

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力

李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年12月

第42卷 第12期

Vol.42 No.12

目次(卷终)

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力 李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培(5563)

汽修行业挥发性有机物排放与控制现状及对策 王海林, 杨涛, 聂磊, 方莉, 张中申, 郝郑平(5574)

西宁市生物质燃烧源大气污染物排放清单 高玉宗, 姬亚芹, 林孜, 林宇, 杨益(5585)

新冠疫情期间四川盆地空气质量及影响因素分析 陈军辉, 冯小球, 李媛, 王书肖(5594)

基于 iLME + Geoi-RF 模型的四川省 PM_{2.5} 浓度估算 吴宇宏, 杜宁, 王莉, 蔡宏, 周彬, 吴磊, 敖迪(5602)

《大气污染防治行动计划》后期成都大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子特征 李佳琪, 张军科, 董贵明, 邓嘉琳, 刘子锐, 王跃思(5616)

洛阳市大气细颗粒物化学组分特征及溯源分析 孙佳侯, 董喆, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 张瑞芹(5624)

北京市黑碳气溶胶浓度特征及其主要影响因素 曹阳, 安欣欣, 刘保献, 景宽, 王琴, 罗霄旭(5633)

天津市郊夏季 VOCs 化学特征及其时间精细化的来源解析 王艺璇, 刘保双, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂(5644)

沈阳市挥发性有机物污染特征及反应活性 杜寒冰, 王男, 任万辉, 苏枞枞, 胡建林, 于兴娜(5656)

典型化工集中区环境空气 SVOCs 污染特征及来源解析 葛祥, 吴健, 高松, 冯加良, 陈俊伟, 张舒惟, 焦正(5663)

南京毒性挥发性有机化合物夏冬季源解析及健康风险评估 张子金, 林煜棋, 张煜烟, 曹梦瑶, 章炎麟(5673)

基于排放清单和实地测试的工业 VOCs 排放特征:以郑州市高新区为例 任何, 卢轩, 刘洋, 尹沙沙, 胡鹤霄(5687)

我国水性建筑涂料 VOCs 排放特征及其环境影响 高美平, 王海林, 刘文文, 聂磊, 李国昊, 安小拴(5698)

VOCs 源强不确定性对臭氧生成及污染防治影响的模拟分析 王峰, 汪健伟, 杨宁, 翟菁, 侯灿(5713)

山东省 O₃ 时空分布及影响因素分析 张森, 丁椿, 李彦, 王桂霞, 林晶晶, 孟赫, 许杨(5723)

2020 年成都市典型臭氧污染过程特征及敏感性 钱骏, 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王成辉, 李英杰, 王波, 刘政(5736)

基于高分辨率在线测量的轻型汽油车含氧挥发性有机物排放模型构建 郝钰琦, 袁自冰, 王梦雷, 沙青娥, 杜新悦, 刘元向, 刘学辉, 段乐君, 袁斌, 郑君瑜, 邵敏, 闫宇(5747)

三重属性的承载力约束下中国水资源利用效率动态演进特征分析 张凯, 吴凤平, 成长春(5757)

长江流域总氮排放量预测 丁肇慰, 郑华(5768)

1980~2015 年长江流域净人为氮输入与河流氮输出动态特征 姚梦雅, 胡敏娟, 陈丁江(5777)

黄河水环境特征与氮磷负荷时空分布 韩语, 潘保柱, 陈越, 刘亚平, 侯易明(5786)

基于氮氧同位素解析不同降雨条件下硝酸盐污染源 邢子康, 余钟波, 衣鹏, 钱睿智, 王嘉毅(5796)

水源水库真核微生物种群结构季相演替特征 张海涵, 黄鑫, 黄廷林, 刘凯文, 马曼丽, 刘祥, 苗雨甜, 宗容容(5804)

达里湖表层水体浮游细菌群落结构的夏-冬季节差异 李文宝, 郭鑫, 张博亮, 杜蕾, 田雅楠(5814)

尾水排放对受纳水体底栖生物膜细菌群落和水溶性有机质的影响机制 王钰涛, 范晨阳, 朱金鑫, 李轶, 王龙飞(5826)

武汉典型饮用水水源中典型 POPs 污染特征与健康风险评估 张坤锋, 付青, 涂响, 昌盛, 樊月婷, 孙兴滨, 王山军(5836)

上海沙田湖养殖区及周边水体中氟喹诺酮类抗性基因的分布特征及其与环境因子关系 徐慕, 李世豪, 马巾, 王丽卿, 张玮(5848)

曝气人工湿地脱除低污染水中氮的影响因素 李琳琳, 李荣涛, 孔维静, 杨苹果, 杜志超, 毕斌, 卢少勇(5857)

水平潜流人工湿地对畜禽养殖废水中特征污染物的去除 赵伟, 范增增, 杨新萍(5865)

木屑生物炭对填料土的氮磷吸附及雨水滞留改良影响 孟依柯, 王媛, 汪传跃, 王报(5876)

黑臭河道中聚乙烯醇/海藻酸钠固定微米沸石粉去除氨氮 魏超, 陈涛, 江桥, 王姝, 邱伟建, 成小英(5884)

玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响 南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 梁新茹, 邓雪儒(5896)

饮用水砂滤池中微生物对微量污染物的降解潜力与途径 周洁, 王东麟, 林慧, 柏耀辉(5905)

污水分析方法监测城市毒品滥用长期趋势 曹禹, 董小棠, 邵雪婷, 刘琳, 王德高(5912)

阿奇霉素和铜对活性污泥古菌群落和 ARGs 的胁迫影响及后效应 高玉玺, 李星, 赵君如, 张忠兴, 樊晓燕(5921)

典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析 李强, 曹莹, 何连生, 王耀锋, 龚成, 何书涵(5930)

我国焦化场地多环芳烃和重金属分布情况及生态风险评价 王耀锋, 何连生, 姜登岭, 曹莹, 李强, 官健(5938)

浙江省香榧主产区土壤重金属空间异质性及其生态风险 王敏, 董佳琦, 白龙龙, 张勇, 蒋仲龙, 姜霓雯, 吴家森, 张璐瑶, 方嘉, 傅伟军(5949)

北方农田镉污染土壤玉米生产阈值及产区划分初探 管伟豆, 郭堤, 王萍, 张增强, 李荣华(5958)

典型铅锌矿区耕地土壤团聚体重金属含量与农作物含量相关性及其风险评价 强瑛, 李英菊, 罗谦, 陈美凤, 李海燕, 黄先飞, 秦樊鑫(5967)

雄安新区企业周边农田土壤-作物系统重金属污染风险及累积效应 周亚龙, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟, 杨志斌(5977)

铜仁土壤-水稻重金属累积效应与安全种植区划 朱亮亮, 吴勇, 周浪, 唐乐斌, 宋波(5988)

干湿交替对铈锰改性生物炭固定土壤 As 的影响 黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄, 黄金丽, 吴翠霞, 叶婧(5997)

铵态氮肥和腐殖酸协同促进孔雀草对土壤中 Cd 的去除 王冰清, 阳琴, 李虹颖, 熊启中, 徐刚, 孙瑞波, 田达, 李军利, 郜红建, 叶新新(6006)

稻田灌溉河流 CH₄ 和 N₂O 排放特征及影响因素 吴双, 杨蔚桐, 盛扬悦, 方贤滔, 张天睿, 胡靖, 刘树伟, 邹建文(6014)

节水灌溉和控释肥施用耦合措施对单季稻田 CH₄ 和 N₂O 排放的影响 王永明, 徐永记, 纪洋, 冯彦房(6025)

有机无机配施下西北旱区麦田土壤 N₂O 的排放特征及微生物特性 王楷, 史雷, 马龙, 王书婷, 张然, 郑伟, 李紫燕, 翟丙年(6038)

不同秸秆还田方式对旱地红壤细菌群落、有机碳矿化及玉米产量的影响 孔培君, 郑洁, 栾璐, 陈紫云, 薛敬荣, 孙波, 蒋瑞霖(6047)

氮磷添加对盐渍化草地土壤微生物特征的影响 杨建强, 刁华杰, 胡姝姝, 陈晓鹏, 王常慧(6058)

化肥和有机肥配施生物炭对紫色土壤养分及磷赋存形态的影响 向书江, 余砾, 熊子怡, 罗东海, 王莹燕, 邓正昕, 王子芳, 高明(6067)

浒苔生物炭与木醋液复配改良碱化土壤效果及提高油菜产量 王正, 孙兆军, Sameh El-Sawy, 王珍, 何俊, 韩磊, 邹本涛(6078)

《环境科学》第42卷(2021年)总目录 (6091)

《环境科学》征订启事(5593) 《环境科学》征稿简则(5623) 信息(5643, 5835, 5883)

黑臭河道中聚乙烯醇/海藻酸钠固定微米沸石粉去除氨氮

魏超^{1,2,3}, 陈涛^{1,2,3}, 江桥^{1,2,3}, 王姝^{1,2,3}, 邱伟建⁴, 成小英^{1,2,3*}

(1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122; 2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 无锡 214122; 3. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 苏州 215000; 4. 无锡市太湖湖泊治理股份有限公司, 无锡 214122)

摘要: 采用聚乙烯醇和海藻酸钠对微米沸石粉进行固定, 通过批次吸附实验探究水凝珠去除氨氮的效果及其机制。结果表明: PAZ-20 的投加量超过 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 氨氮去除率达到了 80% 之上。pH 为 3~8 时, pH 增加对 PAZ 吸附氨氮影响不大, 当 pH 从 9 增至 11 时, 氨氮去除率随 pH 的增大而显著减小, PAZ 吸附氨氮的最佳 pH 为 7。水温为 5~25℃ 时, 氨氮去除率随温度升高而逐渐上升, 25~35℃ 内略有上升, 水温升至 40℃, 氨氮去除率有所下降。准二级动力学方程和 Langmuir 吸附等温线模型能够更好地拟合 PAZ 吸附氨氮。PAZ-20 对于水中阳离子的吸附能力为: $\text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 。共存阳离子对 PAZ 吸附氨氮的影响程度为: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。扫描电镜和傅里叶红外光谱分析显示微米沸石粉被良好地固定在聚乙烯醇/海藻酸钠中。PAZ 可用于黑臭河道的治理, 且受共存阳离子的干扰较小。

关键词: 聚乙烯醇; 海藻酸钠; 微米沸石; 氨氮; 共存阳离子

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)12-5884-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202101211

Removal of Ammonia Nitrogen from Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Fixed Micron Zeolite Powder in Black and Smelly Rivers

WEI Chao^{1,2,3}, CHEN Tao^{1,2,3}, JIANG Qiao^{1,2,3}, WANG Shu^{1,2,3}, QIU Wei-jian⁴, CHENG Xiao-ying^{1,2,3*}

(1. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Province Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Water Treatment Technology and Material, Suzhou 215000, China; 4. Wuxi Taihu Lake Restoration Co., Ltd., Wuxi 214122, China)

Abstract: Using polyvinyl alcohol and sodium alginate to fix micron zeolite powder, the effect and mechanism of ammonia nitrogen removal by water beads were explored through batch adsorption experiments. The results showed that when the dosage of PAZ-20 exceeded $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the ammonia nitrogen removal rate reached above 80%. When the pH was 3-8, the increase in pH had little effect on the adsorption of ammonia nitrogen by PAZ. When the pH increased from 9 to 11, the removal rate of ammonia nitrogen decreased significantly with the increase in pH. The optimal pH for PAZ adsorption of ammonia nitrogen was 7. When the water temperature was 5-25℃, the removal rate of ammonia nitrogen gradually increased with the increase in temperature, and it rose slightly within 25-35℃. When the water temperature rose to 40℃, the removal rate of ammonia nitrogen decreased. The quasi-second-order kinetic equation and Langmuir adsorption isotherm model could better fit the PAZ adsorption of ammonia nitrogen. The adsorption capacity of PAZ-20 for cations in the water was $\text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$. The order of the effect of coexisting cations on the removal of ammonia nitrogen from PAZ-20 was $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. The results of Scanning Electron Microscopy and Fourier Infrared Spectroscopy showed that the micron zeolite powder was well fixed in polyvinyl alcohol/sodium alginate. PAZ could be used for the treatment of black and smelly rivers with little interference from coexisting cations.

