

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.09.013

磁性锆铁改性沸石吸附疏浚余水中磷酸盐的特性

张允宝^{1,2}, 李怡冰³, 刘朝晖^{1,4}, 张卿⁵, 曾小康^{1,3,4}, 胡文涛^{1,3,4},
孙士权^{1,3,4}

(1. 长沙理工大学 水利工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 湖南省交通运输厅 交通建设造价管理站, 湖南 长沙 410016; 3. 合肥工业大学宣城校区 城市建设工程系, 安徽 宣城 242000; 4. 湖南省环境保护河湖疏浚污染控制工程技术中心, 湖南 长沙 410114; 5. 深圳市市政设计研究院有限公司, 广东 深圳 518029)

摘要: 采用共沉淀法制备了磁性锆铁改性沸石,在研究其对疏浚余水中磷酸盐吸附特性的基础上,采用X射线衍射仪(XRD)表征其结构,探讨吸附磷的特性。结果表明,Langmuir等温吸附模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型均可以较好地描述磁性锆铁改性沸石对疏浚余水中磷酸盐的吸附特征。当吸附剂投加量为18 mg/L、pH值为7时,疏浚余水中磷酸盐的饱和吸附量为11.4 mg/g(以磷计);当pH值为5~7时,磁性锆铁改性沸石对磷酸盐的吸附效果较好,偏碱性条件下吸附量明显下降;当水温在10~30℃时,对磷酸盐的吸附效果随温度的升高而增加;磁性锆铁改性沸石吸附水中磷酸盐的过程属于化学吸附。

关键词: 磁性锆铁改性沸石; 疏浚余水; 磷酸盐; 吸附特性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)09-0069-06

Adsorption Characteristics of Phosphate in Residual Dredging Water by Zeolite Modified with Magnetic Zirconium/Iron

ZHANG Yun-bao^{1,2}, LI Yi-bing³, LIU Zhao-hui^{1,4}, ZHANG Qing⁵, ZENG Xiao-kang^{1,3,4},
HU Wen-tao^{1,3,4}, SUN Shi-quan^{1,3,4}

(1. School of Hydraulic Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 2. Transportation Construction Cost Management Station, Department of Transportation of Hunan Province, Changsha 410016, China; 3. College of Civil Engineering, Hefei University of Technology Xuancheng Campus, Xuancheng 242000, China; 4. Engineering and Technical Center of Hunan Provincial Environmental Protection for River-Lake Dredging Pollution Control, Changsha 410114, China; 5. Shenzhen Municipal Design & Research Institute Co. Ltd., Shenzhen 518029, China)

Abstract: Zeolite modified with magnetic zirconium/iron was prepared by coprecipitation method. Based on exploring its adsorption characteristics of phosphate in residual dredging water, the phosphate adsorption characteristics were determined through characterization of its structure by XRD. The

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51309032); 湖南省交通运输厅科技进步与创新项目(201802); 湖南省教育厅优秀青年基金资助项目(17B014); 水文水资源与水利工程科学国家重点实验室项目(2016490911); 湖南省研究生科研创新项目(CX2018B554)

通信作者: 李怡冰 E-mail:1402560365@qq.com; 孙士权 E-mail:shiquan_sun@csust.edu.cn

adsorption characteristics of the phosphate in the residual dredging water by the zeolite modified with magnetic zirconium/iron could be described by Langmuir isothermal adsorption model, quasi-secondary kinetic model and particle internal diffusion model. When the adsorbent dosage was 18 mg/L and the pH was 7, the maximum adsorption capacity of phosphate in the residual dredging water was 11.4 mg/g (calculated as phosphorus). When the pH was between 5 and 7, the adsorption efficiency of the zeolite modified with magnetic zirconium/iron on phosphate was better, and the adsorption amount decreased obviously under alkaline condition. When the temperature was between 10 °C and 30 °C, the adsorption efficiency of phosphate increased with the increase of temperature. The adsorption of phosphate in water by the zeolite modified with magnetic zirconium/iron belonged to chemical adsorption.

