

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第11期

Vol.36 No.11

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



单宁酸铁吸附去除水中无机氮的性能与机制研究

张瑞娜, 李琳, 刘俊新*

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 通过批量吸附实验, 研究了一种新型吸附材料——单宁酸铁吸附去除水中无机氮 (NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N) 的效果及其吸附机制. 结果表明, 单宁酸铁对 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 具有优先选择性, 当单宁酸铁与 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 的质量比为 200 时, NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 去除率均大于 95%. 运用吸附动力学模型、Weber-Morris 方程、Langmuir 和 Freundlich 方程进行实验数据拟合的结果表明, NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 在单宁酸铁表面分别进行单分子层和多分子层的吸附, 其吸附过程符合二级动力学模型, 并且颗粒外部扩散和表面吸附起主要的作用. NH_4^+ -N 与分布于单宁酸铁外表面的氧负离子通过静电作用结合, NO_2^- -N 则与单宁酸铁中的铁离子通过静电作用和配位作用结合. 本研究为单宁酸铁作为吸附剂的发展与应用提供了科学依据.

关键词: 单宁酸铁; 无机氮; 吸附; 模型分析; 除氮机制

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)11-4141-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.2015.11.026

Performance and Mechanism of Ferric Tannate in the Removal of Inorganic Nitrogen from Wastewater

ZHANG Rui-na, LI Lin, LIU Jun-xin*

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A novel adsorbent material-ferric tannate was synthesized, and performances and mechanisms of NH_4^+ -N, NO_2^- -N and NO_3^- -N were investigated via batch adsorption experiments. The results indicated that ferric tannate exhibited preferential adsorption for NH_4^+ -N and NO_2^- -N. When the mass ratios of ferric tannate to NH_4^+ -N and ferric tannate to NO_2^- -N were both 200, the removal efficiencies were both higher than 95%. The adsorption behaviors were analyzed with adsorption kinetic models, Langmuir and Freundlich isotherm adsorption models, and Weber-Morris equation. The results implied that NH_4^+ -N and NO_2^- -N were adsorbed on the surface of ferric tannate in the forms of monolayer and multilayer, respectively. The pseudo-second order kinetic model was more suitable to describe the adsorption processes, and the external particle diffusion and surface adsorption played the key roles in the adsorption process. NH_4^+ -N could be combined with negative oxygen ions which distributed on the external surface of ferric tannate by the electrostatic interaction, whereas NO_2^- -N could be combined with ferric ions in ferric tannate by the electrostatic interaction and coordination. The present study provided scientific evidence for the application of ferric tannate as a potential adsorbent in the future.

Key words: ferric tannate; inorganic nitrogen; adsorption; models analysis; nitrogen removal mechanism

氮是造成水体富营养化的主要因素之一, 因此, 世界各国对污水中氮的排放要求越来越严格. 目前常用的污水除氮方法包括生物脱氮和物化法除氮^[1-4]. 物化法包含有多种类型的技术, 如吸附、氧化、萃取、吹脱和蒸氨等, 主要用于去除水中 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 等无机氮. 每种技术都有其特点和不足. 吸附是从水中除氮的主要技术之一, 已被广泛地研究和应用. 常用的吸附材料主要有沸石、活性炭、膨润土、炉渣等^[5-8]. 沸石是一种架状结构的多孔硅酸铝盐晶体, 具有比表面积大、多孔穴的特征以及较强的吸附与阳离子交换的能力, 最大 NH_4^+ -N 去除能力达到 $40.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 被应用于去除水中的 NH_4^+ -N^[9], 但沸石对 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 基本无吸附能力. 阴离子交换树脂可以有效地去除水中的 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N^[10], 但

不能去除 NH_4^+ -N. 而活性炭对 NH_4^+ -N 或 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的吸附容量相对较低, 在实际应用中多需要将活性炭进行改性后再用于废水脱氮^[11-13], 因此增加了材料的成本. 由此可见, 要同步去除 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N, 用常规的单一吸附材料难以实现.

单宁酸是植物次生代谢产物中的一类大分子物质, 属于多元苯酚的有机聚合物, 能与多种金属离子发生络合或静电作用. 单宁酸可与铁离子络合形成金属-有机骨架的材料: 单宁酸铁. 该类材料具有多孔、大孔径、高比表面积等特性^[14]. 前期的研究发

收稿日期: 2015-04-30; 修订日期: 2015-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51138009, 51208495)

作者简介: 张瑞娜 (1984~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污水处理, E-mail: rnl19@126.com

* 通讯联系人, E-mail: jxliu@cees.ac.cn

现,单宁酸铁可以同时吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ^[15],是一种具有应用前景的新型吸附材料.然而,到目前为止,有关单宁酸铁吸附去除水中无机氮的研究鲜有报道.本文的目的是通过批量吸附实验研究单宁酸铁对水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的吸附性能及其共存离子的影响,并通过吸附动力学和吸附热力学分析单宁酸铁吸附除氮的机制,以期为单宁酸铁吸附剂的研发和应用提供科学依据.

