

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.2
第40卷 第2期

目次

冬季山谷风和海陆风对京津冀地区大气污染分布的影响	李青春, 李炬, 郑祚芳, 王耀庭, 于淼 (513)
珠三角地区利用 PM _{2.5} 反演气溶胶数浓度谱方法	李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 邹宇, 刘礼, 蔡明甫, 张芷言, 周声圳 (525)
广州冬季气溶胶中水溶性有机物和类腐殖质的吸光性和荧光光谱特性	范行军, 余旭芳, 操涛, 王艳, 肖新, 谢越, 李飞跃, 宋建中, 彭平安 (532)
扬州市 PM _{2.5} 中重金属来源及潜在健康风险评估	董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 史旭荣, 易睿, 史国良, 冯银厂 (540)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析	刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 衣雅男, 魏本杰, 伏梦璇 (548)
博斯腾湖流域大气多环芳烃污染特征、干沉降通量及来源	宋世杰, 黄韬, 赵留元, 毛潇萱, 穆熙, 高宏, 马建民 (558)
某集约化肉鸡饲养场 PM _{2.5} 中抗生素抗性基因的分布特征	刘菲, 许霞, 屠博文, 汪楚乔, 江晓栋, 王利平, 薛银刚 (567)
水汽源地和局地蒸发对大气降水氢氧稳定同位素组分的影响	胡勇博, 肖薇, 钱雨妃, 刘强, 谢成玉, 张秀芳, 张文庆, 温学发, 刘寿东, 李旭辉 (573)
滇池大气沉降氮磷形态特征及其入湖负荷贡献	任加国, 贾海斌, 焦立新, 王一茹, 杨苏文, 武倩倩, 高秋生, 崔志丹, 郝子峰 (582)
基于地统计学分析的太湖颗粒态和溶解态氮、磷营养盐时空分布特征及来源分析	吕伟伟, 姚昕, 张保华, 高光, 邵克强 (590)
湖泊蓝藻水华对连通河道水质的影响	余茂蕾, 洪国喜, 许海, 朱广伟, 朱梦圆, 权秋梅 (603)
异龙湖沉积物重金属人为污染与潜在生态风险	李小林, 刘恩峰, 于真真, 张恩楼, 王荣, 沈吉 (614)
珠江河口悬浮物中重金属时空变化特征及其影响因素	杜佳, 王永红, 黄清辉, 戴琦, 杨远东 (625)
北运河粪源微生物分布特征及健康风险评价	陈磊, 李蕾芳, 邱晓沙, 张普, 戴莹, 肖月晨, 沈珍瑶 (633)
氧化还原循环过程中沉积物磷的形态及迁移转化规律	郝文超, 王从锋, 杨正健, 刘德富, 纪道斌, 赵萍, 丹勇, 胡子龙 (640)
磁性赭铁改性膨润土添加对河道底泥磷迁移与形态转化的影响	王艳, 林建伟, 詹艳慧, 张宏华, 张志斌, 何思琪, 赵钰颖, 吴小龙, 俞阳 (649)
钙预处理对磁性赭铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响	赵钰颖, 林建伟, 张宏华, 张志斌, 詹艳慧, 姜博汇, 何思琪, 俞阳, 吴小龙, 王艳, 陈璐, 李十盛 (658)
NH ₄ ⁺ 对镁改性生物炭除磷效果的影响	郭蒙蒙, 王鹏飞, 侯泽英, 曹晶, 储昭升, 杨永哲 (669)
3 种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较	吴露, 刘锋, 龙睿, 罗沛, 肖润林, 陈向, 吴金水 (677)
硝酸纤维素膜光降解水中对硝基苯酚的机制	代志峰, 赵同谦, 阴永光, 余加平, 武俐, 邵超, 孙静阳, 罗玉俊 (685)
ZnTiO ₂ -TiO ₂ 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析	张文海, 吉庆华, 兰华春, 李静 (693)
高指数晶面 TiO ₂ 对铬的吸附及光催化去除	钟德健, 张建峰, 李尧, 谢晓丹 (701)
Fe ⁰ /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同降解酸性红 B	张环, 李爽爽, 魏俊富, 傅敏, 李雪曦, 丁琦, 白蓉 (708)
不同滤料滤池启动期对铁锰离子的去除机制	蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 何静, 董杨, 王海港 (717)
SGO 改性复合纳滤膜的制备及分盐性能	张彦君, 张少峰, 赵长伟, 王军 (724)
一体式铝盐絮体-超滤膜净水效能与机制	薛文静, 李文江, 刘娟, 马百文 (730)
臭氧-CNT 膜改性联用工艺处理高氨氮及膜污染分析	王凯伦, 刘芳, 关羽琪, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马燕林, 栾桂荣, 郭瑾 (738)
多环芳烃及其衍生物在 SBR/MBBR 工艺中的分布与去除	刘淑惠, 周伟君, 周建仁, 赵婧, 王喆 (747)
微气泡曝气生物膜反应器处理低 C/N 比废水脱氮过程	刘春, 王聪聪, 陈晓轩, 张静, 张瑞娜, 张磊 (754)
从枝菌根强化型生态浮床处理煤化工模拟含盐废水	窦文清, 何皓, 宋文萍, 王曙光, 戴东伟 (761)
夏季高温下污水处理厂生物处理系统的硝化性能及强化方法	宋天伟, 盛晓琳, 王家德, 刘锐, 陈吕军 (768)
硝化包埋菌颗粒氨吸附性能及动力学特性	于德爽, 吕廷廷, 陈光辉, 王晓霞, 唐鹏, 黄硕, 刘诚诚, 杜世明 (774)
乙酸钠作为碳源不同污泥源短程反硝化过程亚硝酸盐积累特性	毕春雪, 于德爽, 杜世明, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 巩秀珍, 都叶奇 (783)
DPR-SNED 系统处理低 C/N 城市污水与硝酸盐废水的运行特性	杜世明, 于德爽, 毕春雪, 王晓霞, 陈光辉, 袁梦飞, 甄建国, 张帆, 吕廷廷 (791)
间歇曝气连续流反应器同步硝化反硝化除磷	赵智超, 黄剑明, 李健, 张为堂, 张力航, 吴雪晴, 陈永志 (799)
ABR-MBR 反硝化除磷工艺的启动及稳定运行	韦佳敏, 蒋志云, 程诚, 朱琳, 刘文如, 沈耀良 (808)
进水 C/N 对 SNEDPR 系统脱氮除磷的影响	都叶奇, 于德爽, 甄建国, 王晓霞, 陈光辉, 唐鹏, 王钧, 毕春雪, 巩秀珍, 黄硕, 刘诚诚 (816)
ABR 除碳-CANON 耦合工艺除碳脱氮特性	李田, 印雯, 王昕竹, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (823)
不同曝气密度对 CANON 工艺启动的影响	李冬, 高雪健, 张杰, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (829)
调控温度和沉降时间实现 ANAMMOX 颗粒快速启动及其稳定运行	李海玲, 李冬, 张杰, 刘博, 李帅 (837)
C/N 和污泥浓度对以 pH 值调控的亚硝化系统影响	张敏, 韦佳敏, 黄慧敏, 姜滢, 郭萌蕾, 陈重军, 沈耀良 (845)
基于活性微生物特征的供水管壁生物膜生长特性	王杨, 朱斌, 童俊, 白晓慧 (853)
黄山土壤细菌群落和酶活性海拔分布特征	姚兰, 胡立煌, 张焕朝, 方炎明, 王良梅 (859)
基于高通量测序分析的生物修复石油污染土壤菌群结构变化	祁燕云, 吴蔓莉, 祝长成, 叶茜琼, 徐会宁 (869)
硝化作用对盐碱湿地 N ₂ O 排放的影响及其环境因子分析	杨曲, 高伟峰, 刘凤琴, 王文锋, 马建华, 徐卓, 梁红, 高大文 (876)
长期定位施用牛粪对夏玉米-冬小麦体系农田 N ₂ O 和 NO 排放的影响	聂皇华, 张家升, 和周明, 安梅, 杨学云, 顾江新 (885)
地膜覆盖和施氮对菜地 N ₂ O 排放的影响	倪雪, 郝庆菊, 陈世杰, 李晓茜, 石孝均, 江长胜 (893)
双季稻品种根际特征与甲烷排放差异及其关系	肖志祥, 傅志强, 徐华勤, 苏姗, 郭昱, 张浪, 唐剑武 (904)
多年施用生物炭对河南烤烟种植区土壤呼吸的影响	李亚森, 丁松爽, 殷全玉, 李佳轶, 周迪, 刘国顺 (915)
桂林毛村不同土地利用方式下土壤呼吸空间变异特征	丁梦凯, 胡晓农, 曹建华, 吴夏, 黄芬, 王奇岗, 闵佳 (924)
工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析	李峰, 刘思源, 李艳, 史舟 (934)
膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响	林海, 靳晓娜, 董颖博, 罗明科, 赵一鸣 (945)
缙云山不同林分下土壤有机碳及矿化特征	陈仕奇, 吕盛, 高明, 黄容 (953)
复杂地形条件下根系对土壤有机碳的贡献	张彦军, 郭胜利 (961)
不同水平外源碳在稻田土壤中转化与分配的微生物响应特征	王季斐, 童瑶瑶, 祝贞科, 陈珊, 邓扬悟, 葛体达, 吴金水 (970)
宝鸡市植被叶子重金属分布规律及生态风险评价	张俊辉, 林青, 姜珊, 刘滨, 李东兴, 王彦虎 (978)
生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响	周楫, 余亚伟, 蒋越, 杨雨滢, 张成 (987)
污泥停留时间对餐厨垃圾与剩余污泥中温厌氧混合发酵系统的影响	袁宏林, 马静, 邢保山, 温俊伟, 韩宇乐, 李倩, 王晓昌 (994)
热碱-分步酶水解-厌氧消化工艺处理秸秆畜禽粪混合物料及其甲烷高值化条件	卞爱琴, 远野, 张璐璐, 付强, 陈天明, 何磊, 丁成, 王爱杰 (1003)

