

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第9期

Vol.39 No.9

**2018**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

长三角区域非道路移动机械排放清单及预测 ..... 黄成, 安静宇, 鲁君 (3965)  
基于 COPERT 模型的江苏省机动车时空排放特征与分担率 ..... 李荔, 张洁, 赵秋月, 李慧鹏, 韩军赞 (3976)  
上海典型燃烧源铅和汞大气排放趋势分析 ..... 杨静, 陈龙, 刘敏, 孟祥周, 张希 (3987)  
广东省秸秆燃烧大气污染物及 VOCs 物种排放清单 ..... 孙西勃, 廖程浩, 曾武涛, 张永波, 梁小明, 叶代启 (3995)  
重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布 ..... 李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 江长胜 (4002)  
济南市夏、冬季 PM<sub>2.5</sub> 中化学组分的季节变化特征及来源解析 ..... 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 李静, 邢继钊, 魏本杰, 张二勋, 刘加珍, 董杰 (4014)  
聊城冬季一重污染过程 PM<sub>2.5</sub> 污染特征及成因分析 ..... 张敬巧, 吴亚君, 张萌, 王涵, 陈振兴, 胡君, 李慧, 范晓龙, 柴发合, 王淑兰 (4026)  
夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量 ..... 王楠, 马森, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (4034)  
晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析 ..... 杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 李如梅, 李颖慧, 余化龙, 彭林 (4042)  
北京冬季降尘重金属富集程度及综合污染评价 ..... 熊秋林, 赵文吉, 李大军, 周涛 (4051)  
合肥市典型交通干道大气苯系物的特征分析 ..... 孟凡昊, 秦敏, 梁帅西, 谢品华, 夏晖晖, 段俊, 方武, 唐科, 李昂, 魏楨, 王凤 (4060)  
填埋场作业面 NMOCs 臭氧生成潜势及高贡献物质 ..... 李昊, 刘彦君, 陈坦, 闫秋鹤, 代辉祥, 王洪涛, 陆文静 (4070)  
北京市混凝土搅拌站风蚀扬尘排放特征 ..... 李贝贝, 韩凯丽, 秦建平, 王鑫, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (4078)  
基于源解析的傍河水源地污染风险季节性变化特征分析 ..... 高翔, 左锐, 郭学茹, 孟利, 刘鑫, 王朕, 滕彦国, 王金生 (4086)  
透水路面-生物滞留池组合道路的城市面源污染控制效果评估 ..... 官曼莉, 左俊杰, 任心欣, 赵洪涛, 罗茜, 廖云杰, 李叙勇 (4096)  
黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析 ..... 赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 谢晓芸 (4105)  
黄河干流宁夏段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性 ..... 席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若琦, 崔锋 (4114)  
伊洛河和浑太河春季水体光学吸收特征的对比 ..... 李柳阳, 邵田田, 张鑫, 宋炎炎, 苏东辉, 王涛 (4122)  
马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素 ..... 王雨山, 韩双宝, 邓启军, 祁晓凡 (4132)  
柳江盆地浅层地下水硝态氮水特征和成因分析 ..... 徐进, 何江涛, 彭颖, 曾颖 (4142)  
地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性 ..... 张雯, 尹琳, 周念清 (4150)  
三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征 ..... 张志永, 万成炎, 胡红青, 彭建华, 侯娟, 丁庆秋, 袁玉洁 (4161)  
蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算 ..... 刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 李欣, 黄佳维, 赵冲, 唐咏春, 平明明 (4169)  
铅改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响 ..... 何思琪, 张薇, 林建伟, 詹艳慧, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静 (4179)  