1 材料与方 法

1.1 实验材料

单宁酸铁:实验所用单宁酸铁是利用单宁酸和

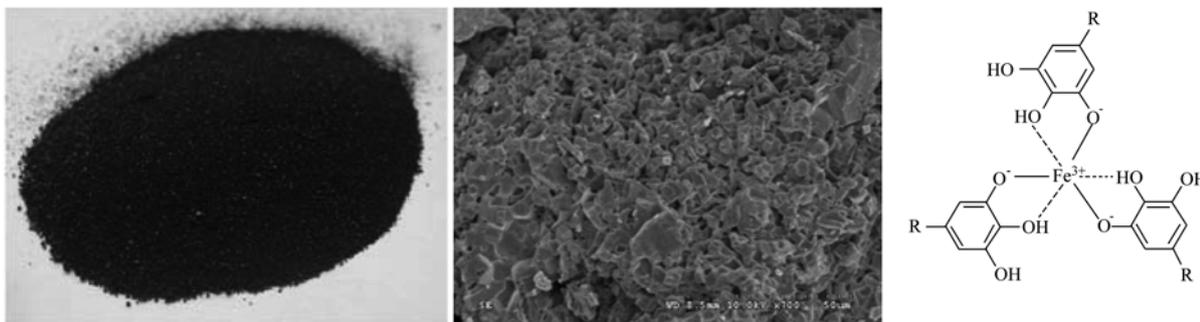


图1 单宁酸铁及其 SEM 图和结构

Fig. 1 Ferric tannate and its SEM and structure image

1.2 实验方法

采用批量实验确定单宁酸铁对无机氮的吸附性能及共存离子的影响.实验在室温下进行,用 150 mL 具塞反应瓶完成.每组实验中,分别向各瓶中加入不同质量的单宁酸铁和 100 mL 已知浓度的实验水,反应瓶加盖密封,置于磁力搅拌器(3 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)上搅拌,每隔 20 min 从各反应瓶取水样,并用 0.45 μm 滤膜过滤.每批实验重复 3 次.

吸附无机氮性能实验:实验水为 NH_4Cl 或 NaNO_2 溶液,主要考察单宁酸铁对水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的吸附性能与去除效果.

吸附共存离子性能实验:主要考察水中共存其它离子时,单宁酸铁对目标离子($\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$)和其它共存离子的总吸附性能及相互影响.实验分为 2 组:实验 1,实验水用 NH_4Cl 和 NaCl 标准溶液配制,水中阴离子为 Cl^- ,阳离子为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 Na^+ ;实验 2,实验水分别用 NaNO_2 和 NaNO_3 或 NaCl 标准溶液配制,单一水中阳离子为 Na^+ ,阴离子为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 或 Cl^- .

1.3 测定方法

溶液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳氏试剂光度法、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 采

三氯化铁合成的,具体方法及其表征见文献[16].图 1 为实验用单宁酸铁颗粒照片.经 Zeta 电位测定仪(Zetasizer Nano)、Malvern 激光粒度仪(Mastersizer 2000)和比表面仪(ASAP 2020 HD88)测定,该单宁酸铁颗粒的特征参数为:Zeta 等电位点 7.45,粒径 80 ~ 140 μm ,比表面积 97.0 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔容 0.073 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径 66.5 nm,堆积密度 3.6 ~ 4.2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

实验用水:用 NH_4Cl 、 NaNO_2 、 NaCl 以及 NaNO_3 分别配制标准溶液,在实验过程中,根据需要,用去离子水与标准溶液配制成不同 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 或 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度的实验水.

用 N -(1-萘基)-乙二胺光度法、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 采用盐酸-氨基磺酸分光光度法^[17], Na^+ 和 Cl^- 选用离子色谱法.采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250Xi)对除氮前后的单宁酸铁中的主要组成元素(O 和 Fe)的电子结合能进行测定^[18].

1.4 数据处理方法^[19-21]

(1) 吸附量:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_t)V}{m}$$

(2) 去除率:

$$\eta = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100\%$$

(3) 拟一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

(4) 拟二级动力学模型:

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

(5) Langmuir 吸附等温方程:

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

(6) Freundlich 吸附等温方程:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e$$

(7) Weber-Morris 方程:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C$$

式中, q_e : 平衡时吸附剂的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_0 、 c_t : 初始时刻和 t 时刻时吸附质的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V : 溶液体积 (L); m : 单宁酸铁的质量 (g); η : 吸附质的去除率 (%); q_t : t 时刻时吸附剂的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 : 伪一级吸附速率常数 (min^{-1}); k_2 : 伪二级吸附速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]; K_L : Langmuir 模型吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); n 和 K_F : Freundlich 模型吸附常数 [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$]; k_p : 颗粒扩散速率常数 [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{1/2})^{-1}$]; C : 常数 (即截距)。