不同滤料滤池启动期内对铁锰离子的去除机制

蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 何静, 董杨, 王海港

(青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266033)

摘要: 采用两座小试生物滤池, 考察了锰矿砂和石英砂滤料在启动期内对铁锰离子的去除特性, 并结合材料表征手段解析了过滤去除机制。启动运行结果表明, 在进水铁锰质量浓度为 $2 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.3 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 石英砂滤池分别需要 15 d 和 30 d 完成铁锰的去除, 而锰矿砂滤池在 10 d 内完成除铁过程, 而出水锰质量浓度始终低于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 满足国标要求。锰矿砂表面天然铁锰氧化物的吸附催化作用是其去除效果优于石英砂的关键。一方面, 当铁氧化物在石英砂滤池内形成后, 其同样能继续吸附催化铁离子, 两滤池对铁离子的最终转化产物为复合氧化物, 2 价与 3 价铁的比值在 $1:1.44 \sim 1:1.54$ 之间。其次, 在启动期内, 锰矿砂滤池对锰离子的去除以吸附催化氧化完成, 其产物为 3 价态锰, 而后续在生物作用下趋于转化为 4 价; 石英砂滤池对锰离子的去除以吸附主导, 但吸附容量饱和后以生物作用为主。最终, 锰离子转化产物为 2 价、3 价和 4 价态的复合态氧化物。此外, 锰氧化产物呈层状结构, 铁氧化产物为颗粒形态, 二者均能披覆在滤料表面, 但后者更容易被反洗出滤层, 而前者则倾向于披覆在锰矿砂表面或积累在石英砂滤层孔隙间。

关键词: 锰矿砂; 石英砂; 生物过滤; 铁离子; 锰离子; 催化氧化

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)02-0717-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201806223

Mechanism of Removing Iron and Manganese from Drinking Water Using Manganese Ore Sand and Quartz Sand as Filtering Material

CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, HE Jing, DONG Yang, WANG Hai-gang

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China)

Abstract: Two lab-scale biofilters packed with manganese ore sand and quartz sand were constructed to reveal the behavior in removing iron and manganese during the start-up period. Meanwhile, the removal mechanism of the two sands was also investigated by means of EDS, XPS, and SEM. With the influent iron ($2 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) and manganese ($0.3 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), the start-up operational results indicated that the quartz sand biofilter needed 15 and 30 d to achieve the removal of iron and manganese, respectively. The manganese ore sand only required 10 d to remove iron, while the effluent manganese was always below of $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The results confirmed that the natural iron and manganese oxides coated on the manganese ore sand surface could explain its better removal behavior as compared to quartz sand. However, the generated iron oxide could also act as the adsorbent and catalyst like natural iron oxide, only when iron removal occurred in the quartz sand biofilter. The final product of iron removal was a complex consisting of divalent and trivalent iron, with a specific value of $1:1.44 \sim 1:1.54$. Moreover, during the start-up period, manganese ore sand transformed manganese from divalent to trivalent by the catalytic effect, while the latter tended to be converted to the quadrivalent state under the bioactivity. The quartz sand could adsorb manganese but easily became saturated, and then the removal was dominated by bioactivity. The product generated by the manganese removal process was also a complex with the three valences. Moreover, the two complexes could coat onto the surface of the sands, but most of the iron complex was easily washed out of the filtering layer. Conversely, the manganese complex tended to coat onto the manganese ore sand surface or accumulate between the pores of quartz sand.

Key words: manganese ore sand; quartz sand; biofiltration; iron; manganese; catalytic oxidation

我国饮用水源普遍存在铁或锰离子污染^[1], 特别是在东北或西北地区的水源中, 铁锰离子污染现象尤为严重^[2~4]。在世界范围内, 铁锰离子亦是饮用水中常见的污染物质^[5~7]。铁或锰离子通常使饮用水带有金属臭味、锈蚀配水管道、产生黄水现象, 甚至锰离子会引起精神类疾病, 具有遗传毒性^[8,9]。因此, 铁锰离子的去除对保障饮用水安全具有重要的现实意义。

化学法和生物过滤法是常采用的技术, 这两种方法均存在优缺点^[10]。首先, 氯接触氧化法具有高效、快速的特点^[11], 但氧化剂易导致制水成本和运行管理难度提高, 甚至还能引起消毒副产物。尽管

生物过滤无需任何氧化剂, 但其驯化培养需要经历数周到数月不等的启动期^[12,13], 并且在启动期内, 锰质量浓度通常不能满足标准要求。然而, 考虑到净水工艺的长期连续运行, 生物法仍是一种经济高效的处理方法。国内外学者从微生物接种方法及滤池启动运行策略等方面开展了相关研究, 但仍无法避免启动期内出水锰质量浓度超标问题^[12~14]。可

收稿日期: 2018-05-30; 修订日期: 2018-08-24

基金项目: 山东省自然科学基金青年基金项目(ZR2016EEQ30); 青岛市民生科技计划项目(173374nsh); 青岛市博士后应用研究项目

作者简介: 蔡言安(1986~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为饮用水及再生水中微量持久性有机物去除, E-mail: cya_yanan@163.com