洱河流域乡镇尺度上人类活动对净氮输入量的影响 ..... 李影, 刘宏斌, 雷秋良, 胡万里, 王洪媛, 翟丽梅, 任天志, 连慧妹 (4189)  
我国典型潮间带沉积物-水界面无机氮源汇效应 ..... 聂家琴, 王东启, 陈杰, 李杨杰, 陈姝, 陈振楼 (4199)  
东太湖水产养殖对沉积物中氨氧化原核生物的影响 ..... 储瑜, 何肖微, 曾中, 赵大勇, 孙强, 曹萍, 吴庆龙 (4206)  
处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程 ..... 汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进 (4215)  
华东地区某饮用水源地中磺胺类抗性基因的分布特征 ..... 胡亚茹, 姜蕾, 张天阳, 雷丹丹, 姜巍巍, 张东, 林匡飞, 崔长征 (4222)  
制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征 ..... 花莉, 李璐, 杨春燕 (4229)  
人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较 ..... 赵林丽, 邵学新, 吴明, 姜小三, 陆琳莹 (4236)  
城市污水管网中不同生化作用的基质流向 ..... 姚翔译, 石炬, 桑浪涛, 金鹏康, 王晓昌 (4242)  
微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染的减缓特性 ..... 王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 贺毓淑, 王磊 (4249)  
UV 强化草酸络合 Fe<sup>3+</sup> 活化过硫酸盐氧化降解苯胺 ..... 韩东晖, 李瑛, 李开明, 应光国 (4257)  
焦化废水 A/O<sup>2</sup> 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析 ..... 吴海珍, 孙胜利, 刘国新, 韦景悦, 吴超飞, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (4265)  
长期侧流提取对 EBPR 系统除磷及其磷回收性能的影响 ..... 俞小军, 李杰, 周猛, 宋璐, 李维维, 王亚娥, 马娟, 吕慧 (4274)  
NaCl 盐度对 A<sup>2</sup>/O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响 ..... 张兰河, 田蕊, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正, 陈子成 (4281)  
温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响 ..... 陈方敏, 金润, 袁琨, 李祥, 黄勇, 顾澄伟 (4289)  
游离氨 (FA) 对氨氧化菌 (AOB) 活性抑制动力学试验 ..... 孙洪伟, 于雪, 高宇学, 李维维, 祁国平, 许涓 (4294)  
HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响 ..... 安芳娇, 赵智超, 黄利, 黄剑明, 邵兆伟, 陈永志 (4302)  
长期储存亚硝化絮状污泥活性的恢复 ..... 李田, 魏凡凯, 汪裕昌, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (4310)  
广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析 ..... 宋波, 张云霞, 庞瑞, 杨子杰, 宾娟, 周子阳, 陈同斌 (4317)  
紫色土壤有机碳活性组分对生物炭施用量的响应 ..... 罗梅, 田冬, 高明, 黄容 (4327)  
秸秆及生物炭还田对油菜/玉米轮作系统碳平衡和生态效益的影响 ..... 李娇, 田冬, 黄容, 徐国鑫, 黎嘉成, 高明, 王子芳 (4338)  
低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力 ..... 谢晓梅, 方至萍, 廖敏, 黄宇, 黄小辉 (4348)  
臭氧和干旱交互作用对杨树叶片抗氧化酶活性的影响 ..... 周慧敏, 李品, 高峰, 冯兆忠, 张殿波 (4359)  
再生水不同灌水水平对土壤酶活性及耐热大肠菌群分布的影响 ..... 韩洋, 李平, 齐学斌, 崔丙健, 常迪, 马欢欢 (4366)  
黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险 ..... 李发, 徐应明, 王林, 梁学峰, 孙约兵, 纪艺凝, 栾润宇 (4375)  
村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析 ..... 靳琪, 高红, 岳波, 黄启飞, 王瑜堂, 吴小丹, 於俊颖, 杨惠媛 (4385)  
《环境科学》征订启事 (3986) 《环境科学》征稿简则 (4050) 信息 (4085, 4104, 4337)