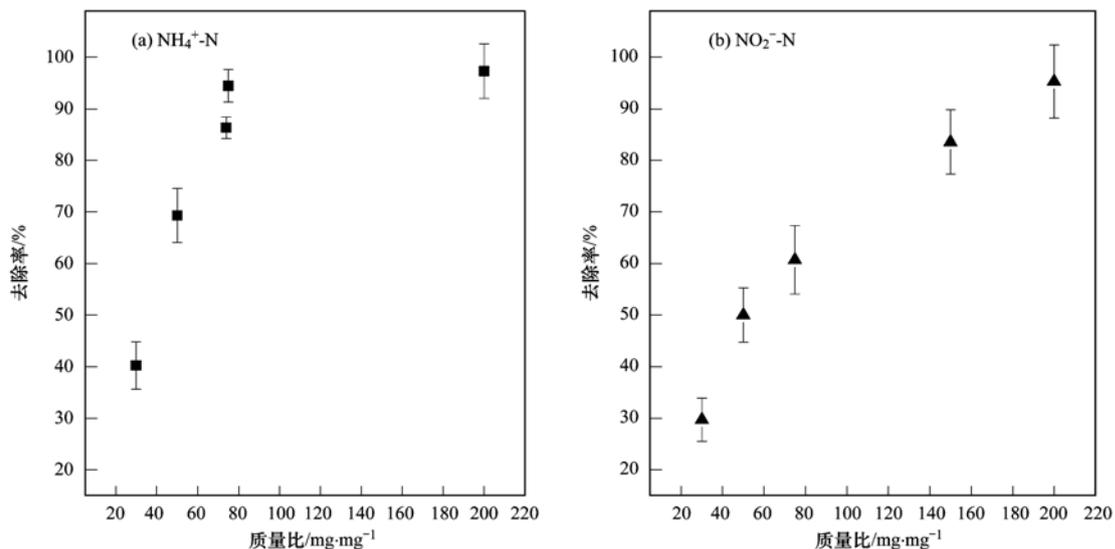


图2 不同质量比时,单宁酸铁对NH₄⁺-N与NO₂⁻-N的去除率

Fig. 2 Removal rates of NH₄⁺-N and NO₂⁻-N using different mass ratios of ferric tannate

95%以上。由此可见,为获得的理想的去除NH₄⁺-N的效果,该质量比应大于80;而要有效去除NO₂⁻-N,该质量比应大于200。

2.2 单宁酸铁对水中共存离子的吸附去除性能

2.2.1 单宁酸铁对共存阳离子的吸附去除性能

在前述确定了单宁酸铁单独吸附去除NH₄⁺-N的效果的基础上,本研究考察了Na⁺和NH₄⁺-N共存情况下单宁酸铁对各离子的吸附去除性能,实验结果如图3所示。在本实验中,水中阴离子只有Cl⁻,单宁酸铁与NH₄⁺-N和Na⁺的单独质量比($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$)均约为200,与NH₄⁺-N和Na⁺两种离子的叠加质量比约为100。水中NH₄⁺-N与Na⁺的浓度相同,均为50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。

2 结果与讨论

2.1 单宁酸铁对水中NH₄⁺-N和NO₂⁻-N的吸附去除效果

在初期实验中,由于加入的单宁酸铁的量较少,水中的NH₄⁺-N和NO₂⁻-N的去除率不高。进一步研究发现,水中氮的去除效果与单宁酸铁和被吸附物质的质量比密切相关,实验结果如图2所示。从中可知,单宁酸铁既能吸附去除水中的NH₄⁺-N,也能吸附去除水中的NO₂⁻-N,去除率随着单宁酸铁与被吸附物质的质量比的增加而增长,但单宁酸铁对NH₄⁺-N和NO₂⁻-N的吸附性能有差异。当单宁酸铁与NH₄⁺-N质量比为75时,氨氮平均去除率达到94.5%,而亚硝酸氮的去除率仅为60.7%;当该质量比达到200时,NH₄⁺-N和NO₂⁻-N的去除率均达到

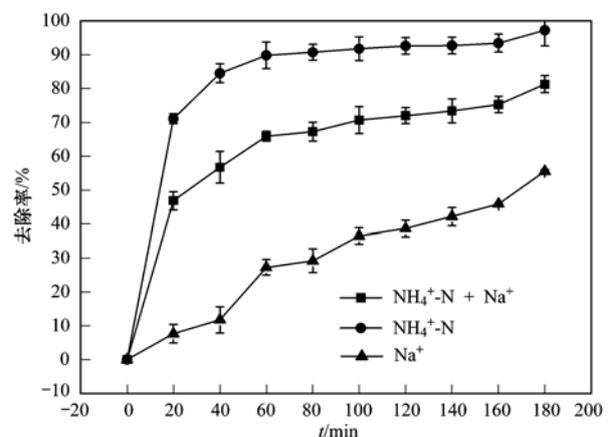


图3 Na⁺与NH₄⁺-N共存时单宁酸铁对各离子的吸附去除性能

Fig. 3 Adsorption performances of ferric tannate when Na⁺ and NH₄⁺-N coexisted

图3中的结果表明,单宁酸铁对 NH_4^+ -N的吸附去除率达到97.3%,对 Na^+ 的吸附去除率最大为55.5%。由此可见,单宁酸铁吸附 NH_4^+ -N能力远大于 Na^+ 。对总阳离子(NH_4^+ -N和 Na^+)的吸附去除率最大为81.3%,低于图2中单宁酸铁与 NH_4^+ -N质量比为100时的 NH_4^+ -N去除率,主要是单宁酸铁对 Na^+ 吸附去除率较低所致。因此, Na^+ 的存在对单宁酸铁吸附去除 NH_4^+ -N的影响不大。

