

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第12期

Vol.38 No.12

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

京津冀区域 PM _{2.5} 污染相互输送特征	王燕丽, 薛文博, 雷宇, 王金南, 武卫玲 (4897)
顾及尺度效应的多源遥感数据“源”“汇”景观的大气霾效应	许凯, 余添添, 孙姣姣, 袁兆祥, 秦昆 (4905)
基于多源数据的 PM _{2.5} 浓度时空分布预测与制图	肖璐, 郎艺超, 夏浪, 楼昭涵, 孙楠, 黄李童, George Christakos (4913)
华东区域 PM _{2.5} 变化背景下浙江省人口经济暴露水平评估	郁珍艳, 高大伟, 李正泉, 杨续超, 王阔, 马浩, 徐宏辉 (4924)
南京北郊不同大气污染程度下气溶胶化学组分特征	张程, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 林梦凡 (4932)
菏泽市 PM _{2.5} 碳组分季节变化特征	刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 梁丹妮, 马威, 刘保双, 冯银厂, 张勤勤 (4943)
辽宁典型城市道路扬尘 PM ₁₀ 中水溶性无机离子组分特征及来源解析	张伟, 姬亚芹, 张军, 张蕾, 王伟, 王士宝 (4951)
天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征	姚青, 刘子锐, 韩素芹, 蔡子颖, 刘敬乐, 黄小娟, 刘景云, 王跃思 (4958)
高原城市昆明公路隧道大气中 PM _{2.5} 理化特征分析	王成辉, 闫琨, 韩新宇, 施择, 毕丽玫, 向峰, 宁平, 史建武 (4968)
2015 年中国近地面臭氧浓度特征分析	段晓瞳, 曹念文, 王潇, 张玉欣, 梁静舒, 杨思鹏, 宋秀瑜 (4976)
不同 CDPF 贵金属负载量对柴油公交车 VOCs 组分排放影响	楼狄明, 张子骏, 刘继凯, 谭丕强, 胡志远 (4983)
ENSO 事件对上海降水中氢氧同位素变化的影响	董小芳, 杨华玮, 张杰, 朱志鹏, 杨言, 郑祥民, 周立旻 (4991)
我国南方两个典型森林生态系统的硫、氮和汞沉降量	程正霖, 罗遥, 张婷, 段雷 (5004)
新安江水库二氧化碳排放的时空变化特征	杨乐, 李贺鹏, 孙滨峰, 岳春雷 (5012)
三峡库区表层沉积物营养盐时空变化及评价	卓海华, 邱光胜, 翟婉盈, 刘云兵, 兰静 (5020)
三门峡水库水体中不同形态汞的分布特征	程柳, 麻冰涓, 周伟立, 王力, 耿音, 刘清伟, 毛宇翔 (5032)
太子河流域中游地区河流硝酸盐来源及迁移转化过程	李艳利, 孙伟, 杨梓睿 (5039)
典型入湖河流水体氮素变化特征及其对降雨的响应: 以太湖乌溪港为例	连慧妹, 刘宏斌, 李旭东, 宋挺, 刘申, 雷秋良, 任天志, 武淑霞, 李影 (5047)
缙云山常绿阔叶林湿沉降过程中不同空间层次水质变化特征	马明, 孙涛, 李定凯, 王定勇 (5056)
基于 MIKE11 模型提高污染河流水质改善效果的方法	熊鸿斌, 陈雪, 张斯思 (5063)
北京市地下水典型抗生素分布特征与潜在风险	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (5074)
深圳茅洲河下游柱状沉积物中碳氮同位素特征	凌郡鸿, 张依章, 王民浩, 周北海, 陶明, 陈惠明, 闫振广 (5081)
供水管网铁释放的影响因素相对重要性分析	刘莹, 于影, 石宝友, 刘书明, 吴雪 (5090)
低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化	李冬, 曹瑞华, 杨航, 王刘煜, 张杰, 曾辉平 (5097)
臭氧预氧化强化混凝对二级出水中 DON 作用机制探讨	刘冰, 郑煜铭, 王大祥, 李清飞, 赵承美, 余国忠, 古励 (5106)
碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星	葛勇建, 蔡显威, 林翰, 徐梦苑, 沈一挺, 周丹, 钱梦洁, 邓靖 (5116)
MIL-88A@MIP 催化活化过硫酸盐靶向降解邻苯二甲酸二丁酯	王九妹, 关泽宇, 万金泉, 王艳, 马邕文, 闫志成, 张桂华 (5124)
常温下加装脱硫装置的 MCBMBR 处理高硫酸盐有机废水试验	徐婷, 金艳青, 李勇 (5132)
载镁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收	成雪君, 王学江, 王浩, 张志昊, 赵建夫 (5139)
不同运行模式下改良型 CAST 工艺处理生活污水的除磷性能	马娟, 王谨, 俞小军, 周猛, 孙洪伟, 王磊 (5146)
ABR-MBR 工艺处理生活污水实现短程硝化	吕亮, 赵诗惠, 韦佳敏, 张敏, 尤雯, 吴鹏, 沈耀良 (5154)
海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水的基质抑制及其动力学特性	周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (5162)
游离氨 (FA) 对氨氧化过程氨逃逸影响试验	孙洪伟, 于雪, 尤永军, 彭永臻, 王淑莹 (5169)
西安市典型景观水体水质及反硝化细菌种群结构	康鹏亮, 黄廷林, 张海涵, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾宽宇 (5174)
厌氧氨氧化启动过程及微生物群落结构特征	汪瑶琪, 张敏, 姜滢, 徐乐中, 陈重军, 沈耀良 (5184)
SBAF 单级自养脱氮快速启动、稳定运行及微生物群落演化	岳秀, 刘竹寒, 于广平, 吉世明, 唐嘉丽 (5192)
活性污泥中硝化螺菌 (Nitrospira) 的富集及其动力学参数	姚倩, 彭党聪, 赵俏迪, 王博 (5201)
pH 值对零价铁自养反硝化过程的影响	张宁博, 李祥, 黄勇 (5208)
接种单一/混合污泥对厌氧氨氧化反应器快速启动的影响	张泽文, 李冬, 张杰, 郭跃洲, 李帅 (5215)
活性污泥法和生物膜法 SBR 工艺亚硝化启动和稳定运行性能对比	孙艺齐, 卞伟, 王盟, 赵青, 王文啸, 梁东博, 李军 (5222)
长期暴露下纳米 TiO ₂ 对厌氧颗粒污泥体系稳定性的影响	李慧婷, 崔福义 (5229)
长三角典型城郊不同土地利用土壤抗生素组成及分布特征	赵方凯, 陈利顶, 杨磊, 方力, 孙龙, 李守娟 (5237)
不同有机肥中磷在土壤剖面中累积迁移特征与有效性差异	张田, 许浩, 茹淑华, 苏德纯 (5247)
有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征	何明靖, 杨婷, 杨志豪, 魏世强 (5256)
上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价	郭彦海, 孙许超, 张士兵, 余广杰, 唐正, 刘振涛, 薛昱, 高品 (5262)
大庆市不同环境介质中多环芳烃污染特征对比及来源解析	宋宁宁, 冯嘉申, 于洋, 李迎霞 (5272)
工业区户外儿童游乐场地表灰尘重金属污染的磁学响应	杨孟, 李慧明, 李凤英, 王金花, 刁一伟, 钱新, 杨兆平, 王成 (5282)
上海市郊工业区附近蔬菜中重金属分布及其健康风险	周雅, 毕春娟, 周泉潇, 张焕焕, 陈振楼, 包新一 (5292)
基施硅肥对土壤微生物有效性及水稻镉累积效应的影响	高子翔, 周航, 杨文弢, 辜娇峰, 陈立伟, 杜文琪, 徐珺, 廖柏寒 (5299)
水稻对气态单质汞的吸收与挥发	尚帅, 田珮, 蒋煜, 武婧轩, 姜珊, 邓泓 (5308)
麦田 O ₃ 浓度的长期变化及其对冬小麦干物质和产量损失的估算	赵辉, 郑有飞, 李硕, 徐静馨, 曹嘉晨, 魏莉, 关清 (5315)
缓控释肥侧深施对稻田氨挥发排放的控制效果	侯朋福, 薛利祥, 俞映惊, 薛利红, 范立慧, 杨林章 (5326)
生物炭和有机肥对华北农田盐碱土 N ₂ O 排放的影响	石玉龙, 刘杏认, 高佩玲, 张晴雯, 张爱平, 杨正礼 (5333)
成都平原不同类型沟渠 CO ₂ 、CH ₄ 和 N ₂ O 排放通量特征及其影响因素	冯香荣, 邓欧平, 邓良基, 吴铭, 姚昆, 杨泽鹏 (5344)
河流 CO ₂ 与 CH ₄ 排放研究进展	王晓峰, 袁兴中, 陈槐, 何奕忻, 罗珍, 刘恋, 何宗茂 (5352)
《环境科学》第 38 卷 (2017 年) 总目录	(5367)
《环境科学》征稿简则 (4950) 《环境科学》征订启事 (5031) 信息 (4923, 5105, 5161)	