# 微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染的减缓特性

王旭东<sup>1</sup>, 石彩霞<sup>1</sup>, 廖正伟<sup>2</sup>, 贺酰淑<sup>2</sup>, 王磊<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西省膜分离技术研究院, 陕西省膜分离重点实验室, 西安 710055; 2. 陕西省水务集团水务科技有限公司, 西安 710003)

**摘要:** 以硫酸铝[Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O]为絮凝剂, 腐殖酸(humic acid, HA)和高岭土(Kaolin)水溶液为原水, 研究微絮凝过程产生的不同絮体形态, 对自制聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜过滤过程的影响. 主要考察了微絮凝过程中絮体的特性(粒径大小及分布, 分形维数)以及不同条件下形成的絮体形态对膜通量的影响, 利用扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对污染膜的表面形貌进行表征, 并测定了 PVDF 膜与有机污染物之间黏附力大小, 来解析不同絮体形态对超滤膜的膜污染影响机制. 结果表明, Al<sup>3+</sup> 以电性中和作用水解去除有机物, 随着絮凝剂投加量的增加, 絮体粒径不断增大, 絮体的分形维数减小. 膜通量衰减速率与絮体的粒径呈负相关, 絮体粒径越大, 膜通量衰减速率越小, 超滤过程中形成的滤饼层越疏松, 同时, 较小分形维数的絮体引起的膜污染较轻, 其膜通量恢复率也较高. PVDF-有机污染物之间的相互作用力大小与运行初期相应污染膜通量衰减速率呈正相关. 当 Al<sup>3+</sup> 投加量为 5 mg·L<sup>-1</sup>, 初始 pH=7 时, HA 去除率为 96.7%, 膜通量衰减最小, 通量恢复率达到 88%.

**关键词:** 超滤; 微絮凝; 絮体形态; 分形; 膜污染

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)09-4249-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201711229

## Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process

WANG Xu-dong<sup>1</sup>, SHI Cai-xia<sup>1</sup>, LIAO Zheng-wei<sup>2</sup>, HE Xian-shu<sup>2</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, School of Environmental and Municipal Engineering, Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Water Technology Co., Ltd., Shaanxi Province Water Group, Xi'an 710003, China)

**Abstract:** This study investigated the influence of different floc morphologies produced by micro-flocculation process on filtration of a self-constructed polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane. Aluminum sulfate was used as a flocculant and humic acid (HA) and kaolin as raw water. Both the properties of flocs formed during the micro-flocculation process (floc size and distribution, fractal dimension) and the effects of floc formation on membrane flux under different conditions were investigated. The surface morphology of the contaminated membrane was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), and adhesion between the PVDF membrane and organic pollutants was measured to analyze the membrane fouling mechanism. Results showed that the main mechanism during a micro-flocculation process using Al<sup>3+</sup> as a flocculant is electrical neutralization to remove organic matter. With an increase in flocculant dosage, floc size increased and the fractal dimension of flocs decreased. The attenuation rate of membrane flux was negatively correlated with floc size. The larger the floc, the lower the membrane flux attenuation rate, and the looser the filter cake layer formed during the ultrafiltration process. Comparatively, membrane fouling caused by flocs with smaller fractal dimension was lighter, and the membrane flux recovery rate was also higher. The interaction force between PVDF and organic matter was positively correlated with the corresponding membrane flux attenuation rate during the initial stage of operation. When dosage of Al<sup>3+</sup> was 5 mg·L<sup>-1</sup> and initial pH was 7, the HA removal rate was 96.7%, the membrane flux attenuation rate was lowest, and the flux recovery rate reached 88%.

**Key words:** ultrafiltration; micro-flocculation; floc morphology; fractal; membrane fouling

腐殖质类物质作为天然有机物(NOM)中最主要的组成部分, 在饮用水的消毒处理过程中会与氧化剂反应产生具有致癌致畸变作用的消毒副产物<sup>[1,2]</sup>. Jermann 等<sup>[3]</sup>考察了不同 NOM 组分(腐殖酸和多糖)之间的相互作用对超滤膜污染机制的影响, 发现 HA 的存在会导致严重的不可逆污染. 国内外已有大量文献报道, 超滤前加预处理如混凝、活性炭吸附、预氧化是减少污染物在膜表面附着或

在膜孔内沉积的最有效方法<sup>[4]</sup>. 尤其是混凝/絮凝能够很好地提高水体的水质<sup>[5-8]</sup>. 混凝过程要达到好的处理效果, 需投加大量的混凝剂, 为此, 此研

收稿日期: 2017-11-25; 修订日期: 2018-03-16

基金项目: 陕西省重点产业链(群)项目(2017ZDCXL-GY-07-02, 2017ZDCXL-GY-07-03); 陕西省重点科技创新团队计划项目(2017KCT-19-01)

作者简介: 王旭东(1979~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: xudongw7904@126.com

究旨在通过少量的絮凝剂投加量,且不需沉降,直接与超滤膜结合,达到去除有机物的效果.微絮凝作为超滤工艺的关键性预处理技术,是指原水中加入少量絮凝剂后形成微絮体,不经沉淀装置而直接进行过滤,能够强化有机物的去除效果,改善膜通量<sup>[9]</sup>.而微絮凝处理效果受原水水质、絮凝剂种类、投加量等因素的影响<sup>[10]</sup>.Lee等<sup>[11]</sup>的研究结果显示,絮凝剂投加量及pH会影响絮体的特性,并对滤饼层造成一定影响.Park等<sup>[12]</sup>用激光共聚焦扫描显微镜(CLSM)和图像分析对絮体进行分析,发现过膜阻力系数随絮体尺寸的增加,以及絮体分形维数的减小而降低.