2.2.2 单宁酸铁对共存阴离子的吸附去除性能

为确定单宁酸铁对共存阴离子的吸附去除性能,分别开展了 NO_2^- -N与 NO_3^- -N共存和 NO_2^- -N与 Cl^- 共存情况下单宁酸铁对各种阴离子吸附去除性能的实验研究,实验结果汇总于表1中。在实验水中,阳离子只有 Na^+ 。为便于不同离子间的计算和比较,浓度用 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示。

由表1可看出,实验①和实验②是 NO_2^- -N与 NO_3^- -N共存,且实验②的 NO_2^- -N和 NO_3^- -N的初始浓度降为实验①的一半。结果表明,在 NO_2^- -N和 NO_3^- -N的初始浓度相同情况下,单宁酸铁对 NO_2^- -N

的吸附能力大于 NO_3^- -N,但与实验①相比,实验②的去除率都有所增加,可能是因为 NO_2^- -N和 NO_3^- -N浓度降低导致单宁酸铁与目标离子的质量比增大所致。实验③和实验④是 NO_2^- -N与 Cl^- 共存,其中实验③中 NO_2^- -N与 Cl^- 的初始质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)相同,由于二者的原子量不同,所以 Cl^- 的摩尔浓度远小于 NO_2^- -N的摩尔浓度;实验④的 Cl^- 与 NO_2^- -N具有相同的摩尔浓度。由实验③和实验④的结果可见,单宁酸铁对 NO_2^- -N的吸附能力远大于 Cl^- 。对比实验①与实验④的吸附量可以看出,单宁酸铁对 Cl^- 的吸附量少可使其能更多地吸附 NO_2^- -N,表现为实验④的 NO_2^- -N去除率高于实验①,但从总氮(NO_2^- -N + NO_3^- -N)的吸附量来看,实验①高于实验④。

由此可推测,单宁酸铁对阴离子的吸附具有一定的选择顺序,在本实验中, NO_2^- -N > NO_3^- -N > Cl^- ;综合图3所示的对阳离子吸附性能的实验结果,单宁酸铁是一种适合去除水中无机氮的吸附材料。

表1 单宁酸铁吸附阴离子实验结果汇总

实验批次	①			②			③			④		
	NO_2^- -N	NO_3^- -N	总阴离子	NO_2^- -N	NO_3^- -N	总阴离子	NO_2^- -N	Cl^-	总阴离子	NO_2^- -N	Cl^-	总阴离子
吸附前/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	3.77	3.61	7.38	1.79	1.79	3.58	3.81	1.4	5.21	3.72	3.72	7.44
吸附后/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.49	1.27	1.76	0.13	0.5	0.63	0.16	0.76	0.92	0.15	1.43	1.58
去除率/%	87	64.82	76.15	92.74	72.07	82.4	95.8	45.7	82.3	96.0	61.3	71.1
吸附量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.33	0.23	0.56	0.17	0.13	0.30	0.37	0.06	0.43	0.36	0.23	0.36

2.3 单宁酸铁吸附除氮机制研究

2.3.1 模型分析

吸附过程包括颗粒外部扩散、表面吸附和颗粒内扩散。吸附动力学模型是表征吸附过程的一个重要手段,可以用来预测不同吸附时间下达到的吸附

效率。为此,使用 Lagergre 一级和二级动力学方程^[20]对图3和表1中实验①与实验②的实验数据进行拟合,结果见表2。从中可知,水中 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N和 NO_3^- -N在单宁酸铁上的吸附,相对于一级动力学模型,更适合用二级动力学模型进行拟合。

表2 两种动力学方程拟合吸附速率曲线的动力学参数及相关系数

反应体系	离子	初始浓度 $c_i/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率 /%	一级动力学拟合			二级动力学拟合		
				$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_1/min^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	R^2
NaNO_3	NO_3^- -N	3.61	65.1	2.17	0.028	0.846	3.98	8.07×10^{-3}	0.964
NaNO_2	NO_2^- -N	3.77	86.7	4.32	0.013	0.912	4.88	2.86×10^{-3}	0.982
	Na^+	7.38	27.0	5.06	0.018	0.961	6.29	2.23×10^{-3}	0.961
NaNO_2	NO_2^- -N	3.81	95.3	5.06	0.021	0.918	5.23	4.72×10^{-3}	0.976
NaCl	Cl^-	1.40	45.8	2.47	0.041	0.892	3.77	2.56×10^{-3}	0.898
	Na^+	5.26	52.8	3.56	0.012	0.846	6.62	8.22×10^{-3}	0.983
NH_4Cl	NH_4^+ -N	3.59	97.2	6.85	0.023	0.792	5.78	3.42×10^{-2}	0.997
NaCl	Na^+	2.17	55.5	3.04	0.01	0.985	2.84	1.45×10^{-4}	0.865
	Cl^-	5.68	80.1	3.78	0.034	0.851	5.75	1.72×10^{-6}	0.853

为确定扩散机制,本研究应用 Weber-Morris 方程^[21]对实验数据进行分段线性拟合,拟合曲线见图 4 所示. 从中可以看出,Weber-Morris 模型曲线的两段线性拟合的情况较好,初始段直线斜率相对较大. 拟合直线中的两段分别代表吸附剂颗粒外扩散阶段和吸附剂颗粒内部扩散两个阶段. 由此说明,氨氮和亚硝酸氮在单宁酸铁表面吸附过程中,单宁酸铁颗粒外扩散速率相对较大. 扩散模型拟合直线并不经过原点,说明单宁酸铁吸附氨氮和亚硝酸氮机制

比较复杂,颗粒扩散不是吸附过程中唯一的控制步骤.