Key words: polyvinyl alcohol; sodium alginate; micron zeolite; ammonia nitrogen; coexisting cations

目前我国河道黑臭问题严重, 氨氮是导致河道黑臭的重要因子之一。氨氮的一般处理方法有吹脱法、化学沉淀法、生物法和吸附法等^[1]。吹脱法是利用碱性条件下向水中通入空气或蒸汽时, 水中游离氨通过汽液界面向气相移动, 从而达到了去除的目的^[2]。但吹脱法存在着氨氮去除不彻底, 能耗高, 吹出的氨气需要进一步地处理和易造成二次污染的问题。化学沉淀法一般是磷酸铵镁沉淀法, 铵根离子、磷酸根离子和镁离子形成磷酸铵镁沉淀, 但此方法存在氨氮去除不完全, 药剂投加量高和易造成二次污染的问题。生物处理一般是通过氨化反应将有机氮转化为氨氮, 硝化反应将氨氮转化为硝氮和亚硝氮, 反硝化反应将硝氮还原为氮气, 达到脱氮的目的^[3]。生物法脱氮具有低成本, 高效率的优点, 但生

物法处理时间长, 占地面积大且对温度有较高的要求。

吸附法具有廉价高效, 少二次污染和可回收氨氮的优点^[4], 而沸石是常见氨氮吸附材料^[5]。沸石是含有许多微孔的硅铝酸盐材料, 当铝离子掺入二氧化硅骨架时, 会使骨架带上负电, 为使骨架呈现电中性, 需要额外的阳离子, 这种阳离子可用于离子交换^[6]。虽然沸石粉末有较高的比表面积, 且对氨氮有较高的选择吸附^[7], 但是沉降时间慢, 难以从溶

收稿日期: 2021-01-23; 修订日期: 2021-05-15

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1603202, 2018YFC1603200)

作者简介: 魏超 (1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水环境治理, E-mail: 2441557249@qq.com

* 通信作者, E-mail: 439174716@qq.com

液中回收再循环^[8],并且用于柱吸附时会出现高压降.由于这些缺点,通常使用沸石粉和工业水玻璃粘结剂^[9]制成沸石颗粒.然而,粘结剂的添加对沸石的吸附性能有很大负面影响^[10],粘结剂可以影响沸石与氨氮之间的极性相互作用,影响沸石的吸附性能^[11,12].

将沸石通过物理包埋均匀分布在聚乙烯醇和海藻酸钠水凝胶中是一种新的解决方法^[13,14].聚乙烯醇是一种多羟基聚合物,具有良好的机械性能和水渗透性能^[15],无毒且价格低廉^[16].将沸石粉末包裹在聚乙烯醇和海藻酸钠水凝胶中,可以克服沸石粉末沉淀时间长和难于回收的问题,且负面影响小于粘结剂^[13].

1 材料与方法

1.1 实验材料

选用北京安吉屋科技有限公司的微米沸石粉,粒径为 0.8 ~ 18 μm (Particle Analyzer Litesizer 500).

1.2 PAZ 水凝珠的制备

向 250 mL 锥形瓶中加入 8 g 聚乙烯醇和 1.3 g 海藻酸钠,加入 80℃ 的蒸馏水定容至 100 mL 后搅拌均匀.将锥形瓶放入高压灭菌锅 120℃ 高压灭菌 30 min 直到聚乙烯醇和海藻酸钠完全溶解.将冷却后的 PVA/SA 溶液重新加热到 80℃,使 PVA/SA 溶液恢复一定的流动性,趁热将 PVA/SA 溶液放入机械搅拌器下 (JJ-1B 恒速电动搅拌器),调节搅拌器的转速为 300 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,然后将 5、10、15、20 和 25 g 沸石粉末少量多次地加入到 PVA/SA 溶液中,将所有沸石粉末加入溶液中后继续搅拌 30 ~ 60 min,确保沸石粉末在 PVA/SA 中均匀分布.将溶液通过蠕动泵逐滴加入到硼酸 (5.5%) 和氯化钙 (3%) 溶液中,制得 PAZ 水凝珠,通过磁力搅拌器搅拌均匀.溶液放入 4℃ 冰箱慢速搅拌 24 h,用蒸馏水洗去 PAZ 珠表面残留的硼酸和氯化钙.制得含有 5、10、15、20 和 25 g 的沸石粉的吸附剂,分别称为 PAZ-5、PAZ-10、PAZ-15、PAZ-20 和 PAZ-25.

1.3 吸附动力学

利用静态吸附实验,向锥形瓶加入 100 mL 的 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮溶液,再加入 1 g 吸附剂.锥形瓶放入摇床 120 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡,当反应时间到达 5、10、15、20、25、30、45、60、120、180、240 和 300 min 时取样,过滤后测量溶液中氨氮浓度,计算吸附量.以时间 t 为横坐标,分别以 $\lg(q_e - q_t)$ 和 t/q_t 为纵坐标,做出准一级吸附动力学拟合曲线和准二级吸附动力学拟合曲线.

分别用一级动力学方程和二级动力学方程拟合研究 PAZ 的吸附动力学.准一级动力学线性方程如下:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - (k_1 t / 2.303) \quad (1)$$

式中, Q_e 表示平衡时的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); Q_t 表示 t 时刻的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 表示准一级动力学模型的吸附速率常数.

准二级动力学线性方程如下:

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

式中, k_2 表示准二级动力学模型的吸附速率常数.

1.4 吸附等温线

Langmuir 模型和 Freundlich 模型的线性方程如下:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} c_e \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (4)$$

式中, c_e 表示达到吸附平衡时溶液中剩余氨氮含量 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_e 表示平衡状态下 PAZ 的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L 表示 Langmuir 常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); q_m 表示 PAZ 最大的理论吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_F 和 n 表示 Freundlich 常数.

1.5 PAZ 对氨氮的吸附

投加量对氨氮吸附影响.采用去离子水,加入氯化铵试剂,配制质量浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮溶液 (严重黑臭河道氨氮质量浓度一般为 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).每 100 mL 分别加入 0.2、0.4、0.6、0.8、1、1.5 和 2 g 吸附剂.锥形瓶放入摇床 120 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡,180 min 后取出,测量氨氮质量浓度.

pH 对氨氮吸附影响.使用 HCl 和 NaOH 调节氨氮溶液的 pH 为 3、4、5、6、7、8、9、10 和 11. PAZ 投加量为 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,反应 3 h 后测定氨氮浓度.

温度对氨氮吸附影响.将氨氮溶液 pH 调节至 7,投加 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PAZ,分别在 5、10、15、20、25、30、35 和 40℃ 的恒温振荡箱内反应 3 h,测定氨氮浓度.

实际河水取无锡某河道 (31° 32' 56" N, 120° 15' 31" E),加少量鸡粪肥增加污染程度,厌氧状态下静置数周.取出上清液,其高锰酸盐指数为 59.6 ~ 60.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氨氮质量浓度为 22.3 ~ 23.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

有机物对 PAZ-20 吸附氨氮的干扰,在 250 mL 锥形瓶中利用氯化铵和葡萄糖配置氨氮质量浓度 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、高锰酸盐指数分别为 50、100、150、200、250 和 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 100 mL 溶液,加入 1 g 的

PAZ-20,放入摇床 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 3 h 后过滤,测量出水氨氮浓度。

氨氮浓度的测定采用《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)。

1.6 阳离子对 PAZ 吸附氨氮的干扰

在 250 mL 锥形瓶中分别配置 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 质量浓度分别为 10、20、30、40、50、60、70、80、90 和 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 100 mL 溶液,加入 1 g 的 PAZ-20,放入摇床 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 3 h 后过滤,用 ICP-MS 测量各金属浓度。

在 250 mL 锥形瓶中分别配置氨氮质量浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 质量浓度为 10、20、30、40、50、60、70、80、90 和 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 100 mL 溶液,重复上述实验过程,过滤后同时测定溶液氨氮浓度。

差异性分析使用 GraphPad Prism 9 软件分析和绘制。

使用电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS (Optima 8300) 测定阳离子浓度,标准曲线如图 1 所示。表 1 为 Na、K、Ca 和 Mg 的标准曲线方程和相关系数 R^2 。

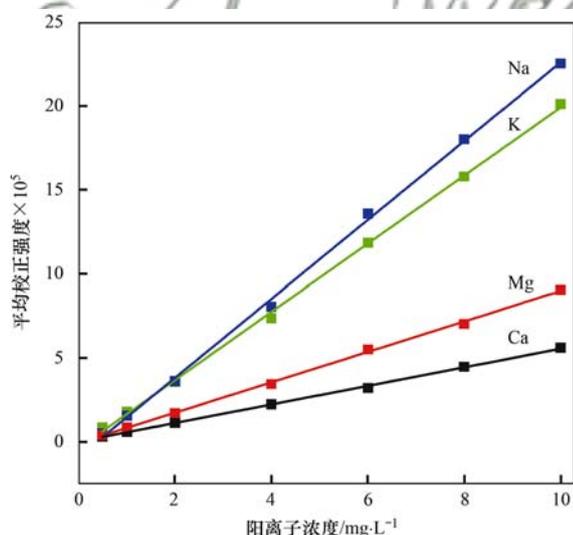


图 1 Na、K、Ca 和 Mg 的标准曲线

Fig. 1 Standard curves of Na, K, Ca, and Mg

表 1 Na、K、Ca 和 Mg 的标准曲线方程和相关系数

Table 1 Standard curve equations and correlation coefficients of Na, K, Ca, and Mg

元素	曲线方程	R^2
Na	$y = 235.014x - 89.144$	0.999 0
K	$y = 202.915x - 37.887$	0.999 2
Ca	$y = 55.354x + 1.945.9$	0.999 1
Mg	$y = 90.554x - 7.726.1$	0.999 1