超滤的分离机制主要为机械筛分与物理吸附,膜孔径及表面性质被认为是控制超滤膜分离性能的两个主导因素<sup>[13]</sup>.水体中,粒径大于膜孔径的有机物及胶体颗粒沉积在膜表面形成浓差极化效应增加了过滤阻力,最终形成致密的滤饼层而导致严重的膜污染,而粒径小于膜孔径的胶体颗粒会吸附在膜孔内,堵塞膜孔导致不可逆污染<sup>[14]</sup>.显然,超滤膜的孔径及孔隙与胶体颗粒及有机物的尺寸分布紧密相关.超滤膜表面滤饼层结构与膜污染程度紧密相连,而膜表面的滤饼层结构与膜污染物成分有直接关系<sup>[15,16]</sup>.经过絮凝处理后,絮体的特性会影响滤饼层结构,使其松散易解体从而影响膜的分离性能<sup>[13]</sup>.然而不同絮体形态导致的膜污染表面形貌

及膜与污染物之间的微观作用力至今还不清楚.

为此,本文以腐殖酸-高岭土(HA-Kaolin)混合液为实验用水,研究了不同粒径分布与形态的絮体对膜污染行为的影响,在此基础上考察了不同条件下污染膜的表面形貌以及PVDF膜与有机污染物之间相互作用力的大小.通过改变絮体形态来提升超滤处理效率,以期工程应用提供一定的参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

聚偏氟乙烯(PVDF, 6020, Solef<sup>®</sup>, Solvay); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30, 德国 BASF); *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc); 腐殖酸(Humic Acid, HA, Sigma-Aldrich, St. Louis, Mo); 高岭土(Kaolin, AR); 硫酸铝[Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, AR]; 聚丙烯酰胺(PAM); 盐酸(hydrochloric acid); 氢氧化钠(Sodium hydroxide, 天津科密欧化学试剂有限公司). 选用HA模拟NOM, 实验用水为定量的HA和高岭土置于纯水中,高岭土和HA的浓度分别保持在50 mg·L<sup>-1</sup>、10 mg·L<sup>-1</sup>. 实验所用药品均为分析纯.

### 1.2 PVDF膜制备

实验所用的超滤膜制备试剂为PVDF、PVP、DMAc. 超滤膜的制备采用浸没沉淀相转化法,制备方法参考文献<sup>[17]</sup>. PVDF膜性能参数如表1所示.

表1 PVDF膜结构参数

Table 1 Structural parameters of PVDF membranes

项目	孔隙率/%	平均孔径/nm	接触角/(°)	纯水通量/L·(m <sup>2</sup> ·h) <sup>-1</sup>	膜面电位/mV
PVDF膜	86.13	51.00	71.45 ± 2	150	-15.0 ± 0.5

### 1.3 微絮凝-超滤实验

微絮凝实验采用六联搅拌机(JJ-4A型),原水投加絮凝剂后以300 r·min<sup>-1</sup>的速度快速混合1 min,然后以100 r·min<sup>-1</sup>慢速搅拌15 min. 搅拌停止后,立即倾出少量水样用于絮体特性的测定,剩余水样静置沉降30 min,用注射器吸取液面以下2 cm测水样的浊度及水样中有机物的吸光度值,计算浊度、UV<sub>254</sub>及DOC去除率.超滤实验用超滤装置进行,超滤装置由SCM超滤杯、磁力搅拌器、电子天平、氮气瓶及电脑输出系统组成,超滤杯有效容积为300 mL,过滤面积为33.2 cm<sup>2</sup>,通过超滤杯出水的增重来计算水通量,絮凝后的水一部分不经沉淀直接转移到超滤杯装置中进行过滤.过滤时间为2 h,每1 min记录一次数据,整个超滤实验过程

维持在0.1 MPa的恒压下进行.

