

Study of Performance of Modified Oyster Shell for Phosphorus Removal

Xuemin Xiang^{1,2}, Huan Wang¹, Wenpeng Li¹, Ren Wang³

¹School of Environmental Science & Technology, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning

²Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (MOE), Dalian University of Technology, Dalian Liaoning

³School of Chemical Science, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning

Email: hjyjs@dlut.edu.cn

Received: Apr. 19th, 2017; accepted: June 9th, 2017; published: June 12th, 2017

Abstract

The oyster shell was modified through ferric salt and aluminum salt, and the performance of modified oyster shell for phosphorus removal was examined. Results indicated that the adsorption processes of phosphorus by modified oyster shell were in conformity with Langmuir isothermal adsorption equation, while the relevant adsorption followed the second-order kinetic equation. The theoretical saturated adsorption capacity of the modified oyster shell was 20 - 30 mg P (PO_4^{3-})/g, which was 5-folds higher than that of original oyster shell. Analysis of KCl-NaOH-HCl sequential extraction showed that the phosphorus speciation in saturated adsorbents was in the form of Ca-bound P, Al-bound P or Fe-bound P. More than 90% of phosphorus was removed with modified oyster shell from artificial wastewater, whereas only 41% was removed with original oyster shell.

Keywords

Modified Oyster Shell, Adsorption, Phosphorus Removal, Ferric Salt, Aluminum Salt

改性牡蛎壳及其吸附除磷性能研究

项学敏^{1,2}, 王欢¹, 李文鹏¹, 王刃³

¹大连理工大学环境学院, 辽宁 大连

²大连理工大学, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连

³大连理工大学化学学院, 辽宁 大连

Email: hjyjs@dlut.edu.cn

收稿日期: 2017年4月19日; 录用日期: 2017年6月9日; 发布日期: 2017年6月12日

摘要

本文以铝盐、铁盐为原料,对牡蛎壳进行改性,研究了改性牡蛎壳吸附除磷性能。实验表明,改性牡蛎壳吸附除磷过程符合Langmuir等温吸附方程,其吸附动力学与准二级方程拟合最佳。改性牡蛎壳对磷的理论饱和吸附量为20~30 mg P (以 PO_4^{3-} 计)/g吸附剂,是未改性的5倍左右。通过KCl-NaOH-HCl逐级浸提法分析得知,吸附饱和后吸附剂中磷以钙磷结合、铝磷结合或铁磷结合形态存在。改性牡蛎壳对模拟含磷废水除磷率在90%以上,天然牡蛎壳只有41%。

关键词

改性牡蛎壳, 吸附, 除磷, 铁盐, 铝盐

1. 引言

近年来,由人类生产生活活动造成的水体富营养化越来越严重,尤以太湖、巢湖和滇池蓝藻爆发影响深远,水体富营养化严重危害生态系统平衡,同时给人类的生存和发展造成极大威胁[1] [2]。磷元素过多是造成水体富营养化的关键因素[3] [4] [5],因此,去除水体中过量磷元素是防治水体富营养化的重要手段。而水体除磷方法主要有生物法、化学法和吸附法。其中,生物法受运行条件影响较大,稳定性较差;化学法以化学沉淀为主,但是污泥率高、运行费用高[6] [7]。吸附法除磷因具有高效、稳定、运行费用低等特点,逐渐得到人们的广泛研究和应用。具有吸附除磷性能材料有粘土矿物、天然矿物和工业副产物等,如粉煤灰、硅藻土、钢渣、尾铁矿、牡蛎壳等[8] [9] [10],或是经物理化学方法改性合成的吸附材料[11] [12] [13] [14]。

牡蛎壳主要来源于海边牡蛎生产和消费的废弃物[15],是一种常见的无机盐资源,牡蛎壳丰富的天然多孔表面使其具有较强吸附作用。随着水体富营养化的日益严重及人们对于废弃物资源化的日益重视,有关牡蛎壳及改性牡蛎壳在水体吸附除磷的研究逐渐增多[16] [17]。改性牡蛎壳除磷吸附剂作为一种新型除磷材料,应用前景十分广阔。