1.7 PAZ 水凝胶表征

扫描电子显微镜 (SEM): 为观察 PAZ 水凝胶的表面结构与形态, 本次采用扫描电子显微镜

(SU8010) 进行测试, 工作电压范围是 5 ~ 20 kV。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR): 为了测试分析 PAZ 水凝胶表面的官能团种类以及丰度, 使用傅里叶红外光谱仪 (Thermo Scientific Nicolet iS5) 进行测试, 通过溴化钾压片制样, 扫描波长为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

比表面积 (BET): 通过全自动比表面积仪 (BELSORP-max, MicrotracBEL, 日本) 的氮气吸附-脱附曲线测量, 拟合得到 PAZ 水凝胶的比表面积。

X 射线衍射 (XRD): 使用 X 射线衍射仪 (Bruker D8 advance) 进行测试, 扫描范围选择 $10^\circ \sim 80^\circ$ (2θ), 扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 波长 0.154 nm 。

2 结果与分析

2.1 PAZ 水凝胶吸附氨氮实验

2.1.1 吸附剂投加量对氨氮吸附的影响

在吸附时间为 180 min, pH 为 7, 温度为 25°C 的情况下, 考察不同种类水凝胶的 PAZ 投加量对氨氮吸附的影响。图 2 显示随着 PAZ 投加量的增多, 氨氮去除率逐渐上升, 投加量为 $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 所有吸附剂的氨氮去除率都大于 80%, PAZ-20 更达到了 97.7%, 出水氨氮质量浓度仅为 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这是因为随着吸附剂的增多, 提供氨氮的吸附位点增多, 从而有更高的去除率。但是, 随着投加量的增加, 去除率的增幅是有所减少的。投加量从 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PAZ-20 的氨氮去除率从 24.7% 增加至 80.5%, 增加了 55.8%。而投加量从 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PAZ-20 的氨氮去除率从 80.5% 增加至 97.7%, 只增加了 17.2%。

除去在 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的投加量下, 在同一 PAZ 投加量下, 对氨氮的去除率均为: PAZ-20 > PAZ-25 > PAZ-15 > PAZ-10 > PAZ-5, 即使在 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的投加量下, 对氨氮的去除率约为: PAZ-20 \approx PAZ-25 > PAZ-15 > PAZ-10 > PAZ-5, 可以看出, PAZ-20 对氨氮的去除率, 甚至优于 PAZ-25。在 $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 投加量下, PAZ-5 出水氨氮质量浓度为 $3.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 是 PAZ-20 的 8.5 倍, PAZ-25 的出水氨氮质量浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 是 PAZ-20 的 2.5 倍。这可能是因为与 PAZ-25 相比, 在 PAZ-20 中微米沸石粉含量略低, 沸石粉颗粒之间间距大, 每个颗粒之间可以聚集更多的 NH_4^+ [17], 促进了氨氮的吸附作用, 因此, 沸石粉含量也不能过高, 否则反而可能导致氨氮吸附能力的下降, 微米沸石粉含量 20% 可能是 PAZ 水凝胶吸附能力转变的关键节点。

同时, 随着 PAZ 投加量的增多, 氨氮的吸附量逐渐降低。投加量增加, 而溶液中氨氮的量固定, 单

位质量的水凝胶吸附 NH_4^+ 减少, 所以吸附剂的吸附量随投加量减少^[18]. 投加量从 $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氨氮吸附量从 $2.54 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1.74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 降低了 30.4%. 投加量从 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PAZ-20 的氨氮吸附量从 $1.74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 $1.05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 降低了 39.7%.

综上, 当水凝珠投加量增大时, 氨氮去除率增大, 但过高的投加量会导致水凝珠吸附量减小. 因此, 选择 PAZ-20 为最佳水凝珠, 最佳投加量是 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

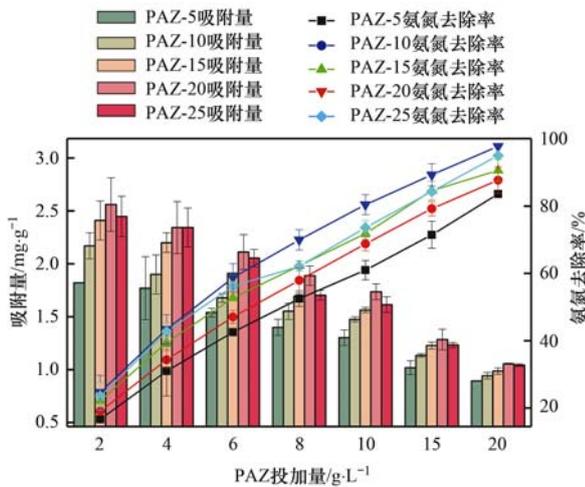


图2 PAZ 投加量对氨氮去除的影响

Fig. 2 Influence of PAZ dosage on ammonia nitrogen removal

2.1.2 pH 对氨氮吸附的影响

在吸附时间为 180 min, 温度为 25°C , 投加量为 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的情况下, 考察了不同 pH 对 PAZ 吸附氨氮的影响 (图 3). 在同一 pH 下, 氨氮吸附量为: $\text{PAZ-20} > \text{PAZ-25} > \text{PAZ-15} > \text{PAZ-10} > \text{PAZ-5}$. 当 pH 为 7 时, PAZ-20 获得最大氨氮吸附量 $1.75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 此时 PAZ-25、PAZ-15、PAZ-10 和 PAZ-5 分别为 1.71 、 1.55 、 1.45 和 $1.29 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 当 pH 从 3 增至 8 时 5 种水凝珠氨氮去除率和吸附量基本保持稳定. 但当 pH 从 9 增至 10 时, 氨氮的去除率和吸附量反而出现显著下降, 当 pH 为 11 时, 5 种水凝珠的去除率都降至了 40% 以下, 吸附量均小于 $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, PAZ-20、PAZ-25、PAZ-15、PAZ-10 和 PAZ-5 的去除率分别为 38%、35%、26%、21% 和 16%. 这是因为当吸附溶液为中性和酸性的时候, 氨氮是以 NH_4^+ 的形式存在, 有利于 PAZ 水凝珠的孔道吸附和离子交换. 当溶液为碱性时, $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的形态增多, 非常不利于氨氮的吸附、离子交换和去除^[17,19,20]. 因此, PAZ 水凝珠吸附氨氮的最佳 pH 设为 7.

2.1.3 水温对氨氮吸附的影响

在吸附时间为 180 min, pH 为 7, 投加量为 10

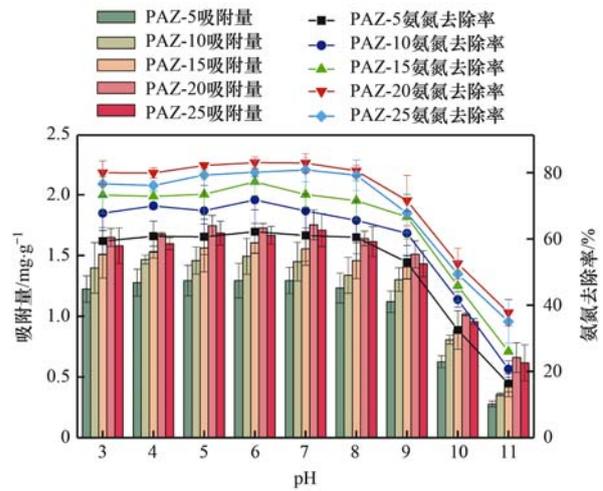


图3 pH 对氨氮去除的影响

Fig. 3 Effect of pH on ammonia nitrogen removal

$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的情况下, 考察水温对不同种类水凝珠吸附氨氮的影响 (图 4). 水温为 25°C 时, 氨氮去除率为: $\text{PAZ-25} > \text{PAZ-20} > \text{PAZ-15} > \text{PAZ-10} > \text{PAZ-5}$, 但实际上, PAZ-25 仅略大于 PAZ-20. 其余水温条件下, 氨氮去除率均为 $\text{PAZ-20} > \text{PAZ-25} > \text{PAZ-15} > \text{PAZ-10} > \text{PAZ-5}$. 当水温为 5°C 时, PAZ-20、PAZ-25、PAZ-15、PAZ-10 和 PAZ-5 的去除率分别为 60%、55%、47%、31% 和 13%, PAZ-20 的氨氮吸附量是 PAZ-5 的 4.5 倍.

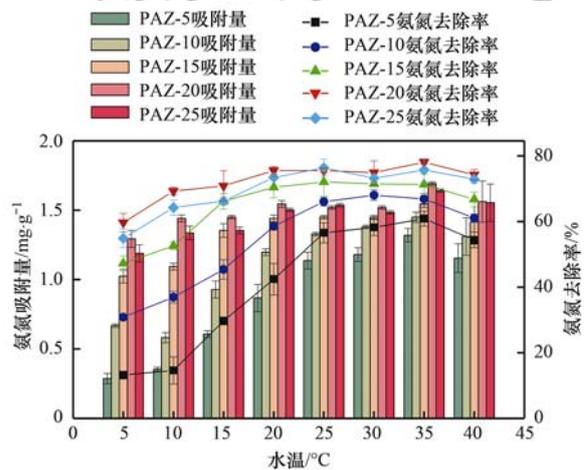


图4 水温对氨氮去除的影响

Fig. 4 Effect of water temperature on ammonia nitrogen removal

同时, 随着温度的升高, 当水温从 5°C 升至 25°C 时, 5 种水凝珠对于氨氮的去除率和吸附量逐渐增加, 尤其对于 PAZ-5 影响最为明显. 这可能是温度升高, 帮助 NH_4^+ 离子克服了水凝珠附近的液膜阻力, 扩散到吸附剂的表面, 同时促进了微米沸石颗粒表面的外扩散. 同时, 水温升高也能促进 NH_4^+ 离子沿着水凝珠微孔向吸附剂内部迁移, 使水凝珠表面的吸附位点增多^[21]. 当温度从 25°C 增至 35°C 时, 氨氮去除率和吸附量总体呈微弱的上升趋势, 且在

35℃时获得了最大的氨氮去除率 78.1% 和吸附量 1.69 mg·g⁻¹. 但当温度达到 40℃时, 5 种水凝珠的氨氮去除率和吸附量开始下降, 这可能是温度过高反而破坏了聚乙烯醇/海藻酸钠的聚集结构且温度升高不利于吸附放热反应的进行^[17].

