

DOI:10.3880/j.issn.1006-7647.2021.01.007

复配缓释凝胶吸附处理剂的制备及其除磷释氧性能

夏德春¹, 郑翔¹, 吕树光², 郑立新¹

(1. 中国水利水电第十二工程局有限公司施工科学研究院, 浙江 杭州 330103;
2. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要: 研制了海藻酸钠包埋壳聚糖凝胶小球和海藻酸钠/聚乙二醇 4000 复合包埋纳米过氧化钙缓释凝胶小球复配处理剂, 考察其对水体中磷和有机物的去除效果及机理, 采用 X 射线衍射、扫描电镜、元素能谱仪技术表征材料物化及形貌特征。该处理剂能够高效去除水中单一的磷和有机污染物, 且对磷和甲基橙复合污染也具有较高的去除率; 在实际河道水体中, 该处理剂对高浓度的磷也具有较强的吸附能力, 其缓慢释氧作用可保持水体溶解氧质量浓度在 4.5 mg/L 以上, 为泥水界面处的好氧微生物提供了良好的好氧条件, 可提高水体自净能力。

关键词: 海藻酸钠; 壳聚糖; 过氧化钙; 除磷; 富营养化

中图分类号: X522 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-7647(2021)01-0041-08

Preparation of composite slow-release gel agent and its performance on phosphorus removal and oxygen release//
XIA Dechun¹, ZHENG Xiang¹, LYU Shuguang², ZHENG Lixin¹ (1. Institute of Construction Science, Sinohydro Bureau 12 Co., Ltd., Hangzhou 330103, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The water treatment agent composited by the sodium alginate encapsulated chitosan gel beads and the nano calcium peroxide gel beads coated with sodium alginate/polyethylene glycol 4000 were prepared to investigate its performance and mechanisms in the removal of phosphorus and organic matters in water. The physicochemical properties and morphology of the agent were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope and elemental energy dispersive spectrometer. This composited water treatment agent can effectively remove single phosphorus or organic matters in water, and also has high removal efficiency for the complex phosphorus and methyl orange pollutants. The water treatment agent has higher adsorptive ability for phosphorus at high concentration in a real river. The slow release of oxygen can maintain the mass concentration of dissolved oxygen above 4.5 mg/L, therefore providing better aerobic condition for microorganisms in muddy-water interface and elevating the ability of self-purification of water.

Key words: sodium alginate; chitosan; calcium peroxide; phosphorus removal; eutrophication

随着我国社会经济的快速发展以及城市化和工业化进程的急速推进,各种污染物的产生和排放量日益增加。特别是化工原料的过度使用、废物的任意排放以及有毒有害物质的不合理处置等,使得水生态环境问题层出不穷。其中,由于排水管网的渗漏和不完善的雨污水截流系统,大量的工业废水和生活污水以及农田径流中的植物营养物质向自然水体的排放更使得水体的富营养化程度日趋严重,破坏了原有自然水体的生态平衡,导致黑臭河道的发生^[1]。

富营养化是一种氮、磷等营养物质含量过多所引起的水质污染现象。在自然条件下,随着河流夹

带冲击物和水生生物残骸在河流、湖底的不断沉降淤积,水体会从贫营养型过渡为富营养型。这是一种极为缓慢的过程。人类的活动加速了这一过程的演变,导致水体中水生生物的结构组成发生巨大改变;藻类的大量繁殖将水中的溶解氧消耗殆尽,引起水中其他动植物及微生物大量死亡,水体发黑发臭,并产生大量的毒素,而这些毒素则通过食物链的富集最终会影响到人类的健康。由于污染源的复杂性及水体营养物质难以去除,富营养化的防治十分棘手且代价高昂。对于外源性营养物质一般通过制定排放标准、水质标准、实施截污工程等行政性管理手段来

限制,而内源性营养物质的去除则由于输入到河流、湖泊中的营养物质在时间和空间上的分布非常复杂而变得十分困难^[2-3]。针对上述含有大量内源有机物和氮磷营养物质的富营养化水体,开发低耗、高效的水处理技术成为现阶段水体环境治理研究的重点和难点。相较于氧化处理、生物处理等技术,吸附法具有高效、持久、经济等优势,因而被广泛应用于水处理中^[4-6]。对于富营养化水体的治理,一方面需要控制并消除水体中含有的大量有机物及氮磷等内源污染物,另一方面亟需恢复水体生态系统的机制,提升水体的自净能力。因此,提高水体底部溶解氧水平,改善水体微生物生存环境,恢复水体自净能力成了治理并预防水体富营养化的一个关键因素^[7-9]。

天然或工农业废弃物等吸附材料具有易得、量大、价廉等优势,对材料进行改性可以显著提高其除磷效果,但也存在着一些缺陷。耿雅妮等^[10]利用改性铝污泥吸附除磷,较普通铝污泥取得了更好的应用效果,但热改性及其他改性方法也使得成本大幅上升。孙霄等^[11]利用负载纳米铁花生壳吸附除磷,达到了良好的材料再生效果,但铁离子的大量释放导致水体逐渐酸化,不利于水生生物的生存。本文所选用材料为海藻酸钠(SA),是一种天然的多糖碳水高分子化合物,结构中含有大量的羧基,因此可以与水中的阳离子发生静电吸附,同时具备较强的螯合能力^[12]。壳聚糖(chitosan)也是一种天然的高分子物质,分子结构中含有大量的氨基和羟基,容易形成阳离子聚电解质,能够吸附水中的有机质^[13-15]。王凌匀等^[16]通过质子化强化壳聚糖的除磷效果,结果表明在中性条件下壳聚糖的质子化程度不高,对总磷的去除也仅有40%左右。海藻酸钠与壳聚糖均具有生物可降解、相容、绿色无毒且环境友好等特点,因此对水体环境不会产生二次污染。孙少晨^[17]研究了海藻酸钠-金属盐凝胶小球对水中无机磷的吸附去除效果,但在模拟废水中总磷的去除率仅接近50%。另外,徐慧等^[18]利用市售过氧化钙除磷,在35℃下取得了50.25 mg/g的吸附容量,但市售过氧化钙一旦与水接触,会与水发生迅速的化学反应,并伴有过氧化氢和氧气的释放,在短时间内大量氧气的释放远远超过微生物的实际需求,且无法长期保持水体的溶解氧水平,进而导致在实际应用中过氧化钙利用率降低,且水体的pH值迅速升高至碱性,反而对水生生物造成一定的危害^[19]。本文先利用海藻酸钠的凝胶性和壳聚糖的强吸附性能,制备了海藻酸钠包埋壳聚糖凝胶小球(SA-Chitosan);然后利用海藻酸钠的凝胶性和聚乙二醇4000的黏性及成膜性,制备了海藻酸钠/聚乙二醇4000复合包

