

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.7

第40卷 第7期

目次

《大气污染防治行动计划》实施的环境健康效果评估	武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇, 冯涛, 蔡泽林 (2961)
基于达标约束的南京市环境空气质量情景模拟	谢放尖, 史之浩, 李婧祎, 郑新梅, 胡建林, 刘春蕾, 杨峰 (2967)
郑州市 PM _{2.5} 中水溶性离子特征及来源分析	杨留明, 王申博, 郝祺, 韩士杰, 李晨, 赵庆炎, 燕启社, 张瑞芹 (2977)
能见度与 PM _{2.5} 浓度关系及其分布特征	王继康, 张恒德, 桂海林, 饶晓琴, 张碧辉 (2985)
基于扩散模式反演的橡胶轮胎制造行业 VOCs 排放特征	白红祥, 魏巍, 王雅婷, 任云婷, 臧佳欣, 程水源 (2994)
太原市环境空气中挥发性芳香烃碳同位素组成及来源	李颖慧, 闫雨龙, 李志生, 郝爱胜, 李如梅, 杨帆, 彭林 (3001)
办公楼聚集区空气中 PBDEs 谱分布与污染特征	王琳, 邓雅佳, 廖晓勇, 曹红英, 焦杏春 (3008)
南北水调东线中游枢纽湖泊有色可溶性有机物来源组成特征	张柳青, 彭凯, 周蕾, 石玉, 李元鹏, 周永强, 龚志军, 张运林, 杨艳 (3018)
黄土丘陵沟壑区小流域不同水体氢氧同位素特征	张荷惠子, 于坤霞, 李占斌, 李鹏, 赵宾华, 柯浩成, 蒋凯鑫 (3030)
基于碳氮同位素的澜沧江水库 TOC 来源差异性分析	王从锋, 胡子龙, 杨正健, 丹勇, 赵萍, 郝文超, 聂小芬, 聂睿, 徐刘得, 刘德富 (3039)
李家河水库污染物来源及水体分层对水质的影响	徐进, 黄廷林, 李凯, 杨尚业, 温成成, 林子深, 李衍庆, 刘雪晴 (3049)
水库淹没带土壤有机氯农药分布特征及风险评价	王霞, 张青琢, 赵高峰, 王晓燕 (3058)
银川市湿地表层水中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价	田大年, 党丽慧, 丁润梅, 蔡倩, 张鹏举, 汪岭, 杨慧芳 (3068)
人类活动影响下的垂直气候带岩溶泉地球化学特征对比: 以重庆金佛山水房泉、碧潭泉为例	谢国文, 杨平恒, 盛婷, 邓书金, 洪爱花 (3078)
漓江冲洪积扇地下水化学特征及控制因素分析	唐金平, 张强, 胡漾, 张宇, 聂保伟 (3089)
三峡库区蓄水期和非蓄水期附石藻类群落变化及其影响因子分析	付君珂, 刘黎, 贺新宇, 张红波, 董聪聪, 杨燕君, 施军琼, 吴忠兴 (3099)
降雨对香溪河库湾主要藻种原位生长的影响	翁传松, 刘德富, 张佳磊, 龚川, 沈旭舟 (3108)
绿狐尾藻分解及其氮磷释放特征	童雄, 罗沛, 刘锋, 黄敏, 陈哲, 肖润林, 吴金水 (3118)
微藻固定化条件优化及其污水氨氮去除潜力分析	刘祥, 王婧瑶, 吴娟娟, 彭飞, 王凯军 (3126)
钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附特性	张政, 冯长生, 张晓瑞, 郑建奎, 蒋彩云, 李攀杰, 王玉萍 (3135)
基于缺陷重构的类芬顿光催化剂在降解染料废水中的应用	唐清文, 安晓强, 兰华春, 刘会娟, 李海翔 (3146)
N 原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解 RBK5 染料废水	于永波, 黄湾, 董正玉, 吴丽颖, 张倩, 洪俊明 (3154)
Cu ²⁺ 对以 NO ₃ ⁻ 为电子受体反硝化过程的影响	买文可, 彭永臻, 吉建涛 (3162)
CANON 中试反应器启动及性能优化	孙庆花, 吴迪, 周家中, 郑志佳 (3169)
好氧段碳源浓度对同步去除和富集磷酸盐生物膜的影响	徐林建, 潘杨, 章豪, 冯鑫, 魏攀龙, 尤星怡 (3179)
有机物特性对 AAO 系统污泥沉降性能的影响	刘小博, 袁林江, 陈希, 薛欢婷 (3186)
不同污泥浓度下缺氧 FNA 对硝化菌活性的影响	吕心涛, 周桐, 田夏迪, 谷鹏超, 杨岸明, 王佳伟, 张树军 (3195)
ANAMMOX 菌铁自养反硝化工艺的稳定性	张文静, 黄勇, 毕贞, 胡羽婷, 董石语 (3201)
在线 NaClO 反洗对倒置 A ² O-MBR 系统微生物群落的影响	王旭东, 高森, 王莹莹, 杨永哲, 刚家斌, 符国力, 王磊 (3208)
基于有机物释放和经济性的污泥预处理方法评价	袁悦, 谭学军, 郑舍予 (3216)
北京市清水与再生水协同利用优化模型	张田媛, 谭倩, 王淑萍 (3223)
N-亚硝胺在不同处理工艺污水处理厂中的分布及其去除	柳王荣, 赵建亮, 杨愿愿, 姚理, 刘有胜, 应光国 (3233)
北京市生活污水中曲马多和芬太尼的赋存	周子雷, 杜鹏, 白雅, 韩胜, 黄红梅, 徐泽琼, 李喜青 (3242)
贵阳市污水处理厂中典型抗生素的污染水平及生态风险	杨钊, 李江, 张圣虎, 向福亮, 唐涛涛, 杨娅红 (3249)
紫色土丘陵区畜禽养殖场土壤中抗生素抗性基因分布特征	程建华, 唐翔宇, 刘琛 (3257)
四环素对污泥蚯蚓粪中微生物种群和抗性基因的影响	陈景阳, 夏慧, 黄魁, 吴颖 (3263)
热水解污泥厌氧消化过程中肠球菌抗生素抗性基因与毒力基因的转归	李慧莉, 裴媛玫, 李姗, 何芙蓉, 杨月婷, 魏源送, 佟娟 (3270)
鸡粪与中药渣共堆肥对抗生素抗性基因的影响	武晋萍, 陈建文, 刘勇, 张红, 李君剑 (3276)
宁武亚高山湖泊细菌群落的时空格局及驱动机制	王雪, 刘晋仙, 柴宝峰, 罗正明, 赵鹏宇, 暴家兵 (3285)
石家庄市春季景观水体 nirS 型反硝化细菌群落特征分析	张艺冉, 李再兴, 孙悦, 霍然, 孟文茹, 王凌霄, 申邵恒, 杨子程, 周石磊 (3295)
磷差异性调控水稻根际 nirK/nirS 型反硝化菌组成与丰度	湛钰, 高丹丹, 盛荣, 魏文学, 秦红灵, 张文钊, 侯海军, 汤亚芳 (3304)
会仙岩溶湿地、稻田与旱地土壤细菌群落结构特征比较	贾远航, 靳振江, 袁武, 程跃扬, 邱江梅, 梁锦桃, 潘复静, 刘德深 (3313)
湘中典型稻田系统 Cd 平衡分析	蒋凯, 邓潇, 周航, 龙坚, 李欣阳, 董霞, 王树兵, 刘文辉, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (3324)
改良剂对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响	李义纯, 王艳红, 唐明灯, 巫彬芳, 李林峰, 艾绍英, 凌志祥 (3331)
重金属固定植物促生细菌的筛选及其阻控小麦富集重金属效应	韩辉, 王晓宇, 蔡红, 姚伦广, 蔡倩迪, 王逸雪, 陈兆进 (3339)
不同品种辣椒镉亚细胞分布和化学形态特征差异	彭秋, 李桃, 徐卫红, 焦璐琛, 邓继宝 (3347)
添加磷对水稻-油菜轮作土壤 N ₂ O 排放影响	孙正, 苏荣琳, 徐鹏, 吴宏涛, 胡金丽, 赵劲松, 胡荣桂 (3355)
渭北旱原土地利用方式对土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响	刘杰, 马艳婷, 王宪玲, Sompouviset Thongsouk, 李利敏, 秦亚旭, 赵志远, 郑伟, 翟丙年 (3361)
不同土地利用类型的土壤中多环芳烃的纵向迁移特征	鲁垠涛, 向鑫鑫, 张士超, 刘明丽, 王静, 李爽, 姚宏, 孙绍斌 (3369)
西湖景区土壤中邻苯二甲酸酯污染水平、来源分析和空间分布特征	廖健, 邓超, 陈怡, 周文钊, 林春绵, 张辉 (3378)
生物炭对壤土土壤容重和团聚体的影响	李倩倩, 许晨阳, 耿增超, 张久成, 陈树兰, 王慧玲, 张妍, 负方悦, 杨林, 董胜虎 (3388)
《环境科学》征订启事 (3194) 《环境科学》征稿简则 (3222) 信息 (3256, 3284, 3323)	

钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附特性

张政¹, 冯长生¹, 张晓瑞¹, 郑建奎¹, 蒋彩云², 李攀杰¹, 王玉萍^{1*}

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 南京 210023; 2. 江苏经贸职业技术学院工程技术学院, 江苏省食品安全工程技术研发中心, 南京 210007)

摘要:以 P25 和 NaOH 为原料, 采用水热法制备钛酸盐纳米管(TNTs), 利用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)对材料的组成和形貌进行表征, 通过其对水中氨氮的静态吸附实验, 考察 TNTs 对水中氨氮的吸附特性及规律. 结果表明碱浓度为 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可以获得管长约 120 nm, 管径约为 8 nm 的钛酸盐纳米管, 其对氨氮的平衡吸附量达到 $10.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. pH 值介于 3~8 时, TNTs 能有效地吸附水中的氨氮. 吸附过程在 1 h 基本达到平衡, 符合准二级动力学方程. 颗粒内扩散方程拟合结果发现, TNTs 对氨氮的吸附过程由表面吸附和颗粒内扩散共同控制. Temkin 方程能较好地描述 TNTs 对氨氮的吸附行为. 热力学实验表明钛酸盐纳米管对氨氮的吸附是自发进行的吸热过程. 共存阴阳离子对氨氮的吸附具有抑制作用, 分别表现为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$. 再生的钛酸盐纳米管对氨氮循环吸附 5 次仍有 88.64% 的吸附效果. 红外光谱(FT-IR)研究表明钛酸盐纳米管对氨氮的吸附机制是 TNTs 层间的 Na^+ 与溶液中的 NH_4^+ 之间发生离子交换. 钛酸盐纳米管的优良循环使用性能和大吸附容量使得其能有效地去除水中氨氮.