本研究以铁盐、铝盐为改性剂,采用浸渍法对废弃的牡蛎壳进行改性,考察了改性牡蛎壳的等温吸附特征和吸附动力学特征,分析了改性牡蛎壳吸附除磷机理,并将其用于模拟含磷废水处理,考察了其吸附除磷性能。

2. 材料与方法

2.1. 仪器与材料

牡蛎壳采于大连沿海地区,经洗净、烘干、破碎研磨后过180目后置于干燥器备用。铝盐($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$),铁盐($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_3)由天津市科密欧化学试剂有限公司提供,分析纯。

主要仪器:紫外-可见分光光度计(AvantiTMJ-300),电子天平(BSA124S),全温度恒温培养振荡器(ZHWY-2102C),鼓风干燥箱(601-2),全自动物理吸附仪(SI)。

2.2. 改性牡蛎壳除磷吸附剂制备

(1) 配制 pH 约为 3.3, 质量分数为 5% 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液; 配制 pH 约为 1.5, 质量分数为 5% 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液、 FeCl_3 溶液。各取 50 ml。

(2) 分别称取备用的牡蛎壳(OS)20 g, 放入上述溶液并依次浸渍 6 h、过滤, 去离子水洗涤过滤物(3次), 烘干(105℃, 2 h), 分别得到 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 改性牡蛎壳除磷吸附剂(OS/ Al_1)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 改性牡蛎壳除磷吸附剂(OS/ Al_2)、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 改性牡蛎壳除磷吸附剂(OS/ Fe_1)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 改性牡蛎壳除磷吸附剂(OS/ Fe_2)、 FeCl_3 改性牡蛎壳除磷吸附剂(OS/ Fe_3)五种改性牡蛎壳除磷吸附剂。

2.3. 试验方法

2.3.1. 吸附试验

用去离子水和 KH_2PO_4 配制特定浓度含磷水溶液, 并调节适宜 pH。取 100 ml 含磷水溶液与称取的吸附剂混合, 在恒温摇床中(150 rpm, 25℃)振荡; 平衡后取上清液, 以 0.45 μm 的滤膜过滤, 测定滤液磷含量。

2.3.2. 解吸试验

称取 2 g 吸附饱和和吸附剂于锥形瓶中, 加入 1 mol/L 的 KCl 溶液 100 mL, 恒温摇床中(150 rpm, 25℃)解吸至磷不再析出后, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 测定滤液中磷的含量; 然后, 将离心后的吸附剂用去离子水洗涤后干燥, 再用 100 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液进行解吸, 测定滤液中磷的含量; 将上述解吸后的吸附剂再次进行清洗干燥。最后, 用 100 mL 浓度为 0.25% 的 HCl 溶液解吸, 测定过滤后的上清液中的磷含量。

2.3.3. 模拟废水处理试验

用去离子水配制磷浓度 5 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液, 调节 pH 值为 6.4~7.0, 取 100 ml 模拟废水与称取的吸附剂混合, 在恒温摇床中(150 rpm, 25℃)振荡, 24 h 后取上清液过 0.45 μm 滤膜, 用分光光度法测定滤液中的磷浓度。

3. 结果与讨论

3.1. 吸附等温线拟合

在等温吸附试验中取不同初始磷浓度(150, 100, 90, 75, 50, 20, 5 mg/L)的 KH_2PO_4 溶液, 考察达到吸附平衡时对磷的吸附量与溶液初始磷浓度之间关系。实验数据用 Langmuir 等温式拟合, 方程及参数如下:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

上式中 K_L 代表 Langmuir 等温吸附方程平衡常数, q_e , q_m 分别代表材料对磷的平衡吸附量和理论饱和吸附量(mg/L), C_e 代表吸附平衡时溶液浓度。