埋纳米过氧化钙缓释凝胶小球(PEG4000-SA@nCP);将二者进行复配,制备了一种可有效吸附水体中的磷并预防水体富营养化水华暴发的处理剂,为富营养化水体提供了一种长期有效的固体供氧、吸磷和有机物,并适于微生物生长环境的微胶粒水处理剂。

1 试验方法

1.1 原料和试剂

所用原料与试剂主要有:海藻酸钠($(C_6H_7O_6Na)_n$,化学纯,阿拉丁试剂有限公司)、壳聚糖($C_{6n}H_{11n}NO_{4n}$,99.0%,阿拉丁试剂有限公司)、六水合氯化铝($AlCl_3 \cdot 6H_2O$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、无水氯化钙($CaCl_2$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、聚乙二醇4000(PEG-4000,99.0%,阿拉丁试剂有限公司)、氨水($NH_3 \cdot H_2O$,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司)、过氧化氢(H_2O_2 ,30%,优级纯,国药集团化学试剂有限公司)、磷酸氢二钠($NaHPO_4 \cdot 2H_2O$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、甲基橙($C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$,99.0%,阿拉丁试剂有限公司)。

1.2 测试与表征

实验仪器主要有:机械搅拌器(JB90-S,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司)、空气恒温摇床(HZQ-F160,上海晶坛仪器制造有限公司)、紫外分光光度计(DR-6000,哈希水质分析仪器有限公司)、电子分析天平(AL204,瑞士Mettler-Toledo集团)、超纯水机(CLASSIC UV MK2,英国ELGA公司)。

材料表征:使用X射线衍射仪(XRD)表征材料的晶格类型(Rigaku Ultima IV,日本),辐射光源为Cu的K α 射线,波长为0.154 nm,管电压和管电流分别为40 kV和100 mA;使用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征材料的形貌特征(S-3400N, JEM-1400,日本),运行电压为80 kV;使用元素能谱仪(EDS)表征材料的元素含量及组成比例(Falio 60S,日本);使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)表征材料的官能团(Thermo Nicolet Corp 6700,美国)。

1.3 试验步骤

1.3.1 复配处理剂的合成

复配处理剂的制备包括SA-Chitosan凝胶小球的制备、PEG4000-SA@nCP缓释凝胶小球的制备以及两者的复配,具体步骤如下:

a. SA-Chitosan凝胶小球的制备方法。在室温20℃下,向50 mL超纯水中加入2 g海藻酸钠粉末,磁力搅拌2 h至均质透明;向上述均质海藻酸钠透

明溶液中投加 0.5 g 壳聚糖粉末,磁力搅拌 2 h 至均质胶状,用 5 mL 注射针管以颗粒状滴入交联溶液(50 mmol/L CaCl_2 、 AlCl_3)中进行交联,交联时间为 24 h,用超纯水充分洗涤,得到 SA-Chitosan 凝胶小球。

b. PEG4000-SA@ nCP 缓释凝胶小球的制备方法。准确称取 3 g CaCl_2 放于 30 mL 超纯水中,准确称取 2 g PEG-4000 放于上述溶液中,磁力搅拌 2 h 至均质透明,加入 15 mL 浓度为 1 mol/L 的氨水溶液搅拌均匀,将混合溶液放置于磁力搅拌器上,以 600 r/min 恒定转速进行搅拌,用分液漏斗以 0.125 mL/min 的速率加入 15 mL 质量分数为 30% 的 H_2O_2 水溶液到上述溶液中;向 50 mL 超纯水中加入 2 g 海藻酸钠粉末,在室温 20℃ 下,磁力搅拌 2 h 至均质透明,向上述均质海藻酸钠透明溶液中投加已制备好的 PEG-4000 包埋的 nCaO₂ 浆液,磁力搅拌 24 h 至均质胶状溶液,再用 5 mL 注射针管以颗粒状滴入交联溶液(50 mmol/L CaCl_2)中进行交联,磁力搅拌 0.5 h 后,静置 24 h,用超纯水充分洗涤,得到 PEG4000-SA@ nCP 缓释凝胶小球。

c. 称取等质量的 SA-Chitosan 和 PEG4000-SA@ nCP 凝胶小球,加入至 50 mmol/L CaCl_2 溶液中,继续搅拌 12 h,用超纯水充分洗涤,得到复配处理剂。