关键词: 钛酸盐纳米管; 吸附; 氨氮; 动力学; 吸附机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)07-3135-11 DOI: 10.13227/j.hjks.201812085

Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Titanate Nanotubes

ZHANG Zheng¹, FENG Chang-sheng¹, ZHANG Xiao-rui¹, JIA Jian-kui¹, JIANG Cai-yun², LI Pan-jie¹, WANG Yu-ping^{1*}

(1. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China; 2. Jiangsu Engineering and Research Center of Food Safety, School of Engineering and Technology, Jiangsu Institute of Commerce, Nanjing 210007, China)

Abstract: Titanate nanotubes (TNTs) were synthesized via a hydrothermal method using P25 and NaOH as the raw materials. The composition and morphology of the nanotubes were characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The adsorption characteristics and the rules of ammonium in aqueous solutions were tested in the static system. The results showed that when the alkali concentration was $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, titanate nanotubes with a length of approximately 120 nm and a diameter of approximately 8 nm were obtained. The equilibrium adsorption capacity of ammonium was $10.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. When the pH ranged between 3 and 8, TNTs effectively adsorbed ammonium. The equilibrium adsorption time was 1 h, and this followed the pseudo second-order model. The results from the intra-particle model also showed that the adsorption process of ammonium by TNTs was controlled by surface adsorption and inter-particle diffusion. The Temkin model gave the best fit for the adsorption of ammonium onto TNTs. The thermodynamic experiments showed that the adsorption of titanate nanotubes on ammonium was a spontaneous endothermic process. Coexisting anions and cations had an inhibitory effect on the adsorption of ammonium. The order of influence was $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ and $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$, respectively. The adsorption effect of ammonium by regenerated TNTs remained more than 88.64% after five repeat usages. The results of Fourier transform infrared spectroscopy showed that the ammonium adsorption mechanism of titanate nanotubes was ion-exchange between NH_4^+ and Na^+ in the TNTs. Titanate nanotubes can effectively remove ammonium from water because of their good recycling capacity and large adsorption capacity.

Key words: Titanate nanotubes; adsorption; ammonium; kinetics; adsorption mechanism

生态环境部发布的 2018 年 1~12 月全国地表水环境质量通报中指出氨氮是全国地表水及主要江河水系污染指标之一^[1]. 水体中的氨氮含量过高会引起水体富营养化^[2], 导致水质恶化、鱼虾等水生生物难以生存, 水生态系统遭到破坏. 同时氨氮可被硝化细菌氧化成亚硝酸盐和硝酸盐, 人类饮用后可诱发血红蛋白血症和增加致癌风险^[3]. 因此, 去除水中的氨氮、减少其危害是一项意义重大的课题.

常见的氨氮废水处理工艺有吸附法^[4]、折点氯化法^[5]、化学沉淀法^[6]、吹脱法^[7]及催化氧化法^[8]等. 其中, 吸附法具有高效、工艺简单、成本低等^[9]优点, 被广泛应用于氨氮废水的治理中. 吸附

收稿日期: 2018-12-10; 修订日期: 2019-01-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51578295); 江苏省自然科学基金项目(BK20161479); 江苏省高校自然科学基金项目(16KJB150043)

作者简介: 张政(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米材料在水处理中的应用, E-mail: 1031248865@qq.com

* 通信作者, E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

氨氮的材料既包括活性炭^[10]、生物炭^[11]、天然沸石^[12]和膨润土^[13]等天然材料,也包括分子筛^[14]、纳米材料^[15]等人工材料.天然材料成本低、易获取,但吸附效果较差.人工材料成本高、工艺复杂,但吸附效果较好^[16].

钛酸盐纳米材料具有独特的物理化学特性,在储氢^[17]、电池^[18]和气体传感器^[19]等领域有广泛应用.其中钛酸盐纳米管具有比表面积大、孔隙度高、表面活性位点多及等电点较低等优点^[16],从而表现出卓越的离子交换性能、良好的沉降性能、较快的吸附速率及易于解吸再生等特点^[20].钛酸盐纳米管在水中重金属和染料的去除方面有较多研究^[21~23],但其对氨氮的吸附研究报道较少.本文利用水热法制备钛酸盐纳米管,研究钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附特性及影响因素,并通过再生-循环实验及红外表征探讨钛酸盐纳米管对氨氮的吸附机制,以期为去除水中氨氮的应用打下理论基础.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

本实验主要试剂有盐酸、酒石酸钾钠、氯化铵、碘化钾、二氯化汞、氢氧化钠(国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钾(上海凌峰化学试剂有限公司);P25 (Degussa, 德国).以上试剂均为分析纯,实验用水为自制超纯水.

主要仪器设备有 PB-10 型 pH 计(赛多利斯科学仪器有限公司);LG16-B 型离心机(北京雷勃尔医疗器械有限公司);SHZ-88A 型恒温水浴振荡器(太仓市仪器设备厂);D/max-rc X 射线粉末衍射仪(XRD, 日本理学公司);H-7650 型透射电子显微镜(TEM, 日本 Hitachi 公司);Cary 5000 分光光度计(FT-IR, 美国 Varian 公司);Nano-ZS90 型电位仪(英国 Malvern Instruments 公司);TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器公司)等.

1.2 TNTs 的制备

将 0.8 g 的 P25 粉末加到 80 mL NaOH 溶液中,超声 30 min 后,磁力搅拌 30 min,然后将混合均匀的乳白色溶液放入 100 mL 含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中(填充度 80%),置于 150℃ 的鼓风干燥箱中反应 24 h.反应结束冷却到室温后,将生成的白色固体用去离子水洗涤至上清液呈中性后抽滤;滤饼置于烘箱中 80℃ 烘 12 h,研磨后收集备用.氢氧化钠浓度为 6、8、10、12 和 14 mol·L⁻¹ 制备的钛酸盐样品分别记为 TNTs-6M、TNTs-8M、

TNTs-10M、TNTs-12M 和 TNTs-14M.

1.3 TNTs 的表征

所制备的样品及吸附氨氮后的样品经玛瑙研钵磨细后,用 XRD 分析样品的物相组成,辐射源为 CuKα,管电流 40 mA,管电压 45 kV,时间常数为 $t_c = 2$,扫描范围为 5°~85°.样品的形貌用 TEM 观察.样品的红外光谱图由 FT-IR 测定,采用 KBr 压片法,测试范围为 4 000~400 cm⁻¹.不同 pH 值下样品表面的 Zeta 电位由电位仪测量.

1.4 静态吸附实验

本实验考察了溶液初始 pH、吸附剂投加量、氨氮质量浓度、吸附时间、反应温度和共存阴阳离子对氨氮吸附的影响,并进行吸附剂的再生-循环实验,探讨材料对氨氮的吸附机制.具体实验如下:准确称取一定质量的 TNTs,放入一系列 150 mL 锥形瓶中,分别加入 50 mL 一定浓度的氨氮溶液,置于 140 r·min⁻¹ 的恒温摇床内 6 h 后取出,上清液经 0.45 μm 水系滤膜过滤,采用纳氏试剂分光光度法^[24]测定滤液中氨氮浓度.所有实验进行 3 次平行重复,取平均数据进行分析.氨氮的平衡吸附量(q_e)及吸附效率(η)计算方法如下:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

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

式中, q_e 为 TNTs 对氨氮的平衡吸附量(mg·g⁻¹); η 为吸附效率(%); V 为氨氮溶液的体积(L); m 为 TNTs 的投加量(g); c_0 和 c_e 分别为氨氮溶液的初始浓度和平衡浓度(mg·L⁻¹).

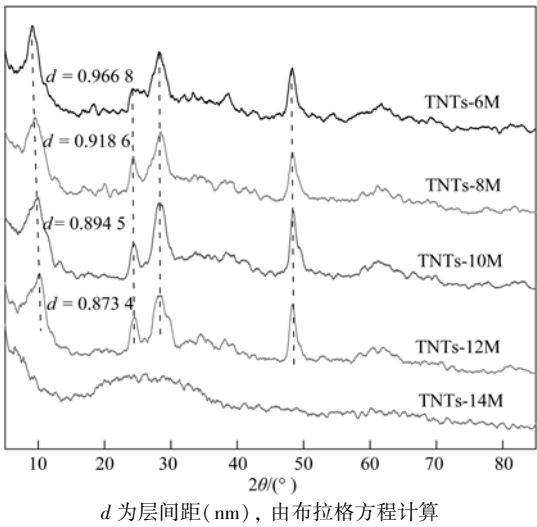
影响因素实验:① 溶液 pH 范围为 1~9;② 吸附剂投加量为 2~12 g·L⁻¹;③ 氨氮溶液质量浓度为 10~110 mg·L⁻¹;④ 吸附时间为 1~360 min;⑤ 反应温度为 25、35 和 45℃;⑥ 共存阴离子分别为 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 H₂PO₄⁻ (分别用氯化铵、硫酸铵和磷酸二氢铵配制氨氮溶液,氨氮质量浓度为 10、30、50、70、90 和 110 mg·L⁻¹);⑦ 共存阳离子分别为 Na⁺、K⁺ 和 Ca²⁺ (氨氮质量浓度为 50 mg·L⁻¹,分别用氯化钠、氯化钾和氯化钙提供阳离子,质量浓度分别为 0、50、100、150 和 250 mg·L⁻¹);⑧ TNTs 的再生-循环实验:0.2 g 饱和吸附氨氮的 TNTs 加入到 50 mL 1 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液中,置于 140 r·min⁻¹ 的恒温摇床内振荡 2 h,固体残留物经水洗后于 100℃ 下干燥 6 h,研磨后继续吸附氨氮.