见,在微生物培养驯化期内,如何实现锰质量浓度达标是研究的重点。

物化与生物过滤相耦合是一种潜在的解决方案,即滤池培养期内,以物化法去除锰离子为主,而待培养期结束后,微生物氧化活性参与锰离子的去除。然而,物化过程却不宜采用强氧化剂,否则微生物难以在滤层内培养富集。有研究表明^[15, 16],合成的锰氧化物是一种适中的催化氧化剂,能催化转化药物类等有机物污染物,却不影响微生物活性。但在实际上,化学合成的锰氧化物通常呈粉末态或纳米尺度^[17],不适合作为过滤材料使用。因此,为解决生物滤池培养期内锰离子质量浓度超标问题,本研究以天然富含锰氧化物颗粒态锰矿砂为过滤材料,以石英砂为对照,研究二者在生物滤池培养启动期内,对二价铁和锰离子的去除机制。

1 材料与方法

1.1 反应器装置

本研究所采用的小试生物滤池装置如图1所示。该装置由有机玻璃柱加工而成,柱体内径60 mm。石英砂和锰矿砂滤层高度均为40 cm,滤料平均粒径均为0.8~2 mm。该装置其他主要附件设备包括配水箱、反冲洗水箱、蠕动泵、控制阀门。滤池表面水力负荷为 $4.24 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,反冲洗强度为 $2.95 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$,持续时间2.5 min。

实验过程中,液上水头保持5 cm,而当滤池运行5 d左右,液上水头增加约为5 cm(水头损失),此时滤层出水量显著降低并开始反冲洗过程,其周期为5 d。

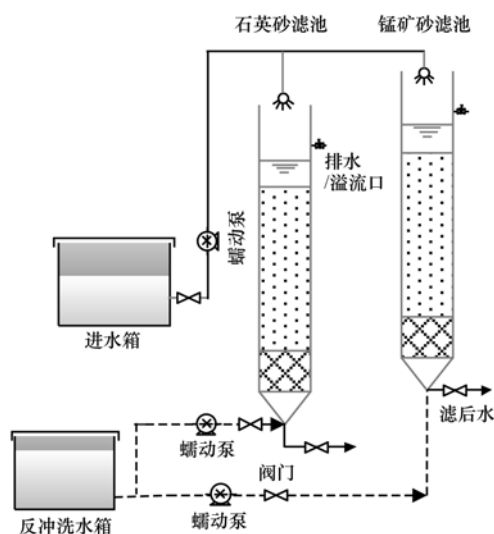


图1 反应器装置示意

Fig. 1 Diagram of lab-scale biofilters in this study

1.2 水质与检测方法

进水为人工配水的方式,在管网自来水中投加

硫酸亚铁和硫酸锰模拟含铁锰水质。由于自来水中含有微生物增殖所需的微量元素,因此,进水中不再额外添加微量元素。其次,为保证铁和锰离子以+2价态存在于进水中,配水时用亚硫酸钠将溶解氧降至 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右并以塑料薄膜覆盖于水面,防止溶解氧扩散于进水中。进水铁和锰离子质量浓度范围分别为 $2 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.3 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。+2价铁离子和锰离子氧化与溶解氧的需求关系分别为 $0.143 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ 和 $0.29 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。而进水扩散充氧后,溶解氧质量浓度为 $3 \sim 4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,满足氧化需求。反应器运行时,将50 mL活性污泥作为种源接种于滤层内。进水温度 $18 \sim 25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} = 6.7$ 。

铁和锰的质量浓度分别采用邻菲罗啉分光光度法和过硫酸铵分光光度法测定,当二者质量浓度分别小于 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,满足饮用水卫生标准^[18]。

1.3 物化特性表征

根据实验设计,分别选取过滤材料和反冲洗中的固体物为分析样品。其中,反冲洗时,采用容器全部收集反冲废水,待固体氧化物沉淀至桶底部时,上清液排放至下水道,收集氧化物并用于后续分析。

采用能量色散光谱(EDS, Oxford X-Max)、X射线光电子能谱(XPS, Escalab 250Xi)、扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F)对铁锰氧化机制进行解析。所有样品均在室温条件下自然风干后并由商业服务完成。其中,采用XPSPEAK4.1软件对XPS图谱分峰处理。

2 结果与讨论

2.1 生物滤池启动运行

生物滤池反应器启动运行期间,铁和锰的去除效果如图2所示,图2(a)为滤池对铁的去除效果,图2(b)为滤池对锰的去除效果。由图2(a)可知,锰矿砂滤池和石英砂滤池分别运行10 d和15 d后,出水铁质量浓度降低至 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,而锰矿砂滤池出水铁质量浓度始终低于石英砂滤池。显然,锰矿砂的除铁性能优于石英砂。在之后的运行过程中,两滤池一直保持稳定的除铁效果,未有明显差异。

图2(b)中,石英砂滤池的出水锰质量浓度首先呈逐渐升高趋势。在12 d左右时,达到相对稳定状态,此时滤池对锰离子仅有微弱的去除能力,表明石英砂对锰离子的物理吸附作用趋于饱和^[19]。运行至20 d时,出水锰质量浓度开始逐渐降低,表明

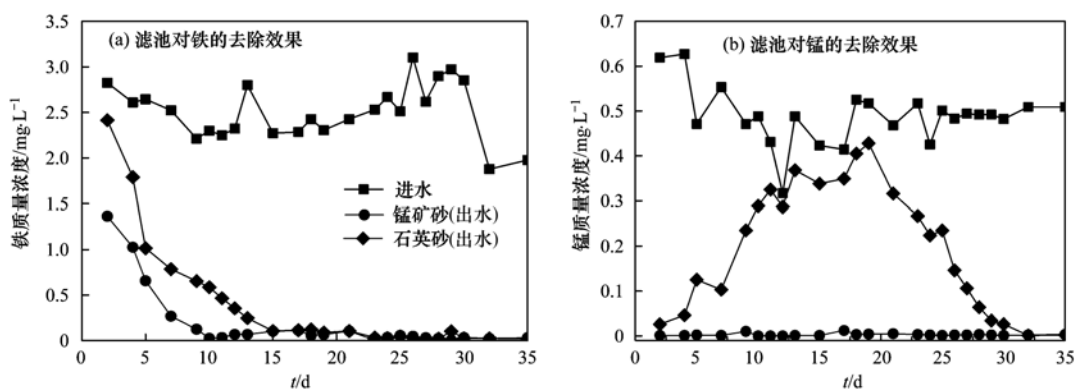


图2 滤池反应器对铁和锰的去除效果

Fig. 2 Performance of the biofilters for iron and manganese removal

此时锰的去除由微生物氧化活性引起的. 最终运行 30 d 后, 石英砂滤池出水锰质量浓度小于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 但对比发现, 锰矿砂滤池的出水锰质量浓度始终低于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其去除率维持在 95% 以上, 不存在锰溶出现象.

尽管滤池内接种了微生物, 但由石英砂运行效果可知, 微生物在第 20 d 时能发挥氧化活性, 而在相同接种水平条件下, 锰矿砂滤池内微生物活性亦应在 20 d 时发挥氧化活性. 因此, 滤池运行之初, 其铁离子去除效果是由于物化作用, 与文献[13]报道的研究结果一致, 即铁的去除以溶解氧化化学接触氧化作用为主. 同理, 在 0~20 d 内, 锰矿砂的物化作用对锰离子的去除贡献为 100%, 而石英砂吸附作用的贡献为 46.6%. 众多研究表明^[12-14], 生物过滤去除铁锰过程中, 除锰持续期的长短决定了滤池启动期的长短, 即锰的去除是滤池启动周期的指示因素. 显然, 锰矿砂能保证滤池启动期内的出水水质, 并显著缩短时期.

锰矿砂和石英砂的不同物化特性, 导致其对铁

锰的去除能力不同. 为深入揭示不同滤料对铁锰离子的去除机制, 拟结合 EDS、SEM 和 XPS 材料表征手段, 从铁锰离子在滤池内的迁移过程、滤料表面形态演变及铁锰氧化产物形态特征、铁锰离子价态演变这 3 个方面开展研究.