1.3.2 目标污染物去除试验

为充分考察复配处理剂对水体中低、中和高浓度磷的去除效果,在 250 mL 棕色瓶中分别预配制不同初始浓度的含磷和甲基橙(MO)溶液。其中,设定预配制溶液中磷的初始质量浓度为 1 mg/L、3 mg/L 和 6 mg/L 时,实测值分别为 0.81 mg/L、2.63 mg/L 和 5.42 mg/L(见第 2.2.1 节);磷初始质量浓度设置为 16 mg/L 时,实测值为 15.59 mg/L(见 2.2.2 节);磷初始质量浓度设置为 6 mg/L、10 mg/L 和 15 mg/L 时,实测值分别为 5.51 mg/L、10.12 mg/L 和 15.01 mg/L(见 2.3.2 节)。溶液中 MO 的初始质量浓度为 32 mg/L。

试验时将反应器置于空气恒温摇床中,摇床转速为 120 r/min,反应温度设定为 20℃ ± 0.5℃,向反应器中投加预先设定剂量的复配处理剂后开始计时反应,并在规定的时间点取样分析。采用紫外分光光度计测定水中 MO 质量浓度(特征波长为 464 nm)^[20]。采用哈希内置 USEPA PhosVer 3 消解-抗坏血酸法测定磷质量浓度^[21]。

实际河道水采集于上海华东理工大学校内青春河河道起始端。该河东通张家塘港、西接梅陇港,总长 1.388 km,河口宽 8 ~ 14 m,呈东西走向。采取水样测得 pH 为 7.8,溶解氧(DO)质量浓度为 1.2 mg/L,总磷质量浓度为 2.1 mg/L,化学需氧量(COD)质量浓度为 52 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 SEM 与 TEM 表征

图 1(a)(b)为 PEG4000-SA@ nCP 缓释凝胶小球的表面形貌。PEG-4000 和 SA 对 nCP 颗粒进行包埋修饰后呈现出光滑的表面,其规则而光滑的表面有效减缓了材料中 CP 的快速释放,减缓了与水的快速反应,具备缓释功效,同时也减慢了处理剂中 Ca^{2+} 及 Al^{3+} 等的释放,能够达到更为高效持久的释氧和除磷效果。经表面修饰后,PEG4000-SA@ nCP 缓释凝胶小球具有相对均匀的粒径,平均粒径为 50 ~ 200 nm。图 1(c)(d)为 SA-Chitosan 凝胶小球的表面形貌,呈现出不规则的孔状表面,其多孔的表面增大了材料的比表面积,提高了吸附水中磷和有机物的活性位点。PEG4000-SA@ nCP 缓释凝胶小球的 TEM 图(图 2)进一步表明制备的缓释小球呈纳米级球形颗粒,且外层被 PEG-4000 及 SA 有效包埋成膜。

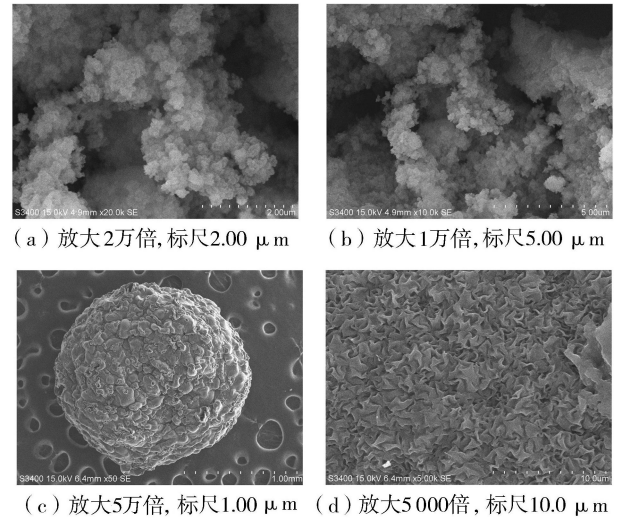


图 1 复配处理剂 SEM

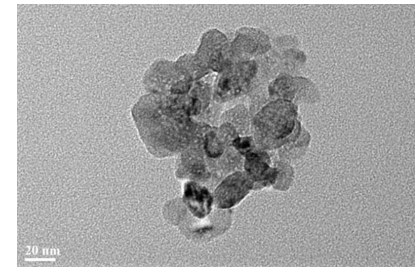


图 2 PEG4000-SA@ nCP 缓释凝胶小球的 TEM 图

2.1.2 XRD 与 EDS 表征

如图 3 所示,在衍射角 2θ 值为 30.72°、35.59°、47.30° 和 53.21° 处的峰表明 PEG4000-SA@ nCP 缓释凝胶小球中 nCP 的存在^[22]。在 2θ 值为 28.10° 处的宽峰表明凝胶小球中壳聚糖的特征峰值由于受到 SA 的影响相较于原料壳聚糖而发生了偏移和宽

化^[23]。SA-Chitosan 凝胶小球的 EDS 图表明材料中有多元素共存,其中 Al 和 Ca 元素的质量分别占 4.15% 和 4.03% (图 4(a))。图 4(b) 为 PEG4000-SA@nCP 缓释凝胶小球 EDS 图,其中 23.87% 的 O 元素和 68.85% 的 Ca 元素表明该小球中存在着大量的过氧化钙。