载镁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收

成雪君, 王学江*, 王浩, 张志昊, 赵建夫

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 采用载镁天然沸石为沉淀剂, 以鸟粪石的形式回收模拟污水中的营养物质, 考察了投加量、溶液 pH、反应时间和共存 Ca^{2+} 对回收过程的影响, 并利用 FTIR、XRD、BET 和 SEM 等手段对回收沉淀产物进行了化学组分和表面形貌分析, 以揭示其回收机制. 结果表明当材料投加量为 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液初始 pH 为 7, 反应时间为 2 h 时, 载镁天然沸石对溶液中磷酸盐和氨氮的回收性能最佳, 最大吸附量分别高达 $119.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $48.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 载镁天然沸石对溶液中磷酸盐和氨氮的回收过程均符合拟二级动力学模型 ($R^2 > 0.99$). 载镁天然沸石对污水中营养物质的回收机制有鸟粪石化学沉淀、物理吸附、离子交换和静电吸附等, 其中以鸟粪石沉淀法为主. 共存 Ca^{2+} 会干扰载镁沸石对溶液中氮磷的同步回收, 导致回收的沉淀组分除鸟粪石晶体外, 还会存在部分磷酸钙等副产物.

关键词: 天然沸石; 氧化镁; 鸟粪石; 氮磷回收; 钙离子

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)12-5139-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201704091

Simultaneous Recovery of Nutrients from Wastewater by Mesoporous MgO-loaded Natural Zeolite

CHENG Xue-jun, WANG Xue-jiang*, WANG Hao, ZHANG Zhi-hao, ZHAO Jian-fu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Using MgO modified natural zeolite (NZ-MgO) as a settling agent, nutrients from synthetic contaminated waters were recovered as a struvite precipitate. Different reaction conditions, including reagent dosage, solution pH, contact time, and coexisting calcium ions, were investigated. In order to understand the recovery mechanism, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) were utilized to analyze the chemical composition of recovered precipitates, and Brunauer-Emmett-Teller (BET) and field-emission scanning electron microscopy (SEM) were used to detect the surface area and morphology. The results showed that NZ-MgO exhibited a strong removal capacity, with a maximum removal capacity of $119.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for phosphate and $48.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for ammonium nitrogen at a dosage of $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, initial pH of 7, and contact time of 2 h. The kinetics of both phosphate and ammonia nitrogen followed the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 > 0.99$), which revealed that the chemical process occurred at the solid-liquid interface. The mechanisms for nutrient recovery by NZ-MgO were struvite crystallization, physical adsorption, ion exchange, and electrostatic attraction, with struvite crystallization being the main mechanism. Existing calcium ions would hinder the simultaneous recovery of nutrients from wastewater, resulting in a struvite decline and calcium phosphate increase.

Key words: natural zeolite; magnesium oxide; struvite; nutrient recovery; calcium ion

近年来, 氮、磷等营养元素的过量排放所导致的水体富营养化现象日益严重, 而另一方面, 磷又是人类农业生产和生活必不可少的元素之一, 由于其不可再生循环的特性和人类的过度消耗开发, 导致全球磷矿将会在 100 ~ 250 a 内消耗殆尽^[1]. 因此, 如何高效回收污水中的“氮磷资源”具有重要的现实意义.

鸟粪石沉淀法被认为是回收污水中磷酸盐和氨氮行之有效的方法, 已广泛应用于尿液^[2]、禽畜废水^[3]、污泥上清液^[4]和渗滤液^[5]等废水中. 该方法不仅可以实现水中氮磷的同步固定化回收, 且其回收产物是一种性能优良的缓释肥料, 可用于农田作物生产^[6]. 但是, 该方法仍在镁源投加和 pH 调控等方面存在成本较高问题以及回收困难的不足,

限制了其工业推广应用. 目前常用的镁源有 MgCl_2 ^[7,8]、 MgSO_4 ^[9]、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[10]、 MgO ^[11~13] 等, 其中, MgO 由于其安全无毒且自碱性强等优点^[14], 在应用中具有一定碱性自调节作用, 能满足鸟粪石的形成对 pH 的碱性需要^[15], 可实现镁源和碱源投加的减量化, 从而降低成本. 而选择合适的鸟粪石载体是弥补回收困难不足的有效途径之一, 天然沸石作为一种多孔性架状铝硅酸盐矿物, 无毒无害且价格低廉, 不会造成二

收稿日期: 2017-04-10; 修订日期: 2017-06-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0400805)

作者简介: 成雪君(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制工程与资源化利用, E-mail: 1945612857@qq.com

* 通信作者, E-mail: wangxj@tongji.edu.cn

次污染,而且可作为晶种促使鸟粪石晶体的快速生成,且生成的鸟粪石可以很好地固载在沸石上^[16],使其成为鸟粪石载体的首要选择对象.与此同时,天然沸石具有较强的阳离子交换能力和吸附性能^[17],可协同鸟粪石法实现对污水中氮磷的高效回收. Huang 等^[18]采用镁盐改性天然沸石同步去除模拟废水中的磷酸盐和氨氮,但其去除能力不甚理想且镁盐投加量大,成本较高.

针对这一缺陷,本研究拟开发集氮磷回收性能、镁离子靶向供给、晶种作用和碱性自调控功能于一体的载镁天然沸石复合材料,构建 MgO 复合沸石-鸟粪石沉淀深度耦合技术,实现对污水中磷酸盐和氨氮的高效固定回收,着重考察了不同影响因素下载镁天然沸石复合材料对污水中磷酸盐和氨氮的吸附能力,并探讨了其回收机制,以期为载体天然沸石复合材料应用于废水中氮磷的同步回收提供理论支撑.