2.2 铁锰离子迁移途径

铁锰离子被氧化后, 以固体氧化物形式存于滤层内, 导致水头损失逐渐增加, 滤池产水能力逐渐降低. 通常, 需要对滤层进行周期性水力反冲洗, 将氧化物洗脱出滤层以防止堵塞. 由于反冲洗周期通常根据运行经验而确定, 因此, 考察了铁锰离子在反冲洗作用下的最终迁移途径.

图 3 是对不同材料的表面元素重量比的 EDS 分析结果. 其中, 新锰矿砂表面含有铁锰元素[图 3(a)], 而新石英砂表面则不含[图 3(d)], 表明前者含有铁锰相关的氧化物. 在锰矿砂滤池中, 培养期结束后, 图 3(a)和图 3(b)中锰矿砂表面的铁锰元素重量比分别由 7.64% 和 17.49% 提高至 10.6% 和 45.25%, 即铁锰元素重量比分别提高了 2.96%

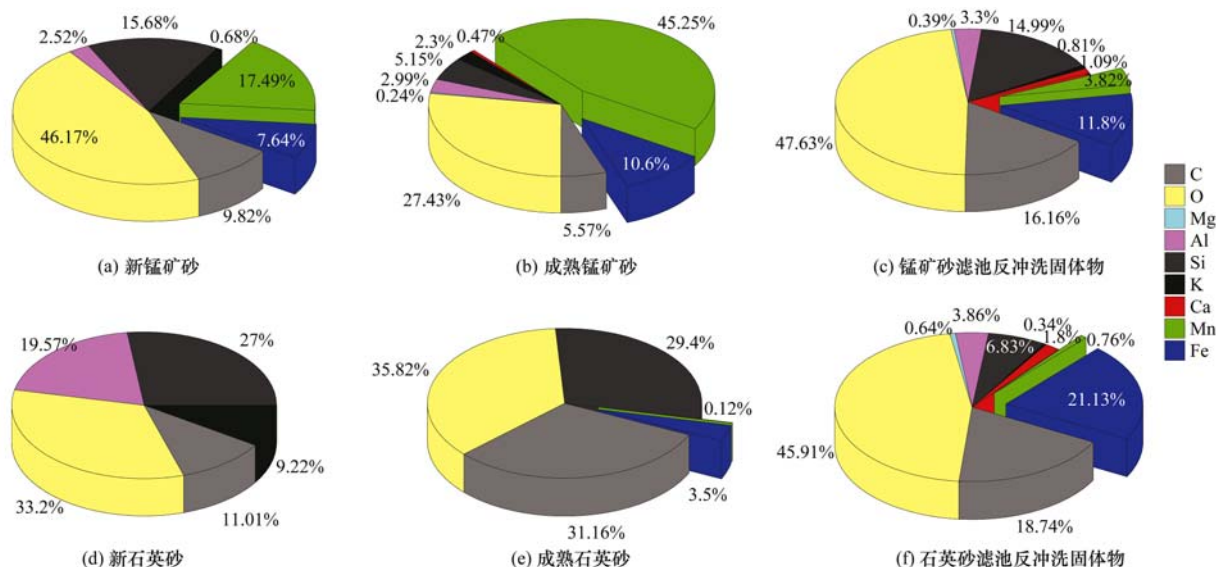


图3 不同材料表面 EDS 元素相对含量分析

Fig. 3 Relative content of elements on the surface of different materials

和 27.76%。同时,在反冲洗固体物中检测到了铁锰元素的重量比为 11.8% 和 3.82% [图 3(c)]。由此可知,铁锰离子最终转移并分布于锰矿砂表面和反冲洗固体物中。然而,成熟锰矿砂表面锰元素重量比的增加(27.76%)显著高于反冲洗固体物中的锰元素重量比(3.82%),而铁元素则相反。可以推测,锰氧化产物在滤料表面以披覆作用为主导,且不易被反洗出滤层,而铁氧化物则倾向于在反冲洗中被洗脱出滤层。

对于石英砂滤池,对比图 3(d) 和 3(e) 可知,成熟石英砂表面铁元素重量比为 3.5%,而锰元素重量比仅为 0.12%。同时,图 3(f) 反冲洗固体物中,铁锰元素的重量比分别为 21.23% 和 0.76%。与锰砂滤池相比,铁氧化产物在石英砂滤池中同样易被洗脱出滤层,但锰氧化物却难以披覆在石英砂表面并且在反冲洗固体物中含量亦相对较低。由此可知,锰氧化物主要存在于石英砂滤层空隙之间且难以被洗脱出滤层,而这也是石英砂滤池长时间运行后,其滤层由白色逐渐变为灰黑色的主要原因。此外,滤池长时间运行后,锰氧化物积累在石英砂滤层内容易阻碍过水通道,而锰矿砂表面披覆锰氧化物后仅使粒径有所增大,但不会阻碍过水。同样,与石英砂相比,锰矿砂适合作为过滤材料。

2.3 滤料表面形态演变及铁锰氧化产物特征

铁锰氧化产物在滤层内的迁移途径不同,因此,结合铁锰氧化产物形态特征及滤料表面形态的演变规律,进一步揭示不同滤料对铁锰的过滤去除特性,其结果如图 4 所示。

图 4(a) 中,新锰矿砂表面上仅含有小部分的颗粒态物质,其表面多呈层状结构;而图 4(b) 中,成熟锰矿砂表面披覆锰氧化产物后依然具有层状结构特征,表明锰离子的生物氧化产物具有与天然锰氧化物相同的结构特征。Remucal 等认为^[20],一系列锰氧化物,如水钠锰矿、酸性水钠锰矿等,具有层状的正八面体晶格结构。这种层状结构内部的空缺位点使锰氧化物带有负电荷,水分子和阳离子可以嵌入这些位点以中和负电荷^[21]。图 4(d) 中,新石英砂表面结构简单、较为光滑,导致铁锰氧化产物难以披覆在其表面。因此,图 4(e) 中成熟的砂表面依然较为光滑,而当铁锰离子嵌入层状结构时,其氧化产物也相应地披覆在砂表面,这与铁锰离子迁移过程分析一致。显然,锰矿砂滤池的去除性能之所以优于石英砂滤池,是由于其表面的铁锰氧化物成分的吸附能力。此外,由图 4(c) 和图 4(f) 可知,两滤池的反冲洗固体物中含有少量层状结构锰氧化物,绝大部分的铁氧化产物呈颗粒状^[22]。该结

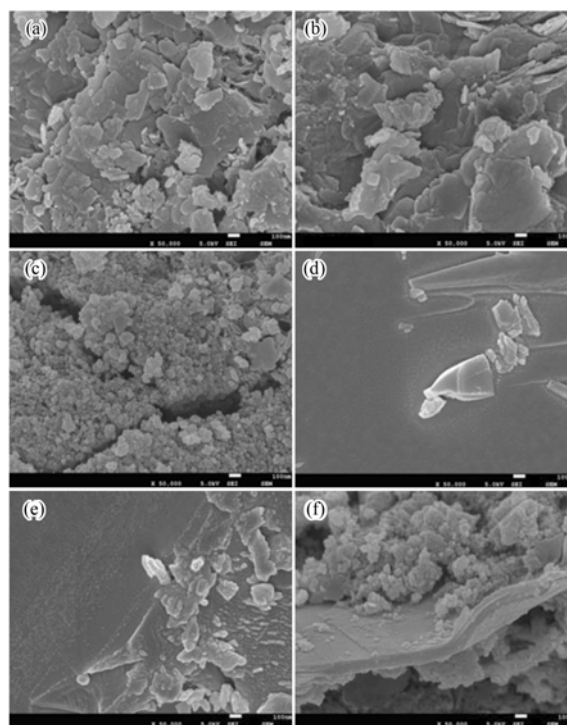


图 4 不同材料表面形态特征

Fig. 4 Surface morphological characteristics of the different materials

果进一步证明,铁氧化产物易被反冲洗出滤层,而锰氧化产物主要积累在石英砂滤层或披覆在锰矿砂表面。

2.4 铁锰离子去除过程

以上研究内容分析了铁锰氧化物在滤层内分布特征,并根据材料形态特征表观上解释了锰矿砂的去除性能优于石英砂的原因,即在滤池培养成熟以前,铁锰的去除以吸附为主。然而,铁锰离子由吸附到被氧化,其化学价态在滤料表面所发生的变化仍有待深入研究。因此,本研究部分根据铁锰元素价态演变规律,揭示不同滤料对铁锰的去除机制。

