

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盐废水	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)
《环境科学》征订启事 (547)	
《环境科学》征稿简则 (828)	
信息 (581, 933, 952)	

硝化包埋菌颗粒氨吸附性能及动力学特性

于德爽¹, 吕廷廷¹, 陈光辉^{1,2*}, 王晓霞¹, 唐鹏¹, 黄硕¹, 刘诚诚¹, 杜世明¹

(1. 青岛大学环境科学与工程学院, 青岛 266071; 2. 北京工业大学城镇污水深度处理与资源化利用技术国家工程实验室, 北京 100124)

摘要: 采用水性聚氨酯(WPU)和聚乙烯醇-海藻酸钠(PVA-SA)制作硝化污泥包埋菌颗粒, 同时对比无污泥空白包埋菌颗粒, 研究不同初始氨氮浓度、pH、温度、盐度等对包埋菌颗粒 NH_4^+ -N吸附性能的影响; 通过吸附等温线、吸附热力学以及吸附动力学对包埋菌颗粒 NH_4^+ -N吸附过程进行解析. 结果表明, 硝化包埋菌颗粒的吸附容量大于空白包埋菌颗粒, WPU包埋菌颗粒的吸附容量高于PVA-SA; 初始氨氮浓度升高, 包埋菌颗粒的平衡吸附容量增大, 同时随着时间的增长, 吸附容量呈现先升高后降低最终逐渐达到平衡的过程; 中性条件(pH=7)下包埋菌颗粒 NH_4^+ -N吸附性能最好, 温度和盐度的升高抑制 NH_4^+ -N的吸附; 热力学研究表明该吸附过程是一个放热的过程. 吸附等温线显示包埋菌的 NH_4^+ -N吸附过程同时符合Langmuir等温式和Freundlich等温式, 在高能量水平上显示为多层吸附, 在低能量水平下显示为单层吸附; 包埋菌的 NH_4^+ -N吸附过程符合Lagergren准二级动力学模型, 表明 NH_4^+ -N与包埋菌颗粒表面存在化学基团的相互作用.

关键词: 包埋菌颗粒; 氨氮吸附; 影响因素; 吸附热力学; 吸附等温线; 吸附动力学模型

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2019)02-0774-09 **DOI:** 10.13227/j.hjkk.201805061

Characteristics of Ammonia Adsorption and Kinetics by Nitrifying Sludge Immobilized Pellets

YU De-shuang¹, LÜ Ting-ting¹, CHEN Guang-hui^{1,2*}, WANG Xiao-xia¹, TANG Peng¹, HUANG Shuo¹, LIU Cheng-cheng¹, DU Shi-ming¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. National Engineering Laboratory for Advanced Municipal Wastewater Treatment and Reuse Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: In order to explore the characteristics and mechanisms of ammonia adsorption by both nitrifying sludge waterborne polyurethane (WPU)-immobilized pellets and nitrifying sludge polyvinyl alcohol-sodium alginate (PVA-SA)-immobilized pellets, the ammonia adsorption characteristics of immobilized pellets under different initial ammonia concentrations, and the influences of temperature, pH, and salinity on ammonia adsorption were studied respectively. Moreover, the adsorption isotherms, thermodynamics, and kinetics model analysis were employed to investigate the adsorption process. The adsorption capacity increased as the initial ammonia concentration increased. The optimal pH was 7.0, and salinity and temperature exhibited an inhibitory effect on adsorption. The adsorption capacity for nitrifying sludge-immobilized pellets was higher than the pellets with no sludge; the adsorption capacity of WPU pellets was higher than that of PVA-SA pellets. The thermodynamics demonstrated that the adsorption process was a spontaneous exothermic process and that low temperature favored ammonia adsorption. The process was fitted to the Langmuir and Freundlich isotherm. It exhibited multilevel adsorption at higher energy (Freundlich isotherm) and single adsorption at lower energy by electrostatic force (Langmuir isotherm). Additionally, the process was consistent with the pseudo-second-order kinetic model, as it explained that chemical adsorption was the primary mechanism of ammonia adsorption by immobilized pellets.

Key words: nitrifying sludge immobilized pellets; ammonia adsorption; influence factors; thermodynamic parameters of adsorption; adsorption isotherms; adsorption kinetics model

氮素污染是导致水体富营养化的主要因素之一^[1]. 微生物去除 NH_4^+ -N一般需要经过好氧硝化、厌氧(缺氧)反硝化两个阶段. 硝化细菌是好氧硝化过程的主要菌种, 但其作为一种自养型微生物生长增殖速度缓慢, 并容易从反应器中流失, 这影响了整个脱氮过程的启动速度和去除效率. 采用包埋固定化技术将硝化细菌固定在载体材料内部, 在维持较高的细菌浓度的同时, 可有效抵御环境胁迫并提高抗冲击性, 是近年生物脱氮领域的重要研究方向之一^[2~5]. 然而由于包埋材料和污泥同时存在, 对

NH_4^+ -N有一定的吸附作用, 导致对物料平衡的计算有很大影响.

生物脱氮过程中氮元素的形态和转化途径具有多样性和同时性, 工程处理系统中氮元素的转化和

收稿日期: 2018-05-07; 修订日期: 2018-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51478229, 51708311); 山东省自然科学基金项目(ZR2017BEE076, ZR2017BEE002); 中国博士后科学基金项目(2018M630053, 2017M612209); 北京市博士后科学基金项目(2018-ZZ-012)

作者简介: 于德爽(1964~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: qdydsh@163.com

* 通信作者, E-mail: ghui0066@163.com

物料平衡分析与计算是一项复杂的任务^[6], 常规分析方法测得的硝化过程产生的 NO_2^- -N和 NO_3^- -N经常高于溶液中 NH_4^+ 的去除量, 这一现象通常归因于氨化、生物质矿化产生的 NH_4^+ -N发生硝化作用^[7]. Nielsen^[8]认为活性污泥对 NH_4^+ -N的吸附起到了一部分作用. 微生物细胞表面和胞外聚合物一般带负电, 因此活性污泥会吸附水中的阳离子和重金属离子. Schwitalla 等^[9]则通过序批式反应装置 (sequencing batch reactor, SBR) 研究了活性污泥在实验室以及污水处理厂条件下对 NH_4^+ -N的吸附和解吸性能. Bassin 等^[10]在实验室和中试条件下研究缺氧/好氧工艺下好氧颗粒污泥对 NH_4^+ -N的吸附时, 发现好氧颗粒污泥对 NH_4^+ -N也存在一定的吸附量. 本研究结果显示, 如果忽略活性污泥对 NH_4^+ -N的吸附量, 将会低估用于硝化反应的 NH_4^+ -N的量, 这个量约占进水中 NH_4^+ -N量的10%~25%, 污泥对 NH_4^+ -N的生物吸附作用不可忽略且需进一步深入研究. 目前国内对于 NH_4^+ -N吸附性能的研究较少, 仅有少量关于硝化污泥和生物膜对 NH_4^+ -N吸附性能的研究, 而对于包埋菌 NH_4^+ -N吸附性能的研究几乎没有.