2 结果与讨论

2.1 TNTs 的表征

2.1.1 XRD 分析

不同碱浓度下所制备的钛酸盐纳米管的 XRD 谱图如图 1 所示. 一般认为, 原料 P25 在浓碱环境下首先溶解-重结晶形成层状钛酸钠产物^[25], 片层长大后卷曲成纳米管. 从图 1 中可见, 2θ 在 10° 、 24° 、 28° 和 48° 处均有衍射峰, 表明所制备材料是钛酸盐, 其化学组成为 $(\text{Na}, \text{H})_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[26]. 2θ 在 10° 处的峰归因于钛酸盐的层间结构^[27], 随着碱浓度的增大, 层间距 d 由 0.966 8 nm 减小至 0.873 4 nm, 说明碱浓度越高纳米片卷曲成纳米管的驱动力越大. 2θ 在 24° 、 28° 和 48° 处的峰为 TNTs 中 Na^+ 的衍射峰^[28]. 从图 1 中可见, Na^+ 的衍射峰随着碱浓度增大而变强, 但当碱浓度达到 $12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 衍射峰强度下降; 增至 $14 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 钛酸盐的特征衍射峰消失, 可能形成棒状材料^[29], 说明碱浓度过高破坏了钛酸盐纳米管的结构.

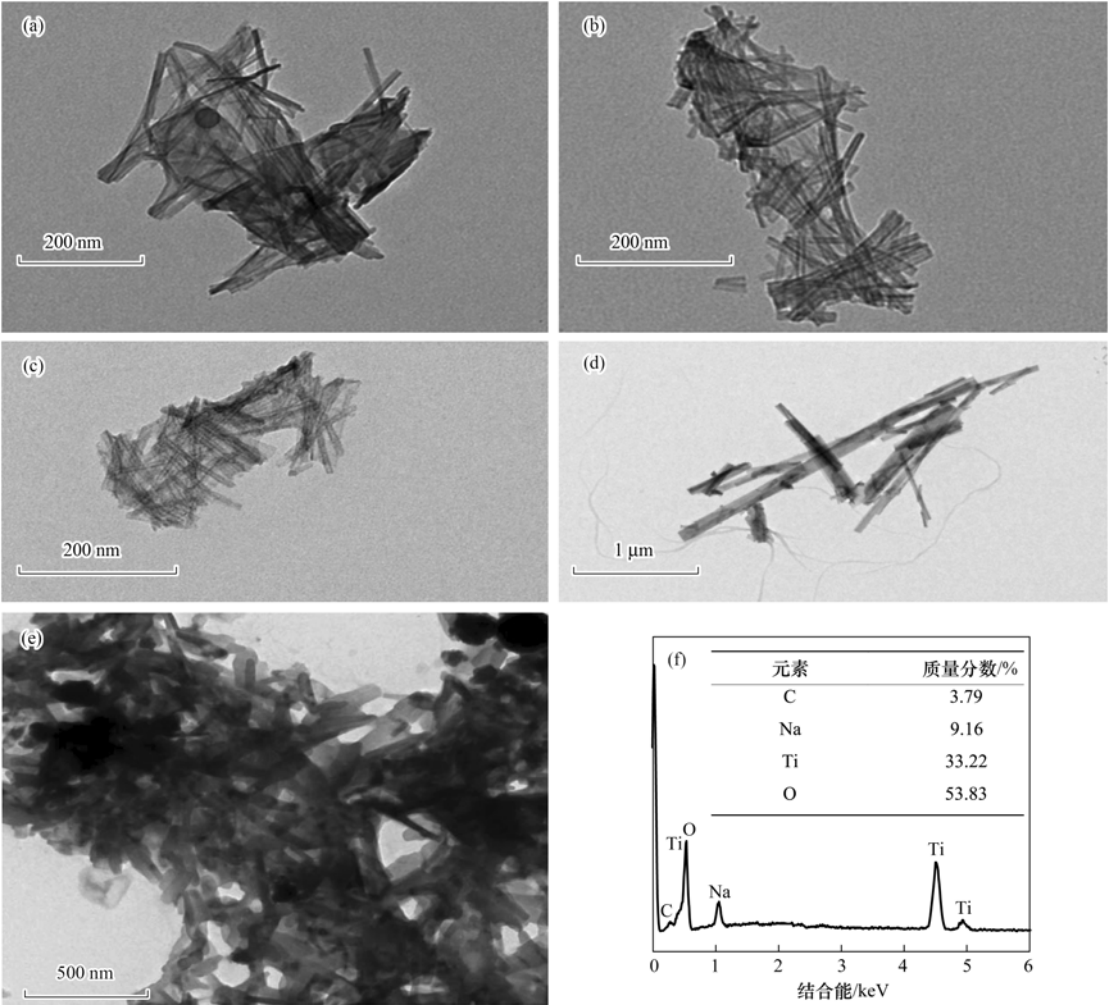


d 为层间距 (nm), 由布拉格方程计算
图 1 不同碱浓度下 TNTs 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of TNTs at different alkali concentrations

2.1.2 TEM 分析

图 2 为不同碱浓度下所得钛酸盐样品的 TEM 图谱. 从中可知, 碱浓度影响钛酸盐的形貌. 碱浓度在 $6 \sim 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 内, 样品由纳米片逐渐形成纳



(a) TNTs-6M; (b) TNTs-8M; (c) TNTs-10M; (d) TNTs-12M; (e) TNTs-14M; (f) TNTs-10M 的 EDS
图 2 不同碱浓度下 TNTs 的 TEM 图谱及 TNTs-10M 的 EDS 能谱图

Fig. 2 TEM spectra of TNTs at different alkali concentrations and the EDS spectrum of TNTs-10M

米管. 碱浓度在 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 TNTs-10M 样品为形貌规整的纳米管[见图 2(c)], 管长为 120 nm 左右, 管径为 8 nm 左右. 碱浓度继续增大, 导致钛酸盐层变厚, 难以卷曲成管状^[30]. 碱浓度为 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TNTs-12M 样品为宽度 $40 \sim 120 \text{ nm}$, 长度 $0.57 \sim 2.83 \text{ }\mu\text{m}$ 的纳米带. 碱浓度为 $14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TNTs-14M 样品为杂乱无序堆积的纳米棒, 这与 XRD 结果一致. 从图 2(f) 中可看出, TNTs-10M 中只含有 C、O、Ti 和 Na 元素, 其中 C 杂质主要来源于测试过程中的 C 污染^[31]. 将元素质量分数换算成元素含量比为 C: 6.62%、Na: 8.35%、Ti: 14.54% 和 O: 70.50%, 其中 Na: Ti: O = 2: 3.48: 16.89, 基本符合钛酸盐的化学组成.

2.2 TNTs 对氨氮的吸附实验

为考察不同碱浓度下所制备材料的吸附性能, 按照 1.4 节的方法, 将其应用于水中氨氮的去除, 吸附结果如图 3 所示.

从图 3 可以看出, 与带状的 TNTs-12M 和棒状 TNTs-14M 相比, 管状的 TNTs-10M 对氨氮具有更好的吸附效果. 其中, TNTs-10M 的吸附效率和平衡吸附量最大, 分别为 85.40% 和 $10.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

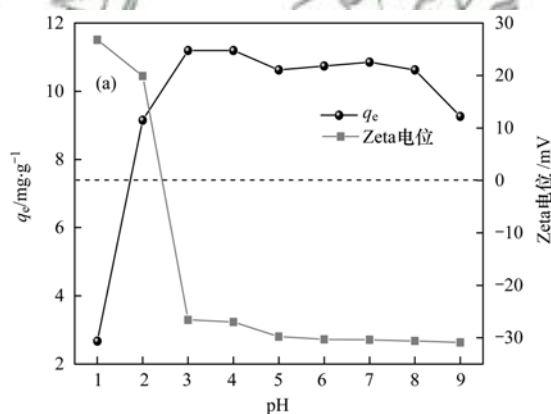


图 4 pH 对氨氮吸附的影响、不同 pH 下 TNTs-10M 表面的 Zeta 电位及 25°C 下氨氮溶液中离子分布情况^[32]

Fig. 4 Effect of pH on adsorption of NH_4^+ , the Zeta potential of TNTs-10M surfaces at various pH values, and the distribution of ions in ammonia nitrogen solution at 25°C

如图 4(a) 所示, 钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附量随 pH 升高先增加后减少. 吸附氨氮的最佳 pH 为 $3 \sim 8$, 此范围内的氨氮吸附量均高于 $10.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 当溶液初始 pH 低于 3 或高于 8 时, 氨氮吸附量均呈现骤降趋势. 由图 4(a) 可知, TNTs-10M 的等电点约为 2.5. 当 pH 低于 2.5 时, TNTs-10M 表面带有正电荷, 与 NH_4^+ 发生排斥, 阻碍了钛酸盐纳米管对氨氮的吸附. 该条件下, 钛酸盐纳米管对氨氮仍有吸附, 这与纳米管含有大量吸附位点有关, 此时钛酸盐纳米管对氨氮的吸附以物理吸附为主; 当 pH 高于 8 时, 溶液中 NH_4^+ 急剧减少,

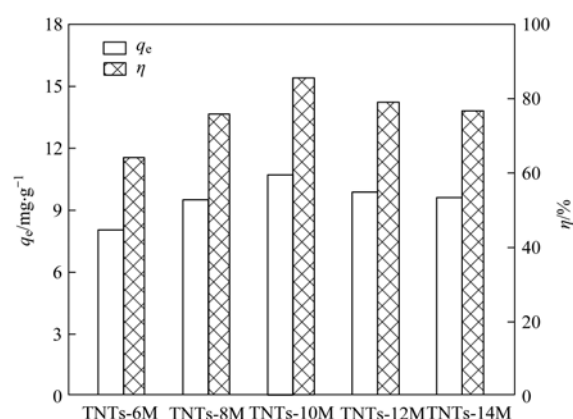


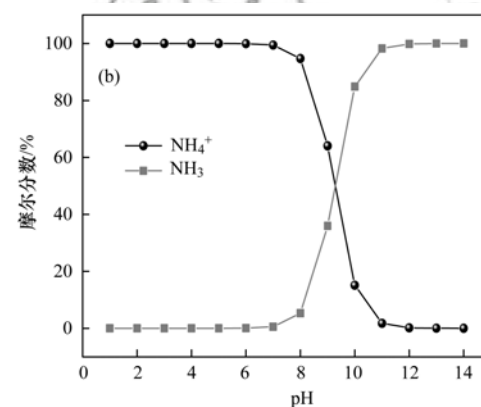
图 3 碱浓度对 TNTs 吸附氨氮的影响

Fig. 3 Effect of alkali concentration on the adsorption of NH_4^+ by TNTs

这可能与纳米管含有更多的吸附位点有关. 为了进一步分析钛酸盐纳米管对氨氮的吸附行为, 以下以 TNTs-10M 为代表展开研究.