### 1.4 絮体形态

为了更好地了解不同絮体形态对膜污染的影响,本实验通过絮体的粒径及分形维数来表征絮体形态.通过不同粒径分布范围内絮体的粒径百分比得到絮体粒径的中值,通过图像法计算絮体的二维分形维数.分形的定义为物体质量 $M$ 与其特征长度 $L$ 之间具有如下关系:

$$M \propto L^{D_f} \quad (1)$$

式中, $D_f$ 为分形维数<sup>[18]</sup>.微絮凝过程中产生的絮体是一个随机碰撞结合的过程,具有典型的分形特征.实验采用图像法计算分形维数,通过显微摄影技术,对水中絮凝体进行放大拍摄,运用计算机图像处理软件分析拍摄的絮体图像,测得絮体的投影面积 $A$ 、

周长  $P$  和在某一方向的最大长度  $L$ , 由以下关系求得二维分形维数(分形维数值为 2 表明絮体为圆形结构, 分形维数为 1 表明絮体为线性结构):

$$A \propto P^{D_2} \text{ 或 } A \propto L^{D_2} \quad (2)$$

### 1.5 检测方法

pH 测定用 pH 测定仪 (PHS-3C);  $UV_{254}$  测定用紫外可见分光光度计 (UV 2600); HA 储备液用 TOC 分析仪测定 (TOC-LCPN); 絮体粒径的测定采用激光粒度分布测定仪 (FL33196-25-LS230/SVM+); Zeta 电位采用 Zeta 电位仪 (ZS 90) 测定; 絮体的分形维数通过尼康 50i 显微镜拍摄后计算所得. 膜面电位由固体膜表面 Zeta 电位 (SurPASS 3) 测得; 絮体沉积层表面粗糙度及形貌由原子力显微镜 (AFM, Multimode 8.0) 测得, 结合特定功能的胶体探针进行膜与污染物之间的作用力测定, 每次测量选择同一张膜上的 10~15 个不同的点, 每个点至少进行 10 次黏附/黏聚力测量, 测定结果采用统计学方法进行计算, 所得力的大小为统计学平均值; 超滤膜表面和断面通过扫描电镜 (SEM, JSM-6510LV) 分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 絮凝剂投加量对污染物去除率的影响

为考察絮凝剂投加量对有机污染物去除率的影响, 同时也满足微絮凝的条件, 此次絮凝剂投加量为  $1 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 结果如图 1 所示. 从中可知,  $Al^{3+}$  投加量为  $1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 有机物去除率仅为 20% 左右, 随絮凝剂投加量的增加, 有机物去除率与浊度去除率均呈现上升的趋势, 且  $Al^{3+}$  投加量达到  $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以上时, 有机物去除率和浊度去除率明显增加, 而  $Al^{3+}$  投加量达到  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 对污染物的去除率达到最高. 而继续投加絮凝剂, 有机物去除率不再增加. 在低投药量下,  $Al^{3+}$  主要的絮凝机制是电性中和和吸附作用, 同时, HA-Kaolin 实验水样作为一种碱性溶液可以提供氢氧根离子, 因此投加絮凝剂后, 会迅速地形成氢氧化物聚合物, 然后通过吸附电中和作用去除有机物<sup>[19]</sup>.

### 2.2 絮凝剂投加量对出水 pH 的影响

为考察不同投加量下微絮凝出水的酸碱度, 本实验测定了  $Al^{3+}$  投加量从  $1 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时的出水酸碱度, 从图 2 中可以看到, 随着絮凝剂投加量的增加, 不论原水 pH 为 5、7 或 10, 出水的 pH 值都趋于稳定, 皆降至 4.2 左右, 说明絮凝剂投加量达到一定值时, 絮凝剂水解趋于稳定.