综上, 25℃ 是水凝珠有效去除氨氮的最佳

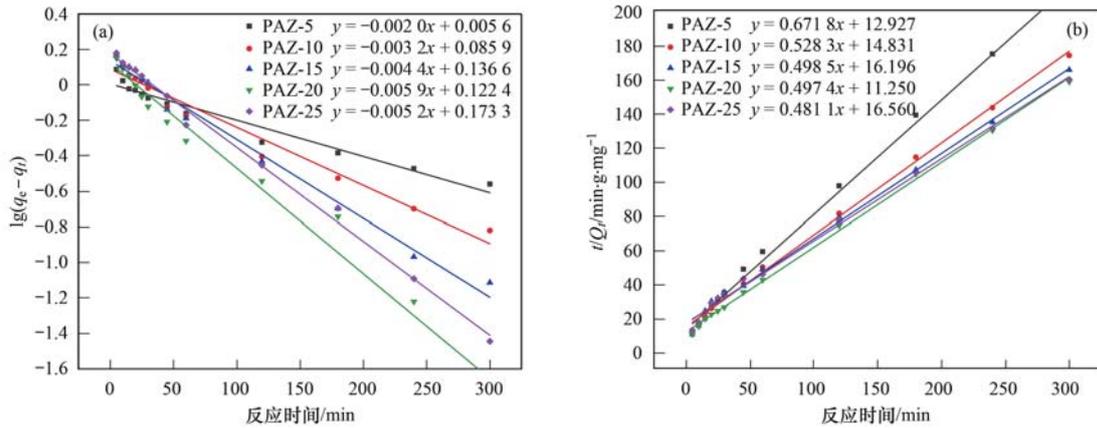


图 5 PAZ 的准一级和准二级动力学的线性拟合曲线

Fig. 5 Linear fitting curve of quasi-first-order and quasi-second-order kinetics of PAZ

表 2 显示, 准一级动力学方程中的 R^2 值从 PAZ-5 的 0.952 8 到 PAZ-20 的 0.983 0, 而准二级动力学方程中的 R^2 均大于 0.99, 平均值为 0.997 1. 因此, PAZ 吸附氨氮的过程用准二级动力学模型来描述更加准确. 由此推之, PAZ 和氨氮之间是通过电子得失来产生键价力, 化学吸附是 PAZ 吸附氨氮的限速步骤^[22]. 同时, 在准二级动力学模型中, PAZ-20 的 k_2 为 0.022 0 g·(mg·min)⁻¹, 反应速率较快, 同

温度.

2.1.4 吸附动力学

吸附动力学方程主要用于描述 PAZ 对于氨氮的吸附速率, 准一级动力学模型和准二级动力学模型反应速率常数 k_1 和 k_2 对于确定吸附剂的吸附机制起着关键作用, 吸附速率快氨氮去除率高(图 5).

上文相符.

2.1.5 吸附等温线

吸附等温线是在指定温度下, 吸附反应不再发生变化时, 吸附剂的最大吸附量和吸附质的平衡质量浓度大小的关系曲线. 使用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对 PAZ 吸附水中氨氮进行线性拟合, 得到 Langmuir 和 Freundlich 拟合等温线(图 6), Langmuir 模型和 Freundlich 模型的参数列于表 3 中.

表 2 吸附动力学拟合参数

Table 2 Adsorption kinetics fitting parameters

PAZ	准一级吸附动力学模型			准二级吸附动力学模型		
	k_1/min^{-1}	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
PAZ-5	0.004 6	1.150 3	0.952 8	0.034 9	1.488 5	0.996 2
PAZ-10	0.007 4	1.218 7	0.980 0	0.018 8	1.892 8	0.997 9
PAZ-15	0.010 1	1.369 6	0.974 6	0.015 3	2.006 0	0.996 0
PAZ-20	0.013 5	1.325 5	0.983 0	0.022 0	2.010 5	0.997 9
PAZ-25	0.012 0	1.490 4	0.996 4	0.014 0	2.078 6	0.997 3

表 3 吸附等温线模型参数

Table 3 Parameters of adsorption isotherm model

PAZ	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$1/n$	K_F	R^2
PAZ-5	3.513 7	0.072 5	0.985 9	0.37	0.620 5	0.983 9
PAZ-10	3.772 2	0.086 5	0.991 3	0.29	0.903 5	0.983 8
PAZ-15	4.065 0	0.111 9	0.984 1	0.33	0.932 1	0.964 4
PAZ-20	4.444 4	0.114 9	0.986 6	0.29	1.200 9	0.984 6
PAZ-25	4.266 2	0.062 4	0.981 4	0.43	0.579 0	0.978 5

可以看出, Langmuir 吸附等温线模型[图 6(a)] 能够更好地拟合实验数据, 相关系数 R^2 均达到了 0.98 以上, 平均值为 0.985 9, 而 Freundlich 吸附等

温线模型中的 R^2 从 PAZ-15 的 0.964 4 到 PAZ-20 的 0.984 6, 均小于 Langmuir 吸附等温线模型. 由上可知, PAZ 对于氨氮的吸附是一种均匀的单分子层吸

附^[7]. 根据 Langmuir 吸附等温线模型, PAZ 对氨氮的最大吸附量 q_m 为 PAZ-20 的 $4.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 通过 Freundlich 吸附等温线拟合计算, PAZ-5、PAZ-10、PAZ-15、PAZ-20 和 PAZ-25 的 $1/n$ 分别为 0.37、0.29、0.33、0.29 和 0.43, $1/n$ 的值在 0.1~0.5 之

间, 表示吸附反应很容易进行^[23], 由此可知, PAZ 吸附氨氮是易吸附类型. Freundlich 吸附等温线模型的参数 K_F 与吸附量相关, K_F 值越大吸附量越大^[24], PAZ-20 的 K_F 值为 1.2009, 大于其他水凝珠, 因此 PAZ-20 具有最大的吸附量.

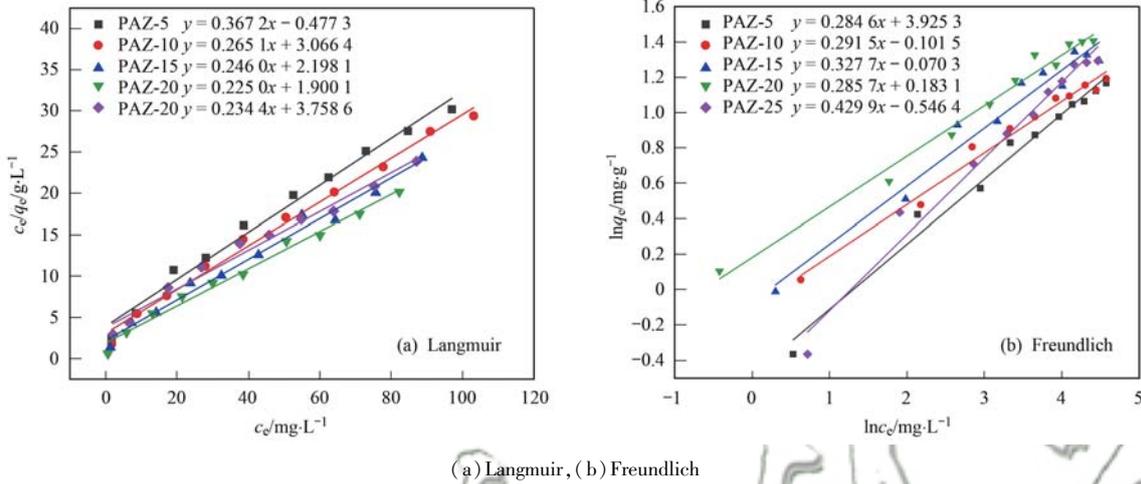


图 6 PAZ 的 Langmuir 和 Freundlich 的线性拟合曲线

Fig. 6 Linear fitting curve of Langmuir and Freundlich of PAZ

2.2 共存阳离子对氨氮吸附的影响

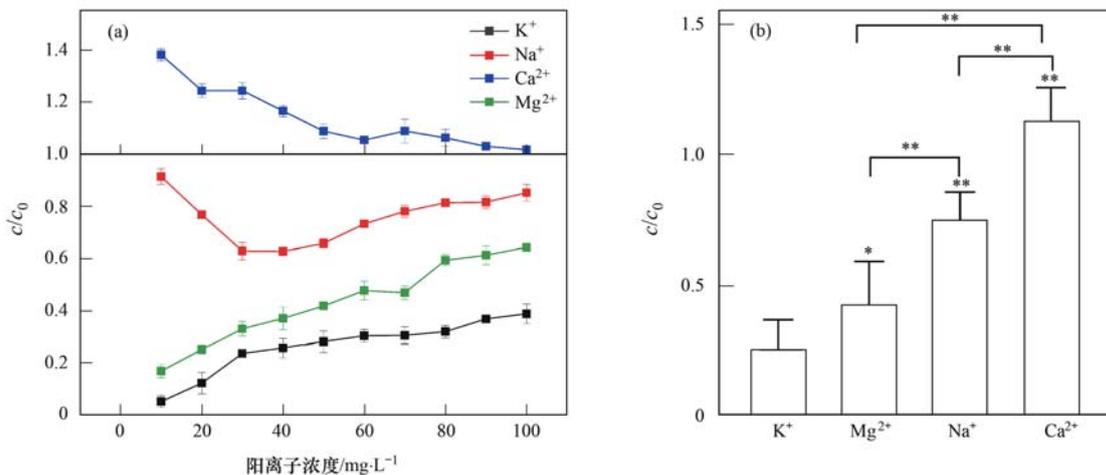
2.2.1 PAZ 对阳离子的吸附

河水中除了 NH_4^+ 外, 还含有大量的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子^[25], 而这些阳离子会对吸附剂吸附氨氮产生负面影响^[26]. 在吸附时间为 180 min, pH 为 7, PAZ 投加量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下, 考察了 PAZ-20 对 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 阳离子吸附的影响.

图 7(a) 显示, 纵坐标 c/c_0 越小, PAZ-20 对阳离子的吸附效果越好, 溶液中残留的阳离子越少. c/c_0 越接近 1, 溶液中残留的阳离子越多, 而 c/c_0 大于 1, 则出水比进水有更多的阳离子. 从图 7(a) 和 7(b)

可以看出, PAZ-20 对于 4 种阳离子的吸附效果依次为: $\text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$. 4 种阳离子的平均去除率分别为 73.7%、56.7%、24.1% 和 -13.5%. 当阳离子质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PAZ-20 对 K^+ 的去除率可以达到 95%, 对 Mg^{2+} 的去除率可以达到 83.3%. 图 7(b) 显示, K^+ 和 Mg^{2+} 之间存在差异, 尽管差异性不大 ($P=0.018$), 其余两两之间存在巨大差异 ($P < 0.0001$). 这是因为 PAZ-20 不含 K 和 Mg, 同时包裹沸石的 PVA/SA 的 Ca 明显多于 Na, 且 PVA/SA 较沸石更易释放阳离子.