2.2.1 初始 pH 对氨氮吸附的影响

溶液初始 pH 影响着水中氨氮的存在形式及材料表面带电类型, 从而对氨氮的吸附产生重要的影响, 图 4(a) 是溶液初始 pH 对氨氮吸附影响的实验结果.



分子态的 NH_3 增多[见图 4(b)], 不利于对氨氮的吸附. pH 在 $3 \sim 8$ 范围内, 氨氮的主要存在形式是 NH_4^+ , 而钛酸盐纳米管表面带负电, 纳米管与 NH_4^+ 间存在静电作用, 故该条件下对氨氮有较好地吸附效果. 因此, 选取氨氮溶液的初始 pH (5.25) 作为其他实验中氨氮的初始 pH 值.

2.2.2 投加量对氨氮吸附的影响

投加量在 $2 \sim 12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, TNTs-10M 对 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨氮的吸附效果如图 5 所示.

从图 5 中可知, 随着 TNTs-10M 投加量从 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大至 $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平衡吸附量 q_e 从 18.47

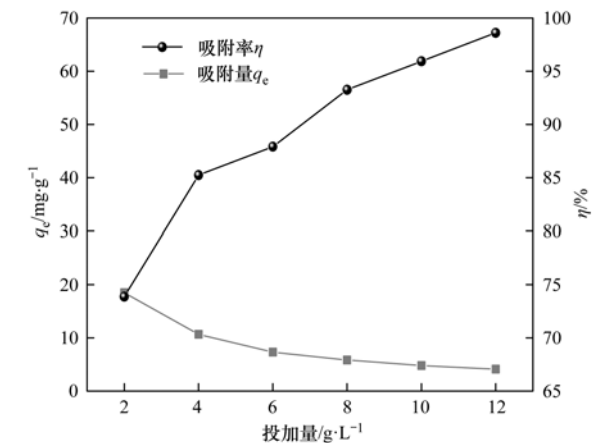


图5 投加量对 TNTs-10M 吸附氨氮的影响

Fig. 5 Effect of adsorbent dosage on adsorption of NH_4^+ by TNTs-10M

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $4.11\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，而吸附率 η 则从 73.87% 增至 98.60% 。吸附剂的投加量影响溶液中吸附位点的数量^[26]。随着 TNTs-10M 投加量的增加，导致吸附剂位点利用率下降，致使 q_e 呈减小趋势，但氨氮去除效率增加。TNTs-10M 投加量为 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，吸附量趋于稳定，同时吸附率的变化率降低，结合成本等因素，选择材料的投加量为 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.2.3 吸附等温线

吸附等温线体现了吸附材料吸附能力的强弱，反映吸附剂表面和溶液中吸附质数量之间的关系^[3]。按照 1.4 节的方法，所得等温线吸附实验数据，分别采用 Langmuir、Freundlich、Langmuir-Freundlich 和 Temkin 等温吸附模型来拟合，拟合曲线如图 6 所示，模型参数见表 1。

Langmuir 吸附等温式：

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \tag{3}$$

表 1 TNTs-10M 吸附氨氮的等温方程参数

Table 1 Isotherm constants for NH_4^+ adsorption on TNTs-10M		
等温模型	R^2	主要参数
Langmuir	0.791 7	$K_L = 0.021\ 3\ \text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$, $q_m = 23.10\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $R_L: 0.299\ 1 \sim 0.824\ 4$
Freundlich	0.739 6	$K_F = 1.146\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $n = 1.704$
Langmuir-Freundlich	0.801 1	$K_L = 4.533 \times 10^{-4}\ \text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$, $q_m = 14.05\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $n = 2.581$
Temkin	0.835 4	$A = -9.848$, $B = 5.602$

从图 6 中可以看出，随着氨氮质量浓度的增大，TNTs-10M 对氨氮的吸附量快速增加。由表 1 拟合参数可知，氨氮在 TNTs-10M 上的吸附过程更加符合 Temkin 等温模型，即吸附质之间或吸附质与吸附剂表面之间的斥力变化造成吸附热发生线性变化^[33]。Langmuir 拟合得到的平衡参数均在 $0 \sim 1$ 之间，表明 TNTs-10M 对氨氮的吸附为有利吸附^[34]。根据 Langmuir 方程计算得到氨氮的最大吸

Freundlich 吸附等温式：

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \tag{4}$$

Langmuir-Freundlich 吸附等温式：

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e^n}{1 + K_L c_e^n} \tag{5}$$

Temkin 吸附等温式：

$$q_e = A + B \ln c_e \tag{6}$$

平衡参数：

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \tag{7}$$

式中， c_e 为氨氮吸附达到平衡时的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)； q_e 为吸附平衡时对氨氮的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)； q_m 为理论最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)； K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) 和 K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 分别为 Langmuir 和 Freundlich 模型的吸附速率常数； A 和 B 为 Temkin 等温常数。

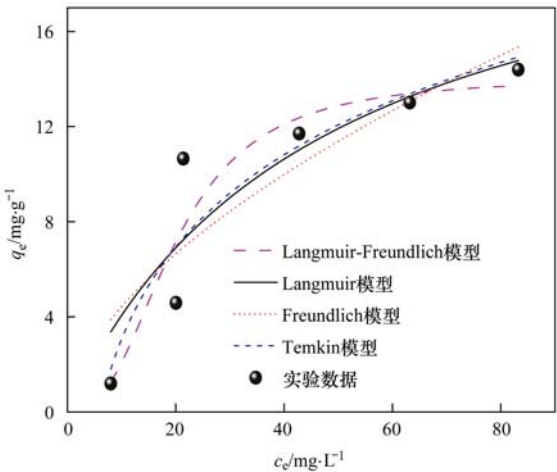


图6 TNTs-10M 吸附氨氮的等温线拟合曲线

Fig. 6 Adsorption isotherm for the adsorption of NH_4^+ by TNTs-10M

附量为 $23.10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，高于以前研究报道的大部分吸附材料(见表 2)，大吸附容量使得钛酸盐纳管应用于氨氮废水的治理成为可能。

2.2.4 吸附动力学

吸附动力学是评价吸附速率的重要指标。按照 1.4 节的方法，所得吸附动力学实验数据，分别采用准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 模型和 Weber-Morris 颗粒内扩散模型进行拟合，拟

合曲线如图 7 所示, 拟合参数见表 3 和表 4.

Pseudo-first-order 方程:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t}) \tag{8}$$

Pseudo-second-order 方程:

$$q_t = \frac{q_e^2k_2t}{1 + q_ek_2t} \tag{9}$$

表 2 常见吸附剂对水中氨氮的理论吸附容量比较

Table 2 Comparison of the saturated adsorption capacity of common adsorbents for NH₄⁺ in water

吸附剂	理论吸附量/mg·g ⁻¹	文献
烧烤竹炭	20.00	[2]
改性废砖	5.030	[35]
稻壳生物质炭	6.510	[11]
牛粪生物炭	25.84	[3]
NaCl 改性沸石	13.21	[36]
微波-醋酸钠改性沸石	6.560	[37]
复合改性膨润土	10.10	[13]
碳酸钾改性油茶壳活性炭	10.83	[38]
沸石	0.9625	[39]
改性玉米芯	3.968	[40]
褐煤	3.433	[41]
钛酸盐纳米管(TNTs-10M)	23.10	本研究

Elovich 模型:

$$q_t = A + B\ln t \tag{10}$$

Weber-Morris 颗粒内扩散模型:

$$q_t = K_d t^{1/2} + C_i \tag{11}$$

式中, q_t 为 t 时的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_e 为吸附平衡时的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 (min^{-1})、 k_2 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$]、 K_d [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$]、 A 、 B 和 C_i 分别为上述动力学方程的常数.

从图 7(a)中可知, 在 0~25 min 内吸附量随着时间 t 的增大急剧上升; 在 25~350 min 内趋于平缓, 吸附平衡时间为 1 h, TNTs-10M 对氨氮表现出快速吸附的特点. 由表 3 可知, 准二级动力学模型对动力学实验数据的拟合相关性系数最高, 且准二级动力学模型计算的平衡吸附量与实验确定的吸附量比较接近. 所以, 准二级动力学模型能更好地描述 TNTs-10M 对水中氨氮的吸附过程, 该吸附属于化学吸附^[42].