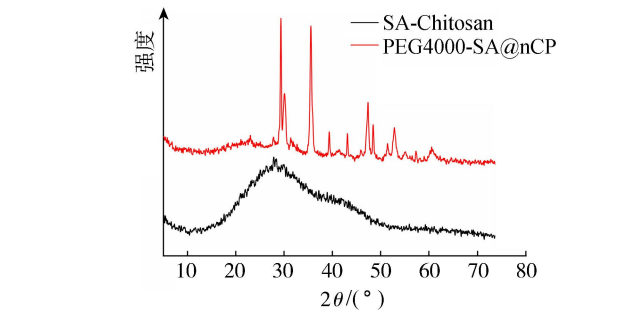


图 3 复配处理剂的 XRD 表征

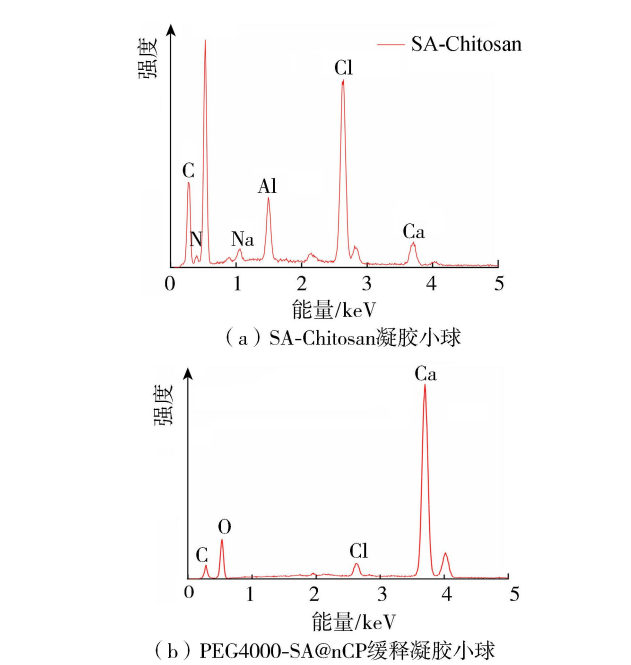


图 4 SA-Chitosan 凝胶小球和 PEG4000-SA@nCP 缓释凝胶小球的 EDS 表征

2.1.3 FTIR 表征

如图 5 所示,1095 cm^{-1} 波数处的尖峰为壳聚糖中 C—H 官能团的振动吸收峰^[24]。在波数为 3426 cm^{-1} 处的尖峰表明 PEG4000-SA@nCP 缓释凝胶小球及 SA-Chitosan 凝胶小球中的一OH 官能团或者水分子的存在^[25],在 875 cm^{-1} 波数处的尖峰显示 PEG4000-SA@nCP 缓释凝胶小球的 O—O 键^[26],在 1423 cm^{-1} 处的尖峰表明 PEG4000-SA@nCP 缓释凝胶小球的 O—Ca—O 键^[27]。在 2863 cm^{-1} 至 2935 cm^{-1} 波数间的特征峰表明 PEG4000-SA@nCP 缓释凝胶小球中来源于 PEG-4000 和 SA 的长碳链结构基团^[25]。上述特征结合 2.1.1 节中的 SEM 和 TEM 图,以及 2.1.2 节中 XRD 和 EDS 图谱的元素分析,

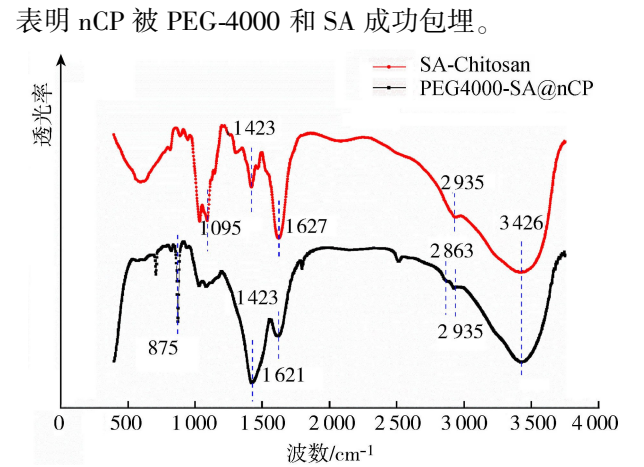


图 5 复配处理剂的 FTIR 表征

2.2 污染物去除效果

2.2.1 除磷试验

考察复配处理剂对水体中不同浓度磷的去除效果(图 6)。当磷的初始质量浓度为 0.81 mg/L 时,向水中投加 5.0 mg/L 、10 mg/L 和 15 mg/L 复配处理剂后,水中磷的质量浓度在 1 h 内快速下降至 0.6 mg/L 、0.52 mg/L 和 0.45 mg/L 。随着处理剂投加剂量的增加,磷去除率从 23.8% 上升至 44.4% (图 6(a))。当磷的初始质量浓度为 2.63 mg/L 时,投加 15 mg/L 、25 mg/L 和 50 mg/L 复配处理剂后,水中磷的质量浓度在 1 h 内快速下降至 2.39 mg/L 、1.23 mg/L 和 0.56 mg/L ,最大去除率为 78.7%