由天然牡蛎壳等温吸附实验研究得出: 牡蛎壳等温吸附磷的过程能够较好拟合 Langmuir 等温吸附方程, 相关系数 $R^2 > 0.99$; 通过 Langmuir 等温吸附方程可计算牡蛎壳在 25℃时 q_m 为 4.51 mg P/g [18]。许多研究表明[19] [20] [21], 在污水处理领域 Langmuir 等温吸附方程得到广泛应用, 在利用吸附法去除污水中污染物时, 许多实测数据与其相符。

3.1.1. 铝盐改性牡蛎壳除磷吸附剂的等温吸附试验

以吸附平衡时溶液中磷的浓度为横坐标, 单位质量 OS/ Al_1 , OS/ Al_2 吸附磷的质量为纵坐标, 得其对磷的吸附等温线如图 1 所示。

通过拟合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程, 可以估算出方程中的参数, 并可以计算出 R^2 , 计算结果如表 1 所示。

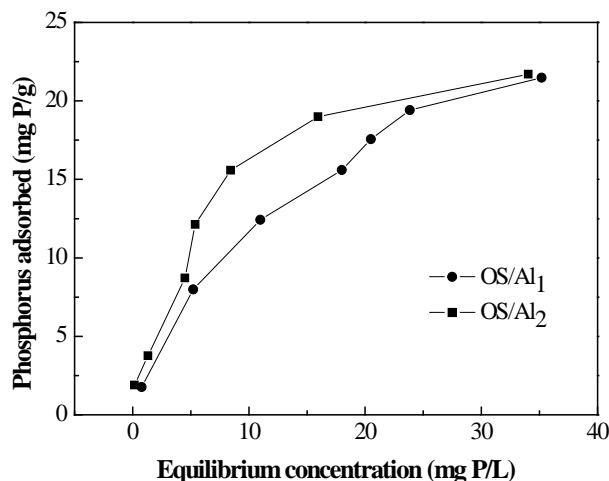


Figure 1. Phosphorus adsorption isotherm for OS/Al

图 1. 铝盐改性牡蛎壳除磷吸附剂对溶液中磷的吸附等温线

Table 1. Parameters of Langmuir isotherm adsorption equation

表 1. Langmuir 等温吸附方程的参数

	Langmuir		
	K_L (L/mg·P)	q_m (mg/g)	R^2
OS/Al ₁	0.0957	25.4	0.999
OS/Al ₂	0.339	20.1	0.999

如表 1 所示, OS/Al₁, OS/Al₂ 等温吸附磷的过程拟合 Langmuir 等温吸附方程, 相关系数 $R^2 > 0.99$; 根据方程估算 OS/Al₁、OS/Al₂ 的 q_m 分别为 25.4 mg P/g 和 20.1 mg P/g, 是天然牡蛎壳吸附能力的 4~5 倍。

3.1.2. 铁盐改性牡蛎壳除磷吸附剂的等温吸附试验

以吸附平衡时溶液中磷的浓度为横坐标, 此时单位质量 OS/Fe₁, OS/Fe₂, OS/Fe₃ 吸附磷的质量为纵坐标, 得其对磷的吸附等温线如图 2 所示:

拟合结果如表 2 所示, OS/Fe₁, OS/Fe₂, OS/Fe₃ 的等温吸附试验结果都可以由 Langmuir 等温吸附方程拟合, 通过拟合得出 q_m 及 K_L 。根据方程估算 OS/Fe₁, OS/Fe₂, OS/Fe₃ 的 q_m 分别为 22.3 mg P/g, 20.7 mg P/g, 23.8 mg P/g。