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

供试天然沸石选自河南洛阳选矿厂,过 60 目筛备用,其化学组成列于表 1.

表 1 天然沸石的化学组成

Table 1 Chemical composition of the natural zeolite	
成分	质量分数/%
SiO ₂	73.24
Al ₂ O ₃	18.95
CaO	4.42
K ₂ O	1.43
Fe ₂ O ₃	1.38
其他	0.58

供试试剂:磷酸二氢钾、氯化铵、六水氯化镁、酒石酸钾钠、抗坏血酸、钼酸盐、碘化钾、二氯化汞、过硫酸钾、盐酸、氢氧化钠,均为分析纯.

仪器:QHZ-98A 恒温振荡培养箱、XP6 电子天平、FE20pH 计、UV-2550 紫外可见分光光度计(日本岛津公司)、ASAP2020 自动吸附仪(美国 Micromeritics 公司)、Ultra55 场发射扫描电子显微镜(德国 Zeiss 公司)、Nicolet 5700 傅立叶红外光谱仪(美国热电尼高力仪器公司)、X'pert Pro X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司)、XRF-1800 波长色散型 X 射线荧光光谱仪(日本岛津公司).

1.2 实验设计

1.2.1 载镁天然沸石复合材料的制备

称取 10 g 天然沸石,加入 100 mL 1 mol·L⁻¹的

氯化镁溶液,在恒温磁力搅拌器上搅拌 1 h 后,按 OH⁻/Mg²⁺ 摩尔配比为 2 配置一定浓度的氢氧化钠溶液缓慢滴加至混合溶液中,振荡浸渍 3 h 后用去离子水反复冲洗过滤,得到浸渍复合物,在 105℃ 条件下烘干脱去表层吸附水,得到载镁天然沸石的前驱物,最后放入马弗炉中于 400℃ 焙烧 5 h,即制得载镁天然沸石复合材料(记为 NZ-MgO).

1.2.2 实验方法

取一定质量的 NZ-MgO 材料,投加到装有 100 mL 氮磷混合模拟废水的 250 mL 锥形瓶中,其中氨氮和磷酸盐的初始浓度皆为 60 mg·L⁻¹,将其置于恒温震荡培养箱中于 25℃ 以 180 r·min⁻¹ 转速反应 8 h,取溶液上清液过 0.22 μm 滤膜,用分光光度法测定上清液的磷酸盐和氨氮浓度.通过测定反应前后溶液中磷酸盐和氨氮的浓度,计算单位吸附量.

1.2.3 分析方法

(1)溶解性磷酸盐浓度测定采用 GB1893-89 钼酸铵分光光度法;氨氮浓度测定采用 GB1893-89 纳氏试剂分光光度法.

(2)单位吸附量的计算:反应平衡时 NZ-MgO 对磷酸盐和氨氮的单位平衡吸附量通过下式计算:

$$q_e = (c_0 - c_e) V / m$$

式中, q_e 为单位平衡吸附量, mg·g⁻¹; c_0 为溶液中磷酸盐和氨氮的初始浓度, mg·L⁻¹; c_e 为平衡时溶液中磷酸盐和氨氮的浓度, mg·L⁻¹; V 为溶液体积, L; m 为 NZ-MgO 的质量, g.

2 结果与讨论

2.1 NZ-MgO 材料的特性

图 1 为天然沸石(NZ)和 NZ-MgO 材料的 XRD

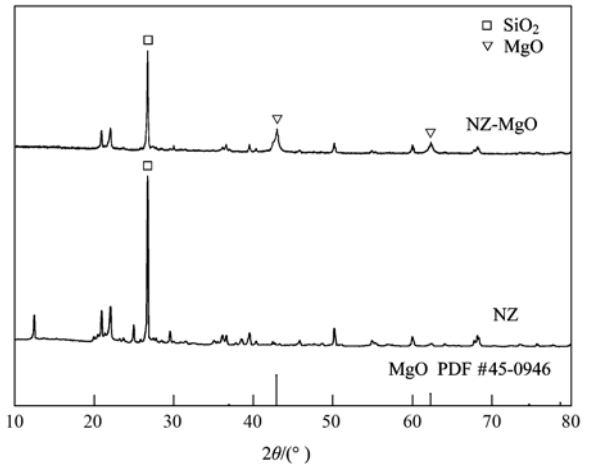
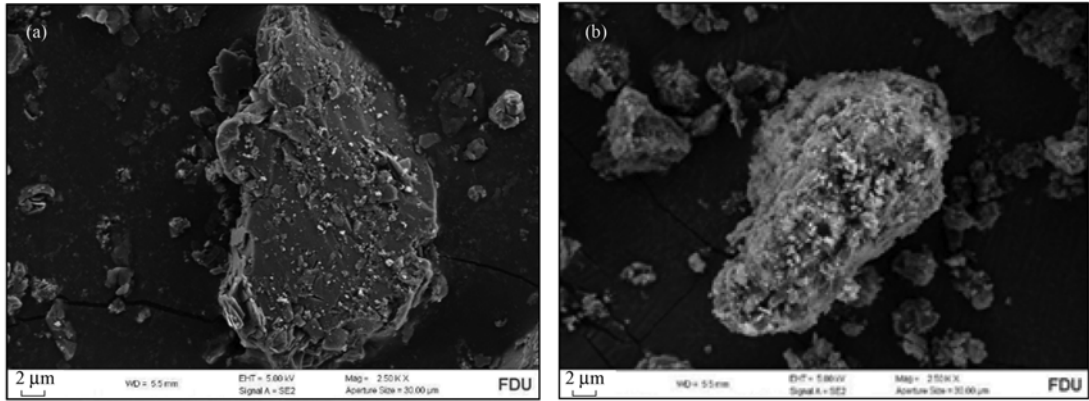


图 1 天然沸石(NZ)和 NZ-MgO 材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of natural zeolite and NZ-MgO

图谱, 从中看出 NZ-MgO 材料较天然沸石出现了两处高强度衍射峰, 分别是在 42.9° (200) 和 62.3° (220) 处, 将其与 MgO 标准卡片 (PDF#45-0946) 对比, 可以判定 NZ-MgO 材料中含有 MgO 组分. 图 2

为天然沸石 (NZ) 和 NZ-MgO 材料的 SEM 图谱, 从中可以看出, NZ-MgO 材料表面较天然沸石出现了类似絮状的纳米氧化镁覆层, 分散较为均匀, 这为 NZ-MgO 复合材料同步回收溶液中的磷酸盐和氨氮



(a) 天然沸石 NZ 和 (b) NZ-MgO 材料
图 2 天然沸石 NZ 和 NZ-MgO 材料的扫描电镜图
Fig. 2 SEM images of natural zeolite and NZ-MgO

提供了良好的条件.

天然沸石 (NZ) 和 NZ-MgO 材料的比表面及孔容孔径特性如表 2 所示. 从中可知, 负载纳米氧化镁后的天然沸石的比表面积、孔径和孔容分别为天然沸石的 2.7、8.7 和 4.3 倍, 该特性可在一定程度上增加了材料对溶液中磷酸盐和氨氮的吸附能力.