图 5 显示了单宁酸铁吸附 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N的吸附等温线,表 3 为采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的拟合数据. 结果表明,单宁酸铁吸附 NH_4^+ -N的过程符合 Langmuir 方程($R^2 > 0.99$); 而吸附 NO_2^- -N的过程则比较复杂,用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合的准确度相差不大,其中 Freundlich 方程拟合中的 n 大于 1,说明该吸附为多层吸附^[22].

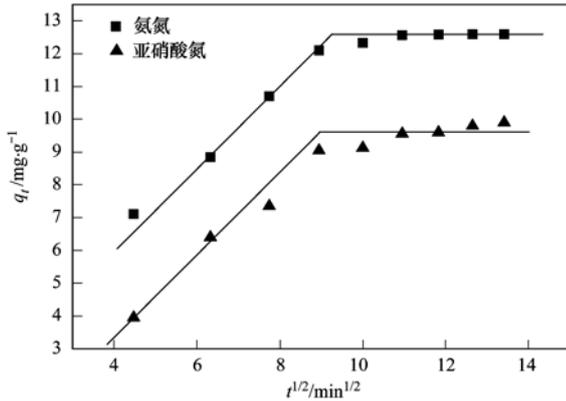


图 4 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N的颗粒拟合曲线

Fig. 4 Weber-Morris plots for NH_4^+ -N and NO_2^- -N adsorption onto ferric tannate

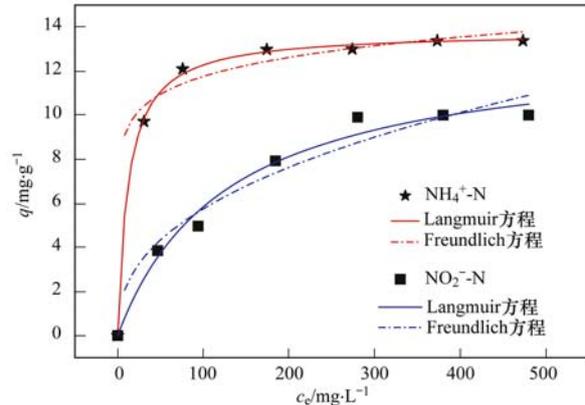


图 5 单宁酸铁对 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of ferric tannate in case of NH_4^+ -N and NO_2^- -N

表 3 单宁酸铁对 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程常数

Table 3 Langmuir and Freundlich isotherm adsorption constants for NH_4^+ -N and NO_2^- -N onto ferric tannate

项目	Langmuir 参数			Freundlich 参数		
	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1} (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	n	R^2
NH_4^+ -N	0.079	13.9	0.990	7.06	0.109	0.860
NO_2^- -N	0.009	10.2	0.957	2.84	4.53	0.952

2.3.2 吸附机制分析

图 6 显示了吸附 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N前后单宁酸铁中 O 和 Fe 的电子结合能 XPS 图谱. 结果显示,吸附前后 O 的电子结合能分别为 531.43、531.28、

531.33 eV; Fe 的电子结合能分别为 710.93、710.93、710.88 eV. 由此可见,吸附 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 前后, O 的电子结合能发生了变化,推测是由于 NH_4^+ -N 与氧负离子、 NO_2^- -N 与铁离子之间的静电

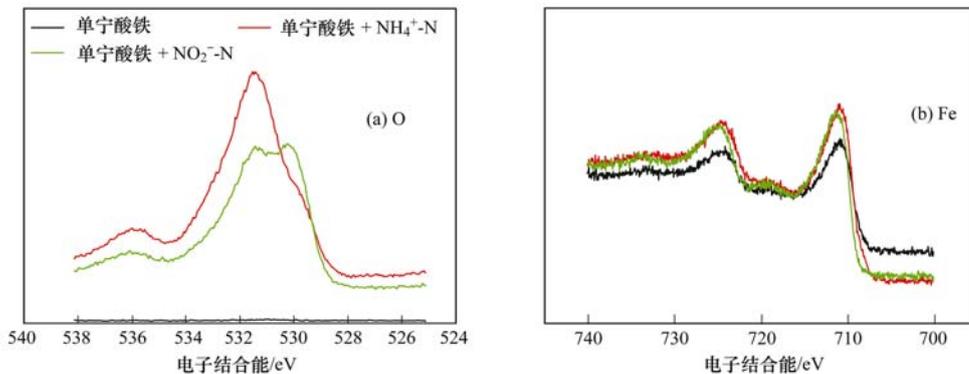


图 6 反应前后,单宁酸铁中 O 和 Fe 的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS spectra of ferric tannate surface O1s Fe2p before and after reaction

作用,导致单宁酸铁中的 O 周围的环境发生了改变; 吸附 NO_2^- -N前后 Fe 的电子结合能发生了变化,而吸附 NH_4^+ -N后则未发生变化,可进一步确认, NO_2^- -N与铁离子之间存在静电作用。