3.2. 吸附动力学研究

取 200 ml 原始磷浓度为 150 mg/L 的水溶液, 每隔一段时间取样并测定磷浓度, 利用吸附动力学研究吸附过程中的吸附速率及其影响因素。Lagergren 准一级吸附动力学模型无法确定吸附反应达到平衡的时间, 只有在吸附反应前半个小时之内有较好的线性相关性, 本实验则使用更高级别的吸附动力学模型描述吸附过程则更为适合^[22]。

引入 Lagergren 准二级动力模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$$

上式中 k_2 代表准二级吸附速率常数, q_t 代表 t 时吸附剂的吸附量, q_e 则代表平衡吸附量。通过对 t/q_t 和 t 做线性拟合, 可以最终得到 k_2 和 q_e 。

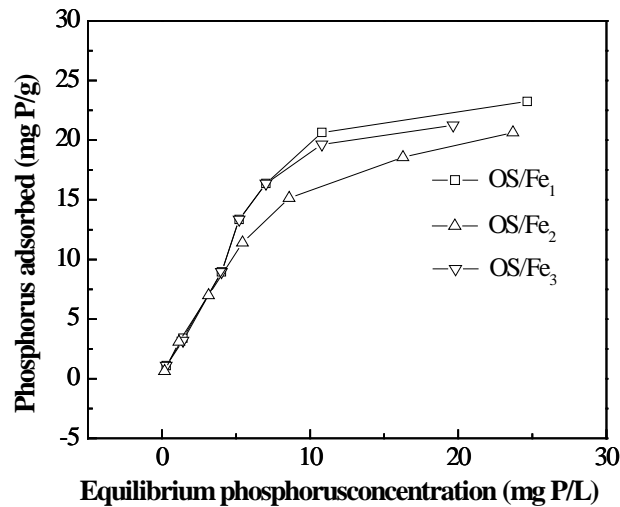


Figure 2. Phosphate adsorption isotherm for OS/Fe
图 2. 铁盐改性牡蛎壳吸附剂对溶液中磷的吸附等温线

Table 2. Parameters of Langmuir isotherm adsorption equation

表 2. Langmuir 等温吸附方程的参数

	Langmuir		
	K_L (L/mg P)	q_m (mg/g)	R^2
OS/Fe ₁	0.171	22.3	0.986
OS/Fe ₂	0.175	21.1	0.999
OS/Fe ₃	0.194	23.8	0.998

3.2.1. 铝盐改性牡蛎壳吸附动力学研究

以时间为横坐标，单位质量 OS/Al₁，OS/Al₂ 吸附磷的质量为纵坐标，如图 3 所示：两种铝盐改性牡蛎壳除磷吸附剂在 20 h 之后基本达到吸附平衡， q_e 超过 20 mg P/L。

将图中不同初始浓度的吸附过程用 Lagergren 准二级动力学模型进行拟合，结果如表 3 所示，在实验条件下，两种铝盐改性除磷吸附剂吸附磷过程用准二级动力学吸附方程描述，相关系数均达到 0.99 以上。通过上表可以看出 OS/Al₁ 的 q_e 略高于 OS/Al₂。

3.2.2. 铁盐改性牡蛎壳吸附动力学研究

以时间为横坐标，单位质量 OS/Fe₁，OS/Fe₂，OS/Fe₃ 吸附磷的质量为纵坐标，如图 4 所示。

将图 4 中不同初始浓度的吸附过程用准二级动力学模型进行拟合，结果如表 4 所示。在实验条件下，三种铁盐改性牡蛎壳除磷吸附剂对磷的吸附过程能用准二级动力学吸附方程描述，相关系数均达到 0.99 以上。通过上表可以看出 OS/Fe₃ 的 q_e 略高于 OS/Fe₁ 和 OS/Fe₂。