表 2 材料比表面积及孔容孔径特性

Table 2 Characterization results of natural zeolite and NZ-MgO			
材料	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔径/nm	孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
天然沸石 NZ	12.535	0.031	7.558
NZ-MgO 材料	33.661	0.268	32.308

2.2 NZ-MgO 投加量的优化

图 3 为不同投加量对溶液中磷酸盐和氨氮回收性能的影响, 从中可知, 当投加量从 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, NZ-MgO 对溶液中的磷酸盐和氨氮的单位吸附量呈明显上升的趋势, 当 NZ-MgO 的投加量为 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液磷酸盐和氨氮的单位吸附量分别高达 $120.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $48.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 当投加量超过 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 两者的单位吸附量呈明显下降趋势, 这表明反应过程中生成鸟粪石的动力下降, 究其原因, 可能是由于 NZ-MgO 投加量的增加导致溶液 pH 的进一步升高, 从而抑制了鸟粪石晶体的形成和聚集.

2.3 溶液 pH 的影响

溶液 pH 是 NZ-MgO 回收溶液中磷酸盐和氨氮

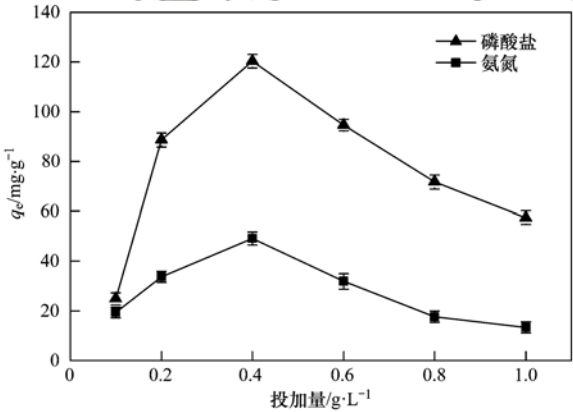


图 3 不同投加量对 NZ-MgO 材料回收溶液中磷酸盐和氨氮的影响

Fig. 3 Effect of NZ-MgO dosage on the removal of P_T and TAN

的重要影响因素, 对鸟粪石晶体的形成至关重要. 图 4 为在不同初始 pH 条件下投加 NZ-MgO 后溶液 pH 随反应时间的变化情况, 从中可以看出, 在反应初始阶段, 溶液 pH 迅速上升, 20 min 后溶液 pH 即可达到相对平衡状态, 这说明 NZ-MgO 释放碱性较快. 尤其值得注意的是, 当溶液初始 pH = 3 时, 最终平衡 pH 可达到 7.98, 这说明 NZ-MgO 自碱性较强, 无需外加碱源就可达到鸟粪石晶体的生长条件. 图 5 为溶液初始 pH 对 NZ-MgO 回收溶液中磷酸盐和氨氮的影响, 从中可知, 当溶液初始 pH 在 3 ~ 7 的范围内, NZ-MgO 对溶液中的磷酸盐和氨氮的吸附容量随着 pH 的上升而增加. 当溶液初始 pH 升至 7 时, NZ-MgO 对两者的吸附容量皆达到最大,

分别高达 $118.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $49.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而此时溶液最终平衡 pH 可达到 9.55. Stratful 等^[19] 指出当溶液 $\text{pH} > 7.5$ 时鸟粪石晶体开始生长; 溶液 $\text{pH} \geq 8.5$ 时, 晶体中的鸟粪石含量可达到最大, 本研究与此结果基本一致. 当溶液初始 $\text{pH} > 7$ 时, 磷酸盐和氨氮的单位吸附容量都急剧下降, 这主要有以下两方面原因: ①溶液中的 NH_4^+ 在高 pH 条件下转变成 NH_3 , 导致鸟粪石溶解度升高^[20]; ②沉淀物中存在其他沉淀物, Tao 等^[21] 指出 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 在高 pH 条件下较鸟粪石更容易沉淀, 此外, 当溶液中 OH^- 浓度远大于 PO_4^{3-} 浓度, 也易生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀^[22].

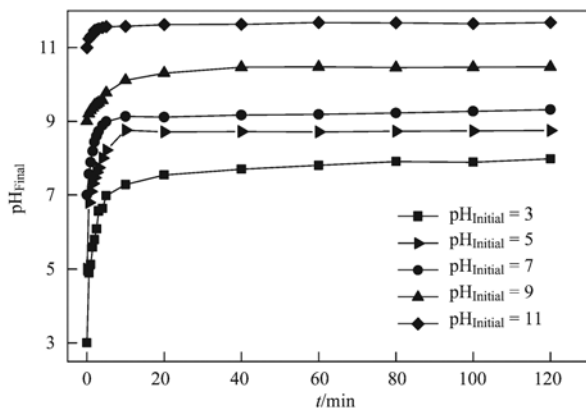


图4 按加 NZ-MgO 后溶液 pH 随反应时间的变化

Fig. 4 Effect of contact time on solution pH after adding NZ-MgO

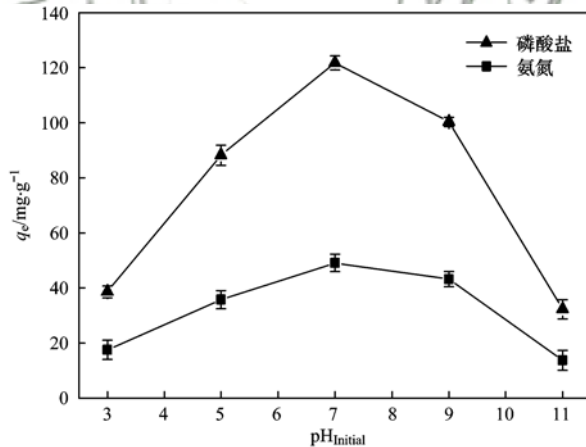


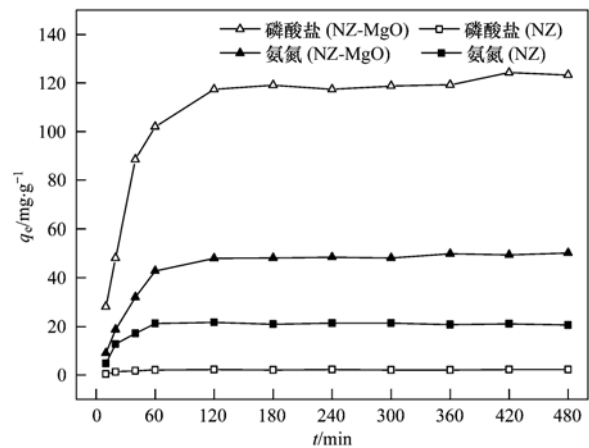
图5 溶液 pH 对 NZ-MgO 材料回收溶液中磷酸盐和氨氮的影响

Fig. 5 Effect of pH on ammonia nitrogen and phosphate removal by NZ-MgO

2.4 动力学

图6为不同反应时间对 NZ-MgO 回收溶液中磷酸盐和氨氮的影响, 从中可知, 在反应前 60 min 内磷酸盐和氨氮的吸附容量随反应时间呈急剧上升的趋势, 这可能是由于 NZ-MgO 可在短时间内快速释放大量的 Mg^{2+} , 促使鸟粪石晶体的形成. 反应 60

min 后两者的吸附容量略有增加, 反应 120 min 后达到吸附平衡状态, 此时, NZ-MgO 对磷酸盐和氨氮的吸附容量分别达到 $119.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $48.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 还可以发现, NZ-MgO 对磷酸盐和氨氮的吸附量均高于天然沸石, 分别为天然沸石的 56.6 倍和 2.2 倍, 这是由于载镁天然沸石表面活性吸附位点的增多以及鸟粪石晶体的大量生成.