由前面的模型分析结果可知, NH_4^+ -N和 NO_2^- -N在单宁酸铁表面分别进行单分子层和多分子层的吸附,且颗粒外部扩散起着重要的作用。通常,扩散与颗粒半径有关,半径越小,扩散速度越快,吸附的速度也就越快^[23]。另一方面,单宁酸铁中一个铁离子与三个单宁酸分子配位(图 1),形成正八面体结构,而且铁离子在八面体的中心,与其结合的氧负离子分布在八面体外表面^[24]。 NH_4^+ -N的离子半径(0.148 nm)小于 NO_2^- -N(0.35 nm)^[14],扩散速度快于 NO_2^- -N。在吸附点位与方式上, NH_4^+ -N与单宁酸铁中分布于外表面的氧负离子以静电吸附的形式结合,吸附阻力较小,因此吸附相对容易进行;而 NO_2^- -N与单宁酸铁中的铁离子通过静电作用和配位作用结合,其空间位阻较大,吸附难度增加。通常,物理吸附(静电吸附)的速度要高于化学吸附(配位吸附)^[25]。从离子半径和与吸附质结合的方式均可证明, NH_4^+ -N在单宁酸铁上的吸附速率会高于 NO_2^- -N。

本研究结果表明, NH_4^+ -N能与单宁酸铁中的氧负离子通过静电吸附作用,以较为稳定的方式结合,且相对于同价态的阳离子, NH_4^+ -N具有优先选择性。这从一定程度上解释了 NH_4^+ -N和 Na^+ 共存时, NH_4^+ -N的去除率高于 Na^+ 的去除率的原因。 NO_3^- -N、 Cl^- 和 NO_2^- -N等阴离子作为配体与 Fe^{3+} 结合时,其配体场强度顺序为 $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{NO}_2^-$ -N^[26]。配体场强度越强,其与配位离子结合形成的配合物就越稳定,其配位结合的机会就越大^[23]。因此,在同等条件下,单宁酸铁对 NO_2^- -N的去除率会高于 NO_3^- -N和 Cl^- 。

3 结论

(1) 单宁酸铁能够有效地吸附去除水中的 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N等无机氮,当单宁酸铁与目标离子的质量比为 $200 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ 时,对目标离子的去除率大于95%。多种离子共存时,单宁酸铁对 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N具有优先选择性,在同等条件下,对 NH_4^+ -N的吸附速率和吸附量高于 NO_2^- -N。

(2) 运用吸附动力学、颗粒扩散模型和吸附热力学模型对单宁酸铁吸附无机氮的性能进行的综合

分析表明, NH_4^+ -N和 NO_2^- -N在单宁酸铁表面分别进行单分子层和多分子层的吸附。单宁酸铁的正八面体空间结构决定了其吸附特性, NH_4^+ -N与单宁酸铁中的分布于外表面的氧负离子通过静电作用结合,而 NO_2^- -N则与单宁酸铁中的铁离子通过静电作用和配位作用结合。

参考文献:

- [1] Shin H, Jung S, Bae S, *et al.* Nitrite reduction mechanism on a Pd surface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(21): 12768-12774.
- [2] Ding J, Zhao Q L, Zhang Y S, *et al.* The eAND process: enabling simultaneous nitrogen-removal and disinfection for WWTP effluent[J]. *Water Research*, 2015, **74**: 122-131.
- [3] Dey A. Modeling simultaneous nitrification-denitrification process in an activated sludge continuous flow stirred-tank reactor: system optimization and sensitivity analysis [J]. *Environmental Engineering Science*, 2010, **27**(9): 757-765.
- [4] Isaka K, Date Y, Sumino T, *et al.* Growth characteristic of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria in an anaerobic biological filtrated reactor[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006, **70**(1): 47-52.
- [5] 田琳,孔强,任宗明,等. 活性炭和沸石对氨氮的吸附特性及生物再生[J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(10): 3424-3428.
- [6] Biljana B, Maja K, Jelena G, *et al.* Synthesis and characterization of carbon cryogel/zeolite composites [J]. *Processing and Application of Ceramics*, 2011, **5**(2): 91-96.
- [7] Sakintuna B, Yürüm Y. Preparation and characterization of mesoporous carbons using a Turkish natural zeolitic template/furfuryl alcohol system [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **93**(1-3): 304-312.
- [8] Zhu W L, Cui L H, Ouyang Y, *et al.* Kinetic adsorption of ammonium nitrogen by substrate materials for constructed wetlands[J]. *Pedosphere*, 2011, **21**(4): 454-463.
- [9] 徐丽花,周琪. 天然沸石去除氨氮研究[J]. *上海环境科学*, 2002, **21**(8): 506-508, 513.
- [10] 童桂华,彭昌盛,贾永刚,等. 离子交换树脂去除水中硝酸盐的研究[J]. *工业用水与废水*, 2008, **39**(4): 73-76.
- [11] Gonçalves M, Sánchez-García L, de Oliveira Jardim E, *et al.* Ammonia removal using activated carbons: effect of the surface chemistry in dry and moist conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(24): 10605-10610.
- [12] Zyoud A, Nassar H N I, El-Hamouz A, *et al.* Solid olive waste in environmental cleanup: Enhanced nitrite ion removal by ZnCl₂-activated carbon [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, **152**: 27-35.
- [13] 郑雯婧,林建伟,詹艳慧,等. 锆-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2185-2194.
- [14] Rowsell J L C, Yaghi O M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **73**(1-2): 3-14.