本实验选用 WPU^[11]与 PVA-SA^[12]两种包埋材料分别对硝化污泥进行包埋固定化, 考察不同初始氨氮浓度以及温度、pH 和盐度对包埋菌颗粒 NH_4^+ -N吸附的影响; 采用吸附等温线、动力学和热力学描述实验数据, 对硝化污泥包埋菌吸附 NH_4^+ -N特性和机制进行深入分析, 并对两种不同包埋材料加以对比, 以期能对包埋菌 NH_4^+ -N吸附过程具有更深入地理解, 同时为包埋菌生物脱氮工艺特性研究提供理论基础, 推进包埋固定化脱氮技术的发展.

1 材料与方法

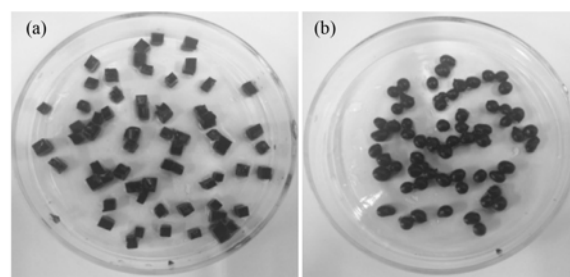
1.1 包埋菌颗粒的制备

水性聚氨酯 (WPU) 包埋菌颗粒: 实验用硝化污泥取自青岛某污水处理厂曝气池, 具有较好的硝化性能. 首先选取一定量污泥, 采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸进行酸化处理, 之后采用去离子水和 PBS 缓冲溶液各洗3次, 以去除污泥中残留氨氮. 将10 g 聚氨酯预聚体乳液与90 g 酸化处理后的泥水混合物混合, 然后依次加入5%过硫酸钾, 10% N,N,N,N -四甲基乙二胺和3%的活性炭后, 迅速搅拌均匀并转移到特制模具中, 静置5~10 min. 待凝胶聚合成型后, 从模具中取出, 切成 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的立方体, 并用去离子水彻底清洗, 将未交联的单体和未固定的硝化菌洗出, 浸泡于去离子水中, 避光

贮存^[13]. 同时制作空白包埋菌颗粒进行对比实验.

聚乙烯醇-海藻酸钠 (PVA-SA) 包埋菌颗粒: 将12.5%聚乙烯醇和2%海藻酸钠在95℃的水浴锅中搅拌2 h, 加入活性炭、处理过的硝化污泥以及等体积的海水搅拌完全. 使用注射器与镊子制取包埋菌颗粒, 将制取的包埋菌颗粒放进固化剂 (饱和硼酸+1%氯化钙) 内4℃固化18 h. 之后放入含有 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸二氢钾溶液内磷酸化1 h, 过筛, 蒸馏水冲洗30 s, 贮存^[14]. 同时制作空白包埋菌颗粒进行对比实验.

制作完成的 WPU 包埋菌颗粒和 PVA-SA 包埋菌颗粒如图1所示.



(a) WPU 包埋菌颗粒; (b) PVA-SA 包埋菌颗粒

图1 2种包埋菌颗粒

Fig. 1 Images of immobilized pellets

1.2 实验水质

本实验采用人工配水, 以 NH_4Cl 配制不同浓度的 NH_4^+ -N溶液, 实验前采用氮气对配制溶液进行吹脱以去除溶液中的溶解氧, 以此消除硝化反应对 NH_4^+ -N吸附实验结果造成的影响.

1.3 实验方法

不同初始氨氮浓度对 NH_4^+ -N吸附的影响实验: 配制质量浓度为20、40、60、80和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨氮贮备液, 与包埋菌颗粒混匀, 控制pH值为7.5左右, 温度为25℃, 进行吸附实验. 设定在0、5、10、15、30、45、60和90 min 取样, 测定上清液中 NH_4^+ -N的浓度.

温度对 NH_4^+ -N吸附的影响实验: 配制质量浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨氮贮备液, 调节溶液的温度为15、20、25、30和35℃, 控制pH值为7.5左右, 分别与预处理后的包埋菌颗粒混匀, 进行吸附实验.

pH 对 NH_4^+ -N吸附的影响实验: 配制质量浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨氮贮备液, 调节溶液的初始pH为3、5、7、9和11, 控制温度为25℃, 分别与预处理后的包埋菌颗粒混匀, 进行吸附实验.

盐度对 NH_4^+ -N吸附的影响实验: 配制质量浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨氮贮备液, 添加NaCl质量浓度分别为5、10、15和 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 控制pH值为7.5左

右, 温度为 25℃, 与预处理后的包埋菌颗粒混匀, 进行吸附实验.

1.4 分析方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$: 纳氏试剂光度法^[15]; pH 值、温度: WTW/Multi3420 测定仪; 包埋颗粒对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附能力采用吸附容量 Q_e 来表示, 氨氮去除率采用 φ 表示, 计算公式为:

$$Q_e = \frac{V(c_0 - c_e)}{W} \quad (1)$$

$$\varphi = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, Q_e 为吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_0 为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 溶液的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_e 为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 溶液的平衡浓度,

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 溶液的体积, L; W 为吸附剂的投加量, g; φ 为氨氮去除率, %.