溶液 pH 为 7, 吸附剂投加量为 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

图6 接触时间对回收溶液中磷酸盐和氨氮的影响

Fig. 6 Effect of contact time on the removal of nutrients by NZ-MgO

为了进一步理解 NZ-MgO 对溶液中磷酸盐和氨氮的回收过程, 采用了拟一级动力学模型[式(1)]和拟二级动力学模型[式(2)]对动力学实验数据进行拟合, 式中, $q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 和 $q_t(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 分别表示平衡吸附量和时间 t 时的吸附量, $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$ 分别表示拟一级和拟二级吸附速率常数.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

表3为溶液中磷酸盐和氨氮的动力学拟合参数, 从中可以看出, 拟二级动力学相关系数 R^2 都高于拟一级动力学, 且拟二级动力学的 $R^2 > 0.99$, 可确定 NZ-MgO 对溶液中氮磷的吸附过程更适合用拟二级动力学模型来描述, 这也说明该反应体系中固液界面存在一定的化学作用力, 即 NZ-MgO 材料表面存在化学反应.

2.5 回收机制

NZ-MgO 对溶液中磷酸盐和氨氮的回收机制主要有以下 4 种: ①物理吸附. 具体来讲, 天然沸石作为多孔性硅酸盐矿物, 本身具有一定的吸附能力, 其次, 天然沸石表面负载的纳米 MgO 颗粒增加了

表 3 NZ 和 NZ-MgO 回收溶液中磷酸盐和氨氮的动力学参数

材料	拟一级动力学						拟二级动力学					
	磷酸盐			氨氮			磷酸盐			氨氮		
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	q_e	k_2	R^2
	/mg·g ⁻¹	/min ⁻¹		/mg·g ⁻¹	/min ⁻¹		/mg·g ⁻¹	/g·(mg·min) ⁻¹		/mg·g ⁻¹	/g·(mg·min) ⁻¹	
NZ	2.31	0.006 2	0.873	21.9	0.006 4	0.827	2.31	0.024	0.999	21.55	0.004 8	0.998
NZ-MgO	125.05	0.008	0.826	50.38	0.009 9	0.911	129.8	0.000 3	0.998	53.76	0.0006	0.997

孔径,有利于 NZ-MgO 对溶液中磷酸盐和氨氮的吸附. ②离子交换. 天然沸石晶格的孔穴中的部分碱金属或碱土金属离子(如:Ca²⁺、K⁺、Na⁺和 Mg²⁺等)与沸石结合并不紧密,易与溶液中的 NH₄⁺ 发生交换. ③静电吸附. 当 NZ-MgO 投加到溶液中,材料表面的高度活性纳米 MgO 易在固液界面发生原位水解,形成,反应方程式如式(3)所示,在该条件下溶液中磷酸盐的主要存在形式为 H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻^[23],所以溶液中的磷酸盐极易被材料表面的正电荷所吸引,而氨氮易被排斥. ④化学沉淀. 根据有关研究可知^[19, 24],前 3 种机制对溶液中磷酸盐和氨氮的回收能力有限,其主要回收方式是鸟粪石沉淀法. 水解产物在溶液中可以释放一定量的 Mg²⁺,直至材料表面的[Mg²⁺]和[OH⁻]达到饱和[K_{sp}(Mg(OH)₂)=5.61×10⁻¹²]^[25],当溶液中存在大量 Mg²⁺、PO₄³⁻和 NH₄⁺时,在适宜 pH 下易形成鸟粪石晶体,反应方程式如式(4~6)所示. 由方程式可知,鸟粪石晶体的生成会释放一定量的 H⁺,从而中和了溶液中的 OH⁻,可促使材料表面活性纳米 MgO 的进一步水解,进而加快鸟粪石晶体的生长.

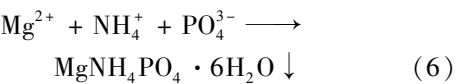
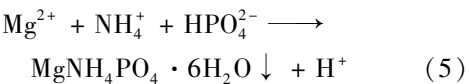
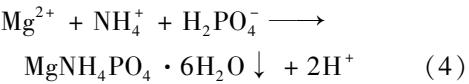
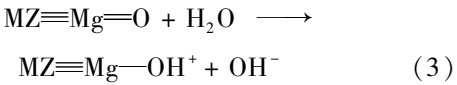
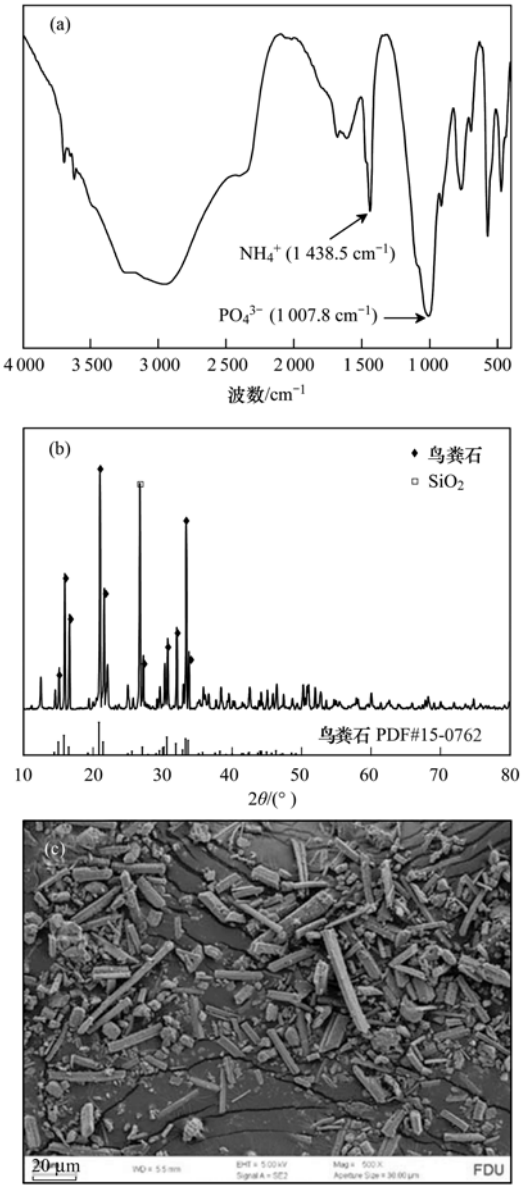


图 7 为在最优反应条件下形成的回收产物的 FTIR、XRD、SEM 图谱,由图 7(a)可知,谱图在波数为 1007.8、571.2 和 471.6 cm⁻¹处存在明显的 PO₄³⁻ 特征吸收峰,在波数为 1 438.55 cm⁻¹处对应的是 NH₄⁺ 的变形振动,这说明磷酸盐和铵盐的组分均存在于回收产品中. 由图 7(b)可以看出回收产物在 15.81°(020)、20.86°(111)、21.45°(021)



(a) FTIR 图谱、(b) XRD 图谱和 (c) SEM 图谱

图 7 最优反应条件下回收产物的 FTIR、XRD 和 SEM 图谱
Fig. 7 FTIR, XRD, and SEM pattern of the solid screened from the precipitates collected under the optimal conditions

和 31.93°(040)处出现了高强度衍射峰,将其与鸟粪石的标准谱图(PDF#15-0762)对比,可发现两者所在强度峰的位置基本一致. 从图 7(c)可以看到回收产物表面聚集了密密麻麻的短棒状鸟粪石晶

体,个别呈较大的楔状并相互黏结碰撞.综合以上分析,可确定 NZ-MgO 对溶液中磷酸盐和氨氮的同步回收机制主要为鸟粪石沉淀法.