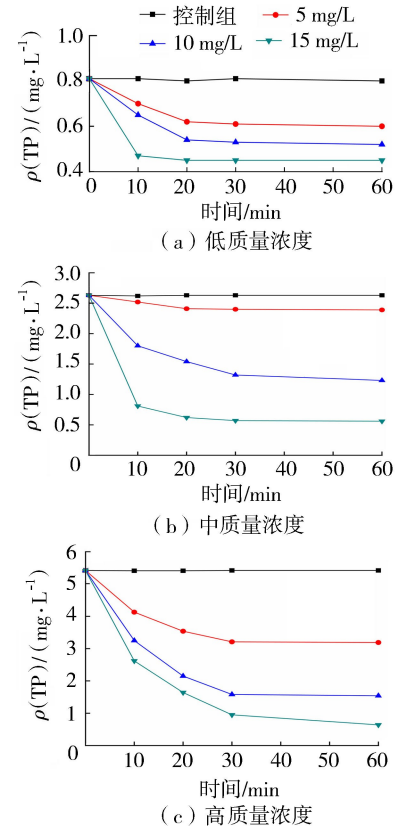


图 6 复配处理剂对不同磷质量浓度的去除效果

(图 6(b))。在吸附磷的初始阶段,复配处理剂表面存在着较多未饱和的活性吸附位点,能够将水中的磷快速吸附到其表面,但随着表面活性位点的逐渐饱和,吸附速率逐渐减慢,磷的去除速率也随之下降直至达到平衡。考察复配处理剂对高含磷水体中的磷的去除效果时(图 6(c)),向含磷 5.42 mg/L 的水中分别投加了 0.5 g/L、1.0 g/L 和 1.5 g/L 复配处理剂,1 h 后水体中磷的质量浓度分别下降至 3.19 mg/L、1.54 mg/L 和 0.64 mg/L,相应地磷去除率分别为 41.4%、71.6% 和 88.2%,表明复配处理剂投加量的增加能够持续提高高含磷水体中磷的去除率,这是因为用于吸附磷的复配处理剂表面的活性位点会随着处理剂投加量的增加而增加,水中处理剂的吸附容量也随之提高。上述结果表明复配处理剂对受低、中浓度磷污染的水体具有很好的处理效果,能够快速、高效地去除水中的磷;同时在处理剂投加量充足时,对高含磷水体中的磷也具有较好的去除效果。

2.2.2 磷及 MO 复合污染去除效果

考察复配处理剂对水中磷及甲基橙(MO)复合污染物的去除效果(图 7)。配制水中磷的初始质量浓度为 15.59 mg/L,MO 的初始质量浓度为 32 mg/L。考虑到有机物 MO 对氧化剂的消耗,向水中投加 5 g/L 复配处理剂。在反应 1 h 后,水中磷质量浓度迅速降低至 7.64 mg/L,且反应 7 h 后磷质量浓度持续降低到 2.92 mg/L,随后磷去除速率减缓。水中 MO 的去除也分为两个阶段,在反应开始前 7 h 内,属于快速吸附阶段,水中大量的 MO 被去除,去除率达 45.7%,而后转入慢速阶段,复配处理剂表面吸附位点逐渐饱和,磷及 MO 开始向复配处理剂的内部

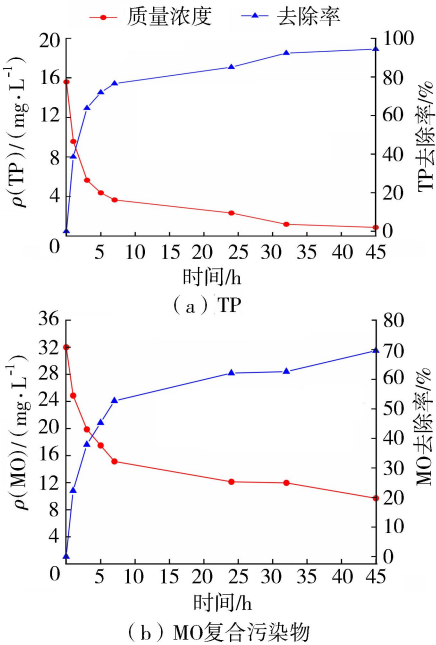


图 7 复配处理剂对水中磷及 MO 复合污染物的去除效果

部孔隙转移。经过 45 h 后,反应体系中磷和 MO 的最终质量浓度分别降低为 0.85 mg/L 和 10.98 mg/L,去除率分别达到 94.5% 和 65.7%。该结果与王凌匀等^[16]和孙少晨^[17]的研究中单独除磷的效果相比较,本文制备的复配处理剂不仅可以大大提高水中磷的去除率,同时也能去除磷和 MO 复合污染物。

2.2.3 处理剂释氧效果

考察复配处理剂缓慢释氧的效果(图 8),向超纯水(无氧)、含磷和 MO 水溶液(无氧)中投加 4 g/L 复配处理剂,释氧 10 h 后,水中溶解氧(DO)质量浓度分别上升至 4.5 和 5.1 mg/L,表明该复配处理剂具有在水中缓慢释氧效果,显著提高了水中 DO 水平,且水质条件对其释氧效果无明显影响,这也为水泥交界处的好氧微生物提供了良好的好氧条件,进而可提高水体自净能力,有效避免厌氧环境的发生。

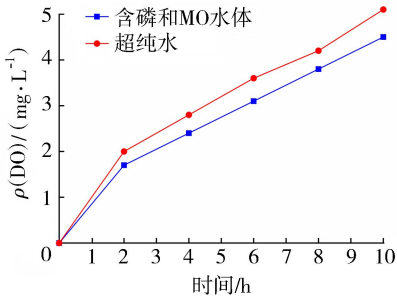


图 8 复配处理剂释氧效果

2.3 实际河道水体中污染物去除效果

2.3.1 复配处理剂用量对除磷效果的影响

实际河道水体中复配处理剂用量对除磷效果的影响见图 9,在不投加复配处理剂时,实际河道水中磷的质量浓度在 2.1 mg/L 左右。向水中分别投加 1.0 g/L、1.5 g/L 和 2.0 g/L 复配处理剂后,1 h 内水中磷质量浓度大幅度下降,分别降至 1.41 mg/L、1.02 mg/L 和 0.75 mg/L。随后磷的去除逐渐减缓,2.5 h 后水中磷质量浓度最终分别降至 1.25 mg/L、0.91 mg/L 和 0.68 mg/L。随着复配处理剂用量的增加,处理剂中可用的活性位点相应增加,水中除磷速率也随之加快。上述结果表明,该复配处理剂能够在较低用量下有效去除实际河道水中的磷。