图 5 和图 6 分别为不同材料表面铁锰元素的价态特征。图 5(a) 的新锰矿砂的 XPS 图谱中,在结合能为 709 eV 和 712 eV 处有两个明显的特征峰,分别代表了新锰矿砂表面铁元素的 2 价和 3 价^[23],二者为 25.6% 和 74.4%,比例为 1:2.9,表明天然铁氧化物并非单一的 3 价形态,而是 2 价和 3 价的复合态。锰矿砂在第 10 d 完成除铁的去除,其表面铁元素各价态比例发生变化,2 价铁升高至 41%,而 3 价比例降至 59% [图 5(b)],二者比例相应地变为 1:1.44。然而,当滤池运行至 35 d 时,铁价态分布未有明显变化,2 价和 3 价态铁所占比例分别为 39.4% 和 60.6% [图 5(c)],二者比例为 1:1.54。此外,由图 5(d) 可知,石英砂滤池反冲洗固体物中,铁价态特征与图 5(b) 一致,2 价与 3 价铁的比例亦为 1:1.44。显然,铁离子原位氧化

产物中, 2 价与 3 价铁的比例高于锰矿砂表面天然铁氧化物, 比值在 1:1.44 ~ 1:1.54 之间. 由此说明, 铁原位氧化产物对 2 价铁离子的吸附作用不容忽视. 研究者认为^[24], 铁的去是溶解氧接触氧化的过程并且极易发生, 即 2 价铁首先被吸附在铁氧化物表面, 继而被后者催化氧化. 但本

研究表明, 进水中的 2 价铁离子在滤层内并未完全被氧化, 而是与 3 价铁氧化物形成复合态. 显然, 新锰矿砂表面的铁氧化物在运行之初便参与铁的吸附催化氧化过程, 而石英砂滤池则只能在滤层内的铁氧化物积累到一定程度后, 才能完成铁的去, 与图 2(a) 运行结果一致.

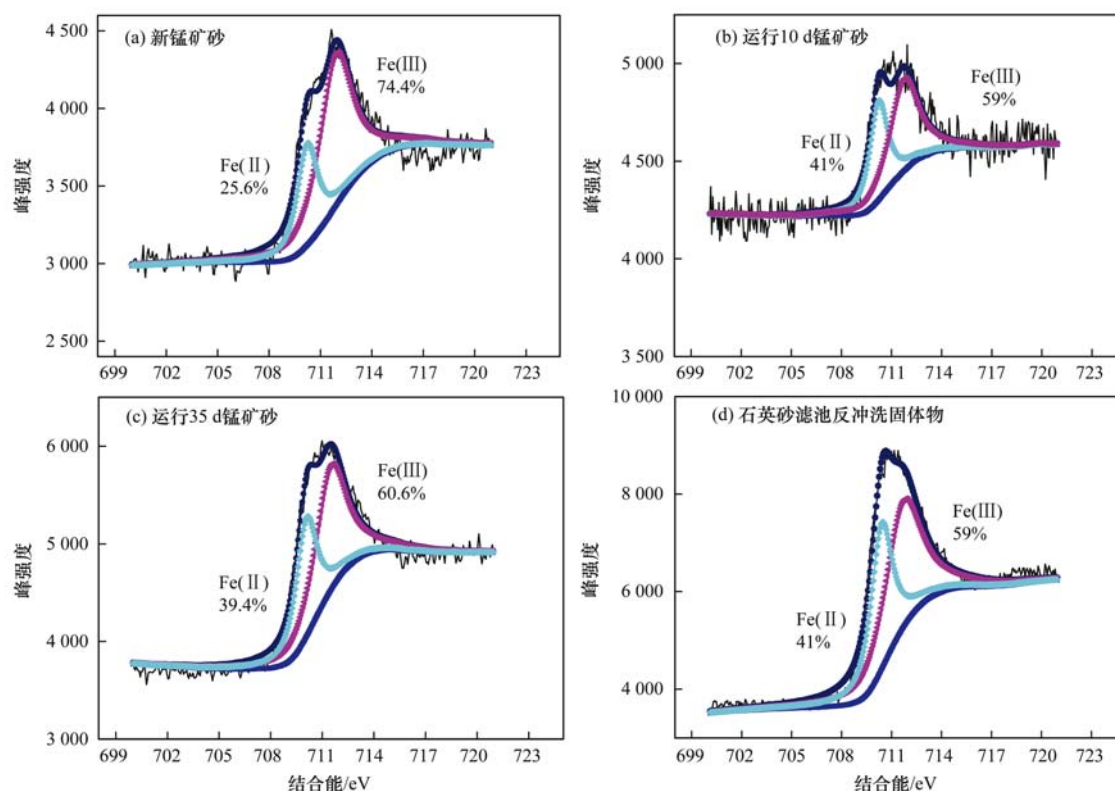


图 5 不同材料表面铁元素价态特征

Fig. 5 Valence state characteristics of iron element on the surface of different materials

锰氧化微生物发挥活性之前, 两滤池对锰离子的去除以物理吸附作用为主, 但锰矿砂并未出现吸附饱和的趋势[图 2(b)], 这可能是由于其表面层状结构的锰氧化物具有很高的吸附能力造成的. 自然界中的锰元素通常以 2 价、3 价和 4 价这 3 种价态存在, 若锰氧化物对 2 价锰离子具有很高的吸附能力, 则 2 价锰嵌入到层状结构中时, 其锰矿砂表面锰元素价态分布要发生变化. 因此, 图 6 分析了不同材料表面锰元素价态的变化特征.

XPS 图谱分峰结果显示, 在结合能为 641、642 和 643 eV 处可以得到 3 个明显的特征峰, 分别代表锰的 2 价、3 价和 4 价态^[25]. 图 6(a) 中, 新锰矿砂表面的 3 种锰价态所占比例分别为 20.5%、36.5% 和 43%. 可见, 天然锰氧化物为 3 种价态的复合形式, 其中, 2 价锰离子能嵌入在锰氧化物的层状结构中, 与前述一致. 在第 10 d 时, 滤池内微生物并未发挥明显氧化活性时, 锰矿砂吸附锰离子后, 其表面 2 价锰所占比例理论上应该提高. 但图 6(b) 中, 2 价、3 价和 4 价锰的比例分别为 23.8%、

51% 及 25.2%. 2 价锰比例仅提高了 3.3%, 而 3 价锰却提高了 14.5%, 说明锰矿砂对 2 价锰离子的去除不是简单的吸附过程, 还发生了价态转变的化学反应, 即所吸附的锰由 2 价被氧化为 3 价. 中性 pH 条件下, 石英砂滤池启动运行结果已表明, 2 价锰难以被溶解氧直接氧化[图 2(b)]. 有研究发现^[26,27], 锰氧化物具有催化特性, 其非均相表面催化反应速率要显著高于均相反应, 可实现 2 价锰的氧化去除, 而本研究进一步表明, 其催化氧化产物倾向于为 3 价锰. 锰矿砂的催化活性与其所含锰氧化物中的锰价态相关, 尽管二价锰离子氧化产物大部分披覆在锰矿砂表面, 并导致锰元素价态分布发生变化, 但其仍是多价态锰的混合物. 因此, 锰的去过程是自催化的过程, 即催化转化产物可继续作为催化剂, 锰矿砂能时刻保持其催化活性.