2.6 共存 Ca^{2+} 的影响

实际废水中存在较多非构晶离子杂质,影响方式主要是通过进入晶体,与构晶粒子发生化学沉淀,从而影响晶体的质量.常见的离子主要有 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Na^{+} 和 K^{+} 等,其中 Ca^{2+} 对鸟粪石晶体的影响较为突出.图 8 为不同 Ca^{2+} 浓度对 NZ-MgO 回收溶液中磷酸盐和氨氮的影响,从中可知,当溶液中 Ca^{2+} 的浓度从 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NZ-MgO 对溶液中磷酸盐的单位吸附容量逐步上升,而对溶液中氨氮的吸附量却急剧下降;当溶液中 Ca^{2+} 浓度超过 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,两者变化不甚明显,平衡时磷酸盐的单位吸附量高达 $147.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而氨氮的吸附量却低至 $1.96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,这表明在高 Ca^{2+} 浓度的情况下,以鸟粪石法同步回收溶液中的磷酸盐和氨氮几乎不可行.另外还可以发现溶液最终 pH 随着 Ca^{2+} 浓度增加呈缓慢下降趋势,当 Ca^{2+} 浓度达到 $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,溶液 pH 降至 8.0,这可能是由于 Ca^{2+} 在溶液中发生水解,释放了一定量的 H^{+} .

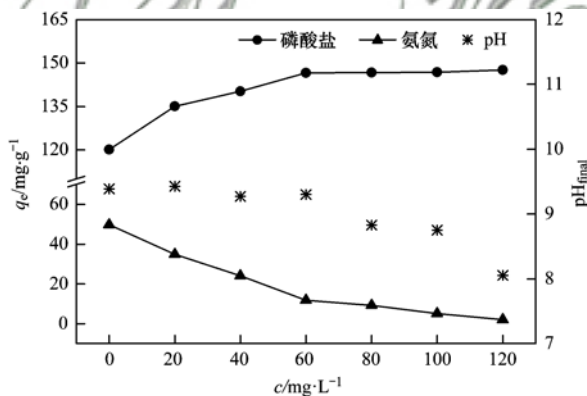


图 8 不同 Ca^{2+} 浓度对去除溶液中磷酸盐和氨氮的影响

Fig. 8 Influence of different Ca^{2+} concentrations on the removal of nutrients by NZ-MgO

图 9 为不同 Ca^{2+} 浓度下回收产物的 XRD 图谱,从中可知,回收产物中的鸟粪石晶体特征峰随溶液中 Ca^{2+} 浓度的增加呈弱化趋势,当 Ca^{2+} 浓度超过 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 鸟粪石晶体的特征峰明显消失,这可能是由于 Ca^{2+} 与磷酸盐反应生成了无定形的羟基磷灰石,而 XRD 通常无法鉴别. Yan 等^[26]指出在溶液 pH 在 7.5~8.0 之间, Ca^{2+} 在反应过程中会与鸟粪石竞争水中的磷酸盐生成羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$,从而抑制脱氮效果,这和本

研究结果相吻合.图 10 为 Ca^{2+} 浓度为 $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下的回收产物的 SEM 图谱,从中可知,回收产物呈不规则的颗粒状,无明显的棒状鸟粪石晶体,这表明较高的 Ca^{2+} 浓度会抑制鸟粪石晶体的形成,无法实现污水中磷酸盐和氨氮的同步回收.

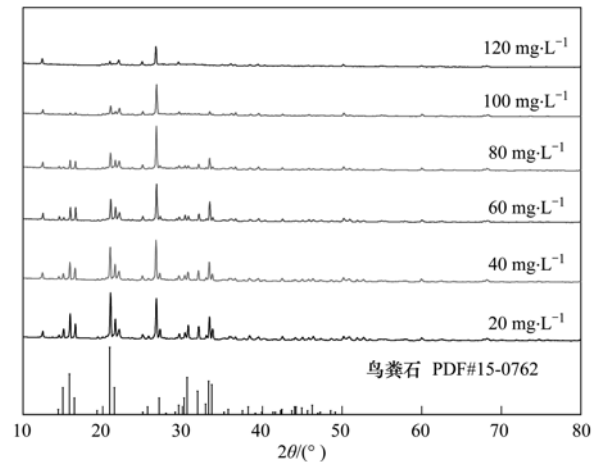


图 9 不同 Ca^{2+} 浓度下回收产物的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of samples precipitated under different Ca^{2+} concentration

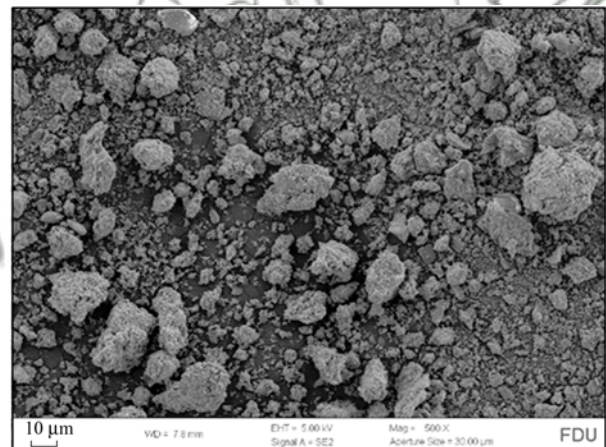


图 10 Ca^{2+} 浓度为 $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时回收产物的 SEM 图谱

Fig. 10 SEM pattern of the solid screened from the precipitates collected under specific Ca^{2+} concentration ($120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

3 结论

(1) NZ-MgO 具备高效的氮磷回收性能,其最佳回收条件为溶液初始 $\text{pH} = 7$,投加量为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,该条件下 NZ-MgO 对溶液中磷酸盐、氨氮的吸附容量可分别高达 $119.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $48.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

(2) 动力学研究表明, NZ-MgO 在反应 120min 时对溶液中氮磷的回收达到平衡稳定状态,其回收过程符合拟二级动力学模型, $R^2 > 0.99$.