此外, PAZ 水凝珠对于 Na^+ 的去除率呈先上升后下降的趋势, 可能是因为 PAZ 水凝珠中含有海藻



阳离子出水浓度(c)和进水浓度(c_0)的比值为纵坐标; * 表示 $0.01 < P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.0001$

图 7 PAZ-20 对阳离子的吸附效果及方差分析

Fig. 7 Adsorption effect of PAZ-20 on cations and analysis of variance

酸钠,海藻酸钠会在吸附液中释放 Na^+ ,投加 Na^+ 质量浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,PAZ 水凝珠既会吸附 Na^+ ,水凝珠中的海藻酸钠也会释放 Na^+ ,释放 Na^+ 占据了主导过程,溶液中 Na^+ 去除率为 8.6%。随着投加 Na^+ 质量浓度逐渐增大,水凝珠中海藻酸钠释放 Na^+ 的影响程度减低, Na^+ 去除率逐渐增大。投加的 Na^+ 质量浓度大于 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,海藻酸钠释放 Na^+ 的影响越发减小。但是,随着 Na^+ 投加量的增加,PAZ 水凝珠的吸附位点不足,去除率开始逐步下降,但 Na^+ 去除率始终存在。与 Na^+ 相比,因为 PAZ 中含有 Ca^{2+} 的比重更多,PAZ 水凝珠中 Ca^{2+} 的释放更为明显。当 Ca^{2+} 投加量为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水凝珠释放出大量的 Ca^{2+} ,反应器中既存在 PAZ 水凝珠吸附 Ca^{2+} 的作用,水凝珠也会同时释放 Ca^{2+} ,此时吸附溶液中 Ca^{2+} 的去除率为 -38.2% ,随着 Ca^{2+} 的投加量增加到 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,水凝珠去除 Ca^{2+} 的作用逐步增强,但是始终没有总体减少 Ca^{2+} 。投加量 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除率仍为 -1.7% 。

2.2.2 阳离子干扰下 PAZ 对氨氮的吸附

在吸附时间为 180 min, pH 为 7,温度为 25°C ,投加量为 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的情况下,考察了不同共存阳离

子对 PAZ-20 吸附 NH_4^+ 的影响。从图 8(a) 和 8(b) 可以看出, K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 这 4 种阳离子对 PAZ-20 吸附氨氮的影响依次为: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。 K^+ 、 Ca^{2+} 对 PAZ-20 吸附氨氮的影响存在显著性差异 ($P=0.0026$), K^+ 、 Mg^{2+} 之间也存在显著性差异 ($P=0.0013$),而其他的阳离子之间不存在显著性差异。因为 K^+ 的离子半径最大,吸附亲和力最强,最容易进入沸石的骨架,所以对 PAZ-20 吸附氨氮影响最大。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 是二价阳离子,离子半径比一价阳离子小,对 PAZ-20 吸附氨氮影响程度最小^[27]。当阳离子投加量为 $10 \sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氨氮去除率的下降趋势并不明显,尤其是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,当 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的投加量为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水凝珠的氨氮去除率分别为 79% 和 77.6%,相较于未投加阳离子仅下降 3.4% 和 2.7%。而 K^+ 的投加对 PAZ-20 吸附氨氮影响最大,当 K^+ 投加量为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水凝珠的氨氮去除率为 58.1%,相较于未投加 K^+ ,下降了 23.5%。当阳离子投加量为 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 干扰下氨氮的去除率分别下降至 25%、43%、53% 和 54%。

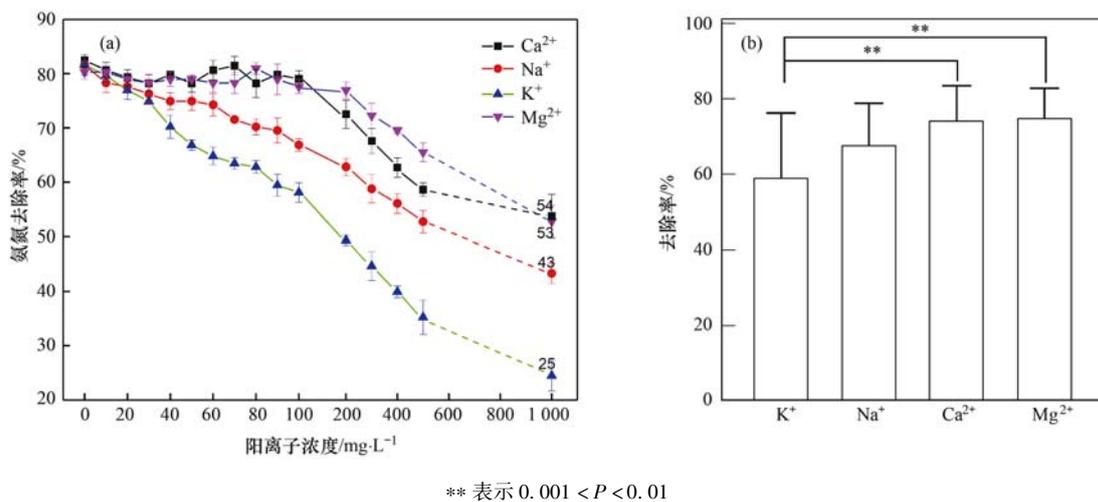


图 8 阳离子存在下 PAZ-20 对氨氮的去除率及方差分析

Fig. 8 Removal rate and variance analysis of PAZ-20 to ammonia nitrogen in the presence of cations

河水中的阳离子浓度一般较低,如天津市水体^[28]中 Ca^{2+} 和 Na^+ 质量浓度分别为 $1.42 \sim 2.82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.46 \sim 5.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Mg^{2+} 和 K^+ 的质量浓度分别是 $3.20 \sim 4.30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.78 \sim 4.18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此时河水中的阳离子几乎对 PAZ-20 吸附氨氮没有影响。对于黑臭河水,阳离子的含量更多,如印度 Cauvery 河^[29], Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 K^+ 平均质量浓度分别为 168、45.8、177.7 和 $1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此时河水中质量浓度较高的是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,不过都小于 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从图 8(a) 可以看出,当 Ca^{2+} 和

Mg^{2+} 投加量为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, PAZ-20 的氨氮去除率分别为 72.5% 和 76.9%,分别下降了 9.9% 和 3.4%。 K^+ 的质量浓度为 $1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,几乎对 PAZ-20 吸附氨氮没有影响。 Na^+ 质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氨氮去除率为 74.9%,氨氮去除率下降了 6.7%。由此可知,黑臭河道中的阳离子对 PAZ-20 吸附氨氮的干扰总体不大。

2.3 吸附剂性能表征

2.3.1 SEM 分析

微米沸石、聚乙烯醇/海藻酸钠 (PVA/SA) 和

PAZ-20 的 SEM-EDS 结果如图 9 所示, 根据 EDS 计算出微米沸石、PVA/SA 和 PAZ-20 中每种元素的质量分数结果如表 4 所示。

从图 9(a) 可以看出微米沸石的尺寸主要在 $10\ \mu\text{m}$ 之下, 这与上文激光粒度仪测量的结果一致。聚乙烯醇/海藻酸钠包裹微米沸石后, 可以看出微米沸石均匀地分布在聚乙烯醇/海藻酸钠之中[图 9(c)], PAZ-20 和 PVA/SA 一样都拥有许多孔道, 这将为 PAZ-20 吸附氨氮提供有利条件。

PAZ 中 C 质量分数明显下降, 从 55.03% 下降至 22.76%。而 Si 质量分数明显上升, 从 0.07% 上升到 21.04%, Al 和 Na 也有所增加, Al 从 0.11% 增加至 4.33%, Na 从 0.38% 增加至 1.05%。这为 PAZ 吸附和交换水中的氨氮提供了足够的阳离子。同时, 表 4 显示, PAZ 中 Na 和 Ca 的质量分数分别为 1.05% 和 2.79%, Ca 多于 Na, 这就是 PAZ 在水中释放 Na^+ 和 Ca^{2+} , Ca^{2+} 释放更多的原因。

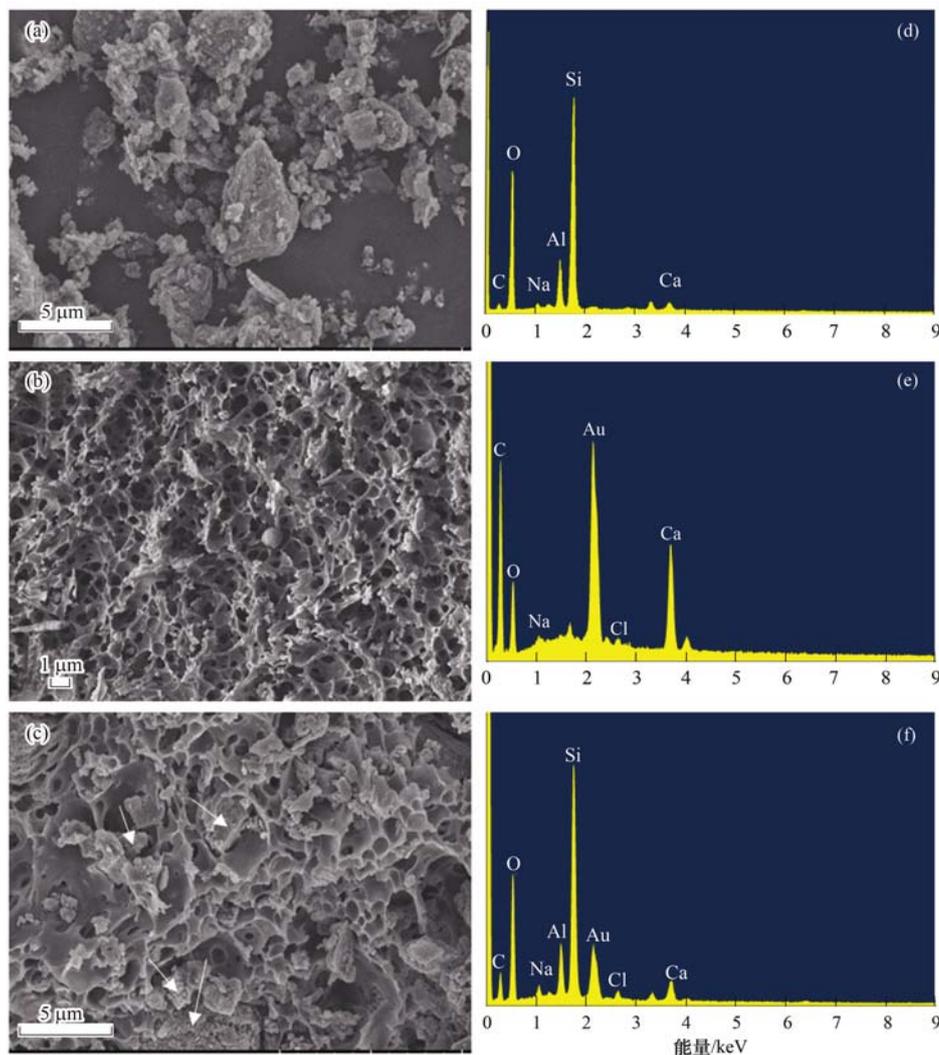


图 9 微米沸石、PVA/SA 和 PAZ-20 的 SEM 和 EDS 图像

Fig. 9 SEM and EDS images of micron zeolite, PVA/SA, and PAZ-20

表 4 微米沸石、PVA/SA 和 PAZ-20 的元素组成

Table 4 Elemental composition of micron zeolite, PVA/SA, and PAZ-20

元素	微米沸石/%	PVA/SA/%	PAZ-20/%
C	7.9	55.03	22.76
O	47.4	39.34	44.05
Na	0.8	0.38	1.05
Al	7.0	0.11	4.33
Si	34.4	0.07	21.04
Cl	0.1	0.33	0.86
Ca	2.5	4.69	2.79

2.3.2 红外分析

图 10 显示, PAZ 和 PVA/SA 的主要峰形出现在 $3\ 700\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处的 O—H 拉伸振动, 以及 $1\ 628\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 处的 O—H 弯曲振动出现的峰^[30,31], 说明 PAZ 和 PVA/SA 中有大量的氢键存在。PAZ 在 $2\ 940\ \text{cm}^{-1}$ 处和 PVA/SA 在 $2\ 945\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的峰是因为 —CH₂— 的不对称和对称拉伸模式, PVA/SA 在 $1\ 435\ \text{cm}^{-1}$ 和 PAZ 在 $1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是因为 —CH₂— 的弯曲振动^[32,33]。PVA/SA 在

1 125 cm^{-1} 和 PAZ 在 1 065 cm^{-1} 处出现的峰是与 B—O—C 结构有关^[32,34]. 同时, PAZ 在 457 cm^{-1} 处出现了新峰, 这个峰是 Si—O 或者 Al—O 的弯曲振动引起的^[35], 这表明在 PAZ 中存在着沸石, 而 PVA/SA 中不存在沸石, 说明水凝珠包裹沸石成功.