Key words: zeolite modified with magnetic zirconium/iron; residual dredging water; phosphate; adsorption characteristics

水体富营养化现已成为当今世界所面临的重大水环境问题之一,根据最低营养学限制定律推知,藻类生长丰度受控于水中磷浓度,直接影响水体富营养化程度^[1-2]。环保疏浚是治理水体富营养化和降低水体内部磷浓度的重要手段之一,但在疏浚过程中会产生大量的疏浚余水,其磷浓度较高且较难处理,对其进行有效处理是防止磷二次污染的重要内容之一^[3]。

沸石是由硅氧四面体和铝氧四面体构成基本框架的晶体结构,晶格中存在的空腔可以吸附不同分子质量的物质,被广泛应用于水处理领域。已有文献报道^[4],铝改性沸石、镧改性沸石等能够吸附去除水中的磷。锆氧化物或者氢氧化物可以吸附水中的磷酸盐,但以纯锆氧化物或氢氧化物吸附水中磷的成本相对较高,因此将锆氧化物或氢氧化物负载到廉价的多孔性矿物材料上来制备锆基磷酸盐吸附剂受到国内外学者的广泛关注^[5-7]。

笔者制备了磁性锆铁改性沸石,利用X射线衍射仪(XRD)和X射线能量色散谱仪(EDS)对锆铁改性天然沸石的相结构和化学成分进行了分析。同时考察了新材料对疏浚余水中磷酸盐的吸附特性以及溶液pH值、温度、共存离子、磷酸盐初始浓度等对吸附效果的影响,以期揭示磁性锆铁改性天然沸石吸附疏浚余水中磷酸盐的特性。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验使用的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 HCl 、 KH_2PO_4 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2SO_4 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 MgCl_2 、 CaCl_2 等均为分析纯药剂。天然沸石购于北京某公司。

1.2 磁性锆铁改性天然沸石的制备

沸石预处理:取若干沸石粉末放于大烧杯中,加入去离子水,搅拌均匀后静置,取上层液体洗涤,烘干底层样品。过100目(0.150 mm)筛,在马福炉内(400 °C)煅烧2 h,研磨过200目(0.075 mm)筛,得到试验用沸石。

磁性锆铁改性天然沸石的制备:称取5.99 g的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和11.6 g的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 倒入锥形瓶中,加入100 mL去离子水充分溶解,将100 g沸石加入溶液中。将沸石溶液置于磁力搅拌器上,将溶液温度调到70 °C后,调节溶液pH值至10,并稳定1 h以上;加入100 mL的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液(50 mg/mL);继续调节溶液pH值至10,反应2 h以上;用去离子水清洗固体材料后置于35 °C烘箱中烘干,研磨过200目筛,获得磁性锆铁改性天然沸石。

1.3 吸附试验

配制一系列浓度的含磷模拟疏浚余水,采用0.1 mol/L的 NaOH 和 HCl 溶液调节磷酸盐溶液的pH值;称取一定量吸附剂放于锥形瓶内并在恒温水浴振荡器中振荡,在25 °C和150 r/min条件下吸附反应一定时间后离心分离,用0.45 μm的滤膜过滤上清液,用钼酸铵分光光度法测定滤液中磷的浓度。

1.4 吸附特性分析方法

锆铁改性天然沸石对水中磷酸盐的单位平衡吸附量(q_e , mg/g)和 t 时刻单位吸附量(q_t , mg/g)的计算方法分别见式(1)和式(2)。

$$q_e = \frac{V(c_0 - c_e)}{M} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{V(c_0 - c_t)}{M} \quad (2)$$

式中: V 为溶液总体积, mL; c_0 为初始时刻模拟疏浚余水中磷酸盐浓度, mg/L; c_e 为平衡时刻模拟疏浚余水中磷酸盐浓度, mg/L; c_t 为 t 时刻模拟疏浚余水中磷酸盐浓度, mg/L; M 为锆铁改性天然沸石的投加量, mg。