3.3. 改性牡蛎壳吸附除磷机理的研究

取上述试验条件下吸附饱和后的改性牡蛎壳除磷吸附剂用一定量去离子水洗涤干燥备用。实验采用 KCl-NaOH-HCl 逐级浸提法[23] [24] [25] [26]。KCl 溶液浸提解吸的磷是可溶性 P，NaOH 溶液进行解吸的磷是 Fe 或 Al 与 PO_4^{3-} 结合态的磷(Fe-P, Al-P)，HCl 溶液解吸的磷是 Ca 或 Mg 与 PO_4^{3-} 结合态的磷(Ca-P, Mg-P) [27] [28]。

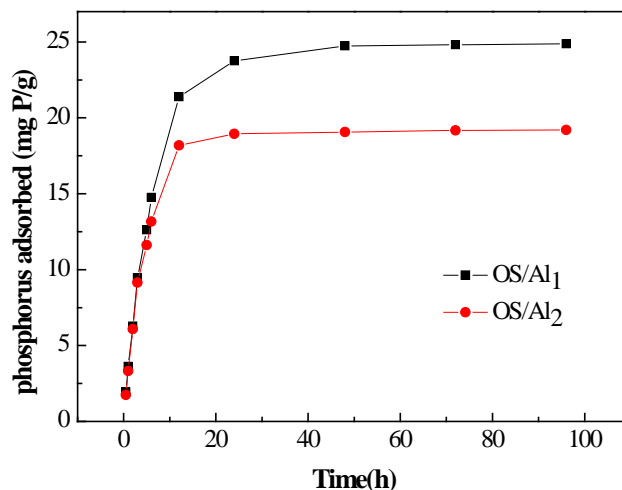


Figure 3. The equilibrium curves of phosphorus adsorption onto OS/Al
 图 3. OS/Al 吸附除磷平衡曲线

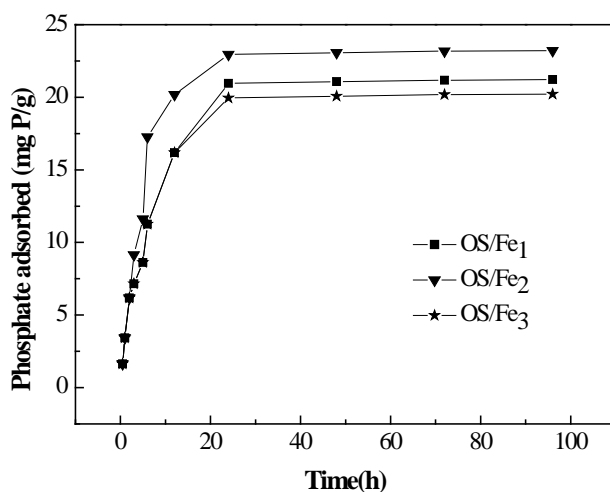


Figure 4. The equilibrium curves of phosphorus adsorption of OS/Fe
 图 4. OS/Fe 吸附除磷平衡曲线

Table 3. Pseudo second-order equation parameter for phosphate adsorption of OS/Al
 表 3. 铝盐改性牡蛎壳除磷吸附剂吸附磷准二级动力学方程参数

	q_e (mg/g)	k_2 (g/(mg·h))	R^2
OS/Al ₁	26.60	0.0074	0.9982
OS/Al ₂	20.16	0.0138	0.9984

Table 4. Pseudo second-order equation parameter for phosphorus adsorption of OS/Fe
 表 4. 铁盐改性牡蛎壳除磷吸附剂吸附磷准二级动力学方程参数

	q_e (mg/g)	k_2 (g/(mg·h))	R^2
OS/Fe ₁	21.6	0.0089	0.998
OS/Fe ₂	22.9	0.0074	0.997
OS/Fe ₃	24.7	0.0086	0.997

3.3.1. 铝盐改性牡蛎壳吸附除磷机理研究

如表 5 所示, 铝盐改性牡蛎壳除磷吸附剂(OS/Al₁, OS/Al₂)经 NaOH 溶液和 HCl 溶液浸提后解吸效率较高, 说明在吸附饱和的 OS/Al₁ 和 OS/Al₂ 中, 磷主要是以 Fe-P 或 Al-P 和 Ca-P 或 Mg-P 形式存在, 而两种铝盐改性吸附剂中几乎不含铁和镁, 因此可推断出磷主要以 Al-P 和 Ca-P 形式存在。