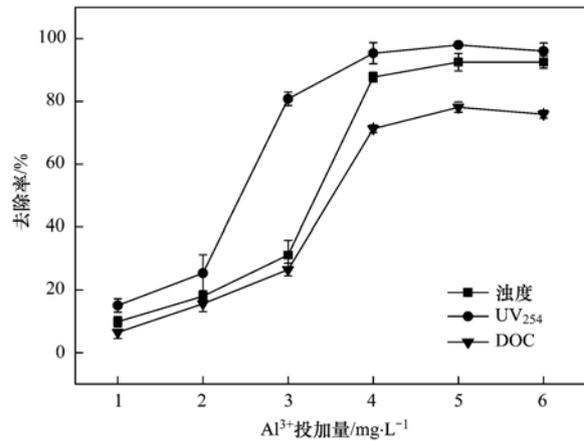


图 1 絮凝剂投加量对絮凝效果的影响

Fig. 1 Effect of different dosages on flocculation results

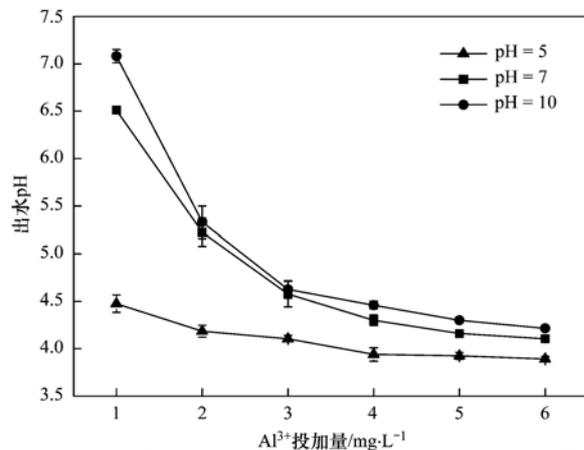


图 2 絮凝剂投加量对出水酸碱度的影响

Fig. 2 Change in solution pH after flocculation at different dosages

### 2.3 絮凝剂投加量对膜过滤行为的影响

为了进一步揭示所测定的絮体的不同特性对膜过滤行为的影响, 对比研究了不同  $Al^{3+}$  投加量溶液过滤过程中膜通量随过滤时间的变化, 同时对膜污染层结构的可逆性进行了通量恢复率的测定. 由图 3 可知, 在过滤不同条件下的混合水样时, 膜通量衰减呈现不同程度的下降趋势, 随过滤时间的增加, 膜通量衰减程度逐渐减小. 在相同的过滤时间内, 通量衰减速率及衰减幅度按如下顺序递减: 原水  $> 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} Al^{3+} > 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} Al^{3+} > 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} Al^{3+} > 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} Al^{3+} + 0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} PAM > 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} Al^{3+} + 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} PAM$ . 显然, 膜通量衰减速率及衰减幅度随着絮凝剂投加量增加而减小, 在运行初期, 膜通量衰减速率最大, 之后膜通量衰减速率逐渐减小且趋于稳定, 说明膜通量的衰减主要发生在分离膜运行初期. 在过滤初期, 部分腐殖酸分子可以直接堵塞膜孔, 导致膜初期污染速率较快, 即膜比通量下降速度较快, 而在过滤后期, 随

着絮体逐渐在膜面的沉积, 滤饼层逐渐成为主要污染方式, 膜污染速率相应降低, 膜比通量下降速率也相应降低. 这个结果与 Cho<sup>[20]</sup> 的论证相似, 通过改变絮体的不同形态得出疏松多孔的絮体会减少膜表面滤饼层的沉积从而导致更高的膜通量.

由图 4 可知, HA-Kaolin 的通量恢复率仅为 62%, 而投加絮凝剂后, 通量恢复率逐渐增大, 正如以上得出的结论, 絮体的分形维数越大, 相对应的污染层表现越致密, 不可逆污染越严重; 反之絮体的分形维数越小, 所形成的污染层表现疏松多孔, 不可逆污染小. 而加入 PAM 后, 通量恢复率变化不明显.