锆铁改性天然沸石对水中磷酸盐的平均吸附速率 v 按式(3)计算。

$$v = \frac{q_2 - q_1}{t_2 - t_1} \quad (3)$$

式中: t_1 和 t_2 为反应时间, min; q_1 和 q_2 分别为 t_1 和 t_2 时刻对应的单位吸附量, mg/g。

通过前期研究工作, 采用准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对试验数据进行拟合分析, 采用 Langmuir 等温吸附模型对等温线数据进行拟合分析。准二级动力学模型见式(4), 颗粒内扩散模型见式(5)^[4,8]。

$$q_t = \frac{K_1 q_e^2 t}{1 + K_1 q_e^2 t} \quad (4)$$

$$q_t' = k_{ip} t^{1/2} + C \quad (5)$$

式中: t 为反应时间, min; q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时刻锆铁改性天然沸石对模拟疏浚余水中磷酸盐的单位吸附量, mg/g; K_1 为准二级动力学吸附速率常数, g/(mg · min); k_{ip} 为颗粒内扩散常数, mg/(g · min^{0.5}); C 为纵坐标截距, mg/g, C 值与边界层厚度有关, 其值越大边界层越厚。若 q_t' 和 $t^{0.5}$ 拟合的线性曲线过原点, 则锆铁改性天然沸石对模拟疏浚余水中磷酸盐的吸附过程仅受颗粒内扩散影响, 否则吸附过程受颗粒内扩散和膜扩散的共同影响^[8]。

Langmuir 等温吸附模型的线性方程见式(6)。

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

式中: q_e 、 q_m 和 c_e 分别为锆铁改性天然沸石对模拟疏浚余水中磷酸盐的单位吸附量(mg/g)、最大单层单位吸附量(mg/g)和平衡时刻水中磷酸盐的浓度(mg/L); K_L 为 Langmuir 吸附常数, L/mg。

锆铁改性天然沸石吸附的平均自由能计算方法见式(7), 其反映了将 1 mol 磷酸盐从模拟疏浚余水转移至锆铁改性天然沸石表面所需要的能量^[9]。

$$E = (2K_{DR})^{-0.5} \quad (7)$$

式中: E 为平均自由能, kJ/mol; K_{DR} 为能量系数, mol²/kJ²。 E 值能反映磁性锆铁改性天然沸石吸

附疏浚余水中磷酸盐的过程是属于化学吸附还是物理吸附。 E 值在 0 ~ 8 kJ/mol 时, 属于物理吸附过程; 在 8 ~ 16 kJ/mol 时, 属于化学吸附过程^[9]。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图1为沸石改性前后的XRD图谱。可知, 磁性锆铁改性沸石没有改变沸石的结构, 改性后沸石结构中包含四氧化三铁和锆, 说明改性后成功地将四氧化三铁和锆结合进了原沸石结构中, 制备的改性沸石具备锆基剂和磁性。锆铁改性后沸石的化学元素组成: C、O、Al、Si、Na、Mg、K、Ca、Fe、Zr 的含量分别为 5.57%、27.71%、4.32%、22.42%、0.58%、0.67%、0.35%、1.99%、27.20%、9.10%。原始沸石不含锆, 且仅含少量的铁(3.37%)。磁性锆铁改性沸石中锆的含量高达 9.10%, 铁的含量则远远高于沸石。可见, 本试验成功地将锆和铁结合至沸石中, 形成了磁性锆铁改性沸石。