3.3.2. 铁盐改性牡蛎壳除磷吸附剂吸附除磷机理研究

试验结果如表 6 所示, 三种铁盐改性牡蛎壳除磷吸附剂的解吸率相差不大。相比于牡蛎壳, 三种铁盐改性牡蛎壳除磷吸附剂在 KCl 中解吸出的磷含量增加, 说明改性后吸附剂的物理吸附能力也有所提高。铁盐改性牡蛎壳除磷吸附剂经 NaOH 溶液和 HCl 溶液浸提后解吸效率较高, 说明在吸附饱和的铁盐改性牡蛎壳除磷吸附剂中, 磷主要是以 Fe-P 或 Al-P 和 Ca-P 或 Mg-P 形式存在。而三种铁盐改性牡蛎壳除磷吸附剂中几乎不含铝和镁, 因此可推断出磷主要以 Fe-P 和 Ca-P 形式存在。

3.4. 改性牡蛎壳处理模拟含磷废水的试验研究

铝盐改性牡蛎壳处理模拟废水的试验

分别将 0.5 g 除磷吸附剂(OS, OS/Al₁, OS/Al₂, OS/Fe₁, OS/Fe₂, OS/Fe₃)加入模拟含磷废水中, 以磷去除率为纵坐标。

如图 5 所示, OS/Al₁ 除磷率约为 84.7%, OS/Al₂ 除磷率约为 97.0%, 天然牡蛎壳除磷率约为 41%。经过 OS/Al₂ 处理后模拟废水中磷浓度为 0.15 mg P/L; 用三种铁盐改性除磷吸附剂(OS/Fe₁, OS/Fe₂, OS/Fe₃) 处理模拟含磷废水, OS/Fe₁ 除磷率约为 94.1%, OS/Fe₂ 除磷率约为 96.7%, OS/Fe₃ 除磷率为 97.4%。而 OS/Fe₂ 和 OS/Fe₃ 处理后, 模拟废水中磷浓度分别为 0.17 mg P/L 和 0.13 mg P/L。盐改性牡蛎壳除磷吸附剂的除磷效果都要好于天然牡蛎壳。

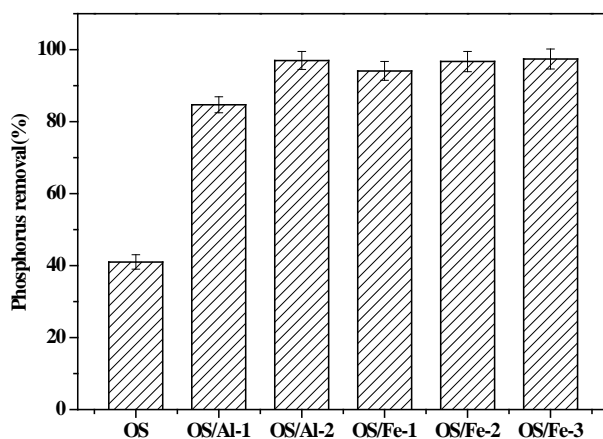


Figure 5. The result of treating simulation wastewater by OS/Al and OS/Fe
图 5. OS/Al、OS/Fe 处理模拟废水的效果

Table 5. Desorption efficiency of the OS and OS/Al
表 5. 吸附饱和的吸附剂在不同解吸液中的解吸效率

	在不同解析液中的解吸率(%)			总解吸率(%)
	KCl (可溶性 P)	NaOH (Fe-P 或 Al-P)	HCl (Ca-P 或 Mg-P)	
OS	0.87	0.62	18.12	19.61
OS/Al ₁	1.27	14.88	12.10	28.25
OS/Al ₂	1.45	13.63	11.35	26.43