2 结果与讨论

2.1 氨氮吸附影响因素

2.1.1 不同初始氨氮浓度对包埋菌颗粒 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附的影响

包埋菌颗粒 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附性能的影响如图 2 所示, 包埋菌颗粒对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附与反应时间密切相关. 在接触的前 30 min 内, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附速率较快, 溶液中大部分 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 被吸附; 随着反应的进行, 吸附量有所下降, 发生快速解吸现象, 之后吸附速率趋于缓慢, 直到 60 min 时吸附逐渐达到

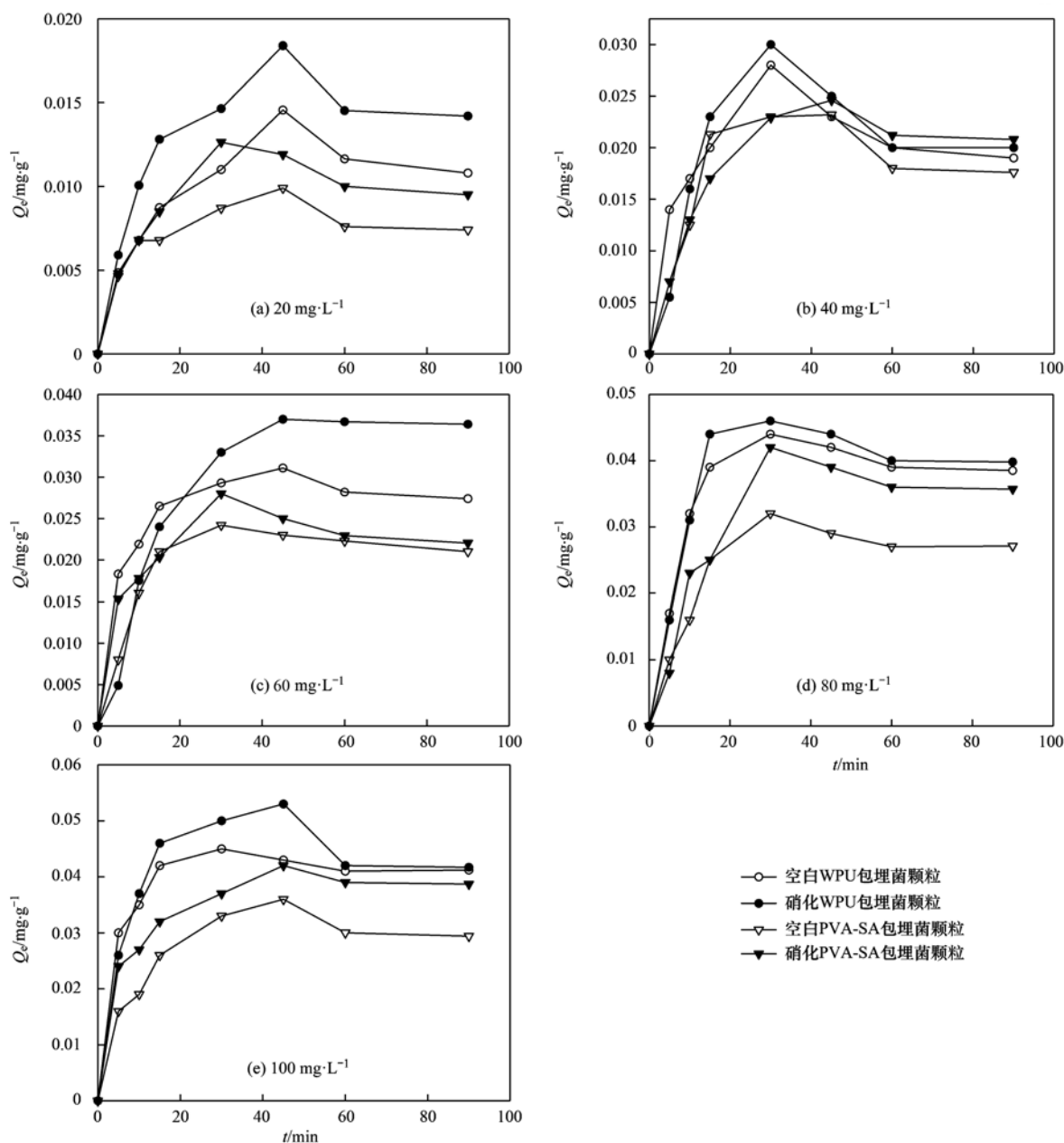


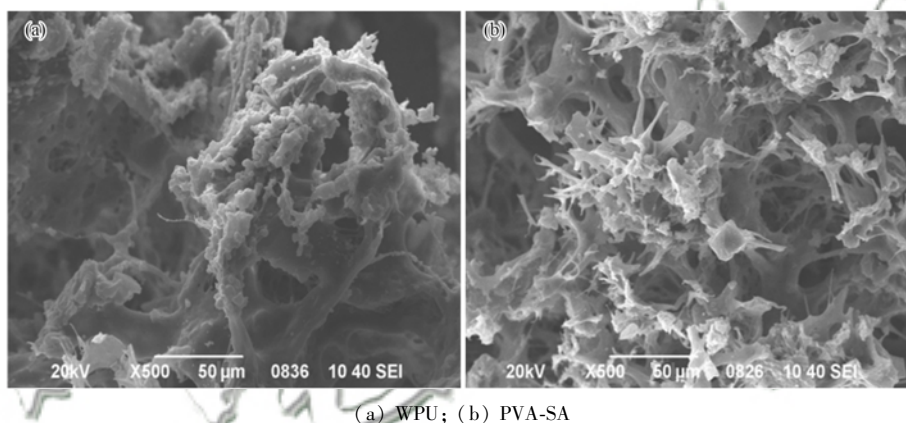
图2 不同初始氨氮浓度对包埋菌颗粒 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 吸附的影响

Fig. 2 Different initial ammonia concentrations during ammonia adsorption by immobilized pellets

平衡状态, NH_4^+ -N 浓度基本保持不变. 此外, 当初始氨氮质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 4 种包埋菌颗粒(硝化 WPU 包埋菌颗粒、硝化 PVA-SA 包埋菌颗粒、空白 WPU 包埋菌颗粒和空白 PVA-SA 包埋菌颗粒) 达平衡时的吸附容量分别为 0.0142 、 0.00952 、 0.0108 和 $0.00744 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 当初始氨氮质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 4 种包埋菌颗粒达平衡时的吸附容量分别为 0.417 、 0.0387 、 0.0412 和 $0.0294 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 无论 WPU 包埋菌颗粒还是 PVA-SA 包埋菌颗粒, 增加初始氨氮浓度, NH_4^+ -N 吸附量均会增加. 分析造成 NH_4^+ -N 吸附量增加的原因有两点: 一是初始氨氮浓度的增加, 导致包埋菌颗粒与 NH_4^+ 接触的机会增加, 加大了 NH_4^+ -N 吸附发生的几率; 二是初始氨氮浓度的增加, 会产生一个较高的浓度梯度, 进而提供足够

的驱动力来吸附溶液中的 NH_4^+ [10].