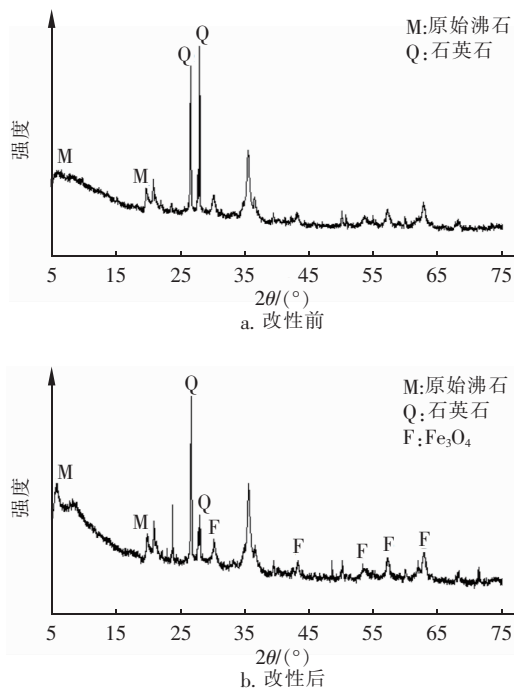


图1 沸石改性前后的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of zeolite before and after modification

2.2 吸附等温线

图2为磁性锆铁改性沸石对水中磷酸盐的吸附等温线。可知, 磁性锆铁改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量随模拟疏浚余水中磷酸盐初始浓度的增加而增大, 当初始磷酸盐浓度升高至一定数值后, 单位吸附量曲线趋于平缓, 即达到极大值。

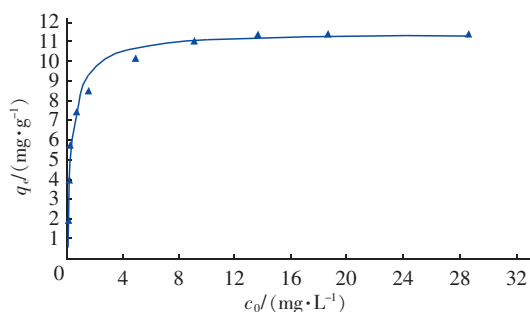


图2 磁性锆铁改性沸石对水中磷酸盐的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of phosphate by zeolite modified with magnetic zirconium/iron

图3为Langmuir等温模型的拟合曲线。经分析,Langmuir等温模型的线性方程中 q_m 为11.4 mg/g, K_L 为2.69 L/mg, 相关系数 $R^2 = 0.995$ 。可以看出,Langmuir等温模型能够较好地描述磁性锆铁改性沸石对水中磷酸盐的吸附过程,且该吸附属于单分子层饱和吸附。

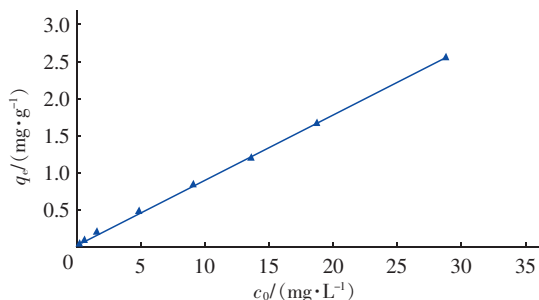


图3 Langmuir等温模型的拟合曲线

Fig. 3 Fitting curve of Langmuir isothermal model

磁性锆铁改性沸石对模拟疏浚余水中磷酸盐的最大吸附量为11.4 mg/g, 接近试验最大值, 且与赵钰颖等^[4]的结论相似。图4为线性D-R图(R 为摩尔气体常数; 相关系数为0.91)。经计算, K_{DR} 为15.8 mol²/kJ², E 值为23.7 kJ/mol, 表明锆铁改性沸石对模拟疏浚余水中磷酸盐的吸附为化学吸附。