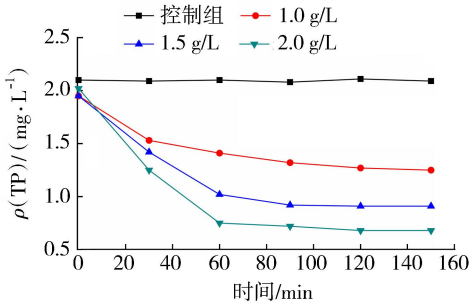


图 9 复配处理剂用量对实际河道水中除磷效果的影响

2.3.2 初始磷质量浓度对除磷效果的影响

在实际河道水中考察高质量浓度磷条件下复配处理剂除磷的效果(图10)。试验预先在实际河道水中投加磷以配制成5.51 mg/L、10.12 mg/L和15.01 mg/L的不同水体。向水中投加5 g/L复配处理剂反应1 h后,水中磷质量浓度分别降至2.32 mg/L、2.49 mg/L和2.61 mg/L。在复配处理剂用量一定时,高质量浓度水体中的磷能够更为快速有效地与处理剂活性位点接触并结合,因此在反应开始的前1 h内除磷效果更为高效。此外,由于向水中投加了足量的复配处理剂,因此处理剂提供的活性位点相较于磷处于充足状态,最终磷去除率均较高。这也表明在投加足量复配处理剂时,实际河道水中的高磷质量浓度对复配处理剂的除磷效果无明显影响,均可达到理想的效果。

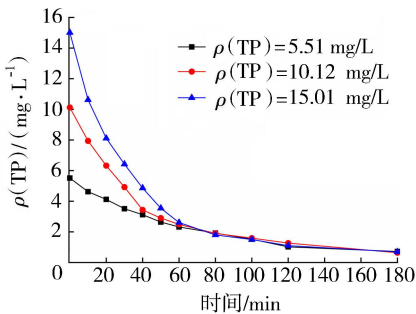


图10 不同高磷质量浓度对复配处理剂处理实际河道水体中磷的效果

2.3.3 实际水体中复配处理剂释氧效果

考察复配处理剂在实际水体中的释氧效果(图11)。向实际河道水体中投加4 g/L复配处理剂,实际河道水体中DO初始质量浓度为1.2 mg/L。在复配处理剂释氧10 h过程中,水中DO持续上升,最终DO水平达到4.8 mg/L,表明该复配处理剂在实际河道水体中也具备良好的释氧效果,可为好氧微生物提供良好的生存环境。

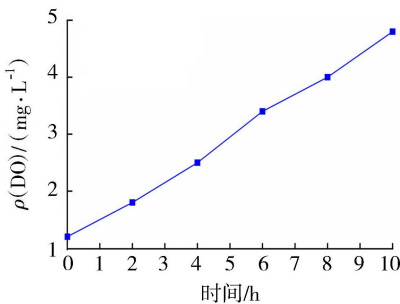
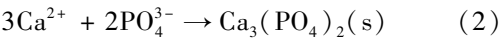


图11 4 g/L 复配处理剂在实际河道水体中的缓慢释氧效果

2.4 吸附机理探讨

海藻酸钠及壳聚糖包埋凝胶小球表面及球体内含有多孔孔道结构,水中磷及有机物通过静电作用

被吸附到凝胶小球孔道内,从表至深以物理吸附作用为主;而含有大量—COOH、—NH₃⁺和—OH等活性基团的壳聚糖、海藻酸钠及两者的复合物均可络合水中的磷酸盐及磷酸氢盐,起到化学除磷作用^[12]。此外,PEG4000-SA@nCP缓释凝胶小球及SA-Chitosan凝胶小球中含有大量的Al³⁺和Ca²⁺,可促进磷向Al—P和Ca—P形态的转化(式(1)(2))。由于PEG4000-SA@CP缓释材料向水体中缓慢释放OH⁻而使得水体呈现弱碱性环境,水体中生成的Al(OH)₃胶体也可吸附部分水体中的PO₄³⁻。该复配处理剂结合了海藻酸钠的凝胶性,壳聚糖的多基团结构特性,聚乙二醇的成膜性,以及过氧化钙的碱性、氧化性和释氧能力,因而在除磷过程中能够发挥很强的物理化学吸附作用。



3 结 语

海藻酸钠包埋壳聚糖凝胶小球(SA-Chitosan)和海藻酸钠/聚乙二醇4000复合包埋纳米过氧化钙缓释凝胶小球(PEG4000-SA@nCP)为复配处理剂,具备高吸附和缓慢释氧等性能。试验结果表明该复配处理剂能够通过物理化学吸附作用高效去除水中的磷和有机物污染,对两者的复合污染也具有较高的去除效果。在实际河道复杂水体中对高质量浓度的磷也具有高效的除磷作用,处理剂的缓慢持久释氧功能可为河道水泥交界处的好氧微生物提供良好的好氧环境,提高水体自净能力,因此,该复配处理剂对防止河道黑臭及避免富营养化具有重要的实际应用价值,可为实际河道水体的治理提供一种新的处理剂选择。

参考文献:

[1] 沈伟方. 城市黑臭河道成因及其治理方案探析[J]. 水力建设, 2017, 52: 294. (SHEN Weifang. Analyses on the cause of urban black and malodorous river and its remediation methods [J]. Hydraulic Construction, 2017, 52: 294. (in Chinese))

[2] 蓝雪春, 陈增奇, 李世峰. 周公宅水库总氮和总磷来源调查分析[J]. 水利水电科技进展, 2010, 30(增刊1): 132-136. (LAN Xuechun, CHEN Zengqi, LI Shifeng. Investigation and analysis of sources of total nitrogen and total phosphorus in Zhonggongzhai Reservoir [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2010, 30(Sup1): 132-136. (in Chinese))