(3) NZ-MgO 对溶液中氮磷的回收机制分为物理吸附、离子交换、静电吸附和化学沉淀这 4 种,

其中以鸟粪石化学沉淀法为主。

(4) 共存 Ca^{2+} 对 NZ-MgO 回收溶液中氨氮会产生明显抑制作用, Ca^{2+} 浓度的增加使得回收产物中鸟粪石含量急剧减少, 磷酸钙等无定形副产物明显增加。

参考文献:

- [1] Scholz R W, Ulrich A E, Eilittä M, *et al.* Sustainable use of phosphorus: a finite resource [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **461-462**: 799-803.
- [2] Etter B, Tilley E, Khadka R, *et al.* Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal [J]. *Water Research*, 2011, **45**(2): 852-862.
- [3] Huang H M, Xu C L, Zhang W. Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology[J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(3): 2523-2528.
- [4] Lahav O, Telzhensky M, Zewuhn A, *et al.* Struvite recovery from municipal-wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg (II) source [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, **108**: 103-110.
- [5] Huang H M, Xiao D A, Zhang Q R, *et al.* Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, **145**: 191-198.
- [6] 邓玉君, 叶志隆, 叶欣, 等. 流化床造粒法回收猪场废水中氮磷: 鸟粪石颗粒的形貌与组成[J]. *环境工程学报*, 2016, **10**(6): 2933-2939.
Deng Y J, Ye Z L, Ye X, *et al.* Phosphorus recovery from swine wastewater by struvite granulation in fluidized bed: morphology and composition of granules [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, **10**(6): 2933-2939.
- [7] 鲍小丹, 叶志隆, 马建华, 等. 鸟粪石法回收养猪废水中磷时 pH 对沉淀物组分的影响[J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2598-2603.
Bao X D, Ye Z L, Ma J H, *et al.* Effect of pH on precipitate composition during phosphorus recovery as struvite from swine wastewater[J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(9): 2598-2603.
- [8] 吴健, 平倩, 李咏梅. 鸟粪石结晶成粒技术回收污泥液中磷的中试研究[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(3): 941-947.
Wu J, Ping Q, Li Y M. A pilot-scale study on struvite pellet crystallization for phosphorus recovery from sludge liquor [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(3): 941-947.
- [9] 张记市, 王玉松. 鸟粪石结晶法回收垃圾渗滤液氨氮研究[J]. *环境工程学报*, 2009, **3**(11): 2017-2020.
Zhang J S, Wang Y S. Struvite crystallization for recovering ammonia nitrogen from landfill leachate[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, **3**(11): 2017-2020.
- [10] Barbosa S G, Peixoto L, Meulman B, *et al.* A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **298**: 146-153.
- [11] Romero-Gutiérrez M S, Tait S, Astals S, *et al.* Reagent use efficiency with removal of nitrogen from pig slurry via struvite: a study on magnesium oxide and related by-products[J]. *Water Research*, 2015, **84**: 286-294.
- [12] Kataki S, West H, Clarke M, *et al.* Phosphorus recovery as struvite: recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2016, **107**: 142-156.
- [13] Stolzenburg P, Capdevielle A, Teychené S, *et al.* Struvite precipitation with MgO as a precursor: application to wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, **133**: 9-15.
- [14] Capdevielle A, Sykorová E, Béline F, *et al.* Kinetics of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewaters [J]. *Environmental Technology*, 2014, **35**(9-12): 1250-1262.
- [15] Krähenbühl M, Etter B, Udert KM. Pretreated magnesite as a source of low-cost magnesium for producing struvite from urine in Nepal[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **542**: 1155-1161.
- [16] 段金明, 方宏达, 林锦美, 等. 沸石吸附氨氮辅助鸟粪石法去除养猪废水营养物质[J]. *环境科学与技术*, 2011, **34**(12): 181-184.
Duan J M, Fang H D, Lin J M, *et al.* Nutrient removal from swine wastewater by struvite precipitation with ammonia adsorption on zeolite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34**(12): 181-184.
- [17] 何云华, 李航, 刘新敏, 等. 天然沸石中离子交换平衡的离子特异性研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(3): 1027-1036.
He Y H, Li H, Liu X M, *et al.* Ion Specificity during ion exchange equilibrium in natural clinoptilolite[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 1027-1036.
- [18] Huang H M, Xiao D A, Pang R, *et al.* Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **256**: 431-438.
- [19] Stratful I, Scrimshaw M D, Lester J N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate[J]. *Water Research*, 2001, **35**(17): 4191-4199.
- [20] Yin H B, Kong M. Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent [J]. *Desalination*, 2014, **351**: 128-137.
- [21] Zhang T, Ding L L, Ren H Q. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(2-3): 911-915.
- [22] Warmadewanthi, Liu J C. Selective precipitation of phosphate from semiconductor wastewater [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2009, **135**(10): 1063-1070.
- [23] Karageorgiou K, Paschalis M, Anastassakis G N. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **139**(3): 447-452.
- [24] Xie F Z, Wu F C, Liu G J, *et al.* Removal of phosphate from eutrophic lakes through adsorption by in situ formation of magnesium hydroxide from diatomite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(1): 582-590.
- [25] Xia P, Wang X J, Wang X, *et al.* Struvite crystallization combined adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solutions by mesoporous MgO-loaded diatomite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, **506**: 220-227.
- [26] Yan H L, Shih K. Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: a new assessment based on quantitative X-ray diffraction analysis[J]. *Water Research*, 2016, **95**: 310-318.