图 6(c) 结果表明, 微生物参与锰氧化过程后 (35 d), 2 价和 3 价锰的比例分别降低至 12.4% 和 29.6%, 而 4 价锰的比例却提高至 58%. 显然, 在锰氧化微生物作用下, 2 价锰趋于转化为 4 价. 此

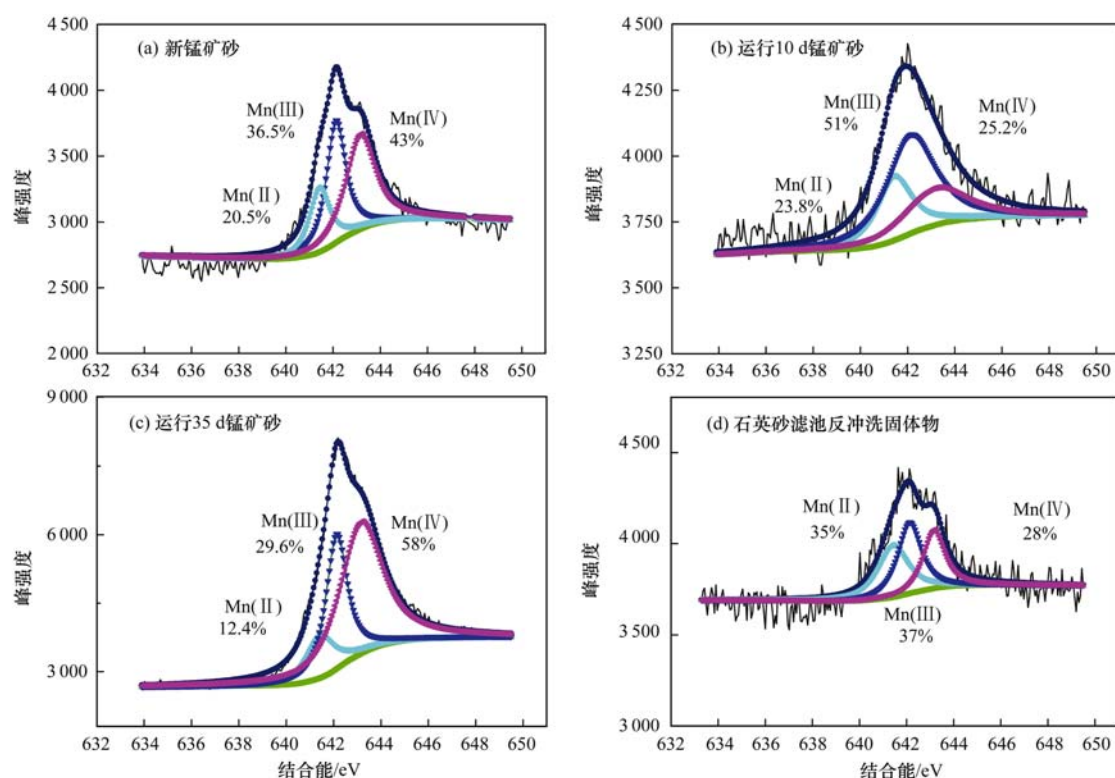


图6 不同材料表面锰元素价态特征

Fig. 6 Valence state characteristics of manganese element on the surface of different materials

外,由于生物锰氧化物和天然锰氧化物均具有层状结构,而图6(c)表明前者同样对2价锰离子具有吸附能力.同时,石英砂滤池培养成熟初期,其反冲洗固体物的生物锰氧化物中2价锰的比例高达35% [图6(d)].该结果进一步证明,生物锰氧化物对2价锰的吸附去除作用不容忽视.因此,2价锰离子首先被吸附在锰氧化物表面,然后被氧化为锰氧化物.然而,根据上述研究结果,进水中的2价锰离子并未全部被氧化,其被锰氧化物吸附后,最终形成多价态的复合氧化物.因此,新锰矿砂表面锰氧化物的吸附催化作用是保证生物滤池启动运行内锰离子去除的关键,而石英砂则只能通过生物作用完成锰氧化过程后,其氧化产物的吸附作用才能参与除锰过程.

由于本研究重点在于考察锰矿砂和石英砂滤池在启动期内对铁锰离子的去除特性,并缩短滤池启动期.因此,仅初步探讨了生物作用对锰去除作用,而培养成熟的滤池中物化催化和生物作用对锰的具体去除贡献仍是后续有待开展的工作.

3 结论

(1)在进水铁质量浓度为 $2 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,锰质量浓度为 $0.3 \sim 0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,单级锰矿砂滤池和石英砂滤池均能完成铁和锰的去除.在培养启动期内,锰矿砂滤池能保证锰质量浓度不超标,除铁培

养期较短,而石英砂滤池则需要较长的启动期以完成锰的去除.锰矿砂表面的天然铁锰氧化物参与了铁锰离子的吸附催化氧化反应,能显著提高去除效率,更适合作为过滤材料.

(2)锰矿砂滤池启动运行时,推荐表面水力负荷为 $4.24 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,反冲洗强度为 $2.95 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$,持续时间 2.5 min .而启动完成后,可逐渐提高表面水力负荷.

(3)铁锰氧化产物均能披覆在石英砂和锰矿砂表面,但铁氧化产物易被反冲洗出滤层,而锰氧化产物更倾向于披覆在锰矿砂表面或积累在石英砂孔隙之间.铁锰离子的高价氧化产物对铁锰离子的吸附去除作用不容忽视,其最终的转化产物是多价态复合氧化物.

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 2014-2016 年中国环境状况公报[R]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 2015-2017.
- [2] 白筱莉, 黄廷林, 张瑞峰, 等. 铁锰复合氧化膜同步去除地表水中氨氮和锰[J]. 中国环境科学, 2017, 37(12): 4534-4540.
Bai X L, Huang T L, Zhang R F, et al. The simultaneous removal of ammonium and manganese from surface water by iron-manganese co-oxides film[J]. China Environmental Science, 2017, 37(12): 4534-4540.
- [3] 孙楠, 谌燕丽, 张颖, 等. 碳化稻壳-铁锰氧化菌耦合净化严寒村镇高铁锰地下水效能与机制[J]. 环境科学, 2017, 38(3): 1028-1037.
Sun N, Chen Y L, Zhang Y, et al. Efficiency and mechanism of