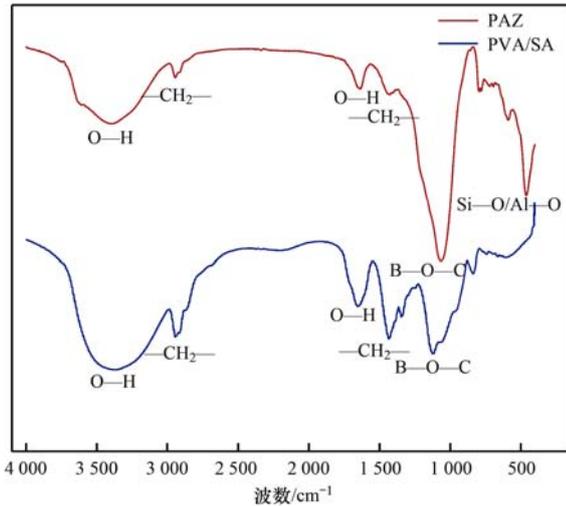


图 10 PAZ 和 PVA/SA 在不同波数的红外吸收光谱图

Fig. 10 FTIR spectra of PAZ and PVA/SA at different wave numbers

2.3.3 比表面积

微米沸石粉末和 PAZ-20 水凝胶的 N_2 吸附-脱附曲线显示(图 11 和表 5), 沸石粉末和 PAZ-20 在相对压力为 0.6 时发生了毛细管的凝聚作用, 使 N_2 在未达到常压时冷凝, 因此堵塞了介孔孔道, 冷凝开始发生在孔壁的环状吸附膜液面, 而脱附是在孔口的球形弯月液面上进行, 使脱附曲线和吸附曲线不重合, 出现明显的滞后环. 因此图 11 中的吸附-脱附曲线具有明显的 IUPAC(IV 型) 吸附等温线特征. 在相对压力为 0.6~1 之间存在显著的毛细管凝聚现象, 表明沸石和 PAZ-20 属于介孔材料^[36]. 沸石和 PAZ-20 的孔径以介孔(2~50 nm) 为主, 这与表 5 结果相符. 在相对压力 0.6~1 之间的滞后环均为 H_3 型, 说明沸石和 PAZ-20 都具有狭缝似的介孔孔道^[37]. 根据 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 公式计算比表面积, 微米沸石粉末为 $40.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, PAZ-20 为 $9.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 说明聚乙烯醇和海藻酸钠对沸石的空隙结构造成一定影响.

表 5 微米沸石和 PAZ-20 的结构参数

Table 5 Structural parameters of micron zeolite and PAZ-20

样品	比表面积(S_{BET}) / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容(V_{total}) / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径(\bar{D}) /nm
微米沸石	40.6	0.1017	10.012
PAZ-20	9.8	0.0593	44.05

2.3.4 X 射线衍射

对沸石、PVA/SA 和 PAZ-20 在 $10^\circ \sim 80^\circ$ 进行

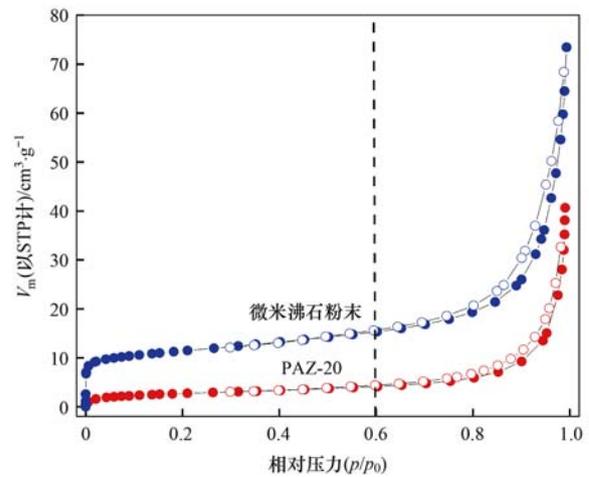


图 11 微米沸石和 PAZ-20 的 N_2 吸附解吸曲线

Fig. 11 N_2 adsorption and desorption curve of micron zeolite and PAZ-20

XRD 分析(图 12), 确定晶格物质信息. 微米沸石粉在 2θ 为 26.7° 时有很强的衍射峰, 同时还在 11.4° 、 13.5° 、 16.8° 、 19.6° 、 22.6° 和 30.2° 处有较强的衍射峰, 通过 Jade 6.0 软件对比可知 26.7° 和 22.6° 处的衍射峰与 SiO_2 一致, 而其余几处的衍射峰与钙型斜发沸石的特征峰一致, 说明实验所用沸石粉末是以钙型斜发沸石为主, 存在 SiO_2 的天然斜发沸石, 这与 EDS 中 Si、O、Al 和 Ca 的含量一致. PAZ-20 衍射峰的位置与微米沸石相同, 并且峰宽和峰强变化不大, 说明添加聚乙烯醇和海藻酸钠不会对沸石的晶体结构造成改变, 不会影响沸石的吸附性能.

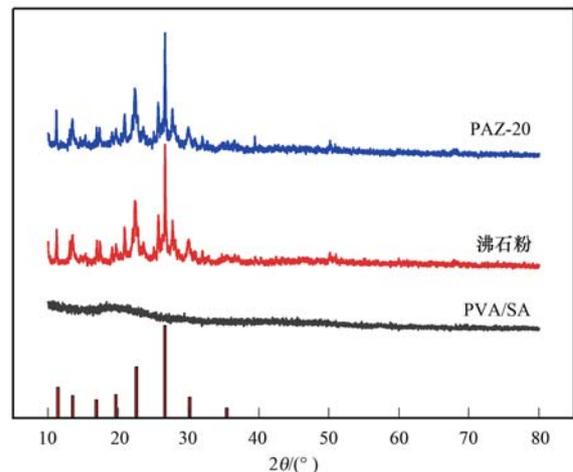


图 12 沸石粉、PVA/SA 和 PAZ-20 的 XRD 图

Fig. 12 XRD pattern of zeolite powder, PVA/SA, and PAZ-20

3 讨论

图 13 显示, 处理过程中高锰酸盐指数有所增加, 这是聚乙烯醇和海藻酸钠发生了溶出现象^[38], 但高锰酸盐指数增高不明显, 反应 3 h 后仅增高了 6.3%~8.2%, 同时高锰酸盐指数的增加并未影响 PAZ-20 吸附氨氮的过程. 从中可知, 随着反应时间

的增加,PAZ-20 对实际河水中氨氮的去除率逐渐上升,当反应时间为 3 h 时,去除率为 63.7%。PAZ-20 处理的模拟河水时,去除率在 75% 之上,虽然实际河水中存在阳离子对 PAZ 吸附氨氮的干扰,PAZ-20 吸附实际河水只比模拟河水下降了 10%~15%,依然达到了 60% 以上的去除率。

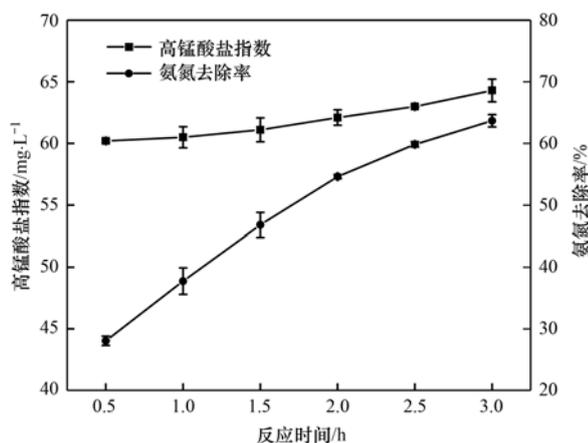


图 13 PAZ-20 吸附实际河水氨氮和高锰酸盐指数变化

Fig. 13 PAZ-20 adsorbs actual river water ammonia nitrogen and permanganate index change

图 14 显示,当反应时间为 3 h 时,高锰酸盐指数对 PAZ-20 的氨氮去除率均超过了 70%,且去除率均在 73%~76% 之间,差异不大,说明高锰酸盐指数的变化对氨氮的去除率无明显影响。这是因为有机物主要被沸石的表面吸附,PAZ 水凝胶去除氨氮过程中离子交换吸附和表面吸附同时存在,但主要以离子交换吸附为主,因此有机物含量多少未对 PAZ 吸附氨氮造成直接影响^[39]。

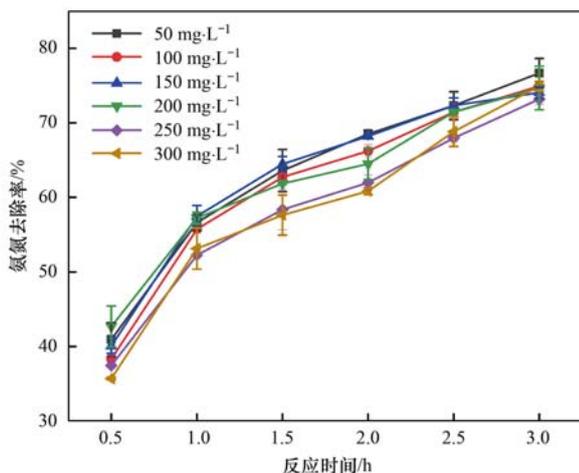


图 14 高锰酸盐指数对 PAZ-20 处理氨氮的影响

Fig. 14 Influence of permanganate index on PAZ-20 treatment of ammonia nitrogen

将 PAZ 装进吸附柱可以用于黑臭河道,有效克服微米沸石粉难沉降和难以回收的问题。沸石粉未需要数小时的沉淀,而 PAZ 水凝胶添加到河水中会

立刻沉降。对于其它的沸石吸附剂,古励等^[40]的研究发现 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($243 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 Mg^{2+} 使活化沸石的吸附量下降 58.6%,使 Na 型改性沸石的吸附量下降了 33.3%。而将 PAZ 用于处理黑臭河道时,黑臭河道中的阳离子对 PAZ 吸附氨氮的影响较小。