吸附剂对吸附质的吸附速率控制步骤也是评价吸附剂的指标之一, 而速率控制步骤与吸附质向吸附剂表面或孔道内部扩散过程有关^[3]. 为了确定实验中 TNTs-10M 对氨氮吸附的实际控速步骤, 用 Weber-Morris 颗粒内扩散模型对实验数据进行拟合, 结果列于表 4 中. 由图 7(b)和表 4 可知, 钛酸盐纳米管吸附水中的氨氮动力学过程可分为 2 个阶. 第 1 阶段为氨氮扩散到 TNTs-10M 的表面, 且扩散过程很快(较大); 第 2 阶段直线趋于水平, 且较小, 表明 TNTs-10M 吸附氨氮由第 2 阶段控制. 一般认为, 直线通过坐标原点是判断颗粒内扩散是

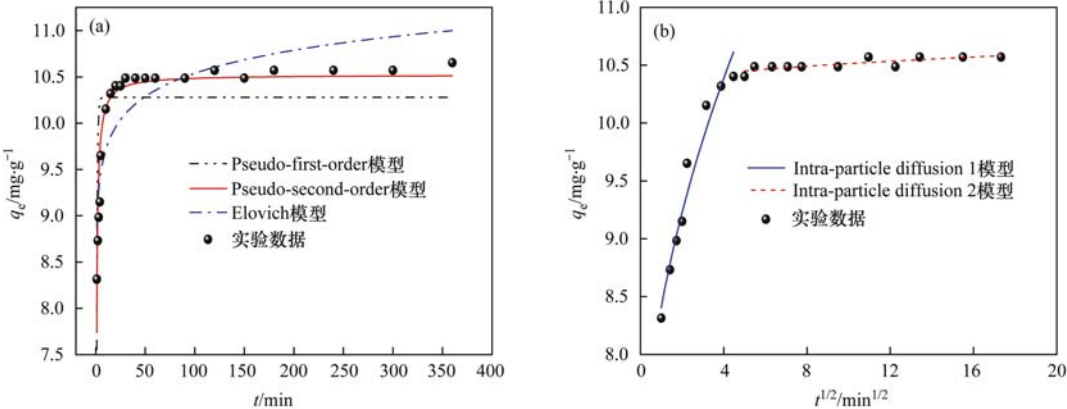


图 7 TNTs-10M 对氨氮的吸附动力学拟合曲线和颗粒内扩散方程拟合曲线

Fig. 7 Adsorption kinetic and intra-particle equation fitting cure for NH₄⁺ onto TNTs-10M

表 3 TNTs-10M 吸附氨氮的动力学参数

Table 3 Adsorption kinetic parameters for NH₄⁺ adsorption onto TNTs-10M

项目	R ²	主要参数
Pseudo-first-order 模型	0.4789	$k_1 = 1.328 \text{ min}^{-1}$, $q_e = 10.28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$
Pseudo-second-order 模型	0.9048	$k_2 = 0.266 \text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$, $q_e = 10.52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$
Elovich 模型	0.7744	$A = 8.879 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $B = 0.3605 \text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$

表 4 TNTs-10M 吸附氨氮的颗粒内扩散动力学参数

Table 4 Intra-particle diffusion kinetic parameters for NH₄⁺ adsorption onto TNTs-10M

参数	K_{d1}	C_1	R^2	K_{d2}	C_2	R^2
数值	1.982	6.422	0.9525	0.0681	10.30	0.6495

唯一速率控制步骤的依据. 常数和都不为 0, 且直线不经过原点, 说明 TNTs-10M 对氨氮的吸附过程由表面吸附和颗粒内扩散共同控制^[3].

2.2.5 吸附热力学

根据范特霍夫方程研究热力学函数间的关系, 有助于寻找吸附规律. 本文考察了 3 个温度下的吸附等温线, 并根据相关公式计算吉布斯自由能 (ΔG^θ)、熵变 (ΔS^θ) 和焓变 (ΔH^θ).

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_L \tag{12}$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \tag{13}$$

式中, R 是理想气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]; T

是绝对温度 (K); K_L 是 Langmuir 等温方程常数 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$).

从图 8(a) 可知, 吸附量 q_e 随着实验温度的升高而增大, 说明升高温度有利于对氨氮的吸附. 利用 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 作图, 所得直线斜率和截距计算 ΔH^θ 和 ΔS^θ , 根据公式 (12) 计算 ΔG^θ , 结果见图 8(b) 和表 5. 由表 5 可看出, ΔH^θ 为正值, 说明钛酸盐纳米管对氨氮的吸附过程为吸热反应. ΔG^θ 均为负值, 且随着温度的升高而降低, 说明 TNTs-10M 对氨氮的吸附是自发过程. ΔS^θ 为正值, 说明吸附过程中固-液界面处的自由度增加^[42].

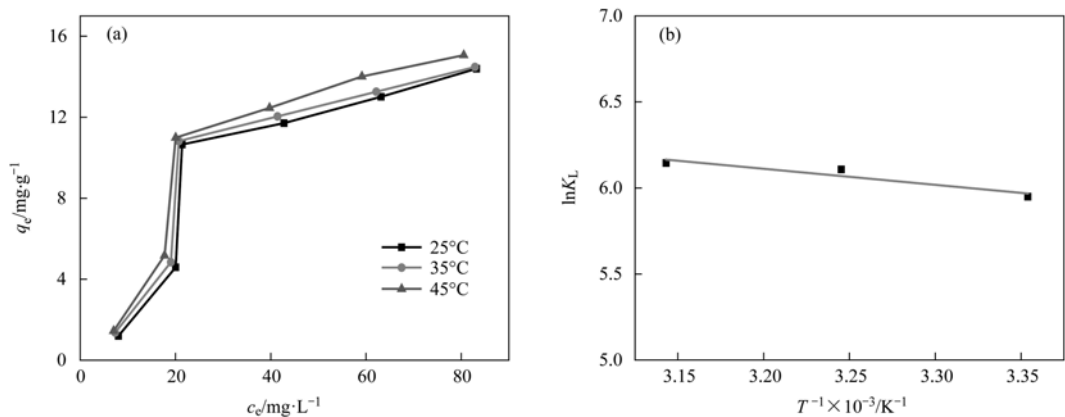


图 8 不同温度下 TNTs-10M 吸附氨氮的等温线和温度对平衡吸附系数的影响

Fig. 8 Adsorption isotherm of NH_4^+ adsorption onto TNTs-10M at various temperatures and the influence of temperature on the coefficients

表 5 TNTs-10M 吸附氨氮的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters for the adsorption of NH_4^+ by TNTs

T/K	$\ln K_L$	$\Delta G^\theta/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\theta/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta/\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
298	5.949	-14.75	7.761	0.075 6
308	6.108	-15.65	7.761	0.075 6
318	6.145	-16.25	7.761	0.075 6

2.2.6 共存阴阳离子对氨氮吸附的影响

水中共存阴阳离子会在吸附过程与钛酸盐纳米管或 NH_4^+ 产生竞争吸附, 因此有必要考察共存阴

阳离子对氨氮吸附的影响. 分别考察了 3 种共存阴、阳离子对氨氮吸附的影响, 结果如图 9 所示.

由图 9(a) 可知, 所选 3 种阴离子对 TNTs-10M

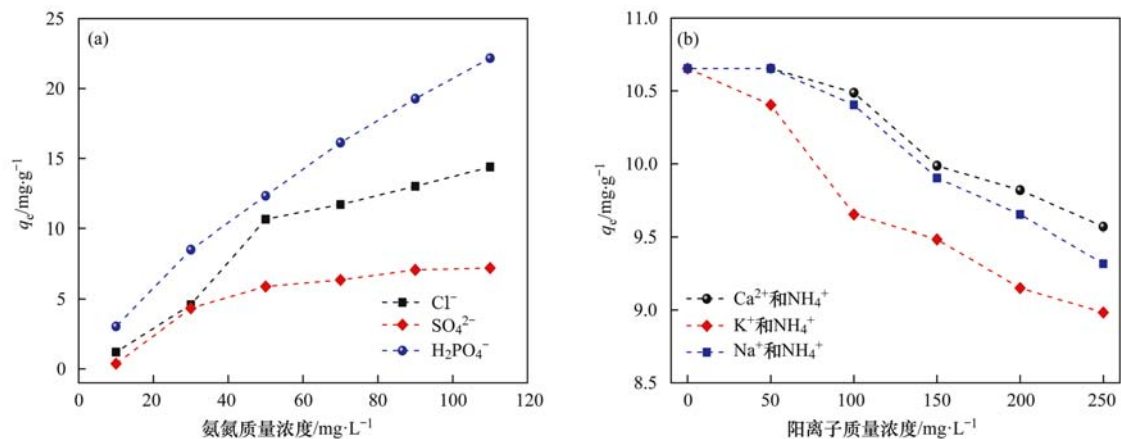


图 9 共存阴阳离子对氨氮吸附的影响

Fig. 9 Effect of coexisting anions and cations on the adsorption of NH_4^+

吸附氨氮的影响顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$, 水体中的 SO_4^{2-} 更易与 NH_4^+ 形成吸附竞争关系, 争夺钛酸盐纳米管表面或内部的吸附位点, 这与张家利^[43]的研究结果一致. 可能的原因是 SO_4^{2-} 带有两个负电荷, 能与更多的 Na^+ 结合. 从图 9(b) 中看出, 3 种阳离子随着其质量浓度的增大, 对 TNTs-10M 吸附氨氮的影响增强. 共存阳离子质量浓度为 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (为溶液中氨氮的 5 倍) 时, 减少的吸附量均不超过 16%, 表明 TNTs-10M 对 NH_4^+ 拥有较好的吸附选择性, 抗干扰能力强. 同

等浓度情况下, 共存阳离子对 TNTs-10M 吸附氨氮的影响顺序为 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$, 这与共存阳离子的水合半径大小相关, 其中 K^+ 水合离子半径与 NH_4^+ 水合离子半径更相近^[44], 故产生的竞争更为激烈.

2.2.7 再生-循环吸附研究

吸附剂的再生及循环使用是判断其是否高效的因素之一. 本文采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 对吸附饱和的 TNTs-10M 补充钠离子, 5 次连续循环使用结果如图 10 所示.