同时, 从图 2 可以看出, 相较于空白包埋菌颗粒, 添加了硝化污泥的包埋菌颗粒的吸附容量较高, 这可能是由于加入硝化污泥能够增大 NH_4^+ -N 与包埋菌颗粒的接触面积, 增加吸附点位, 从而增加 NH_4^+ -N 吸附容量; 另一方面, 硝化污泥本身对氨氮的吸附也起到一定作用 [8]. 此外, WPU 制作的包埋菌颗粒 NH_4^+ -N 吸附量高于 PVA-SA, 通过扫描电镜分析(图 3), WPU 包埋菌颗粒的孔隙直径约为 $65.08 \mu\text{m}$, PVA-SA 包埋菌颗粒的孔隙直径约为 $34.48 \mu\text{m}$, 较大的孔隙提供更多的吸附点位, 因此 WPU 包埋菌颗粒的 NH_4^+ -N 吸附量大于 PVA-SA, 同时这也说明 WPU 制作的包埋菌颗粒传质性能更好, 生物活性也会更高, 相比 PVA-SA, 更适合作为制作包埋菌的材料.



(a) WPU; (b) PVA-SA

图 3 2 种包埋菌颗粒扫描电镜

Fig. 3 SEM images of immobilized pellets

2.1.2 温度对包埋菌颗粒 NH_4^+ -N 吸附的影响

图 4 为吸附容量随温度的变化曲线, 在 15°C 时, 4 种包埋菌颗粒(WPU 包埋菌颗粒、PVA-SA 包埋菌颗粒、空白 WPU 包埋菌颗粒和空白 PVA-SA 包埋菌颗粒) Q_e 分别为 0.0421 、 0.0382 、 0.0349 和 $0.0339 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, φ 分别为 38.5% 、 37.6% 、 30.1% 和 29.3% ; 而随着温度升高, 4 种包埋菌颗粒的 Q_e 和 φ 均逐渐降低, 到 35°C 时, 4 种包埋菌颗粒的 Q_e 分别降低了 47.1% 、 55.8% 、 46.9% 和 57.2% , φ 分别降低了 33.9% 、 42.6% 、 31.8% 和 52.8% . 说明随着温度的升高, 包埋菌的 NH_4^+ -N 吸附性能降低, 低温更有利于提高包埋菌的 NH_4^+ -N 吸附性能. 这主要是由于低温提高了包埋菌颗粒表面吸附点位与 NH_4^+ -N 的物理化学结合力. 与 Muttalib 等 [16] 在研究棕榈油厂活性污泥吸附 NH_4^+ -N 的过程中发现的现象一致. 吸附容量随着温度的增加而降低, 由此推测吸附过程可能是放热的, 李芸等 [17] 对厌氧氨氧化颗粒污泥对 NH_4^+ -N 吸附的特征研究,

文献 [18] 对 NH_4^+ -N 吸附的热力学分析以及本文在后面的热力学分析证明, 随着温度的升高 NH_4^+ -N 与硝化污泥包埋菌颗粒吸附点位的物理化学结合力会逐渐降低.

2.1.3 pH 对包埋菌颗粒 NH_4^+ -N 吸附的影响

pH 对包埋菌颗粒 NH_4^+ -N 吸附的影响如图 5 所示, 随着 pH 的升高, 包埋菌颗粒对 NH_4^+ -N 的吸附量以及氨氮去除率呈先上升后下降的趋势, 在 pH 为 7 时达到最大. 张玉妹等 [19] 在研究碱性净水污泥对水中 NH_4^+ -N 的吸附效能过程中也得到类似结论. 当 pH 相对较低时, H^+ 的浓度较高, H^+ 和溶液中 NH_4^+ 对硝化污泥包埋菌颗粒产生竞争性吸附, 且 H^+ 的直径相较于 NH_4^+ 来说更小, 更容易进入孔隙中, 这将导致 H^+ 大量占据硝化污泥包埋菌颗粒的吸附点位, 进而产生斥力作用阻碍 NH_4^+ 的靠近, 从而影响包埋菌颗粒对 NH_4^+ -N 的吸附量 [20]; 随着 pH 的升高, H^+ 浓度逐渐减少, 竞争性作用将逐渐减弱, 吸附点位也逐步释放, 硝化包埋菌颗粒的

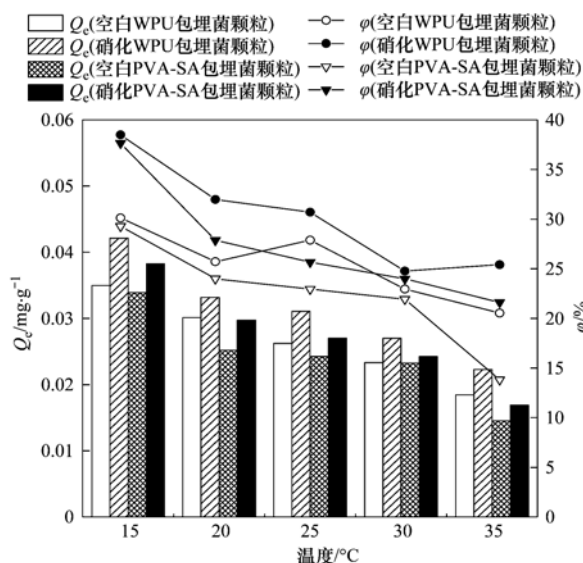
图4 温度对包埋菌颗粒 NH_4^+ -N吸附的影响

Fig. 4 Temperature during ammonia adsorption by immobilized pellets

NH_4^+ -N吸附会逐渐升高. 而随着 pH 持续升高, 溶液中的 NH_4^+ 与 OH^- 作用, NH_4^+ 部分转化为水溶性 NH_3 , 减弱了硝化包埋菌颗粒与 NH_4^+ 的离子交换能力, 降低了 NH_4^+ -N 吸附量^[21]. 因此中性条件下, 包埋菌颗粒的 NH_4^+ -N 吸附性能最高.

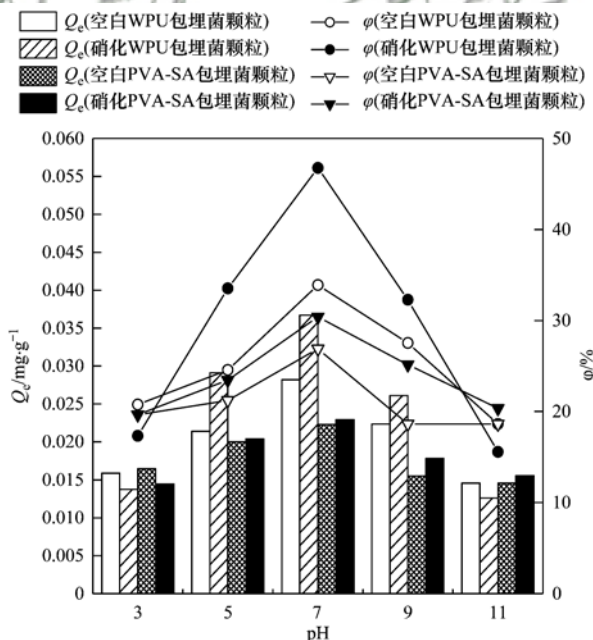
图5 pH 对包埋菌颗粒 NH_4^+ -N吸附的影响

Fig. 5 The pH during ammonia adsorption by immobilized pellets

2.1.4 盐度(NaCl)对包埋菌颗粒 NH_4^+ -N吸附的影响

Lin 等^[22]认为微生物对 NH_4^+ 的吸附可以看作离子交换的过程, 而 NH_4^+ -N 的吸附量和充当交换的阳离子有关, 因此研究盐度 (NaCl) 对包埋菌颗粒 NH_4^+ -N 吸附的影响有利于对其机制的理解. 不同质量浓度 NaCl 条件下对包埋菌颗粒的 NH_4^+ -N 吸附性能如图 6 所示, 随着盐度的增加, 包埋菌颗粒的