Table 6. Desorption efficiency of the OS and OS/Fe
表 6. 吸附饱和的吸附剂在不同解吸液中的解吸效率

	在不同解吸液中的解吸率(%)			总解吸率(%)
	KCl (可溶性 P)	NaOH (Fe-P 或 Al-P)	HCl (Ca-P 或 Mg-P)	
OS	0.87	0.62	18.12	19.61
OS/Fe ₁	2.05	15.21	10.07	27.33
OS/Fe ₂	1.85	14.96	7.35	24.16
OS/Fe ₃	1.18	15.75	6.25	23.18

4. 结论

本研究以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_3 对牡蛎壳进行改性，制备吸附剂。考察改性牡蛎壳吸附除磷能力和吸附特性，将吸附剂应用于处理模拟废水。结论如下：

1) 改性牡蛎壳在 25℃ 时的等温吸附试验数据符合 Langmuir 等温吸附方程，拟合相关系数为 $R^2 > 0.99$ 。通过 Langmuir 等温吸附方程计算出改性牡蛎壳在 25℃ 下的对磷的 q_m 为 20~30 mg P(以 PO_4^{3-} 计)/g 吸附剂，是天然牡蛎壳的 4~5 倍。

2) 5 种改性牡蛎壳吸附磷动力学的试验结果可用准二级动力学方程拟合，相关系数在 0.99 以上。初始磷浓度为 150 mg/L 时，改性牡蛎壳 q_e 达到 20~30 mg P(以 PO_4^{3-} 计)/g 吸附剂。

3) 通过 KCl-NaOH-HCl 逐级浸提法分析吸附饱和的天然牡蛎壳和改性牡蛎壳除磷吸附剂中磷的形态。天然牡蛎壳中磷主要以 Ca-P 形式存在；铝盐改性牡蛎壳中磷以 Al-P 和 Ca-P 为主；铁盐改性牡蛎壳中磷以 Fe-P 和 Ca-P 为主。天然牡蛎壳和改性牡蛎壳除磷吸附剂用于模拟含磷废水处理，改性牡蛎壳除磷率在 90% 以上，天然牡蛎壳只有 41%。

参考文献 (References)

- [1] 王华光, 王凌燕, 王文静, 等. 锁磷剂对流动水环境中沉积物磷形态的作用[J]. 环境污染与防治, 2015, 37(11): 41-46.
- [2] De-Bashan, L.E. and Bashan, Y. (2004) Recent Advances in Removing Phosphorus from Wastewater and Its Future Use as Fertilizer. *Water research*, **38**, 4222-4246. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.014>
- [3] Wu, F., Qing, H. and Wan, G. (2001) Regeneration of N, P and Si Near Sediment/Water Interface of Lakes from Southwestern China Plateau. *Water Research*, **35**, 1334-1337. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00380-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00380-8)
- [4] Schindler, D.W., Hecky, R. E., Findlay, D.L., et al. Eutrophication of Lakes Cannot Be Controlled by Reducing Nitrogen Input: Results of a 37-Year Whole-Ecosystem Experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 11254-11258. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805108105>
- [5] Smith, V.H., Schindler, D.W. (2009) Eutrophication Science: Where Do We Go from Here? *Trends in Ecology & Evolution*, **24**, 201-207. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2008.11.009>
- [6] 亓延敏, 吕锡武, 徐微. 污水除磷及回收技术[J]. 山西建筑, 2008, 34(4): 191-192.
- [7] 吕亚云, 污水化学除磷处理技术[J]. 河南化工, 2010, (8): 45.
- [8] Oguz, E. (2005) Sorption of Phosphate from Solid/Liquid Interface by Fly Ash. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, **262**, 113-117. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.04.016>
- [9] Lan, Y.Z., Zhang, S., Wang, J.K., et al. (2006) Phosphorus Removal Using Steel Slag. *Acta metallurgica sinica (English letters)*, **19**, 449-454. [https://doi.org/10.1016/S1006-7191\(06\)62086-3](https://doi.org/10.1016/S1006-7191(06)62086-3)
- [10] Zeng, L., Li, X. and Liu, J. (2004) Adsorptive Removal of Phosphate from Aqueous Solutions Using Iron Oxide Tailings. *Water Research*, **38**, 318-326. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.12.009>
- [11] 翟由涛, 杭小帅, 干方群. 改性高岭土对废水中磷的吸附性能及机理研究[J]. 土壤, 2012, 44(1): 55-61.
- [12] 王宇, 谌建宇, 李小明, 等. 镧改性粉煤灰合成沸石的同步脱氨除磷研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(7):