- [15] 梁祝. 厌氧氨氧化与土壤渗滤沟组合工艺处理垃圾渗滤液研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2006. 138-144.
- [16] Zhang R N, Li L, Liu J X. Synthesis and characterization of ferric tannate as a novel porous adsorptive-catalyst for nitrogen removal from wastewater[J]. RSC Advances, 2015, **5**(51): 40785-40791.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [18] Hu C Y, Lo S L, Liou Y H, *et al.* Hexavalent chromium removal from near natural water by copper-iron bimetallic particles[J]. Water Research, 2010, **44**(10): 3101-3108.
- [19] 刘伟, 杨琦, 李博, 等. 磁性石墨烯吸附水中 Cr(VI) 研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 537-544.
- [20] 张硕, 王栋, 陈远超, 等. 热水环境中 Na⁺ 活化斜发沸石吸附钙离子除硬过程研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 744-750.
- [21] Weber W J, Morris J C. Proceeding of international conference on water pollution symposium[M]. Oxford: Pergamon Press, 1962. 231-266.
- [22] 张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 等. 磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 221-226.
- [23] 傅献彩. 大学化学(上、下)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999. 50-80.
- [24] Rajendran N, Pemiah B, Sekar R K, *et al.* Role of gallic acid in the preparation of an iron-based Indian traditional medicine-*Lauha bhasma* [J]. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 2012, **4**(S2): 45-48.
- [25] Sagiv J. Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces[J]. Journal of the American Chemical Society, 1980, **102**(1): 92-98.
- [26] Prigogine I, Rice S A, Gutsev G L, *et al.* The theoretical investigation of the electron affinity of chemical compounds[J]. Advances in Chemical Physics, 1985, **61**: 169-221.