NH_4^+ -N 吸附量及 NH_4^+ -N 的去除率逐渐降低. 当 NaCl 质量浓度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 4 种包埋菌颗粒 (WPU 包埋菌颗粒、PVA-SA 包埋菌颗粒、空白 WPU 包埋菌颗粒和空白 PVA-SA 包埋菌颗粒) Q_e 分别为 0.0314 、 0.0221 、 0.0262 和 $0.0197 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 而当 NaCl 质量浓度升为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 4 种包埋菌颗粒对 NH_4^+ -N 的吸附量极少, 分别为 0.00723 、 0.0127 、 0.0117 和 $0.0137 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, ϕ 分别降低了 78.2% 、 56.5% 、 66.8% 和 46.9% , 盐度的升高抑制包埋菌颗粒对 NH_4^+ -N 的吸附. 盐度对包埋菌颗粒 NH_4^+ -N 吸附的影响主要是由于 Na^+ 的质量浓度较高时, Na^+ 和溶液中 NH_4^+ 对硝化包埋菌颗粒产生竞争性吸附, 导致 NH_4^+ -N 吸附量减少. 此外, 当盐度较高时, WPU 包埋菌颗粒的吸附容量比 PVA-SA 包埋菌颗粒的吸附容量低, 说明 WPU 包埋菌颗粒内孔隙较大, 阳离子的竞争作用更强, 导致包埋菌颗粒对 NH_4^+ -N 的吸附性能降低.

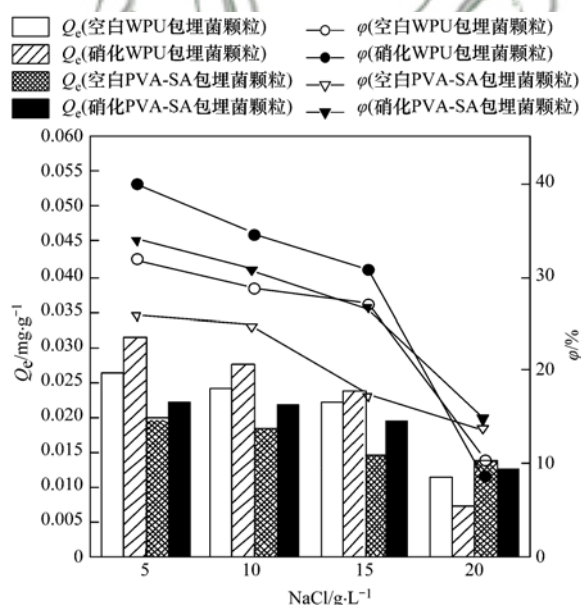
图6 盐度对包埋菌颗粒 NH_4^+ -N吸附的影响

Fig. 6 NaCl content during ammonia adsorption by immobilized pellets

2.2 吸附等温线

吸附等温线是描述体系中吸附剂表面和溶液中吸附质数量关系的曲线, 一般用来描述吸附过程, 反映吸附机制. Langmuir 吸附等温模型适用于物理和化学吸附类型, 即假定吸附发生在均匀的表层, 且吸附属于单分子层的吸附, 吸附的分子之间不发生相互作用. 其方程为^[15]:

$$Q_e = Q_{\max} \frac{k_e c_e}{1 + k_e c_e} \quad (3)$$

式中, $Q_{\max}$ 为吸附剂的最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_e 为 Langmuir 吸附平衡常数; c_e 为 NH_4^+ -N 溶液的平衡浓

度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Freundlich 吸附等温模型同样适合物理和化学吸附, 用来描述不均匀的、吸附后粒子发生相互作用的表面吸附过程. 方程形式如下:

$$Q_e = k_F c_e^{1/n} \quad (4)$$

式中, k_F 为 Freundlich 吸附平衡常数, $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}$.

Tempkin 吸附等温线的方程描述为:

$$Q_e = B \ln A + B \ln c_e \quad (5)$$

式中, $B = RT/b$, 其中, b 为与结合位点的亲合性相关的平衡常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; A 为 Tempkin 吸附平衡常数.

利用以上 3 种模型对硝化包埋菌颗粒在 15、25 和 35℃ 下吸附不同浓度 NH_4^+ -N 的结果进行了拟合, 结果见表 1. 比较 R^2 可以看出, Langmuir 吸附等温方程和 Freundlich 吸附等温方程对 WPU 包埋菌颗粒和 PVA-SA 包埋菌颗粒的 NH_4^+ -N 吸附过程拟合度较好, Tempkin 模型的拟合程度较低, 不适合表达

包埋菌颗粒的 NH_4^+ -N 吸附过程. 在 Langmuir 公式中, k_e 表示吸附结合能常数, k_e 的值越大, 表示与 NH_4^+ -N 之间的结合就越强^[23]. WPU 包埋菌颗粒在 15℃ 的条件下 k_e 为 0.198, 在 35℃ 的条件下 k_e 为 0.015 8; PVA-SA 包埋菌颗粒在 15℃ 的条件下 k_e 为 0.105, 在 35℃ 的条件下 k_e 为 0.030 9. 表明 15℃ 时 WPU 包埋菌颗粒与 NH_4^+ -N 的结合更强, NH_4^+ -N 在包埋菌颗粒上的吸附是单层覆盖且吸附点位均匀. 在 Freundlich 吸附等温模型中, k_F 为包埋菌颗粒对 NH_4^+ -N 吸附能力大小的常数, 理论上 k_F 越大, 包埋菌颗粒吸附能力越强^[24]. 表 1 数据表明温度较低时, k_F 值较大, 吸附能力较强, 因此 Freundlich 吸附等温模型也能表明在 15℃ 时包埋菌颗粒与 NH_4^+ -N 的结合更强, NH_4^+ -N 在包埋菌颗粒上的吸附是不均匀的, 且吸附后粒子发生相互作用的吸附过程. 由于两个等温线方程都呈线性相关, 在更高的能量水平上显示为多层吸附 (Freundlich 等温线), 较低的能量水平下由于静电力作用显示为单层吸附 (Langmuir 等温线)^[25].