综上,PAZ 水凝珠在处理黑臭河水过程中,会导致高锰酸盐指数上升,但升高程度不大,并且不影响其吸附氨氮的过程,且沉淀速度快,受干扰程度小,处理效果较好。

4 结论

(1) PAZ-20 的吸附剂投加量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氨氮去除率达到 80% 以上。PAZ-20 投加量为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氨氮去除率更是达到了 97.7%。

(2) 当 pH 为 3~8 时,pH 的变化对 PAZ 吸附氨氮的影响很小,当 pH 从 9 增至 11,氨氮去除率随 pH 显著下降。

(3) 当温度为 5~25℃ 时,PAZ 对氨氮的去除率随水温升高而显著升高;当温度继续升高,去除率变化不大;当温度由 35℃ 升至 40℃ 时,氨氮去除率开始下降。

(4) 准二级吸附动力学模型和 Langmuir 模型对 PAZ 吸附氨氮拟合度较好,Langmuir 模型拟合后 PAZ 最大氨氮吸附量为 $4.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(5) PAZ 对于不同阳离子的吸附能力为: $\text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 。共存阳离子对 PAZ 吸附氨氮影响程度为: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。黑臭河道中阳离子浓度对 PAZ 吸附氨氮影响较小。

参考文献:

- [1] 银瑰,刘维荣,楚广. 氨氮废水处理技术现状分析及新动向[J]. 中国锰业, 2018, 36(6): 1-3, 17.
Yin G, Liu W R, Chu G. Current situation analysis and trend of ammonia nitrogen wastewater treatment technology[J]. China's Manganese Industry, 2018, 36(6): 1-3, 17.
- [2] 蒋柱武,王晟,魏忠庆,等. 中试规模动力波吹脱技术分离老龄化垃圾渗滤液中的高浓度氨氮[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 3042-3052.
Jiang Z W, Wang S, Wei Z Q, et al. Separation of high concentration ammonia nitrogen from aged-landfill leachate by pilot-scale dynamic wave stripping[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(11): 3042-3052.
- [3] 赵志瑞,刘硕,李铎,等. 脱氮菌剂在低溶解氧黑臭水体中氮代谢特征[J]. 环境科学, 2020, 41(1): 304-312.
Zhao Z R, Liu S, Li D, et al. Characteristics of nitrogen metabolism by denitrifying bacterial agents in low dissolved oxygen black odor water[J]. Environmental Science, 2020, 41(1): 304-312.
- [4] 成雪君,王学江,王浩,等. 载铁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收[J]. 环境科学, 2017, 38(12): 5139-5145.
Cheng X J, Wang X J, Wang H, et al. Simultaneous recovery of

- nutrients from wastewater by mesoporous MgO-loaded natural zeolite[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5139-5145.
- [5] 庆承松, 鲍韬, 陈天虎, 等. 基于生物沸石复合滤料的间歇式脱氮水处理[J]. *环境科学*, 2012, **33**(12): 4380-4386. Qing C S, Bao T, Chen T H, *et al.* Denitrification water treatment with composite filter by intermittent operation [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(12): 4380-4386.
- [6] Auerbach S M, Carrado K A, Dutta P K. *Handbook of zeolite science and technology*[M]. New York: Marcel Dekker, 2003.
- [7] 陈婧, 汪晓军, 陈静, 等. 臭氧加速人造沸石的合成及其对氨氮吸附特性影响[J]. *环境化学*, 2019, **38**(4): 903-910. Chen J, Wang X J, Chen J, *et al.* Accelerated synthesis of artificial zeolite by ozone and its effect on adsorption characteristics of ammonium [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, **38**(4): 903-910.
- [8] Ji F, Li C L, Tang B, *et al.* Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **209**: 325-333.
- [9] 朱颖灿, 张祖华, 刘意, 等. 地质聚合物基废水处理吸附材料研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2020, **39**(8): 2458-2467. Zhu Y C, Zhang Z H, Liu Y, *et al.* Geopolymer-based adsorbents for wastewater treatment: a review[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, **39**(8): 2458-2467.
- [10] 朱丰华. 改性沸石去除微污染源水中氨氮的试验研究[D]. 广州: 暨南大学, 2010. Zhu F H. Studies of removing ammonia with modified zeolite from micro-polluted water[D]. Guangzhou: Jinan University, 2010.
- [11] Rioland G, Nouali H, Daou T J, *et al.* Adsorption of volatile organic compounds in composite zeolites pellets for space decontamination[J]. *Adsorption*, 2017, **23**(2): 395-403.
- [12] Sun H, Shen B X, Liu J C. *N*-Paraffins adsorption with 5A zeolites: the effect of binder on adsorption equilibria [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, **64**(1): 135-139.
- [13] Putra R N, Lee Y H. Entrapment of micro-sized zeolites in porous hydrogels: strategy to overcome drawbacks of zeolite particles and beads for adsorption of ammonium ions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, **237**, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116351.
- [14] Isawi H. Using Zeolite/Polyvinyl alcohol/sodium alginate nanocomposite beads for removal of some heavy metals from wastewater[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, **13**(6): 5691-5716.
- [15] Liao H H, Liu Y, Wang Q, *et al.* Structure and properties of porous poly(vinyl alcohol) hydrogel beads prepared through a physical-chemical crosslinking method [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, **135**(26), doi: 10.1002/app.46402.
- [16] Takei T, Ikeda K, Ijima H, *et al.* Fabrication of poly(vinyl alcohol) hydrogel beads crosslinked using sodium sulfate for microorganism immobilization[J]. *Process Biochemistry*, 2011, **46**(2): 566-571.
- [17] 仇铭坤, 杨红薇, 杜明阳, 等. 改性沸石对二级生化出水中氨氮的吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2020, **14**(4): 896-905. Zhang M K, Yang H W, Du M Y, *et al.* Adsorption characteristics of ammonia nitrogen in secondary effluent on modified zeolite [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, **14**(4): 896-905.
- [18] 焦巨龙, 杨苏文, 谢宇, 等. 多种材料对水中氨氮的吸附特性[J]. *环境科学*, 2019, **40**(8): 3633-3641. Jiao J L, Yang S W, Xie Y, *et al.* Adsorption properties of ammonia nitrogen in aqueous solution by various materials [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(8): 3633-3641.
- [19] 孙彤, 郝瑞霞, 武旭源, 等. 天然沸石合成 A 型分子筛的吸附与再生特性[J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(7): 2926-2933. Sun T, Hao R X, Wu X Y, *et al.* Adsorption and regeneration characteristics of type-A molecular sieve synthesized from natural zeolite [J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(7): 2926-2933.
- [20] 杨云, 宋梦然, 于萍, 等. 人造沸石对氨氮废水的吸附及其电化学再生研究[J]. *工业水处理*, 2017, **37**(10): 65-68. Yang Y, Song M R, Yu P, *et al.* Research on the artificial zeolite adsorption for ammonia nitrogen wastewater and its electrochemical regeneration [J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, **37**(10): 65-68.
- [21] 赵桂瑜, 周琪. 沸石吸附去除污水中磷的研究[J]. *水处理技术*, 2007, **33**(2): 34-37. Zhao G Y, Zhou Q. Adsorption of phosphorous from wastewater onto zeolite [J]. *Technology of Water Treatment*, 2007, **33**(2): 34-37.
- [22] Liu C K, Bai R B, Ly Q S. Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: Behaviors and mechanisms [J]. *Water Research*, 2008, **42**(6-7): 1511-1522.
- [23] 朱颖, 迟莉娜, 刘瑞婷, 等. 铁钛改性白云石吸附除磷的性能研究[J]. *水处理技术*, 2021, **47**(2): 59-64. Zhu Y, Chi L N, Liu R T, *et al.* Research on the removal of phosphate by iron and titanium modified dolomite adsorption [J]. *Technology of Water Treatment*, 2021, **47**(2): 59-64.
- [24] 郭梦函. 抗生素在微塑料上的吸附行为及其相关毒性研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2020. Guo M H. Studies on the adsorption behavior of antibiotics on microplastics and its related toxicity [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2020.
- [25] 唐玺雯, 吴锦奎, 薛丽洋, 等. 锡林河流域地表水水化学主离子特征及控制因素[J]. *环境科学*, 2014, **35**(1): 131-142. Tang X W, Wu J K, Xue L Y, *et al.* Major ion chemistry of surface water in the Xilin river basin and the possible controls [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(1): 131-142.
- [26] 杨宸伟, 武海霞, 刘峰, 等. 介质阻挡放电协同合成沸石处理氨氮废水[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2019, **41**(2): 239-245. Yang C W, Wu H X, Liu F, *et al.* Removal of aqueous ammonia nitrogen by dielectric barrier discharge combined with synthetic zeolite [J]. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition)*, 2019, **41**(2): 239-245.
- [27] 陈雷, 韩杨, 席北斗, 等. 粉煤灰提铝中间产物合成 4A 分子筛对氨氮的吸附行为研究[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(3): 993-1000. Chen L, Han Y, Xi B D, *et al.* Adsorption of ammonium with 4A zeolite synthesized by using byproducts during alumina extraction from fly ash [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(3): 993-1000.
- [28] 杨静慧, 朱遑, 龚无缺, 等. 天津市 5 个水体钙、镁、钠、钾离子含量与污染状况分析[J]. *天津农林科技*, 2016, (6): 5-7.
- [29] Sunantha G, Namasivayam V. Assessment of bacterial indicators and physico-chemical parameters in Tiruppur, Erode and

- Chennai, Tamil Nadu (India) [J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2016, **6**: 219-260.
- [30] Otsuka E, Suzuki A. A simple method to obtain a swollen PVA gel crosslinked by hydrogen bonds [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, **114**(1): 10-16.
- [31] Xue B, Deng J G, Zhang J H. Multiporous open-cell poly(vinyl formal) foams for sound absorption[J]. RSC Advances, 2016, **6**(9): 7653-7660.
- [32] Chen X W, Dong S M, Kan Y M, *et al.* Effect of glycerine addition on the synthesis of boron carbide from condensed boric acid-polyvinyl alcohol precursor [J]. RSC Advances, 2016, **6**(11): 9338-9343.
- [33] Wei L X, Ye L. Preparation and property of poly(vinyl alcohol) grafted with butyl glycidyl ether [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, **129**(6): 3757-3763.
- [34] Koysuren O, Karaman M, Dinc H. Preparation and characterization of polyvinyl borate/polyvinyl alcohol (PVB/PVA) blend nanofibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, **124**(4): 2736-2741.
- [35] 王文超. 片沸石颗粒吸附剂的制备及在氨氮废水处理中的应用 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- Wang W C. The preparation of heulandite granular adsorbent and its application in the treatment of ammonia nitrogen wastewater [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [36] 杨柳, 韩彩芸, 刘德坤, 等. 稀土金属-铝复合金属氧化物对 As(V) 的吸附 [J]. 环境化学, 2019, **38**(6): 1291-1297.
- Yang L, Han C Y, Liu D K, *et al.* As(V) adsorption by the composite oxide of rare earth-aluminum [J]. Environmental Chemistry, 2019, **38**(6): 1291-1297.
- [37] 门姝慧, 黄占斌, 李昉泽, 等. 黑腐酸对 Cd²⁺ 的吸附响应面优化及机理研究 [J]. 中国环境科学, 2020, **40**(6): 2615-2626.
- Men S H, Huang Z B, Li F Z, *et al.* Adsorption of Cd²⁺ by humin: response surface methodology and mechanism study [J]. China Environmental Science, 2020, **40**(6): 2615-2626.
- [38] 张泽钰, 李茹莹. 固定化微生物对河水的脱氮效果研究 [J]. 环境科学学报, 2020, **40**(1): 161-165.
- Zhang Z Y, Li R Y. Study on the nitrogen removal in river water by immobilized microorganisms [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, **40**(1): 161-165.
- [39] 李建霜. 沸石对生活污水氨氮处理的研究 [D]. 重庆: 重庆交通大学, 2014.
- Li J S. Study on the Zeolite's treatment to ammonia nitrogen in domestic sewage [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2014.
- [40] 古励, 潘龙辉, 何强, 等. 沸石对降雨径流中氨氮的吸附特性 [J]. 环境工程学报, 2015, **9**(1): 107-112.
- Gu L, Pan L H, He Q, *et al.* Adsorption characteristics of zeolites for ammonia-nitrogen in rainfall runoff [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(1): 107-112.