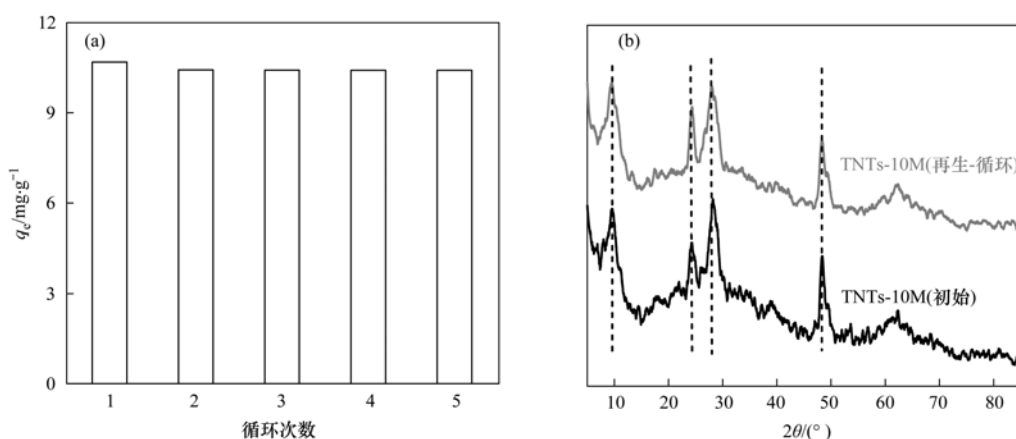


图 10 TNTs-10M 再生-循环使用效果及吸附氨氮前后 XRD 谱图

Fig. 10 TNTs-10M regeneration-cycle effect diagram and XRD spectra before and after the adsorption of NH_4^+

从图 10(a) 中可以看出, 吸附饱和后再生的 TNTs-10M 对水中氨氮的吸附容量有所下降. 经过 5 次循环使用, TNTs-10M 对氨氮的吸附量均在 $9.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 再生效果为原样的 88.64%, 表明该吸附剂具有良好的循环使用性能. 由图 10(b) 可知, TNTs-10M 经再生-循环使用 5 次后的 XRD 衍射峰, 除了 Na^+ 特征峰强度略有下降, 其他衍射峰与初始样品几乎一致, 表明钛酸盐纳米管具有优良的稳定性.

2.3 吸附机制研究

为了探讨钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附机制, 本文研究了氨氮吸附前后材料表面官能团的变化情况, 如图 11 所示.

从图 11 可知, 纯 TNTs-10M 的主要红外吸收峰在 3397 、 1635 、 904 和 476 cm^{-1} 处, 其中 3397 cm^{-1} 和 1635 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 O—H 键的伸缩振动和 H—O—H 键的弯曲振动, 而 904 cm^{-1} 和 476 cm^{-1} 处的吸收峰与 Ti—O 键的伸缩振动和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体的振动相关^[26]. TNTs-10M 吸附氨氮后, 904 cm^{-1} 处的吸收峰峰强度减弱且偏移至 912 cm^{-1} , 这与钛酸盐纳米管中 Na^+ 含量减少有关. Na^+ 的含量影响着 Ti—O 键的长度和对称性^[26].

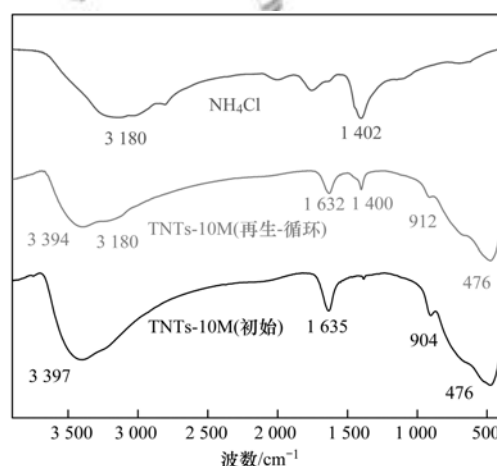


图 11 TNTs-10M 吸附氨氮前后及 NH_4Cl 红外光谱图

Fig. 11 FT-IR spectra of TNTs-10M before and after NH_4^+ adsorption and NH_4Cl

1400 cm^{-1} 出现明显的吸收峰, 与纯氯化铵中 1402 cm^{-1} 处的特征峰一致, 表明 NH_4^+ 被吸附到 TNTs-10M 上^[41]. 3250 cm^{-1} 处出现宽而钝的吸收峰, 这由 N—H 的伸缩振动引起^[45]. 综上, 在适宜的 pH 下, 溶液中带正电荷的 NH_4^+ 因静电作用被吸引到表面带负电荷的 TNTs-10M 上, 然后与层间的 Na^+ 发生离子交换, 其吸附机制如图 12 所示.

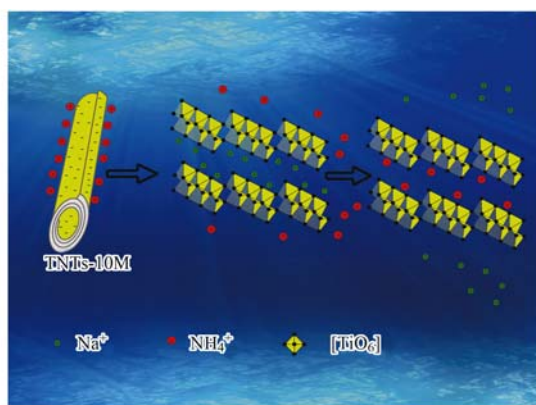


图 12 TNTs-10M 吸附氨氮的机制

Fig. 12 Mechanism diagram of NH_4^+ adsorption onto TNTs-10M

3 结论

(1) 钛酸盐纳米管可以有效吸附水中的氨氮。溶液的初始 pH 值、投加量、氨氮初始浓度、共存阴阳离子、吸附时间均影响氨氮的吸附。氨氮的初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液的初始 pH 在 3~8 之间, TNTs 投加量为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附 1 h 时, 氨氮的平衡吸附量 $10.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。溶液中常见的阴阳离子在一定程度上会抑制对氨氮的吸附, 阴阳离子的抑制作用大小分别为 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 。

(2) Temkin 等温吸附模型能较好地拟合等温吸附数据; 准二级动力学模型能很好地拟合吸附动力学数据, 说明 TNTs-10M 对氨氮的吸附属于化学吸附; Weber-Morris 颗粒内扩散模型拟合图形由两部分组成, 说明 TNTs-10M 对氨氮的吸附由颗粒内扩散和表面吸附速率共同控制; 吸附热力学研究表明, TNTs-10M 对氨氮的吸附是自发进行的吸热过程。

(3) 用 NaCl 对氨氮吸附饱和的 TNTs-10M 进行再生-循环使用, 具有良好的重复使用性能; TNTs-10M 对氨氮的吸附机制主要为钛酸盐层间的 Na^+ 与溶液里的 NH_4^+ 进行离子交换。

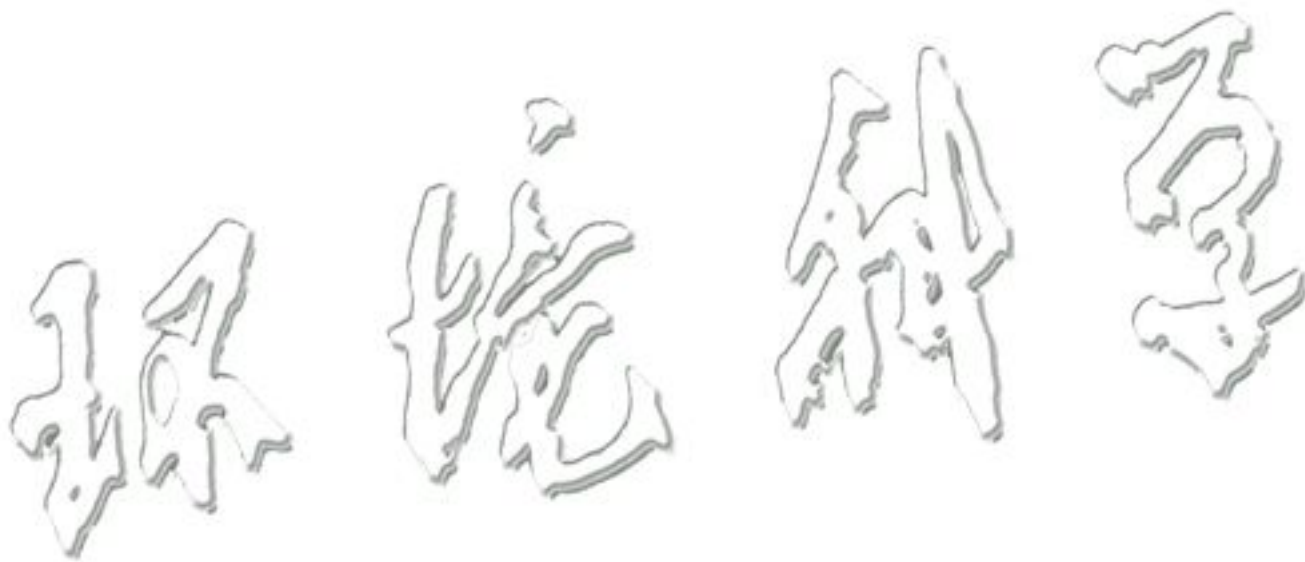
参考文献:

- [1] 徐璐. 2018 年全国地表水环境质量优良比例同比提高[N]. 人民网, 2019-01-07.
- [2] 袁菊红, 胡绵好, 秦慧媛. 烧烤竹炭表面结构特征及其对水体中铵氮的吸附行为[J]. 浙江农业学报, 2014, 26(1): 165-170.
Yuan J H, Hu M H, Qin H Y. Surface structure characteristics of barbecue bamboo charcoal and its adsorption behavior of ammonium from aqueous solution [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2014, 26(1): 165-170.
- [3] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1678-1685.
Ma F F, Zhao B W, Diao J R, et al. Ammonium adsorption characteristics in aqueous solution by dairy manure biochar[J].