CONTENTS

Composition and Source Apportionments of Saccharides in Atmospheric Particulate Matter in Beijing	LIANG Lin-lin, Guenter Engling, DUAN Feng-kui, <i>et al.</i> (3935)
Comparing Cell Toxicity of <i>Schizosaccharomyces pombe</i> Exposure to Airborne PM _{2.5} from Beijing and Inert Particle SiO ₂	LIU Meng-jiao, HUANG Yi, WEN Hang, <i>et al.</i> (3943)
Analysis on Regional Characteristics of Air Quality Index and Weather Situation in Beijing and Its Surrounding Cities During the APEC	GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, WANG Ning, <i>et al.</i> (3952)
Analysis About Spatial and Temporal Distribution of SO ₂ and An Ambient SO ₂ Pollution Process in Beijing During 2000-2014	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (3961)
Characteristics and Formation Mechanism of a Multi-Day Haze in the Winter of Shijiazhuang Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	ZHOU Jing-bo, REN Yi-bin, HONG Gang, <i>et al.</i> (3972)
Modeling Study of A Typical Summer Ozone Pollution Event over Yangtze River Delta	ZHANG Liang, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (3981)
Distribution of Regional Pollution and the Characteristics of Vertical Wind Field in the Pearl River Delta	LIU Jian, WU Dui, FAN Shao-jia (3989)
Distribution Characteristics of Urea and Constitution of Dissolved Nitrogen in the Bohai Sea and the Huanghai Sea in Spring	LI Zhi-lin, SHI Xiao-yong, ZHANG Chuang-song (3999)
Relationship Between Agricultural Land and Water Quality of Inflow River in Erhai Lake Basin	PANG Yan, XIANG Song, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (4005)
Input Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients Pollution in the Primary Pollution Source of the Daliao River	MA Ying-qun, ZHANG Lei, ZHAO Yan-min, <i>et al.</i> (4013)
Temporal and Spatial Distribution of Nutrients in Daning River Sediments and Their Correlations with Chlorophyll in the Three Gorges Reservoir Area	ZHANG Yong-sheng, LI Hai-ying, REN Jia-ying, <i>et al.</i> (4021)
Summer Greenhouse Gases Exchange Flux across Water-air Interface in Three Water Reservoirs Located in Different Geologic Setting in Guangxi, China	LI Jian-hong, PU Jun-bing, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (4032)
Distribution of Redox Zone at Different Water Layers in the Presence of Periphyton and the Responsible Microorganisms	WANG Feng-wu, LIU Wei, WAN Juan-juan, <i>et al.</i> (4043)
Distribution Characteristics and Source of Fluoride in Groundwater in Lower Plain Area of North China Plain: A Case Study in Nanpi County	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, ZHAO Huan, <i>et al.</i> (4051)
Distribution Characteristics of Fluoroquinolones Antibiotics in Surface Water and Groundwater from Typical Areas in A City	CUI Ya-feng, HE Jiang-tao, SU Si-hui, <i>et al.</i> (4060)
Distribution of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Sediments from Adjacent Waters of Rushan Bay	HE Hui, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (4068)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Sterols in Qingmuguan Underground River	LIANG Zuo-bing, SHEN Li-cheng, SUN Yu-chuan, <i>et al.</i> (4074)
Water-Sediment Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, XIAO Shi-zhen (4081)
Variation Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Subterranean River During Rainfall Events	JIANG Ze-li, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (4088)
Distribution and Transportation Characteristics of Heavy Metals in Nanshan Laolongdong Subterranean River System and Its Capacity of Self-Purification in Chongqing	REN Kun, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (4095)
Distribution of Mercury in Plants at Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir	LIANG Li, WANG Yong-min, LI Xian-yuan, <i>et al.</i> (4103)
Development of Sediment Micro-Interface Under Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combination Disturbance	WANG Ren, LI Da-peng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4112)
Norfloxacin Solution Degradation Under Ultrasound, Potassium Persulfate Collaborative System	WEI Hong, SHI Jing-zhuan, LI Jia-lin, <i>et al.</i> (4121)
Degradation of Acid Orange 7 with Persulfate Activated by Silver Loaded Granular Activated Carbon	WANG Zhong-ming, HUANG Tian-yin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (4127)
Kinetics and Reactive Species Analysis of Dimetridazole Degradation by TiO ₂	CHEN Dong-mei, YU Ze-bin, SUN Lei, <i>et al.</i> (4135)
Performance and Mechanism of Ferric Tannate in the Removal of Inorganic Nitrogen from Wastewater	ZHANG Rui-na, LI Lin, LIU Jun-xin (4141)
Performance of an Intermittent Aeration Membrane Bioreactor for Removal of Veterinary Antibiotics from Piggery Wastewater	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (4148)
Advanced Treatment of Incineration Leachate with O ₃ -BAC and Double O ₃ -BAC	DU An-jing, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4154)
Effects of Hydraulic Retention Time and Dissolved Oxygen on a CANON Reactor with Haydite as Carrier	WANG Hui-fang, FU Kun-ming, ZUO Zao-rong, <i>et al.</i> (4161)
Inhibiting Form of Ammonium to AOB and Inhibiting Rule	CUI Jian-hong, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4168)
Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Denitrification for Treatment of Municipal Sewage	ZHANG Shi-ying, WU Peng, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (4174)
Rapid Start-up of Simultaneous Nitrification and Denitrification Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics	LENG Lu, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (4180)
Effect of HCO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Efficiency in Partial Nitrification-ANAMMOX Process	LI Xiang, CHENG Zong-heng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4189)
Research on Cultivation and Stability of Nitrification Granular Sludge in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (4195)
Influence of the Application of Activated Persulfate on Municipal Sludge Conditioning	XU Xin, PU Wen-hong, SHI Ya-fei, <i>et al.</i> (4202)
Influence of Temperature on the Anaerobic Packed Bed Reactor Performance and Methanogenic Community	XIE Hai-ying, WANG Xin, LI Mu-yuan, <i>et al.</i> (4208)
Research on the Screening Method of Soil Remediation Technology at Contaminated Sites and Its Application	BAI Li-ping, LUO Yun, LIU Li, <i>et al.</i> (4218)
Comprehensive Risk Assessment of Soil Heavy Metals Based on Monte Carlo Simulation and Case Study	YANG Yang, DAI Dan, CAI Yi-min, <i>et al.</i> (4225)
Heavy Metals Pollution in Topsoil from Dagang Industry Area and Its Ecological Risk Assessment	ZHANG Qian, CHEN Zong-juan, PENG Chang-sheng, <i>et al.</i> (4232)
Effects of Land Use Type on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Water-Stable Aggregates in Jinyun Mountain	LI Zeng-quan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4241)
Influence of Different Straws Returning with Landfill on Soil Microbial Community Structure Under Dry and Water Farming	LAN Mu-ling, GAO Ming (4252)
Carbon Source Utilization Characteristics of Soil Microbial Community for Apple Orchard with Interplanting Herbage	DU Yi-fei, FANG Kai-kai, WANG Zhi-kang, <i>et al.</i> (4260)
Effects of Different Kinds of Organic Materials on Soil Heavy Metal Phytoremediation Efficiency by <i>Sedum alfredii</i> Hance	YAO Gui-hua, XU Hai-zhou, ZHU Lin-gang, <i>et al.</i> (4268)
<i>In-situ</i> Study on Effects of Combined Amendment on Translocation Control of Pb and Cd in Soil-Vegetable System	ZHU Wei, LIU Li, WU Yan-ming, <i>et al.</i> (4277)
Effects of Rice Cultivar and Typical Soil Improvement Measures on the Uptake of Cd in Rice Grains	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (4283)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of PAHs in Water and Fishes from Daqing Lakes	WANG Xiao-di, ZANG Shu-ying, ZHANG Yu-hong, <i>et al.</i> (4291)
Depth Profiles of Methane Oxidation Kinetics and the Related Methanotrophic Community in a Simulated Landfill Cover	XING Zhi-lin, ZHAO Tian-tao, GAO Yan-hui, <i>et al.</i> (4302)
Enhanced Performance of Rolled Membrane Electrode Assembly by Adding Cation Exchange Resin to Anode in Microbial Fuel Cells	MEI Zhuo, ZHANG Zhe, WANG Xin (4311)
Development of a Monoclonal Antibody-Based Sensor for Environmental Pyrene and Benzo(a)pyrene Detection	LI Xin, QIAO Yan, ZHONG Guo-zhen (4319)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年11月15日 第36卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 11 Nov. 15, 2015

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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人