CONTENTS

Emission Reduction Potential of Air Pollutants of Thermal Power Industry Based on Carbon Emission Reduction Target and Emission Standard Constraint Scenarios	LI Hui, SUN Xue-li, PANG Bo, <i>et al.</i> (5563)
Volatile Organic Compounds in the Vehicle Repairing Industry of China; Emission, Management, Purification, and Policy	WANG Hai-lin, YANG Tao, NIE Lei, <i>et al.</i> (5574)
Pollutant Emission Inventory of Biomass Combustion Sources in Xining City	GAO Yu-zong, JI Ya-qin, LIN Zi, <i>et al.</i> (5585)
Analysis of Air Quality and Influencing Factors in Sichuan Basin During the COVID-19 Outbreak	CHEN Jun-hui, FENG Xiao-qiong, LI Yuan, <i>et al.</i> (5594)
Estimation of PM _{2.5} Concentration in Sichuan Province Based on Improved Linear Mixed Effect Model and Geo-intelligent Random Forest	WU Yu-hong, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (5602)
Characterization of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric PM _{2.5} in Chengdu During the Later Stage of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan	LI Jia-qi, ZHANG Jun-ke, DONG Gui-ming, <i>et al.</i> (5616)
Characteristics of Chemical Composition and Source Apportionment of Atmospheric Fine Particulate Matter in Luoyang	SUN Jia-bin, DONG Zhe, LI Li-ping, <i>et al.</i> (5624)
Characteristics and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Beijing	CAO Yang, AN Xin-xin, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (5633)
Chemical Characteristics and Source Apportionment with Temporal Refinement for VOCs in Tianjin Suburb in Summer	WANG Yi-xuan, LIU Bao-shuang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (5644)
Pollution Characteristics and Reactivity of Volatile Organic Compounds in Shenyang	DU Han-bing, WANG Nan, REN Wan-hui, <i>et al.</i> (5656)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric SVOCs Around Typical Chemical Industry Zones	GE Xiang, WU Jian, GAO Song, <i>et al.</i> (5663)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Toxic Volatile Organic Compounds in Nanjing in Summer and Winter	ZHANG Zi-jin, LIN Yu-chi, ZHANG Yu-xian, <i>et al.</i> (5673)
Emission Characteristics of Industrial VOCs Based on Emission Inventory and Field Test: A Case Zhengzhou High-tech Zone	REN He, LU Xuan, LIU Yang, <i>et al.</i> (5687)
VOCs Emission Characteristics of Water-based Architectural Coatings and the Influence on the Atmospheric Environment in China	GAO Mei-ping, WANG Hai-lin, LIU Wen-wen, <i>et al.</i> (5698)
WRF-Chem Simulations of the Impacts of Uncertainty in VOCs Emissions on Ozone Formation and Control Strategies	WANG Feng, WANG Jian-wei, YANG Ning, <i>et al.</i> (5713)
Spatial and Temporal Distribution of Ozone and Influencing Factors in Shandong Province	ZHANG Miao, DING Chun, LI Yan, <i>et al.</i> (5723)
Chemical Characteristics and Contaminant Sensitivity During the Typical Ozone Pollution Processes of Chengdu in 2020	QIAN Jun, XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (5736)
Development of an Emission Model for Oxygenated Volatile Organic Compounds from Gasoline Vehicles Based on the Online Measurement	HAO Yu-qi, YUAN Zi-bing, WANG Meng-lei, <i>et al.</i> (5747)
Dynamic Evolution Characteristics of Water Resources Utilization Efficiency in China Under the Constraint of Triple Attribute Carrying Capacity	ZHANG Kai, WU Feng-ping, CHENG Chang-chun (5757)
Prediction of Total Nitrogen Load in Yangtze River Basin	DING Zhao-wei, ZHENG Hua (5768)
Dynamic of Net Anthropogenic Nitrogen Inputs and Riverine Nitrogen Export in the Yangtze River Basin in 1980-2015	YAO Meng-ya, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (5777)
Characteristics of Water Environment and Spatial-temporal Distribution of Nitrogen and Phosphorus Load in the Yellow River	HAN Xu, PAN Bao-zhu, CHEN Yue, <i>et al.</i> (5786)
Analysis of Nitrate Pollution Sources Under Different Rainfall Conditions Based on $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Values	XING Zi-kang, YU Zhong-bo, YI Peng, <i>et al.</i> (5796)
Seasonal Variation Characteristics of Eukaryotic Microbial Community Composition in the Source Water Reservoir	ZHANG Hai-han, HUANG Xin, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5804)
Characteristics of Planktonic Bacteria Community Between Summer and Winter Surface Water in Dali Lake	LI Wen-bao, GUO Xin, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i> (5814)
Impacts of Wastewater Effluent Discharge on Bacteria Community and Water-soluble Organic Matter in Benthic Biofilm in Receiving River	WANG Yu-tao, FAN Chen-yang, ZHU Jin-xin, <i>et al.</i> (5826)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical POPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan	ZHANG Kun-feng, FU Qing, TU Xiang, <i>et al.</i> (5836)
Investigation on Fluoroquinolone Resistance Genes in the Intensive Aquaculture Area of Shatianhu Intensive Aquaculture Farm and Surrounding Waterbodies in Shanghai, China	XU Mu, LI Shi-hao, MA Jin, <i>et al.</i> (5848)
Influencing Factors of Nitrogen Removal from Low-Pollution Water by Aerated Constructed Wetland	LI Lin-lin, LI Rong-tao, KONG Wei-jing, <i>et al.</i> (5857)
Removal of Characteristic Pollutants in Livestock Wastewater by Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands	ZHAO Wei, FAN Zeng-zeng, YANG Xin-ping (5865)
Improvement of Nitrogen and Phosphorus Adsorption and Stormwater Retention Capacity by Hardwood Biochar as an Additive Material in Filler Soil	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue, <i>et al.</i> (5876)
Removal of Ammonia Nitrogen from Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Fixed Micron Zeolite Powder in Black and Smelly Rivers	WEI Chao, CHEN Tao, JIANG Qiao, <i>et al.</i> (5884)
Effect of Corn Stalk Biochar on the Adsorption of Aureomycin from Sizozem	NAN Zhi-jiang, JIANG Yu-feng, MAO Huan-huan, <i>et al.</i> (5896)
Microbial Degradation Potential and Transformation Pathway of Micropollutants in Sand Filters of Drinking Water Treatment Plants	ZHOU Jie, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (5905)
Long-term Trends in Illicit Drugs Abuse in the City Assessed by Wastewater Analysis	CAO Yu, DONG Xiao-tang, SHAO Xue-ting, <i>et al.</i> (5912)
Stress and Post Effects of Azithromycin and Copper on Archaeal Community and ARGs in Activated Sludge	GAO Yu-xi, LI Xing, ZHAO Jun-ru, <i>et al.</i> (5921)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metals at Typical Smelting Industry Sites	LI Qiang, CAO Ying, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (5930)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals in Coking Sites in China	WANG Yao-feng, HE Lian-sheng, JIANG Deng-ling, <i>et al.</i> (5938)
Spatial Variation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of Main <i>Torreya grandis</i> Plantation Region in Zhejiang Province	WANG Min, DONG Jia-qi, BAI Long-long, <i>et al.</i> (5949)
Investigations on the Derivation of Safe Maize-Producing Threshold of Soil Cd Content and on Classification of Cd Contaminated Maize-Producing Areas in Northern China	GUAN Wei-dou, GUO Di, WANG Ping, <i>et al.</i> (5958)
Relationship Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Contents in Soil Aggregates and in Crops Around a Typical Pb-Zn Mining Area	QIANG Yu, LI Ying-ju, LUO Qian, <i>et al.</i> (5967)
Heavy Metal Pollution and Cumulative Effect of Soil-crop Systems Around Typical Enterprises in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, WANG Qiao-lin, WANG Cheng-wen, <i>et al.</i> (5977)
Heavy Metal Accumulation Effect and Safe Planting Zoning of Soil and Rice in Tongren	ZHU Liang-liang, WU Yong, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (5988)
Effect of Dry-Wet Alternation on the Immobilization of Arsenic in Red Soil by Cerium Manganese Modified Biochar	HUANG Xiao-ya, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5997)
Ammonium Nitrogen Fertilizer and Humic Acid Synergically Promote the Removal of Cd from Soil by <i>Tagetes patula</i> L.	WANG Bing-qing, YANG Qin, LI Hong-ying, <i>et al.</i> (6006)
Characteristics and Influencing Factors of the Dissolved Methane and Nitrous Oxide Concentrations and Emissions from a Rice Paddy Drainage River in China	WU Shuang, YANG Wei-tong, SHENG Yang-yue, <i>et al.</i> (6014)
Coupling Effects of Water-saving Irrigation and Controlled-release Fertilizer (CRF) Application on CH ₄ and N ₂ O Emission in Single Cropping Paddy Field	WANG Yong-ming, XU Yong-ji, JI Yang, <i>et al.</i> (6025)
Effects of Manure Combined Chemical Fertilizers on Soil N ₂ O Emission and Microbial Characteristics of Wheat Crop System in Northwest Arid	WANG Kai, SHI Lei, MA Long, <i>et al.</i> (6038)
Effects of Different Types of Straw Returning on the Bacterial Community, Organic Carbon Mineralization and Maize Yield in Upland Red Soil	KONG Pei-jun, ZHENG Jie, LUAN Lu, <i>et al.</i> (6047)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Additions on Soil Microorganisms in Saline-alkaline Grassland	YANG Jian-qiang, DIAO Hua-jie, HU Shu-ya, <i>et al.</i> (6058)
Effects of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Nutrients and Phosphorus Forms in Purple Soils	XIANG Shu-jiang, YU Luo, XIONG Zi-yi, <i>et al.</i> (6067)
Effects of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar and Wood Vinegar Co-application on Takyric Solonetz Improvement and Yield of Oil Sunflower	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh El-Sawy, <i>et al.</i> (6078)