[3] 殷国玺, 张展羽, 邵光成. 农田地表控制排水对排水中磷质量浓度的影响[J]. 水利水电科技进展, 2006,

- 26(4): 24-26. (YIN Guoxi, ZHANG Zhanyu, SHAO Guangcheng. Effects of controlled drainage from field surface on concentration of phosphor discharge [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2006, 26(4): 24-26. (in Chinese))
- [4] 吴露, 刘锋, 龙睿, 等. 3种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较[J]. 环境科学, 2019, 40(2): 677-684. (WU Lu, LIU Feng, LONG Rui, et al. Removal performance and mechanism for treating phosphorus in agricultural wastewater by three adsorbents [J]. Environmental Science, 2019, 40(2): 677-684. (in Chinese))
- [5] 史月月, 单锐, 袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制[J]. 环境科学, 2019, 40(6): 1-16. (SHI Yueyue, SHAN Rui, YUAN Haoran. Effect and mechanisms of methyl orange removal from aqueous solutions by modified rice shell biochar [J]. Environmental Science, 2019, 40(6): 1-16. (in Chinese))
- [6] 翟祖峰, 邓建绵, 李国亨. 吸附除磷技术研究进展[J]. 科技创新与应用, 2019(5): 117-119. (ZHAI Zufeng, DENG Jianmian, LI Guoting. Research progress on phosphorus removal by adsorption [J]. Innovation and Application of Science and Technology, 2019(5): 117-119. (in Chinese))
- [7] 王越, 程婧雯, 汪伯宁, 等. 微气泡曝气对模拟黑臭水体的治理效果[J]. 净水技术, 2018, 37(6): 108-112. (WANG Yue, CHENG Jingwen, WANG Boning, et al. Effect of microbubble aeration on simulated black and odorous water body [J]. Water Purification Technology, 2018, 37(6): 108-112. (in Chinese))
- [8] 王兆珺, 徐建平. 过氧化钙对黑臭水净化效果的研究[J]. 安徽工程大学学报, 2018, 33(2): 8-13. (WANG Zhaojun, XU Jianping. Study on the purification effect of calcium peroxide on black and odorous wastewater [J]. Journal of Anhui Polytechnic University, 2018, 33(2): 8-13. (in Chinese))
- [9] 罗春广, 张玮, 刘学强, 等. 曝气及微生物强化技术修复黑臭水体的研究[J]. 现代农业科技, 2019(2): 129-130. (LUO Chunguang, ZHANG Wei, LIU Xueqiang, et al. Research on remediation of black and odorous water by aeration and microbial enhancement technology [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2019(2): 129-130. (in Chinese))
- [10] 耿雅妮, 任雪盈, 巨龙, 等. 热改性铝污泥吸附除磷的动力学和热力学研究[J]. 应用化工, 2018, 47(7): 1377-1381. (GENG Yani, REN Xueying, JU Long, et al. Kinetics and thermodynamics of phosphate removal by heat modified alum sludge [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(7): 1377-1381. (in Chinese))
- [11] 孙霄, 盛梅, 沈晓强, 等. 载纳米铁花生壳的制备及其吸附除磷性能[J]. 环境工程学报, 2017, 11(1): 386-392. (SUN Xiao, SHENG Mei, SHEN Xiaoqiang, et al. Preparation of nano-iron loaded peanut hull and its performance on removal of phosphate from water [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(1): 386-392. (in Chinese))
- [12] 傅明连, 郑君龙, 薛丽贞. 壳聚糖/海藻酸钠复合絮凝剂的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6486-6490. (FU Minglian, ZHENG Junlong, XUE Lizhen. Adsorption performance of chitosan and sodium alginate composite flocculant [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(11): 6486-6490. (in Chinese))
- [13] 朱世鑫, 马宏宇, 冯学彪, 等. 壳聚糖复合物对重金属离子的吸附作用[J]. 辽宁化工, 2019, 48(3): 257-258. (ZHU Shixin, MA Hongyu, FENG Xuebiao, et al. Adsorption of heavy metal ions by chitosan complexes [J]. Liaoning Chemical Industry, 2019, 48(3): 257-258. (in Chinese))
- [14] 肖芳芳, 张莹莹, 程建华, 等. 壳聚糖/磁性生物炭对重金属 Cu(II) 的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2019, 13(5): 1048-1055. (XIAO Fangfang, ZHANG Yingying, CHENG Jianhua, et al. Adsorption properties of chitosan/magnetic biochar for Cu(II) removal from solution [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(5): 1048-1055. (in Chinese))
- [15] 刘晨宇, 田爱民, 孙菲, 等. 壳聚糖及其复合材料处理印染废水的研究进展[J]. 山东化工, 2019, 48(7): 84-86. (LIU Chenyu, TIAN Aimin, SUN Fei, et al. Research progress on chitosan and chitosan composite materials treating dyeing wastewater [J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(7): 84-86. (in Chinese))
- [16] 王凌匀, 吕清扬, 王崑峰, 等. 质子化壳聚糖吸附除磷效能研究[J]. 西部资源, 2012(3): 137-139. (WANG Lingyun, LU Qingyang, WANG Yinfeng, et al. Study on dephosphorization efficiency of protonated chitosan adsorption [J]. Western Resources, 2012(3): 137-139. (in Chinese))
- [17] 孙少晨. 海藻酸钠凝胶球对水中无机磷及单宁酸、没食子酸吸附性能研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2007.
- [18] 徐慧, 白润英, 胡文斌, 等. 过氧化钙除磷的性能研究[J]. 商丘师范学院学报, 2018, 34(9): 25-28. (XU Hui, BAI Runying, HU Wenbin, et al. Study on the performance of calcium peroxide for phosphorus removal [J]. Journal of Shangqiu Normal University, 2018, 34(9): 25-28. (in Chinese))
- [19] XUE Yunfei, LU Shuguang, FU Xiaori, et al. Simultaneous removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) by CaO₂ based Fenton system; Enhanced degradation by chelating agents [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 255-264.