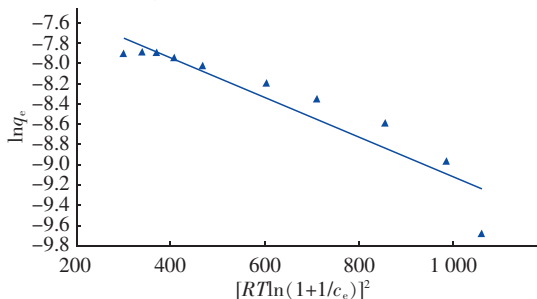


图4 线性D-R图

Fig. 4 Linear D-R graph

2.3 吸附动力学

在25℃、pH值为 7 ± 0.1 条件下,磁性锆铁改性沸石对模拟疏浚余水中磷酸盐的吸附动力学曲线如图5所示。可知,随着反应时间的增加,磁性锆铁改性沸石对模拟疏浚余水中磷酸盐的单位吸附量先迅速增加后缓慢增加,直至最终达到吸附平衡。前期吸附阶段,磁性锆铁改性沸石对水中磷酸盐的吸附速率较大,单位吸附量随着反应时间的延长而迅速增加;随后时间段内,由于磁性锆铁改性沸石表面的活性位点数量减少,对磷酸盐的吸附速率降低,而磁性锆铁改性沸石对模拟疏浚余水中磷酸盐的单位吸附累积量增加,但幅度缓慢,直至达到最终吸附平衡阶段^[4-5,9]。

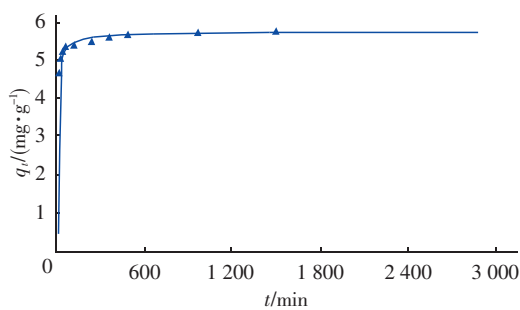


图5 磁性锆铁改性沸石对水中磷酸盐的吸附动力学曲线

Fig. 5 Kinetics adsorption curve of phosphate by zeolite modified with magnetic zirconium/iron

计算磁性锆铁改性沸石吸附模拟疏浚余水中磷酸盐的准二级动力学模型和颗粒内扩散模型的拟合参数,结果表明,准二级动力学模型的 q_e 为5.73 mg/g, K_1 为0.031 1 g/(mg·min), R^2 为0.998。颗粒内扩散模型的 k_{i1} 为0.126 mg/(g·min^{0.5}), C_{i1} 为4.30 mg/g, R_1^2 为0.998; k_{i2} 为0.028 mg/(g·min^{0.5}), C_{i2} 为5.04 mg/g, R_2^2 为0.973 (k_{i1} 和 k_{i2} 分别为颗粒内扩散系数和膜扩散系数)。可见,准二级动力学模型和颗粒内扩散模型的拟合系数 R^2 均高于0.95,其中准二级动力学模型的拟合系数高达至0.998,进一步证实了磁性锆铁改性沸石对磷酸盐的吸附属于化学吸附过程,与2.2节的结果一致。

2.4 pH值对吸附效果的影响

已有研究表明,pH值影响水中磷酸盐的存在形式,进而影响吸附剂对磷酸盐的去除效果^[10-11]。为此,在环境温度为25℃条件下,改变初始溶液的pH值,分析磁性锆铁改性沸石对模拟疏浚余水中磷酸盐的吸附效果,结果如图6所示。可知,溶液pH值

对磁性锆铁改性沸石吸附磷酸盐的影响较大,随着pH值的增加,磁性锆铁改性沸石对水中磷酸盐的吸附容量逐渐下降,初始pH值为5时吸附容量最大。分析原因,当pH值从5增加至12时,水中磷酸盐的形态以 H_2PO_4^- 为主逐渐转变为以 HPO_4^{2-} 为主,由于 H_2PO_4^- 相对于 HPO_4^{2-} 更利于配位体交换,导致磁性锆铁改性沸石吸附磷酸盐的量降低^[10]。随着pH值的增加,水中 H^+ 浓度减少、 OH^- 浓度增加,一方面引起吸附剂表面的正电荷减少,相对负电荷增加,磁性锆铁改性沸石和磷酸盐间的范德华静电排斥作用增强;另一方面, OH^- 与磷酸盐竞争吸附剂表面的活性位点,降低了磁性锆铁改性沸石对磷酸盐的吸附容量。