- Environmental Science, 2015, 36(5): 1678-1685.
- [4] 陈杰山. 吸附法在氨氮废水处理中的应用[J]. 广州化工, 2017, 45(13): 11-13.
Chen J S. Application of adsorption in treatment of ammonia nitrogen wastewater[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(13): 11-13.
- [5] 胡雪飞, 黄万抚. 氨氮废水处理技术研究进展[J]. 金属矿山, 2017, (8): 199-203.
Hu X F, Huang W F. Research progress of ammonia nitrogen wastewater treatment technology[J]. Metal Mine, 2017, (8): 199-203.
- [6] 王延梅. 化学沉淀法处理高浓度氨氮废水[J]. 化工管理, 2018, (32): 174.
- [7] 吴海忠. 吹脱法处理高氨氮废水关键因素研究进展[J]. 绿色科技, 2013, (2): 144-146.
- [8] 章启帆, 李勇, 徐婷, 等. 次氯酸钠催化氧化法处理氨氮废水的研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(1): 52-56.
Zhang Q F, Li Y, Xu T, et al. Study on treating ammonia-nitrogen wastewater with catalytic oxidation of NaClO [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(1): 52-56.
- [9] 李丹, 沈存花, 刘佛财, 等. 低浓度氨氮废水处理技术研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(6): 1274-1280.
Li D, Shen C H, Liu F C, et al. Progress in the treatment technology of low-concentration ammonium-nitrogen water [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(6): 1274-1280.
- [10] 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.
Tian L, Kong Q, Ren Z M, et al. Adsorption characteristics of activated carbon and zeolite and their biological regeneration[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(10): 3424-3428.
- [11] 李飞跃, 谢越, 石磊, 等. 稻壳生物质炭对水中氨氮的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1221-1226.
Li F Y, Xie Y, Shi L, et al. Adsorption of ammonia nitrogen in wastewater using rice husk derived biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(3): 1221-1226.
- [12] 安莹, 王志伟, 张一帆, 等. 天然沸石吸附氨氮的影响因素[J]. 环境工程学报, 2013, 7(10): 3927-3932.
An Y, Wang Z W, Zhang Y F, et al. Factors influencing ammonium removal by natural zeolite as adsorbent [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(10): 3927-3932.
- [13] 张广兴, 邵红, 李云娇, 等. 复合改性膨润土对氨氮废水的吸附及脱附[J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1494-1500.
Zhang G X, Shao H, Li Y J, et al. Adsorption and desorption of ammonia-nitrogen wastewater by modified bentonite [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(3): 1494-1500.
- [14] 邵玉楠, 周历涛, 王静, 等. 壳聚糖包覆沸石分子筛处理微污染水中的氨氮[J]. 环境工程, 2018, 36(12): 108-112, 176.
- [15] 陈一萍, 刘姣. 碳纳米管处理氨氮废水的研究[J]. 工业安全与环保, 2014, 40(3): 24-26, 30.
Chen Y P, Liu J. Research on the adsorptive removal of $\text{NH}_3 - \text{N}$ from wastewater by CNTs [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2014, 40(3): 24-26, 30.
- [16] 雷立, 李学钊, 晋银佳, 等. 温和水热法合成钛酸盐纳米管及其对水中重金属离子的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(5): 1663-1671.
Lei L, Li X Z, Jin Y J, et al. Synthesis of titanate nanotubes through a facile hydrothermal method and their adsorption

- behaviors for heavy metal ions from waters [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(5): 1663-1671.
- [17] Zamora B, Al-Hajjaj A A, Shah A A, *et al.* Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen adsorption on titanate nanotubes decorated with a Prussian blue analogue [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(15): 6406-6416.
- [18] Huang N, Xie Y N, Sebo B, *et al.* Morphology transformations in tetrabutyl titanate-acetic acid system and sub-micron/micron hierarchical TiO₂ for dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, **242**: 848-854.
- [19] Yadav B C, Yadav A, Singh S, *et al.* Nanocrystalline zinc titanate synthesized via physicochemical route and its application as liquefied petroleum gas sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, **177**: 605-611.
- [20] Wang T, Liu W, Xu N, *et al.* Adsorption and desorption of Cd (II) onto titanate nanotubes and efficient regeneration of tubular structures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **250-251**: 379-386.
- [21] 常永芳. 生物分子辅助合成钛酸盐/TiO₂ 纳米材料及净水性能研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2015.
- Chang Y F. Synthesis of Titanate/TiO₂ nanocomposites by biological molecules-assisted and their performance for water purification [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2015.
- [22] 陈丽茹. 钛酸盐纳米材料去除水中重金属离子的研究[D]. 福州: 福州大学, 2015.
- Chen L R. Effective removal of heavy metal ions from water system using titanate nanomaterials [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2015.
- [23] 贺充恺. 钛酸盐纳米材料的制备及其在去除水体重金属离子中的应用[D]. 海口: 海南大学, 2017.
- He C K. Preparation of Titanate nanomaterials and their removal of heavy metal ions from aqueous solution [D]. Haikou: Hainan University, 2017.
- [24] 康达莲, 赵昌平, 赵杰, 等. 水中氨氮的测定及影响因素探讨[J]. *广州化工*, 2017, **45**(2): 91-92.
- Kang D L, Zhao C P, Zhao J, *et al.* Study on determination of ammonia nitrogen in water and its influence factors [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2017, **45**(2): 91-92.
- [25] 张政, 郑建奎, 蒋彩云, 等. NaOH 浓度对水热合成 TiO₂ 纳米管形成及光催化性能的影响[J]. *南京师大学报(自然科学版)*, 2018, **41**(3): 52-58.
- Zhang Z, Jia J K, Jiang C Y, *et al.* Effect of NaOH concentration on formation and photocatalytic performance of TiO₂ nanotubes prepared by hydrothermal method [J]. *Journal of Nanjing Normal University (Natural Science Edition)*, 2018, **41**(3): 52-58.
- [26] 范功端, 陈丽茹, 林茹晶, 等. 合成时间对钛酸盐纳米材料的影响及其吸附水中铅的性能研究[J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 668-679.
- Fan G D, Chen L R, Lin R J, *et al.* Influence of reaction time on titanate nanomaterials and its adsorption capability for lead in aqueous solutions [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 668-679.
- [27] Xiong L, Yang Y, Mai J X, *et al.* Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**(2): 313-320.
- [28] Manfro D C, dos Anjos A, Cavaleiro A A, *et al.* Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties [J]. *Ceramics International*, 2014, **40**(9): 14483-14491.
- [29] 龚强, 江志东, 田峰, 等. 水热条件下钛酸钠盐纳米晶须与纳米管的选择制备[J]. *材料科学与工程学报*, 2007, **25**(1): 43-47, 78.
- Gong Q, Jiang Z D, Tian F, *et al.* Selective preparation of sodium titanate nano-fibers or nano-tubes under hydrothermal conditions [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2007, **25**(1): 43-47, 78.
- [30] 王美丽, 宋功保, 李健, 等. 水热法制备钛酸盐纳米管的研究进展[J]. *材料导报*, 2006, **20**(S2): 121-123, 129.
- Wang M L, Song G B, Li J, *et al.* Study progress of TiO₂ nanotube prepared in hydrothermal method [J]. *Materials Review*, 2006, **20**(S2): 121-123, 129.
- [31] 刘松. 钢中 C 元素 EDS 分析准确度的影响因素[J]. *失效分析与预防*, 2014, **9**(2): 71-74.
- Liu S. Analysis of factors influencing accuracy of EDS on carbon element in steel [J]. *Failure Analysis and Prevention*, 2014, **9**(2): 71-74.
- [32] 刘海伟, 刘云, 王海云, 等. pH 和共存阳离子对草莓茎吸附水体氨氮的影响[J]. *环境科学*, 2010, **31**(8): 1884-1889.
- Liu H W, Liu Y, Wang H Y, *et al.* Effects of pH and coexisting cations on ammonia adsorption from aqueous solution by strawberry stem powder [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(8): 1884-1889.
- [33] 刘超, 杨永哲, 宛娜. 粉煤灰砖块对磷酸盐的吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2014, **8**(5): 1711-1717.
- Liu C, Yang Y Z, Wan N. Adsorptive characteristics of fly ash blocks to phosphate [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, **8**(5): 1711-1717.
- [34] 孟建. 壳聚糖衍生吸附材料的制备及其对印染废水的吸附研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
- Meng J. Preparation of chitosan-derived adsorption materials and their adsorption to dye wastewater [D]. Taiyuan: North University of China, 2018.
- [35] 梁丽珍, 李庆召. 改性废砖对氨氮的吸附性能研究[J]. *水处理技术*, 2014, **40**(12): 52-55.
- Liang L Z, Li Q Z. Study on adsorption performance of ammonia nitrogen by modified waste-brick [J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, **40**(12): 52-55.
- [36] 李文静, 李军, 张彦灼, 等. NaCl 改性沸石对水中氨氮的吸附机制[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(12): 3567-3575.
- Li W J, Li J, Zhang Y Z, *et al.* Adsorption mechanism of ammonium from aqueous solutions by NaCl modified zeolite [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(12): 3567-3575.
- [37] Dong Y B, Lin H. Ammonia nitrogen removal from aqueous solution using zeolite modified by microwave-sodium acetate [J]. *Journal of Central South University*, 2016, **23**(6): 1345-1352.
- [38] 刘雪梅, 陈嘉玮, 王宇航. 碳酸钾改性油茶壳活性炭吸附水中氨氮的研究[J]. *工业水处理*, 2017, **37**(7): 39-42.
- Liu X M, Chen J W, Wang Y H. Study on potassium carbonate modified camellia shell activated carbon for the adsorption of ammonia nitrogen in water [J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, **37**(7): 39-42.
- [39] 刘莹, 刘晓晖, 张亚茹, 等. 三种人工湿地填料对低浓度氨氮废水的吸附特性[J]. *环境化学*, 2018, **37**(5): 1118-1127.
- Liu Y, Liu X H, Zhang Y R, *et al.* Adsorption properties of low concentration ammonia nitrogen wastewater by three constructed wetland fillers [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(5): 1118-1127.
- [40] 李廷梅, 于鲁冀, 叶露阳, 等. 改性玉米芯表面特征及其对

- 氨氮的吸附作用研究[J]. 环境工程, 2018, **36**(1): 42-46.
- Li T M, Yu L J, Ye L Y, *et al.* Surface characteristics of modified corncob and its adsorption capacity of ammonia [J]. Environmental Engineering, 2018, **36**(1): 42-46.
- [41] Tu Y N, Feng P, Ren Y G, *et al.* Adsorption of ammonia nitrogen on lignite and its influence on coal water slurry preparation[J]. Fuel, 2019, **238**: 34-43.
- [42] 王文东, 刘荟, 张银婷, 等. 新型污泥基吸附材料制备及其氨氮去除性能评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(8): 3186-3191.
- Wang W D, Liu H, Zhang Y T, *et al.* Preparation and NH_4^+ -N removal performance of a novel filter substrate made from sludges [J]. Environmental Science, 2016, **37**(8): 3186-3191.
- [43] 张家利. 天然及改性沸石去除水中氨氮的试验研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2014.
- Zhang J L. Study of removing ammonia nitrogen with natural and modified zeolite from water [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014.
- [44] 丛日环, 李小坤, 鲁剑巍. 土壤钾素转化的影响因素及其研究进展[J]. 华中农业大学学报, 2007, **26**(6): 907-913.
- Cong R H, Li X K, Lu J W. Advances in research on influence factors of soil potassium transformation [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2007, **26**(6): 907-913.
- [45] 王艺. 煤/聚乙烯亚胺交联复合整合吸附剂的制备及性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2015.
- Wang Y. Study on preparation and performance of the coal/PEI crosslinked composite chelating adsorbent [D]. Xian: Xi'an University of Science and Technology, 2015.