CONTENTS

Regional Transport Matrix Study of PM _{2.5} in Jingjinji Region, 2015	WANG Yan-li, XUE Wen-bo, LEI Yu, <i>et al.</i> (4897)
Effect of Atmospheric Haze Based on Multi-source Remote Sensing Data Considering the Size Effect of Landscape Sources and Sinks	XU Kai, YU Tian-tian, SUN Jiao-jiao, <i>et al.</i> (4905)
Space-Time Estimations and Mapping of PM _{2.5} Fine Particulates Based on Multi-source Data	XIAO Lu, LANG Yi-chao, XIA Lang, <i>et al.</i> (4913)
Exposure Level of Population and Economy in Zhejiang Province Considering the Background of PM _{2.5} in East China	YU Zhen-yan, GAO Da-wei, LI Zheng-quan, <i>et al.</i> (4924)
Aerosol Chemical Characteristics for Different Air Pollution Levels in North Suburban Nanjing	ZHANG Cheng, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (4932)
Seasonal Variation of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Heze	LIU Ze-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (4943)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust PM _{2.5} in Selected Cities in Liaoning Province	ZHANG Wei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4951)
Characteristics of the Size Distribution of Water-soluble Ions During a Heavy Pollution Episode in the Winter in Tianjin	YAO Qing, LIU Zi-rui, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4958)
Physico-chemical Characteristic Analysis of PM _{2.5} in the Highway Tunnel in the Plateau City of Kunming	WANG Cheng-hui, YAN Kun, HAN Xin-yu, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics Analysis of the Surface Ozone Concentration of China in 2015	DUAN Xiao-tong, CAO Nian-wen, WANG Xiao, <i>et al.</i> (4976)
Effects of Different Precious Metal Loads of CDPF on Characteristics of VOCs Emissions from a Diesel Bus	LOU Di-ming, ZHANG Zi-jun, LIU Ji-yue, <i>et al.</i> (4983)
Influence of ENSO Events on the Hydrogen ($\delta^2\text{H}$) and Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) Isotopic Values of Precipitation in Shanghai	DONG Xiao-fang, YANG Hua-wei, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (4991)
Deposition of Sulfur, Nitrogen and Mercury in Two Typical Forest Ecosystems in Southern China	CHENG Zheng-lin, LUO Yao, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (5004)
Spatial and Temporal Variability of CO ₂ Emissions from the Xin'anjiang Reservoir	YANG Le, LI He-peng, SUN Bin-feng, <i>et al.</i> (5012)
Evaluation of Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nutrients in Surface Sediment in the Three Gorges Reservoir Area	ZHUO Hai-hua, QIU Guang-sheng, ZHAI Wan-ying, <i>et al.</i> (5020)
Distribution of Different Mercury Species in the Waterbody at Sanmenxia Reservoir	CHENG Liu, MA Bing-juan, ZHOU Wei-li, <i>et al.</i> (5032)
Identification of Nitrate Sources and Transformation Processes in Midstream Areas; A Case in the Taizi River Basin	LI Yan-li, SUN Wei, YANG Zi-rui (5039)
Characteristics of Nitrogen Variation and Its Response to Rainfall; A Case Study in Wuxi Port at Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (5047)
Dynamics of the Water Quality in a Broad-leaf Evergreen Forest at Different Spatial Levels on Jinyun Mountain	MA Ming, SUN Tao, LI Ding-kai, <i>et al.</i> (5056)
Method of Improving the Water Quality of Polluted Rivers Based on the MIKE11 Model	XIONG Hong-bin, CHEN Xue, ZHANG Si-si (5063)
Distribution Characteristics and Risk Analysis of Antibiotic in the Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (5074)
Characteristics of Carbon and Nitrogen in the Downstream Columnar Sediment of Maozhou River, Shenzhen	LING Jun-hong, ZHANG Yi-zhang, WANG Min-hao, <i>et al.</i> (5081)
Relative Importance of Factors Influencing Iron Release in Drinking Water Distribution Systems	LIU Ying, YU Ying, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (5090)
Removal of High Concentration of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen from Low Temperature Groundwater Using Single Bio-filter	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (5097)
Mechanism of Pre-ozonation Enhanced Coagulation on DON in the Secondary Effluent	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, WANG Da-xiang, <i>et al.</i> (5106)
Base Activation of Peroxymonosulfate for the Degradation of Ciprofloxacin in Water	GE Yong-jian, CAI Xian-wei, LIN Han, <i>et al.</i> (5116)
MIL-88A@MIP Activated Persulfate for Targeted Degradation of Dibutyl Phthalate	WANG Jiu-mei, GUAN Ze-yu, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (5124)
Methane Cycle Anaerobic Membrane Bioreactor with Desulfurization for Treating High Sulfate Organic Wastewater at Normal Temperature	XU Ting, JIN Yan-qing, LI Yong (5132)
Simultaneous Recovery of Nutrients from Wastewater by Mesoporous MgO-loaded Natural Zeolite	CHENG Xue-jun, WANG Xue-jiang, WANG Hao, <i>et al.</i> (5139)
Phosphorus Removal Capacity of Domestic Wastewater Treated by a Modified CAST Process Under Different Operating Modes	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (5146)
Realization of Shortcut Nitrification in the ABR-MBR Process Treating Domestic Wastewater	LÜ Liang, ZHAO Shi-hui, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (5154)
Substrate Inhibition and Kinetic Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (5162)
Effect of Free Ammonia on Ammonia Escape During an Ammonia Oxidation Process	SUN Hong-wei, YU Xue, YOU Yong-jun, <i>et al.</i> (5169)
Water Quality and Diversity of Denitrifier Community Structure of Typical Scenic Water Bodies in Xi'an	KANG Peng-liang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (5174)
Start-up and Characteristics of the Microbial Community Structure of ANAMMOX	WANG Yao-qi, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i> (5184)
Fast Start-up and Performance of the CANON Process Based on a SBAF System and Evolution Properties of Microorganisms	YUE Xiu, LIU Zhu-han, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (5192)
Enrichment of <i>Nitrospira</i> in Activated Sludge and Kinetic Characterization	YAO Qian, PENG Dang-cong, ZHAO Qiao-di, <i>et al.</i> (5201)
Effect of pH Value on Autotrophic Denitrification Process of Zero Valent Iron Substrate	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong (5208)
Effect of Seeding Single/Mixed Sludge on Rapid Start-up of an ANAMMOX Reactor	ZHANG Ze-wen, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (5215)
Comparison of Start-up and Stable Performance of Nitrification in Activated Sludge and Biofilm Processes in a SBR	SUN Yi-qi, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (5222)
Long-term Impacts of TiO ₂ Nanoparticles on the Stability of an Anaerobic Granular Sludge Bioreactor	LI Hui-ting, CUI Fu-yi (5229)
Composition and Distribution of Antibiotics in Soils with Different Land Use Types in a Typical Peri-urban Area of the Yangtze River Delta	ZHAO Fang-kai, CHEN Li-ding, YANG Lei, <i>et al.</i> (5237)
Distribution of Phosphorus in Soil Profiles after Continuous Application of Different Fertilizers	ZHANG Tian, XU Hao, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (5247)
Occurrence of Organophosphate Esters in Soils of the Three Gorges Reservoir	HE Ming-jing, YANG Ting, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5256)
Pollution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils Surrounding a Municipal Solid Waste Incineration Plant in Shanghai	GUO Yan-hai, SUN Xu-chao, ZHANG Shi-bing, <i>et al.</i> (5262)
Comparison of Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media in the Urban Area of Daqing City	SONG Ning-ning, FENG Jia-shen, YU Yang, <i>et al.</i> (5272)
Magnetic Response of Heavy Metal Pollution in Playground Dust of an Industrial Area	YANG Meng, LI Hui-ming, LI Feng-ying, <i>et al.</i> (5282)
Distribution Characteristics and Health Risk for Heavy Metals in Vegetables Near the Industrial Areas in Shanghai	ZHOU Ya, BI Chun-juan, ZHOU Xiao-xiao, <i>et al.</i> (5292)
Impacts of Silicon Fertilizer as Base Manure on Cadmium Bioavailability in Soil and on Cadmium Accumulation in Rice Plants	GAO Zi-xiang, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (5299)
Uptake and Volatilization of Gaseous Elemental Mercury by Paddy Rice	SHANG Shuai, TIAN Pei, JIANG Yu, <i>et al.</i> (5308)
Long Term Variations of Ozone Concentration of in a Winter Wheat Field and Its Loss Estimate Based on Dry Matter and Yield	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, LI Shuo, <i>et al.</i> (5315)
Control Effect of Side Deep Fertilization with Slow-release Fertilizer on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	HOU Peng-fu, XUE Li-xiang, YU Ying-liang, <i>et al.</i> (5326)
Effects of Biochar and Organic Fertilizer on Saline-alkali Soil N ₂ O Emission in the North China Plain	SHI Yu-long, LIU Xing-ren, GAO Pei-ling, <i>et al.</i> (5333)
Flux Characteristics of CO ₂ , CH ₄ , and N ₂ O and their Influencing Factors in Different Types of Ditches on the Chengdu Plain	FENG Xiang-rong, DENG Ou-ping, DENG Liang-ji, <i>et al.</i> (5344)
Review of CO ₂ and CH ₄ Emissions from Rivers	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, CHEN Huai, <i>et al.</i> (5352)