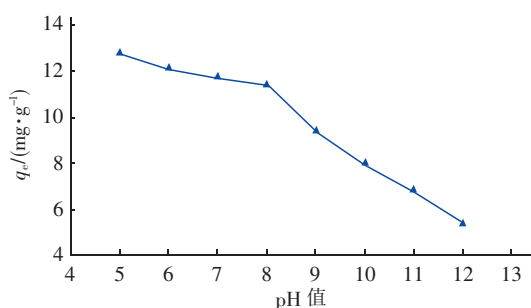


图6 pH值对磁性锆铁改性沸石吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 6 Effect of pH on phosphate adsorption by zeolite modified with magnetic zirconium/iron

2.5 温度对吸附效果的影响

温度对磁性锆铁改性沸石吸附水中磷酸盐的影响如图7所示。

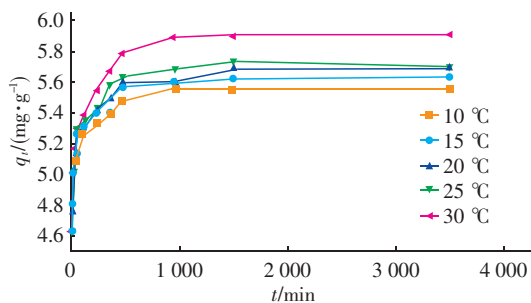


图7 温度对磁性锆铁改性沸石吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 7 Effect of temperature on phosphate adsorption by zeolite modified with magnetic zirconium/iron

由图7可知,初始吸附阶段,在10~30℃范围内,温度越高,磁性锆铁改性沸石对磷酸盐的吸附速率越大;随着吸附时间的延长,单位吸附容量也随着温度的升高而增大;且溶液温度越高,磁性锆铁改性沸石达到吸附平衡的时间越短,30℃时达到吸附平

衡的时间为1 000 min,而其他温度达到吸附平衡则需要1 500 min。但磁性锆铁改性沸石在10和30℃条件下对模拟疏浚余水中磷酸盐的单位吸附平衡量相差并不是很大($\Delta q = 0.356 \text{ mg/g}$),说明磁性锆铁改性沸石吸附水中磷酸盐具有较强的温度适应能力^[12],稳定性较强。

2.6 共存阳离子对吸附效果的影响

疏浚余水中常共存 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子,可能会对磁性锆铁改性沸石吸附水中磷酸盐产生影响。图8为 MgCl_2 和 CaCl_2 对磁性锆铁改性沸石吸附水中磷酸盐的影响。可知,共存的 MgCl_2 和 CaCl_2 均会促进磁性锆铁改性沸石对模拟疏浚余水中磷酸盐的吸附,当与 MgCl_2 共存时,平衡时对磷酸盐的单位吸附容量为13.8 mg/g;与 CaCl_2 共存时,平衡时对磷酸盐的单位吸附容量为16.2 mg/g。分析原因,共存的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 强化了磁性锆铁改性沸石对磷酸盐的吸附,提高了单位吸附容量,且 Mg^{2+} 的强化作用略小于 Ca^{2+} 。与先前文献报道的磁性锆铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的共存离子影响类似^[4-5,13]。

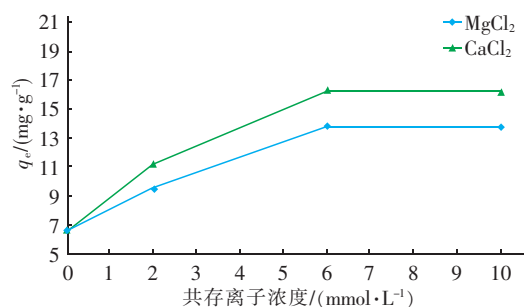


图8 共存离子对磁性锆铁改性沸石吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 8 Effect of Mg^{2+} and Ca^{2+} on phosphate adsorption by zeolite modified with magnetic zirconium/iron