- purifying high iron-manganese from ground water in the cold villages and towns based on the coupling of rice husk and iron-manganese oxidizing bacteria[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 1028-1037.
- [4] 卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 等. 磷酸盐对铁锰复合氧化膜去除地表水中氨氮的影响[J]. *环境科学*, 2018, **39**(1): 137-144.
- Zhuo R S, Huang T L, Zhang R F, *et al.* Effect of phosphate on the ammonium removal performance of iron-manganese co-oxide film in surface water treatment [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(1): 137-144.
- [5] Vries D, Bertelkamp C, Schoonenberg Kegel F, *et al.* Iron and manganese removal: recent advances in modelling treatment efficiency by rapid sand filtration[J]. *Water Research*, 2017, **109**: 35-45.
- [6] Abu Hasan H, Sheikh Abdullah S R, Kamarudin S K, *et al.* Simultaneous NH_4^+ -N and Mn^{2+} removal from drinking water using a biological aerated filter system: effects of different aeration rates [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, **118**: 547-556.
- [7] Tekerlekopoulou A G, Pavlou S, Vayenas D V. Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units: a review[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, **88**(5): 751-773.
- [8] Cai Y A, Li D, Liang Y W, *et al.* Effective start-up biofiltration method for Fe, Mn, and ammonia removal and bacterial community analysis [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **176**: 149-155.
- [9] 菅之奥, 常洋洋, 王立新, 等. 化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除[J]. *环境科学*, 2018, **39**(3): 1188-1194.
- Jian Z Y, Chang Y Y, Wang L X, *et al.* Removal of organic matter from water by chemical preoxidation coupled with biogenic manganese oxidation [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(3): 1188-1194.
- [10] Patil D S, Chavan S M, Oubagaranadin J U K. A review of technologies for manganese removal from wastewaters[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4**(1): 468-487.
- [11] 蔡言安, 李冬, 梁雨雯, 等. 净化低温微污染含铁锰地下水的工艺运行调试[J]. *中国给水排水*, 2014, **30**(13): 1-5.
- Cai Y A, Li D, Liang Y W, *et al.* Removal of iron, manganese and ammonia from low temperature groundwater[J]. *China Water & Wastewater*, 2014, **30**(13): 1-5.
- [12] Cai Y A, Li D, Liang Y W, *et al.* Operational parameters required for the start-up process of a biofilter to remove Fe, Mn, and NH_3 -N from low-temperature groundwater[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, **57**(8): 3588-3596.
- [13] 李冬, 曹瑞华, 杨航, 等. 低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 5097-5105.
- Li D, Cao R H, Yang H, *et al.* Removal of high concentration of iron, manganese and ammonia nitrogen from low temperature groundwater using single bio-filter[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5097-5105.
- [14] Li C Y, Wang S T, Du X P, *et al.* Immobilization of iron- and manganese-oxidizing bacteria with a biofilm-forming bacterium for the effective removal of iron and manganese from groundwater [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **220**: 76-84.
- [15] Li L P, Wei D B, Wei G H, *et al.* Product identification and the mechanisms involved in the transformation of cefazolin by birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **320**: 116-123.
- [16] Li Y, Wei D B, Du Y G. Oxidative transformation of levofloxacin by $\delta\text{-MnO}_2$: products, pathways and toxicity assessment [J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 282-288.
- [17] 哈里德. 几种锰氧化物纳米材料的合成、表征及其在颜料催化降解中的应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- Khalid A M A. Synthesis, characterization of several manganese oxides nanomaterials and their application in catalytic degradation of dyes [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011.
- [18] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [19] 蔡言安, 李冬, 曾辉平, 等. 生物滤池净化含铁锰高氨氮地下水试验研究[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(8): 1993-1997.
- Cai Y A, Li D, Zeng H P, *et al.* Removal of iron, manganese and high ammonia from groundwater by biofilter [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(8): 1993-1997.
- [20] Remucal C K, Ginder-Vogel M. A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, **16**(6): 1247-1266.
- [21] Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, *et al.* Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2004, **32**: 287-328.
- [22] 曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 等. 铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除[J]. *环境科学*, 2018, **39**(1): 170-178.
- Zeng H P, Lü S S, Yang H, *et al.* Arsenic (V) removal by granular adsorbents made from backwashing residuals from biofilters for iron and manganese removal [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(1): 170-178.
- [23] 胡慧萍, 王梦, 丁治英, 等. FT-IR、XPS 和 DFT 研究水杨酸钠在针铁矿或赤铁矿上的吸附机理[J]. *物理化学学报*, 2016, **32**(8): 2059-2068.
- Hu H P, Wang M, Ding Z Y, *et al.* FT-IR, XPS and DFT study of the adsorption mechanism of sodium salicylate onto goethite or hematite [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, **32**(8): 2059-2068.
- [24] 李冬, 曹瑞华, 曾辉平, 等. 高铁锰氨氮地下水净化试验及氧化动力学[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(11): 4140-4150.
- Li D, Cao R H, Zeng H P, *et al.* Analysis of the removal and oxidation kinetics of high-iron manganese and ammonia nitrogen from groundwater [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(11): 4140-4150.
- [25] Cheng Y, Huang T L, Sun Y K, *et al.* Catalytic oxidation removal of ammonium from groundwater by manganese oxides filter: performance and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **322**: 82-89.
- [26] Sahabi D M, Takeda M, Suzuki I, *et al.* Removal of Mn^{2+} from water by "aged" biofilter media: the role of catalytic oxides layers [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2009, **107**(2): 151-157.
- [27] Guo Y M, Huang T L, Wen G, *et al.* The simultaneous removal of ammonium and manganese from groundwater by iron-manganese co-oxide filter film: the role of chemical catalytic oxidation for ammonium removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **308**: 322-329.