- [20] 吴忠杰, 万涛, 吴秀玲, 等. 掺钇纳米二氧化钛光催化降解甲基橙的研究[J]. 应用化工, 2007, 36(12): 1221-1223. (WU Zhongjie, WAN Tao, WU Xiuling, et al. Study on the photocatalytic degradation of methyl orange by nano-TiO₂ doped with Y³⁺ [J]. Applied Chemical Industry, 2007, 36(12): 1221-1223. (in Chinese))
- [21] 王颖娜, 胡艳, 李德豪, 等. 应用哈希仪器消解测定水和废水中总磷[J]. 茂名学院学报, 2008, 18(1): 14-16. (WANG Yinna, HU Yan, LI Haode, et al. The application of HACH apparatus to the total phosphorus determination in water and waste water [J]. Journal of Maoming University, 2008, 18(1): 14-16. (in Chinese))
- [22] SUN Yong, LYU Shuguang, BRUSSEAU M L, et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by nanoscale calcium peroxide in the Fe(II)-based catalytic environments [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 226: 13-21.
- [23] 曲丽君, 张吉强, 郭肖青, 等. N-乙酰化壳聚糖膜的制备及其结构与性能表征[J]. 印染助剂, 2011, 28(9): 17-19. (QU Lijun, ZHANG Jiqiang, GUO Xiaoping, et al. Preparation, structure and properties of N-acetyl-chitosan membrane [J]. Textile Auxiliaries, 2011, 28(9): 17-19. (in Chinese))
- [24] 李峻峰, 赖雪飞, 张佩聪, 等. N-乙酰化制备水溶性壳聚糖研究[J]. 广州化工, 2010, 38(7): 115-117. (LI Junfeng, LAI Xuefei, ZHANG Peicong, et al. Research on preparation of water-soluble chitosan by N-acetylating [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(7): 115-117. (in Chinese))
- [25] RASTINFARD A, NAZARPAK M H, MOZTARZADEH F. Controlled chemical synthesis of CaO₂ particles coated with polyethylene glycol: characterization of crystallite size and oxygen release kinetics [J]. RSC Advances, 2018(1): 91.
- [26] ZEGLINSKI J, PIOTROWSKI G P, PIEKOS R. A study of interaction between hydrogen peroxide and silica gel by FTIR spectroscopy and quantum chemistry [J]. Journal of Molecular Structure, 2006, 794: 81-83.
- [27] YAN S L, KIM M, SALLEY S O, et al. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 360: 163-170.

(收稿日期:2020-06-27 编辑:郑孝宇)

(上接第 34 页)

- [7] 何金平, 李珍照, 万富军. 大坝结构实测性态综合诊断中定性指标分析方法[J]. 水电能源科学, 2000, 18(1): 5-8. (HE Jinping, LI Zhenzhao, WAN Fujun. Qualitative index analysis method in comprehensive diagnosis of dam structure [J]. Hydroelectric Energy Science, 2000, 18(1): 5-8. (in Chinese))
- [8] ANSARI M I, AGARWAL P. Categorization of damage index of concrete gravity dam for the health monitoring after earthquake[J]. Journal of Earthquake Engineering, 2016, 20(8): 1222-1238.
- [9] ALEMBAGHERI M, GHAEMIAN M. Damage assessment of a concrete arch dam through nonlinear incremental dynamic analysis [J]. Soil Dynamics and Earthquake Engineering, 2013, 44: 127-137.
- [10] SHAO C. A data-driven approach based on multivariate copulas for quantitative risk assessment of concrete dam [J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2019, 7: 35310.
- [11] 顾冲时, 吴中如. 大坝与坝基安全监控理论和方法及其应用[M]. 南京: 河海大学出版社, 2005.
- [12] 徐镇凯, 王锋, 魏博文, 等. 多因素协同作用下混凝土坝性能退化机理研究进展[J]. 水利水电科技进展, 2016, 36(4): 80-88. (XU Zhenkai, WANG Feng, WEI Bowen, et al. Advances in research on degradation mechanism of concrete dam performance with multi-factors synergy [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2016, 36(4): 80-88. (in Chinese))
- [13] 张悦, 孙惠香, 魏政磊, 等. 具有自适应调整策略的混沌灰狼优化算法[J]. 计算机科学, 2017, 44(增刊 11): 119-122. (ZHANG Yue, SUN Huixiang, WEI Zhennei, et al. Chaos wolf optimization algorithm with adaptive adjustment strategy computer science [J]. Computer Science, 2017, 44(Sup11): 119-122. (in Chinese))
- [14] KAVEH A, ZAKIAN P. Improved GWO algorithm for optimal design of truss structures[J]. Engineering with Computers, 2018, 34(4): 685-707.
- [15] KUMARAN N, VADIVEL A, KUMAR S S. Recognition of human actions using CNN-GWO: a novel modeling of CNN for enhancement of classification performance[J]. Multimedia Tools and Applications, 2018, 77(18): 23115-23147.
- [16] 张晶梅. 多元不确定因素影响下重力坝结构可靠性分析方法研究[D]. 南京: 河海大学, 2018.
- [17] 陈波, 黄梓莘, 郑付刚, 等. 考虑风险与社会支付意愿的大坝长效服役决策[J]. 水利水电科技进展, 2019, 39(4): 35-40. (CHEN Bo, HUANG Zishen, ZHENG Fugang, et al. Decision-making method of dams for long-term service considering risks and social willingness to pay [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2019, 39(4): 35-40. (in Chinese))
- [18] 顾冲时, 赵二峰, 顾昊, 等. 金沙江向家坝水电站蓄水期及运行初期大坝安全监测资料分析[R]. 南京: 河海大学, 2015.

(收稿日期:2020-09-08 编辑:郑孝宇)