3 结论

试验制备的磁性锆铁改性沸石中铁和锆的含量远远高于原沸石,且锆铁改性沸石中锆的含量高达9.10%。Langmuir等温吸附模型可以较好地描述磁性锆铁改性沸石对疏浚余水中磷酸盐的吸附特性。吸附等温线与吸附动力学的结果均表明,磁性锆铁改性沸石吸附疏浚余水中的磷酸盐属于化学吸附过程。pH值、温度和共存阳离子对磁性锆铁改性沸石吸附磷酸盐均产生影响,随着pH值的升高,对磷酸盐的单位吸附容量逐渐降低;当温度在10~30℃时,温度越高,磁性锆铁改性沸石对模拟疏浚余水中

磷酸盐的吸附效果越好;共存的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 均强化了磁性锆铁改性沸石对磷酸盐的吸附,且 Mg^{2+} 的强化作用小于 Ca^{2+} 。

参考文献:

- [1] 孙士权,皮露露,赵刚,等. 顶盖驱动流胁迫浅水湖泊沉积物释放溶解性有机磷的水槽实验[J]. 环境工程学报,2016,10(8):4025-4030.
Sun Shiquan, Pi Lulu, Zhao Gang, *et al.* Flute experiment of release of soluble organic phosphorus (SOP) from shallow lake sediment forced by lid-driven currents [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(8):4025-4030 (in Chinese).
- [2] 肖继波,黄志达,陈玉莹,等. 高效除磷型底泥陶粒的制备及性能分析[J]. 浙江农林大学学报,2019,36(2):415-421.
Xiao Jibo, Huang Zhida, Chen Yuying, *et al.* Preparation and properties analysis of sediment ceramsite with high efficiency phosphorus removal[J]. Journal of Zhejiang A & F University, 2019, 36(2):415-421 (in Chinese).
- [3] 陈扬. 磁改性沸石去除疏浚余水中总磷与重金属镉的研究[D]. 长沙:长沙理工大学,2018.
Chen Yang. Study on Removal of Total Phosphorus and Heavy Metal Cadmium from Dredged Water by Magnetic Modified Zeolite[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2018 (in Chinese).
- [4] 赵钰颖,林建伟,张宏华,等. 钙预处理对磁性锆铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响[J]. 环境科学, 2019, 40(2):658-668.
Zhao Yuying, Lin Jianwei, Zhang Honghua, *et al.* Influence of calcium ion pre-treatment on phosphate adsorption onto magnetic zirconium/iron-modified bentonite [J]. Environmental Science, 2019, 40(2):658-668 (in Chinese).
- [5] 梁舒静,林建伟,詹艳慧,等. 锆负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为[J]. 环境科学, 2018, 39(10):4565-4575.
Liang Shujing, Lin Jianwei, Zhan Yanhui, *et al.* Adsorption behavior of phosphate from water on zirconium-loaded granular zeolite-amended sediment [J]. Environmental Science, 2018, 39(10):4565-4575 (in Chinese).
- [6] Yang M J, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Immobilization of phosphorus from water and sediment using zirconium-modified zeolites[J]. Environ Sci Pollut Res, 2015, 22(5):3606-3619.
- [7] Yang M J, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode [J]. Ecol Eng, 2014, 71:223-233.
- [8] Tan K L, Hameed B H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 74:25-48.
- [9] D'Arcy M, Weiss D, Bluck M, *et al.* Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bi-composite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 364(1):205-212.
- [10] Su Y, Cui H, Li Q, *et al.* Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles[J]. Water Res, 2013, 47:5018-5026.
- [11] Wang Z, Xing M C, Fang W K, *et al.* One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water[J]. Applied Surface Science, 2016, 366:67-77.
- [12] Wang C H, He R, Wu Y, *et al.* Bioavailable phosphorus (P) reduction is less than mobile P immobilization in lake sediment for eutrophication control by inactivating agents[J]. Water Res, 2017, 109:196-206.
- [13] Lin J W, Zhang Z, Zhan Y H. Effect of humic acid preloading on phosphate adsorption onto zirconium-modified zeolite [J]. Environ Sci Pollut Res, 2017, 24(13):12195-12211.



作者简介:张允宝(1980-),男,江苏徐州人,博士研究生,工程师,主要研究方向为水域生态环境修复理论与技术。

E-mail:690389581@qq.com

收稿日期:2019-09-06