CONTENTS

Health Benefit Evaluation for Air Pollution Prevention and Control Action Plan in China	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (2961)
Scenario Simulation Study Constrained by the Ambient Air Quality Standards in Nanjing	XIE Fang-jian, SHI Zhi-hao, LI Jing-yi, <i>et al.</i> (2967)
Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} in Zhengzhou	YANG Liu-ming, WANG Shen-bo, HAO Qi, <i>et al.</i> (2977)
Relationship Between Atmospheric Visibility and PM _{2.5} Concentrations and Distributions	WANG Ji-kang, ZHANG Heng-de, GUI Hai-lin, <i>et al.</i> (2985)
Characteristics of VOCs Emitted from the Rubber Tire Manufacturing Industry Based on the Inverse-Dispersion Calculation Method	BAI Hong-xiang, WEI Wei, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (2994)
Stable Carbon Isotope Compositions and Source Apportionments of Volatile Aromatic Compounds in the Urban Atmosphere of Taiyuan, China	LI Ying-hui, YAN Yu-long, LI Zhi-sheng, <i>et al.</i> (3001)
Spectral Distribution and Pollution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Air of an Office Building Clustered Area	WANG Lin, DENG Ya-jia, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (3008)
Characterizing Chromophoric Dissolved Organic Matter in Key Lakes in the Middle Reaches of the East Route of the South-North Water Diversion Project	ZHANG Liu-qing, PENG Kai, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (3018)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes in Different Water Bodies in Hilly and Gully Regions of the Loess Plateau	ZHANG He-hui-zi, YU Kun-xia, LI Zhan-bin, <i>et al.</i> (3030)
Analysis of Total Organic Carbon Source Differences Between New and Old Cascade Reservoirs using Carbon and Nitrogen Isotopes	WANG Cong-feng, HU Zi-long, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (3039)
Pollution Sources and the Stratification Effects on Water Quality in Lijiahe Reservoir	XU Jin, HUANG Ting-lin, LI Kai, <i>et al.</i> (3049)
Distribution and Potential Risk of Organochlorine Pesticides in the Soil of a Submerged Area Around Miyun Reservoir	WANG Xia, ZHANG Qing-zhuo, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3058)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Waters of the Yinchuan Wetlands	TIAN Da-nian, DANG Li-hui, DING Run-mei, <i>et al.</i> (3068)
Comparison of the Geochemical Characteristics of Karst Springs of a Vertically Zoned Climate Region under Human Activity: A Case of Shuifang Spring and Bitan Spring in the Jinfo Mountain Area, Chongqing	XIE Guo-wen, YANG Ping-heng, SHENG Ting, <i>et al.</i> (3078)
Groundwater Chemical Characteristics and Analysis of Their Controlling Factors in an Alluvial Fan of Jianjiang River	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (3089)
Dynamics of Epilithic Algae Communities and Their Relationship with Environmental Factors During Storage and Non-storage Periods in the Three Gorges Reservoir	FU Jun-ke, LIU Li, HE Xin-yu, <i>et al.</i> (3099)
Influence of Rainfall on the <i>in situ</i> Growth of Dominant Algae Species in Xiangxi River	WENG Chuan-song, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (3108)
Decomposition of <i>Myriophyllum aquaticum</i> and the Associated Release of Nitrogen and Phosphorus	TONG Xiong, LUO Pei, LIU Feng, <i>et al.</i> (3118)
Optimization of the Parameters for Microalgae Immobilization and Analysis of Its Recovery Potential for Ammonia Nitrogen in Wastewater	LIU Xiang, WANG Jing-yao, WU Juan-juan, <i>et al.</i> (3126)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Titanate Nanotubes	ZHANG Zheng, FENG Chang-sheng, ZHANG Xiao-nui, <i>et al.</i> (3135)
Application of Fenton-like Photocatalysts Based on Defect Reconstruction in Degradation of Dye Wastewater	TANG Qing-wen, AN Xiao-qiang, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (3146)
Degradation of RBK5 with Peroxymonosulfate Efficiently Activated by N-Doped Graphene	YU Yong-bo, HUANG Wan, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (3154)
Effect of Cu ²⁺ on Denitrification Using NO ₂ ⁻ as an Electron Acceptor	MAI Wen-ke, PENG Yong-zhen, JI Jian-tao (3162)
Start-up and Performance Optimization of a CANON Pilot Reactor	SUN Qing-hua, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (3169)
Effects of Aerobic Carbon Sources on Biofilm with Simultaneous Phosphate Removal and Enrichment	XU Lin-jian, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Organic Characteristics on Sludge Settability in an AAO System	LIU Xiao-bo, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (3186)
Effect of Free Nitrous Acid on the Activity of Nitrifying Bacteria in Different Sludge Concentrations Under Anoxic Conditions	LÜ Xin-tao, ZHOU Tong, TIAN Xia-di, <i>et al.</i> (3195)
Stability of ZVI-dependent Autotrophic Denitrification by ANAMMOX Bacteria	ZHANG Wen-jing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i> (3201)
Effect of On-line NaClO Backwashing on Microbial Communities in an Inverted A ² O-MBR System	WANG Xu-dong, GAO Miao, WANG Ying-ying, <i>et al.</i> (3208)
Evaluation of Organic Matter Release and Economy for Various Pretreatments of Sewage Sludge	YUAN Yue, TAN Xue-jun, ZHENG She-yu (3216)
Model-based Optimization for the Coordinated Supply of Clear and Reclaimed Water in the Central Districts of Beijing, China	ZHANG Tian-yuan, TAN Qian, WANG Shu-ping (3223)
Occurrence and Removal of N-nitrosamines in the Wastewater Treatment Plants Using Different Treatment Processes	LIU Wang-rong, ZHAO Jiang-liang, YANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3233)
Occurrence of Tramadol and Fentanyl Use in Domestic Wastewater in Beijing	ZHOU Zi-lei, DU Peng, BAI Ya, <i>et al.</i> (3242)
Pollution Level and Ecological Risk of Typical Antibiotics in Guiyang Wastewater Treatment Plants	YANG Zhao, LI Jiang, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Various Livestock Feedlot Soils of the Hilly Purple Soil Region	CHENG Jian-hua, TANG Xiang-yu, LIU Chen (3257)
Effects of Tetracycline on Microbial Communities and Antibiotic Resistance Genes of Vermicompost from Dewatered Sludge	CHEN Jing-yang, XIA Hui, HUANG Kui, <i>et al.</i> (3263)
Fate of Antibiotic Resistance Genes and Virulence Genes in Enterococci During Anaerobic Digestion Process of Thermal Hydrolyzed Sludge	LI Hui-li, PEI Yuan-mei, LI Shan, <i>et al.</i> (3270)
Effect of Co-composting of Chicken Manure with Chinese Medicinal Herbal Residues on Antibiotic Resistance Genes	WU Jin-ping, CHEN Jian-wen, LIU Yong, <i>et al.</i> (3276)
Spatio-temporal Patterns of Microbial Communities and Their Driving Mechanisms in Subalpine Lakes, Ningwu, Shanxi	WANG Xue, LIU Jin-xian, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (3285)
Community Structure Characteristics of <i>nirS</i> Denitrifying Bacteria of Spring Typical Parkland Waterbodies in Shijiazhuang City	ZHANG Yi-ran, LI Zai-xing, SUN Yue, <i>et al.</i> (3295)
Differential Responses of Rhizospheric <i>nirK</i> - and <i>nirS</i> -type Denitrifier Communities to Different Phosphorus Levels in Paddy Soil	ZHAN Yu, GAO Dan-dan, SHENG Rong, <i>et al.</i> (3304)
Comparison of Soil Bacterial Community Structure Between Paddy Fields and Dry Land in the Huixian Karst Wetland, China	JIA Yuan-hang, JIN Zhen-jiang, YUAN Wu, <i>et al.</i> (3313)
Cd Balance Analysis of a Typical Rice Paddy System in Central Hunan	JIANG Kai, DENG Xiao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3324)
Effects of an Amendment on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, WANG Yan-hong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (3331)
Isolation of Heavy Metal Immobilizing and Plant Growth-Promoting Bacteria and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Wheat	HAN Hui, WANG Xiao-yu, CAI Hong, <i>et al.</i> (3339)
Differences in the Cadmium-Enrichment Capacity and Subcellular Distribution and Chemical Form of Cadmium in Different Varieties of Pepper	PENG Qiu, LI Tao, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (3347)
Effect of Phosphorus Addition on N ₂ O Emissions from Rice-Rapeseed Rotation Soils	SUN Zheng, SU Rong-lin, XU Peng, <i>et al.</i> (3355)
Impact of Land Use Type on the Stability and Organic Carbon Content of Soil Aggregates in the Weibei Dryland	LIU Jie, MA Yan-ting, WANG Xian-ling, <i>et al.</i> (3361)
Vertical Distribution Characteristics of PAHs in Soils with Different Land Use Types During Rapid Urbanization	LU Yin-tao, XIANG Xin-xin, ZHANG Shi-chao, <i>et al.</i> (3369)
Pollution Levels, Sources, and Spatial Distribution of Phthalate Esters in Soils of the West Lake Scenic Area	LIAO Jian, DENG Chao, CHEN Yi, <i>et al.</i> (3378)
Impact of Biochar on Soil Bulk Density and Aggregates of Lou Soil	LI Qian-qian, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (3388)