表 1 硝化包埋菌颗粒吸附 NH_4^+ -N 的等温方程参数

Table 1 Adsorption and parameters of ammonia adsorption by immobilized pellets

包埋类别	温度 /℃	Langmuir 等温线			Freundlich 等温线			Tempkin 等温线		
		k_e	q	R^2	k_F	$1/n$	R^2	A	B	R^2
WPU	15	0.198 2	0.044 6	0.998 1	0.019 2	0.185 2	0.987 2	20.44	0.009 7	0.898 3
	25	0.056 1	0.050 4	0.947 2	0.009 1	0.351 2	0.947 2	0.839 4	0.009 7	0.898 3
	35	0.015 8	0.050 3	0.870 4	0.004 4	0.447 5	0.965 2	0.353 0	0.009 2	0.889 0
PVA-SA	15	0.104 5	0.042 2	0.943 5	0.011 0	0.273 2	0.938 4	1.938 6	0.007 1	0.876 1
	25	0.056 5	0.043 1	0.955 2	0.008 3	0.331 8	0.976 0	0.894 8	0.008 1	0.919 7
	35	0.030 9	0.043 0	0.922 5	0.003 4	0.461 4	0.835 3	0.267 8	0.008 5	0.726 1

2.3 吸附热力学

进行吸附过程的热力学参数分析对解析包埋菌 NH_4^+ -N 吸附原理是非常重要的, 它包括 Gibbs 自由能 (ΔG^θ)、焓变 (ΔH^θ) 和熵变 (ΔS^θ). 包埋菌颗粒 NH_4^+ -N 吸附热力学参数可通过如下公式计算:

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (6)$$

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H^\theta}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\theta}{R} \quad (7)$$

式中, K_e 为等温方程常数, $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

绘制 $\ln K_e$ 与 $1/T$ 的散点图, 并进行线性拟合 (图 7), 通过斜率和截距可求出 ΔH^θ 和 ΔS^θ . ΔH^θ 小于 0, 说明该吸附过程是一个放热的过程, 随着温度的升高会对吸附产生抑制, 与前面的温度实验形成印证. ΔS^θ 小于 0, 说明吸附过程中固液两相分界面自由度降低^[16]. 因此, 硝化包埋菌颗粒对 NH_4^+ -N 的吸附是一个放热过程, 低温有利于提高包

埋菌颗粒表面吸附点位与 NH_4^+ -N 的物理化学结合力, 更有利于吸附的发生. 这也解释了硝化包埋菌颗粒对 NH_4^+ -N 的吸附容量随温度的升高而降低的原因.

2.4 吸附动力学

在研究包埋菌颗粒对 NH_4^+ -N 的吸附过程, 可以从动力学方面进行描述. 动力学模型拟合主要描述 NH_4^+ -N 随时间在固液两相中的分配过程, 对吸附机制的理解起到帮助作用. 包埋菌颗粒 NH_4^+ -N 吸附过程用到的模型主要有 Lagergren 准一级动力学模型和准二级动力学模型.

准一级动力学模型用于研究液相-固相体系的吸附过程, 可以用下式表示^[26]:

$$\lg(C_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (8)$$

对式 (8) 进行积分变形后, 得到如下式 (9):

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

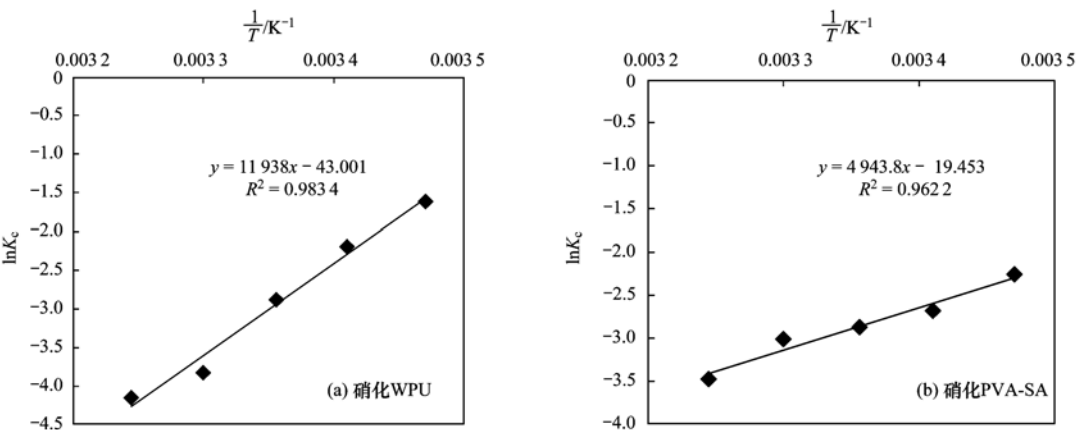


图7 包埋菌颗粒NH₄⁺-N吸附热力学

Fig. 7 Thermodynamic parameters of ammonia adsorption by immobilized pellets

式中, Q_e 为吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_t 为时间 t 时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学速率常数, min^{-1} . 准二级动力学模型可以表示为^[27]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (10)$$

式中, k_2 为准二级动力学速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$.

本实验对不同初始氨氮浓度下硝化包埋菌颗粒的NH₄⁺-N吸附结果进行 Lagergren 准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合, 拟合的动力学参数如表2所示.

由表2可以看出, 准一级动力学拟合平均相关系数分别为0.9174和0.9407, 准二级动力学模型拟合平均相关系数分别为0.9496和0.9749, 无论

是WPU包埋菌颗粒还是PVA-SA包埋菌颗粒, 准二级动力学模型的拟合效果均比准一级动力学模型的拟合效果好. 此外, 实验所获得的平衡吸附量与准一级动力学模型模拟的值也有一定差别, 更接近准二级动力学模型, 说明硝化包埋菌颗粒对NH₄⁺-N的吸附是一个准二级反应. 李芸等^[17]在对ANAMMOX颗粒污泥吸附NH₄⁺-N特性研究、吴云海^[28]和范晓丹等^[29]在研究活性污泥对重金属离子的吸附时, 也同样获得了类似的结果. Weber等^[30]的研究表明, 准一级动力学模型一般仅能较好地描述吸附过程的前过程. 因此硝化包埋菌颗粒对NH₄⁺-N的吸附是以化学吸附为主要速率控制步骤的吸附过程, 即NH₄⁺-N与硝化包埋菌颗粒表面存在化学基团的作用^[31].