CONTENTS

Influence of Mountain Valley Breeze and Sea Land Breeze in Winter on Distribution of Air Pollutants in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Qing-chun, LI Ju, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (513)
A Method of Aerosol Particle Number Size Distribution Inversed by PM _{2.5} Mass Concentration in PRD	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (525)
Light Absorption and Fluorescence Characteristics of Atmospheric Water-soluble Organic Compounds and Humic-like Substances During the Winter Season in Guangzhou	FAN Xing-jun, YU Xu-fang, CAO Tao, <i>et al.</i> (532)
Source Apportionment and Health Risk Quantification of Heavy Metals in PM _{2.5} in Yangzhou, China	DONG Shi-hao, XIE Yang, HUANGFU Yan-qi, <i>et al.</i> (540)
Pollution Characteristics and Source Analysis of <i>n</i> -alkanes and Saccharides in PM _{2.5} During the Winter in Liaohe City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (548)
Pollution Characteristics, Dry Deposition Fluxes, and Sources for Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Bosten Lake Watershed	SONG Shi-jie, HUANG Tao, ZHAO Liu-yuan, <i>et al.</i> (558)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in PM _{2.5} of a Concentrated Broiler Feeding Operation	LIU Fei, XU Xia, TU Bo-wen, <i>et al.</i> (567)
Effects of Water Vapor Source and Local Evaporation on the Stable Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation	HU Yong-bo, XIAO Wei, QIAN Yu-fei, <i>et al.</i> (573)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Formation in Atmospheric Deposition in Dianchi Lake and Their Contributions to Lake Loading ...	REN Jia-guo, JIA Hai-bin, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (582)
Temporal-spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in Lake Taihu Based on Geostatistical Analysis	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (590)
Effects of Cyanobacterial Blooms in Eutrophic Lakes on Water Quality of Connected Rivers	YU Mao-lei, HONG Guo-xi, XU Hai, <i>et al.</i> (603)
Contamination and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of Yilong Lake, Southwest China	LI Xiao-lin, LIU En-feng, YU Zhen-zhen, <i>et al.</i> (614)
Temporal and Spatial Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particulate Matter in Pearl River Estuary and Its Influencing Factors	DU Jia, WANG Yong-hong, HUANG Qing-hui, <i>et al.</i> (625)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Microorganism Pollutions in the Beiyun River	CHEN Lei, LI Lei-fang, ZHI Xiao-sha, <i>et al.</i> (633)
Speciation and Transformation of Phosphorus in Sediments During the Redox Cycle	HAO Wen-chao, WANG Cong-feng, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (640)
Effect of Magnetic Zirconium/Iron-Modified Bentonite Addition on Phosphorus Mobilization and Species Transformation in River Sediments	WANG Yan, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (649)
Influence of Calcium Ion Pre-treatment on Phosphate Adsorption onto Magnetic Zirconium/Iron-modified Bentonite	ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, ZHANG Hong-hua, <i>et al.</i> (658)
Effect of Nitrogen on Magnesium Modified Biochar Adsorption to Phosphorus	ZHI Meng-meng, WANG Peng-fei, HOU Ze-ying, <i>et al.</i> (669)
Removal Performance and Mechanism for Treating Phosphorus in Agricultural Wastewater by Three Adsorbents	WU Lu, LIU Feng, LONG Rui, <i>et al.</i> (677)
Photolysis Mechanism of <i>p</i> -Nitrophenol by Nitrocellulose Membrane in Aqueous Solution	DAI Zhi-feng, ZHAO Tong-qian, YIN Yong-guang, <i>et al.</i> (685)
Preparation of ZnTiO ₃ /TiO ₂ Photocatalyst and Its Mechanism on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (693)
Adsorption and Photocatalytic Removal of Chromium on High-index TiO ₂ Facet	ZHONG De-jian, ZHANG Jian-feng, LI Yao, <i>et al.</i> (701)
Reduction Cooperated Fenton Oxidation of Zero-valent Iron (ZVI) Immobilized in Alginate Microsphere for Degradation of Acid Red B	ZHANG Huan, LI Shuang-shuang, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (708)
Mechanism of Removing Iron and Manganese from Drinking Water Using Manganese Ore Sand and Quartz Sand as Filtering Material	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (717)
Preparation of Sulfonated Graphene Oxide Modified Composite Nanofiltration Membrane and Application in Salts Separation	ZHANG Yan-jun, ZHANG Shao-feng, ZHAO Chang-wei, <i>et al.</i> (724)
Purification Efficiency and Mechanism of Integrated Al Salt Flocculation-ultrafiltration Membrane Process	XUE Wen-jing, LI Wen-jiang, LIU Juan, <i>et al.</i> (730)
Threshold Flux and Membrane Fouling Analysis of the Hybrid Pre-ozonation and CNTs Membrane Modification Process	WANG Kai-lun, LIU Fang, GUAN Yu-qi, <i>et al.</i> (738)
Distribution and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in SBR/MBBR Process	LIU Shu-hui, TIAN Wei-jun, ZHOU Jian-ren, <i>et al.</i> (747)
Biological Nitrogen Removal Process in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor Treating Low C/N Wastewater	LIU Chun, WANG Cong-cong, CHEN Xiao-xuan, <i>et al.</i> (754)
Treatment of Simulated Saline Wastewater from the Coal Chemical Industry Using Ecological Floating Beds Enhanced with Arbuscular Mycorrhiza	DOU Wen-qing, HE Hao, SONG Wen-ping, <i>et al.</i> (761)
Nitrification and Bioaugmentation of Biological Treatment System of Sewage Treatment Plant at High Temperature in Summer	SONG Tian-wei, SHENG Xiao-lin, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (768)
Characteristics of Ammonia Adsorption and Kinetics by Nitrifying Sludge Immobilized Pellets	YU De-shuang, LÜ Ting-ting, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (774)
Nitrite Accumulation Characteristics of Partial Denitrification in Different Sludge Sources Using Sodium Acetate as Carbon Source	BI Chun-xue, YU De-shuang, DU Shi-ming, <i>et al.</i> (783)
Operating Characteristics of a DPR-SNED System Treating Low C/N Municipal Wastewater and Nitrate-containing Sewage	DU Shi-ming, YU De-shuang, BI Chun-xue, <i>et al.</i> (791)
Simultaneous Nitrification and Denitrifying Phosphorus Removal in Continuous Flow Reactor with Intermittent Aeration	ZHAO Zhi-chao, HUANG Jian-ming, LI Jian, <i>et al.</i> (799)
Start-up and Stable Operation of ABR-MBR Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, JIANG Zhi-yun, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (808)
Effect of Influent C/N Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of SNEDPR Systems	DU Ye-qi, YU De-shuang, ZHEN Jian-yuan, <i>et al.</i> (816)
Carbon and Nitrogen Removal Characteristics of ABR Decarbonization-CANON Coupling Process	LI Tian, YIN Wen, WANG Xin-zhu, <i>et al.</i> (823)
Effect of Aeration Density on Start-up of CANON Process	LI Dong, GAO Xue-jian, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (829)
Adjusting Temperature and Settling Time to Achieve ANAMMOX Particles Rapid Start-up and Stable Operation	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (837)
Effect of C/N and Sludge Concentration on the pH-Regulated Nitrification System	ZHANG Min, WEI Jia-min, HUANG Hui-min, <i>et al.</i> (845)
Growth Features of Water Supply Pipeline Biofilms Based on Active Microorganisms	WANG Yang, ZHU Bin, TONG Jun, <i>et al.</i> (853)
Elevational Distribution Characteristics of Soil Bacterial Community and Enzyme Activities in Mount Huangshan	YAO Lan, HU Li-huang, ZHANG Huan-chao, <i>et al.</i> (859)
Microbial Community Structure Shift during Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil Using High Throughput Sequencing	QI Yan-yun, WU Man-li, ZHU Chang-cheng, <i>et al.</i> (869)
Effect of Nitrification on N ₂ O Emissions and Their Environmental Factors in Saline-alkali Wetlands	YANG Qu, GAO Wei-feng, LIU Feng-qin, <i>et al.</i> (876)
Effect of Long-term Dairy Manure Amendment on N ₂ O and NO Emissions from Summer Maize-Winter Wheat Cropping Systems	NIE Huang-hua, ZHANG Jia-sheng, HE Zhou-ming, <i>et al.</i> (885)
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from a Vegetable Field	NI Xue, HAO Qing-ju, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> (893)
Differences and Relationship Between Rhizosphere Characteristics and Methane Emissions of Double-cropping Rice Variety	XIAO Zhi-xiang, FU Zhi-qiang, XU Hua-qin, <i>et al.</i> (904)
Effect of Long-Term Biochar Application on Soil Respiration in Flue-Cured Tobacco Planting Fields in Henan Province	LI Ya-sen, DING Song-shuang, YIN Quan-yu, <i>et al.</i> (915)
Spatial Variability in Soil Respiration Under Different Land Use Patterns in Maocun Village, Guilin	DING Meng-kai, HU Xiao-nong, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (924)
Spatiotemporal Variability and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in a Industrially Developed City	LI Feng, LIU Si-yuan, LI Yan, <i>et al.</i> (934)
Effects of Bentonite on Chemical Forms and Bioavailability of Heavy Metals in Different Types of Farmland Soils	LIN Hai, JIN Xiao-na, DONG Ying-bo, <i>et al.</i> (945)
Characteristics of Soil Organic Carbon and Mineralization with Different Stands in Jinyun Mountain	CHEN Shi-qi, LÜ Sheng, GAO Ming, <i>et al.</i> (953)
Contribution of Root Biomass to Soil Organic Carbon Under Complex Landforms Conditions	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (961)
Transformation and Distribution of Soil Organic Carbon and the Microbial Characteristics in Response to Different Exogenous Carbon Input Levels in Paddy Soil	WANG Ji-fei, TONG Yao-yao, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (970)
Analysis of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Assessment on Vegetation Leaves in Baoji City	ZHANG Jun-hui, LIN Qing, JIANG Shan, <i>et al.</i> (978)
Effect of Biochar on Available Heavy Metals During Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHOU Ji, YU Ya-wei, JIANG Yue, <i>et al.</i> (987)
Influence of Sludge Retention Time on the Performance and Stability of Mesophilic Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Waste Activated Sludge	YUAN Hong-lin, MA Jing, XING Bao-shan, <i>et al.</i> (994)
Performance of Treating Straw and Animal Manure Mixture by an Integrated Process of Thermo-alkali-bi-enzyme Hydrolysis-anaerobic Digestion and Conditions of High Methane Yield	BIAN Ai-qin, YUAN Ye, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1003)