Chen S X, Wu L, Yang X M, et al. Comparative molluscicidal action of extract of Ginkgo biloba sarcotesta, arecoline and niclosamide on snail hosts of Schistosoma japonicum[J]. *Pesticide Biochemistry & Physiology*, 2007, 89(3): 237-341.
- [18] 徐子恒, 栾祖香, 王宏军, 等. 新鲜银杏外种皮多糖提取工艺的优化及其抗菌和抗氧化活性[J]. 中成药, 2017, 39(12): 2614-2617.
XU Zi-heng, LUAN Zu-xiang, WANG Hong-jun, et al. Optimization of extraction process of fresh ginkgo biloba-polysaccharide and its antibacterial and antioxidant activity[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2017, 39(12): 2614-2617.
- [19] 王国艳, 朱晶晶, 楼凤昌. 银杏外种皮的化学成分及其对植物真菌的抑制作用[J]. 中国药科大学学报, 2014, 45(2): 170-174.
WANG Guo-yan, ZHU Jing-jing, LOU Feng-chang. Chemical constituents from the exopleura of ginkgo biloba and inhibition test of total ginkgolic acids against phytopathogenic fungi[J]. *Journal of China Pharmaceutical University*, 2014, 45(2): 170-174.
- [20] 左卫元, 全海娟, 史兵方. 改性活性炭对废水中铬离子的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1): 45-50.
ZUO Wei-yuan, TONG Hai-juan, SHI Bing-fang. Cr(VI) adsorption from aqueous solutions using activated carbon modified with Fe[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(1): 45-50.
- [21] 王智勇. 羟基磷灰石微球的可控制备及其吸附 Pb^{2+} 性能的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.
WANG Zhi-yong. Study on the controllable preparation of hydroxyapatite microspheres and their adsorption properties for Pb^{2+} [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2016.
- [22] Kay M, Young R, Posner A. Crystal structure of hydroxyapatite[J]. *Nature*, 1964, 204(4963): 1050-1052.
- [23] Mahitosh S, Gargi R C, Alope C, et al. Effect of sodium arsenite on spermatogenesis, plasma gonadotrophins and testosterone in rats[J]. *Asian Journal of Andrology*, 2003, 5(1): 27-31.
- [24] 陈杰斌, 胡志彪, 周云龙, 等. 竹炭/羟基磷灰石复合材料的制备及其性能[J]. 衡水学院学报, 2010, 12(4): 22-25.
CHEN Jie-bin, HU Zhi-biao, ZHOU Yun-long, et al. Preparation and properties of charcoal/hydroxyapatite composite[J]. *Journal of Hengshui University*, 2010, 12(4): 22-25.
- [25] Moussavi G, Khosravi R. Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1): 724-730.
- [26] Alshameri A, Yan C J, Al-Ani Y, et al. An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms, and thermodynamics[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(2): 554-564.

- [27] 黄献宁, 李超, 曹爽, 等. 桉树遗态结构 HAP/C 复合材料制备及表征[J]. 化工新型材料, 2018, 46(7): 266-272.
HUANG Xian-ning, LI Chao, CAO Shuang, et al. Preparation and characterization of the porous biomorph-genetic HAP/C composite with eucalyptus template[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(7): 266-272.
- [28] Moussavi G, Sadegh T, Mehrdas F, et al. The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 1159-1169.
- [29] Gholamreza M, Sadegh T, Mehrdad F, et al. Removal of ammonium from water by adsorption onto synthetic zeolites NaA and NaX: A comparative parametric, kinetic, and equilibrium study[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2013, 51(28): 5710-5720.
- [30] 曹玉娟, 张扬, 夏军, 等. ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究[J]. 环境科学, 2012, 33(2): 499-504.
CAO Yu-juan, ZHANG Yang, XIA Jun, et al. Biosorption of chromium(VI) by the waste biomass of ϵ -Poly-L-lysine fermentation[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(2): 499-504.
- [31] 李超, 朱宗强, 曹爽, 等. 桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征[J]. 环境科学, 2017, 38(3): 1074-1083.
LI Chao, ZHU Zong-qiang, CAO Shuang, et al. Adsorption characteristics of copper in water by the porous biomorph-genetic composite of HAP/C with eucalyptus wood template[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(3): 1074-1083.
- [32] Huang Y, Chen L, Wang H L. Removal of Co(II) from aqueous solution by using hydroxyapatite[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2012, 291(3): 777-785.
- [33] 许国强, 曾光明, 殷志伟, 等. 氨氮废水处理技术现状及发展[J]. 湖南有色金属, 2002, 18(2): 29-33.
XU Guo-qiang, ZENG Guang-ming, YIN Zhi-wei, et al. Recent advances on the treatment technologies of ammonia-nitrogen wastewater [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2002, 18(2): 29-33.
- [34] 王旭峰, 郑立安, 刘一毛, 等. 改性玉米芯生物炭对废水中铜和氨氮的吸附[J]. 工业水处理, 2017, 37(1): 37-41.
WANG Xu-feng, ZHENG Li-an, LIU Mao, et al. Adsorption characters of Cu²⁺ and NH₄⁺-N in wastewater by modified corn cob biochar[J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(1): 37-41.
- [35] Sun Z M, Qu X S, Wang G F, et al. Removal characteristics of ammonium nitrogen from wastewater by modified Ca-bentonites[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 107: 46-51.
- [36] 胥焕岩, 彭明生, 刘一羽. pH 值对羟基磷灰石除镉行为的影响[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23(4): 305-309.
XU Huan-yan, PENG Ming-sheng, LIU Yu. Impact of pH on the removal of aqueous cadmium ion by hydroxyapatite[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2004, 23(4): 305-309.
- [37] 尹贻芬. 纳米羟基磷灰石的制备和表征及其对重金属离子吸附行为的研究[D]. 济南: 济南大学, 2010.
YIN Yi-fen. Study on synthesis, characterization of nano-hydroxyapatite and its adsorption behavior of heavy metal ions [D]. Jinan: University of Jinan, 2010.
- [38] 曾荣英, 罗春香, 龚道新, 等. 掺铁碳羟基磷灰石复合物对铅离子废水的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 4643-4649.
ZENG Rong-ying, LUO Chun-xiang, GONG Dao-xin, et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using nano-ferrihydrite oxide/carbonate hydroxyapatite composite[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(10): 4643-4649.
- [39] 卢少勇, 万正芬, 李锋民, 等. 29 种湿地填料对氨氮的吸附解吸性能比较[J]. 环境科学研究, 2016, 29(8): 1187-1194.
LU Shao-yong, WAN Zheng-fen, LI Feng-min, et al. Ammonia nitrogen adsorption and desorption characteristics of twenty-nine kinds of constructed wetland substrates[J]. *Research of Environmental Science*, 2016, 29(8): 1187-1194.