表2 不同氨氮初始浓度下包埋菌颗粒吸附动力学参数

Table 2 Kinetic model parameters of ammonia adsorption by immobilized pellets under different initial ammonia concentrations								
包埋类别	初始氨氮浓度 /mg·L ⁻¹	$Q_{e, \text{exp}}^{1)}$ /mg·g ⁻¹	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
			k_1	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	k_2	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
WPU	20	0.014 6	0.015 66	0.104 77	0.941 04	19.023 75	0.015 505	0.972 1
	40	0.03	0.023 79	0.116 57	0.798 67	32.956 1	0.020 921	0.933 9
	60	0.037	0.038 13	0.060 6	0.975 27	0.870 19	0.049 436	0.877 6
	80	0.046	0.043 31	0.133 2	0.934 83	11.724 41	0.041 985	0.983 7
	100	0.053	0.047 01	0.168 49	0.937 16	31.748 23	0.042 898	0.981
	平均		0.033 58	0.116 73	0.917 39	19.264 54	0.034 149	0.949 66
PVA-SA	20	0.012 6	0.010 96	0.110 68	0.913 41	97.89	0.010216	0.970 2
	40	0.0246	0.022 71	0.089 68	0.965 02	42.929	0.023 294	0.972 9
	60	0.028	0.024 12	0.161 73	0.928 21	43.617	0.022 927	0.987 1
	80	0.042	0.038 67	0.080 55	0.933 84	23.858	0.041 915	0.949
	100	0.042	0.038 9	0.141 92	0.963 02	24.349	0.041 069	0.995 1
	平均		0.027 07	0.116 91	0.940 7	46.528 6	0.027 884	0.974 86

1) $Q_{e, \text{exp}}$ 为实验获得的平衡吸附量

3 结论

(1) 硝化包埋菌颗粒对NH₄⁺-N的吸附过程较快, 在60 min左右已达到吸附平衡, NH₄⁺-N的吸附

量随着NH₄⁺-N浓度的升高而增大. WPU包埋菌颗粒的吸附容量比PVA-SA包埋菌颗粒的吸附容量高, 添加硝化污泥的包埋菌颗粒吸附容量比空白包埋菌颗粒吸附容量高.

(2) 影响因素实验表明, NH_4^+ -N 吸附最佳 pH 值为 7.0, 盐度及温度对 NH_4^+ -N 吸附有抑制作用, 盐度越高抑制作用越强, 包埋菌颗粒对 NH_4^+ -N 的吸附量随温度的升高而降低。

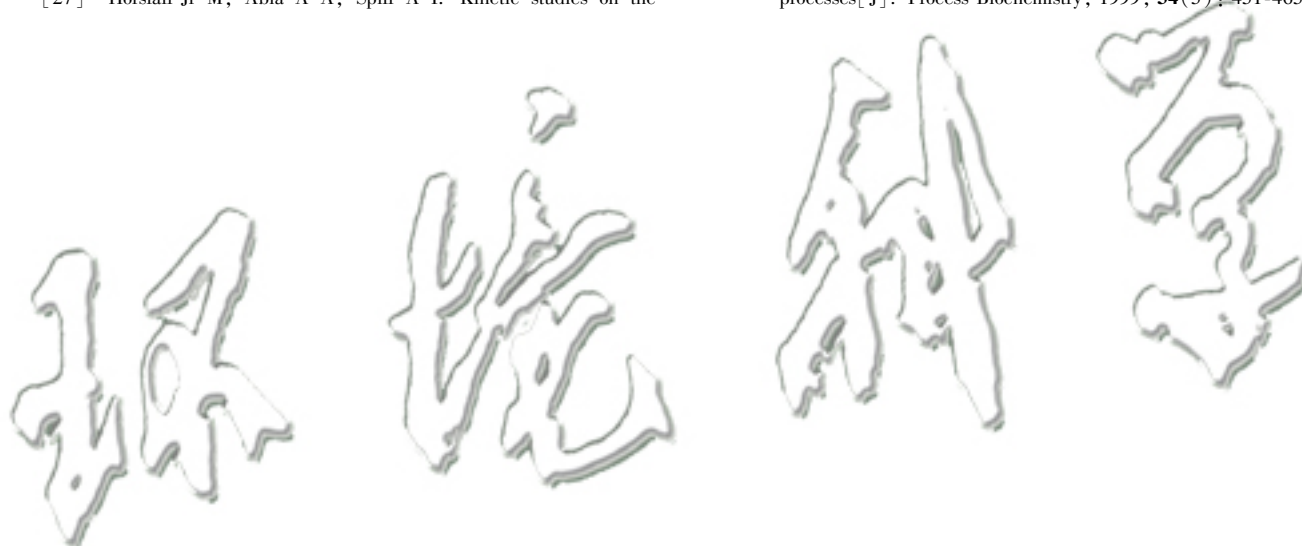
(3) Langmuir 等温线和 Freundlich 等温线能更好地描述硝化包埋菌颗粒 NH_4^+ -N 吸附过程, 包埋菌颗粒的 NH_4^+ -N 吸附过程在更高的能量水平上显示为多层吸附 (Freundlich 等温线), 较低的能量水平下显示为单层吸附 (Langmuir 等温线)。热力学研究表明, 硝化包埋菌颗粒吸附 NH_4^+ -N 的过程是一个自发的放热过程, 低温有利于提高包埋菌颗粒表面吸附点位与 NH_4^+ -N 的物理化学结合力, 更有利于吸附的发生。

(4) 硝化包埋菌颗粒对 NH_4^+ -N 的吸附过程符合准二级动力学模型, 该吸附过程以化学吸附为主, 同时 NH_4^+ -N 与硝化包埋菌颗粒表面存在化学基团的相互作用。

参考文献:

- [1] 柴超, 俞志明, 宋秀贤, 等. 长江口水域富营养化特性的探索性数据分析[J]. 环境科学, 2007, **28**(1): 53-58.
Chai C, Yu Z M, Song X X, *et al.* Exploratory data analysis to the study of eutrophication in the Yangtze River estuary, China [J]. Environmental Science, 2007, **28**(1): 53-58.
- [2] 许晓毅, 张婷婷, 尤晓露, 等. 包埋固定化硝化污泥处理氨氮废水的过程特性[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(10): 2988-2996.
Xu X Y, Zhang T T, You X L, *et al.* Process characteristics of ammonia wastewater treatment by embedded immobilized nitrifying sludge [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(10): 2988-2996.
- [3] 于濛雨, 刘毅, 田玉斌, 等. 包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 2925-2930.
Yu M Y, Li Y, Tian Y B, *et al.* Efficient and stable operation of shortcut nitrification by entrapping ammonia oxidizing bacteria [J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 2925-2930.
- [4] Zhang L S, Wu W Z, Wang J L. Immobilization of activated sludge using improved polyvinyl alcohol (PVA) gel [J]. Journal of Environmental Science, 2007, **19**(11): 1293-1297.
- [5] Jeong D, Cho K, Lee C H, *et al.* Integration of forward osmosis process and a continuous airlift nitrifying bioreactor containing PVA/alginate-immobilized cells [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **306**: 1212-1222.
- [6] Puig S, van Loosdrecht M C M, Colprim J, *et al.* Data evaluation of full-scale wastewater treatment plants by mass balance[J]. Water Research, 2008, **42**(18): 4645-4655.
- [7] 王昌稳, 赵白航, 李军, 等. 好氧颗粒污泥吸附氨氮性能[J]. 化工学报, 2014, **65**(3): 942-947.
Wang C W, Zhao B H, Li J, *et al.* Performance of ammonia adsorption by aerobic granular sludge[J]. CIESC Journal, 2014, **65**(3): 942-947.
- [8] Nielsen P H. Adsorption of ammonium to activated sludge[J]. Water Research, 1996, **30**(3): 762-764.
- [9] Schmittalla P, Mennerich A, Austermann-Haun U, *et al.* NH_4^+ ad-/desorption in sequencing batch reactors: simulation, laboratory and full-scale studies [J]. Water Science & Technology, 2008, **58**(2): 345-350.
- [10] Bassin J P, Pronk M, Kraan R, *et al.* Ammonium adsorption in aerobic granular sludge, activated sludge and anammox granules [J]. Water Research, 2011, **45**(16): 5257-5265.
- [11] 邓海亮, 李军, 陈光辉, 等. 水性聚氨酯 (WPU) 包埋活性污泥的亚硝化反应[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(7): 3496-3502.
Deng H L, Li J, Chen G H, *et al.* Nitritation with immobilized active sludge by waterborne polyurethane (WPU) [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(7): 3496-3502.
- [12] Ali M, Oshiki M, Rathnayake L, *et al.* Rapid and successful start-up of anammox process by immobilizing the minimal quantity of biomass in PVA-SA gel beads [J]. Water Research, 2017, **79**: 147-157.
- [13] 陈光辉, 李军, 邓海亮, 等. 厌氧氨氧化污泥包埋固定化及其脱氮效能[J]. 北京工业大学学报, 2015, **41**(4): 612-620.
Chen G H, Li J, Deng H L, *et al.* Nitrogen removal performance of immobilized anammox sludge [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2015, **41**(4): 612-620.
- [14] 单晓静, 于德爽, 李津, 等. 海水优化 ANAMMOX 包埋固定化及其处理含海水污水的脱氮性能[J]. 环境科学, 2018, **39**(4): 1677-1687.
Shan X J, Yu D S, Li J, *et al.* Characteristics and performance of embedded anammox bacteria in treating saline wastewater [J]. Environmental Science, 2018, **39**(4): 1677-1687.
- [15] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 254-256.
- [16] Muttalib N A, Harun A B, Vadivelu V M. Adsorption of ammonium using waste activated sludge from palm oil mill effluent treatment plant [J]. International Journal of Global Environmental Issues, 2012, **12**(2): 256-268.
- [17] 李芸, 张彦灼, 李军, 等. ANAMMOX 颗粒污泥吸附氨氮特性及其影响因素[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(3): 741-750.
Li Y, Zhang Y Z, Li J, *et al.* Characteristics and influence factors of ammonia adsorption by ANAMMOX granular sludge [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(3): 741-750.
- [18] Rodríguez-Iznaga I, Gómez A, Rodríguez-Fuentes G, *et al.* Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni^{2+} and NH_4^+ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2002, **53**(1-3): 71-80.
- [19] 张玉妹, 韩乙萱, 魏杰, 等. 碱改性净水污泥对水中氨氮的吸附效能研究[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(10): 2484-2490.
Zhang Y M, Han Y X, Wei J, *et al.* Adsorption efficiency of alkali-modified water treatment sludge for ammonia nitrogen in water [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(10): 2484-2490.
- [20] 兰雄. CIBR 活性污泥对氨氮的吸附及氮平衡研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
Lan X. Study on adsorption of ammonium to activated sludge and mass balance of nitrogen in continuous-flow integrated biological reactor [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015.
- [21] Karadag D, Tok S, Akgul E, *et al.* Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gordes clinoptilolite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **153**(1-2): 60-66.
- [22] Lin Y M, Bassin J P, van Loosdrecht M C M. The contribution

- of exopolysaccharides induced struvites accumulation to ammonium adsorption in aerobic granular sludge [J]. *Water Research*, 2012, **46**(4): 986-992.
- [23] Ahmad A A, Hameed B H. Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**(2-3): 1538-1543.
- [24] Zhao Y F, Zhang B, Zhang X, *et al.* Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **178**(1-3): 658-664.
- [25] Saltalt K, Sart A, Aydtm M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yuldtzeli) zeolite for environmental quality [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **141**(1): 258-263.
- [26] Haghseresht E, Lu G Q. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents [J]. *Energy & Fuels*, 1998, **12**(6): 1100-1107.
- [27] Horsfall Jr M, Abia A A, Spiff A I. Kinetic studies on the adsorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* cranz) tuber bark waste [J]. *Bioresource Technology*, 2006, **97**(2): 283-291.
- [28] 吴云海, 胡玥, 谢正威. SBR 活性污泥吸附水中重金属离子的研究[J]. *水资源保护*, 2010, **26**(5): 71-74.
- Wu Y H, Hu Y, Xie Z W. Study on adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by SBR activated sludge[J]. *Water Resources Protection*, 2010, **26**(5): 71-74.
- [29] 范晓丹, 洪惠, 张襄楷. 微波法再生污泥活性炭对水中重金属的吸附特性[J]. *净水技术*, 2015, **34**(3): 41-44, 54.
- Fan X D, Hong H, Zhang X K. Adsorption property of heavy metals in aqueous solution with regenerated activated carbon from sewage sludge by microwave method [J]. *Water Purification Technology*, 2015, **34**(3): 41-44, 54.
- [30] Weber W J, Morris J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 1963, **83**(2): 31-60.
- [31] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, **34**(5): 451-465.



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)