1152-1158.

- [13] 李延波, 邱立平, 王广伟, 等. 水热改性颗粒钢渣的除磷效能[J]. 中国给水排水, 2011, 27(9): 74-77.
- [14] 刘宝河, 张林生, 孟冠华, 等. TBX 多孔陶粒滤料制备及废水吸附除磷试验研究[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2010, 46(3): 389-394.
- [15] 李林锋, 吴小凤. 天然牡蛎壳对磷吸附特性试验研究[J]. 三峡环境与生态, 2011, 33(6): 1-4.
- [16] 黄艳, 于岩, 吴任平, 等. 硅藻土/牡蛎壳制备可回收废水除磷材料的研究[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2009, 37(3): 452-456.
- [17] Luo, H., Huang, G., Fu, X., *et al.* (2013) Waste Oyster Shell as a Kind of Active Filler to Treat the Combined Waste Water at an Estuary. *Journal of Environmental Sciences*, **25**, 2047-2055. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60262-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60262-9)
- [18] 李文鹏, 王欢, 项学敏. 高岭土改性牡蛎壳及其吸附除磷性能研究[C]//中国环境科学学会. 中国环境科学学会学术年会论文集:2016年卷. 海口, 2016: 1947-1953.
- [19] Veli, S. and Alyüz, B. (2007) Adsorption of Copper and Zinc from Aqueous Solutions by Using Natural Clay. *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 226-233. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.109>
- [20] 廖敏, 谢正苗. 镉在红壤中的吸附特征[J]. 浙江农业大学学报, 1998, 24(2): 99-202.
- [21] Zuhairi, W.Y.W. (2003) Sorption Capacity on Lead, Copper and Zinc by Clay Soils from South Wales, United Kingdom. *Environmental Geology*, **45**, 236-242. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0871-5>
- [22] McKay, G., Ho, Y.S. and Ng, J.C.Y. (1999) Biosorption of Copper from Waste Waters: A Review. *Separation and Purification Methods*, **28**, 87-125. <https://doi.org/10.1080/03602549909351645>
- [23] 周光红. 几种固体废弃物吸附除磷性能及其机理探讨[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [24] 庞燕. 五大湖沉积物磷形态及其磷吸附特征研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2004.
- [25] Hietjes, A.H.M. and Lijklema, L. (1980) Fractionation of Inorganic Phosphates in Calcareous Sediments. *Journal of environmental Quality*, **7**, 405-307. <https://doi.org/10.2134/jeq1980.00472425000900030015x>
- [26] 李悦, 乌大年, 薛永先. 沉积物中不同形态磷提取方法的改进及其环境地球化学意义[J]. 海洋环境科学, 1998, 17(1): 15-20.
- [27] 周光红, 项学敏, 李厚芬, 等. 粉煤灰对水溶液中磷的吸附性能及机理[J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2600-2606.
- [28] Chang, S.C. and Jackson, M.L. (1957) Fractionation of Soil Phosphorus. *Soil Sci*, **84**, 133-144. <https://doi.org/10.1097/00010694-195708000-00005>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org