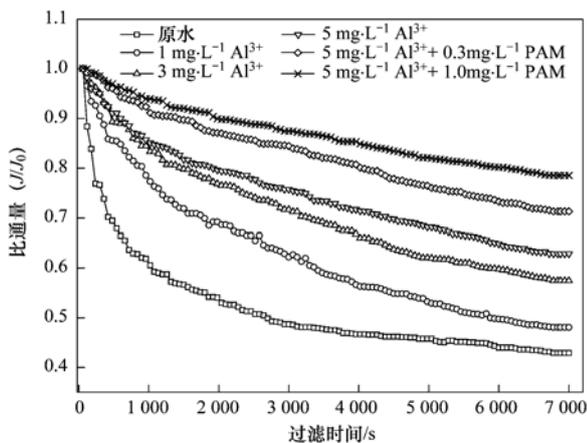
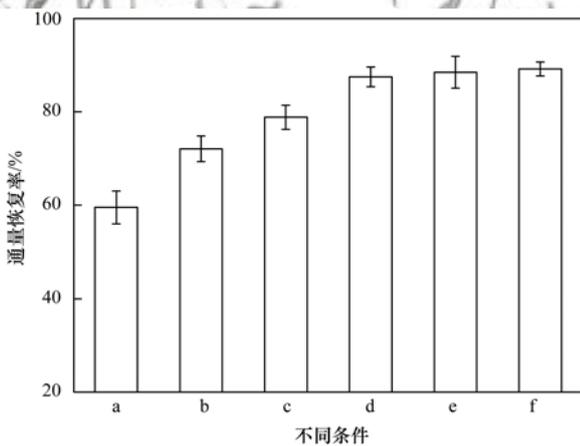


图 3 不同投加量下超滤过程膜通量衰减曲线

Fig. 3 Flux decline curve during ultrafiltration at different dosages



(a) 原水; (b) 1 mg·L<sup>-1</sup> Al<sup>3+</sup>; (c) 3 mg·L<sup>-1</sup> Al<sup>3+</sup>; (d) 5 mg·L<sup>-1</sup> Al<sup>3+</sup>; (e) 5 mg·L<sup>-1</sup> Al<sup>3+</sup> + 0.3 mg·L<sup>-1</sup> PAM; (f) 5 mg·L<sup>-1</sup> Al<sup>3+</sup> + 1 mg·L<sup>-1</sup> PAM

图 4 不同条件下膜通量恢复率

Fig. 4 Membrane flux recovery rate under different conditions

## 2.4 机制分析

### 2.4.1 絮凝剂投加量对 Zeta 电位及膜污染的影响

由于 Zeta 电位对絮凝机制的分析具有重要作

用, 腐殖酸由于羧基的去质子化和酚羟基官能团而带负电, 图 5 所示为不同絮凝剂投加量下腐殖酸溶液的 Zeta 电位变化情况, 可知, 有机物絮凝后溶液的 Zeta 电位随着絮凝剂投加量的增加呈上升趋势, 随着絮凝剂从 2 mg·L<sup>-1</sup> 增加到 3 mg·L<sup>-1</sup>, Zeta 电位急剧增大, 而投加量为 5 mg·L<sup>-1</sup> 时, Zeta 电位接近 0 mV, 此时电性中和作用形成絮体, 浊度和有机物去除率也最高. 此次絮凝剂投加范围内絮凝机制中电性中和作用占主导. 而超滤膜表面 Zeta 电位为 -15 mV, 即此时对膜形成的污染也最轻. 这个结果同 Wang<sup>[21]</sup> 的论证相似, 在等电点附近, 有机物处理效果好且对超滤膜的污染也最小.

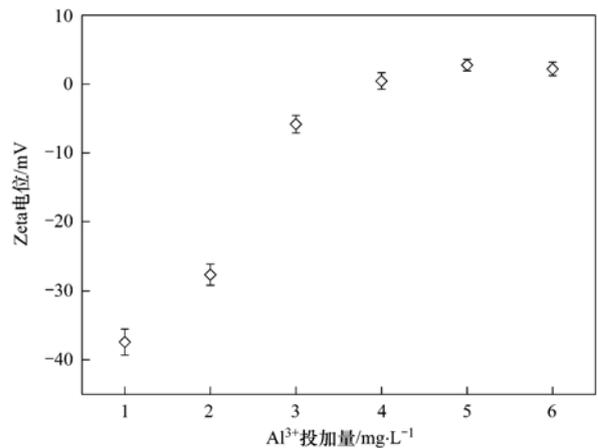


图 5 絮凝剂投加量对 Zeta 电位的影响

Fig. 5 Effect of different dosages on zeta potential

### 2.4.2 絮体性质对膜污染的影响

#### (1) 絮体粒径分布对膜污染的影响

在微絮凝实验中, 悬浮液中絮体粒径在不断变化, 而絮体的粒径分布对超滤膜污染有很大影响. 絮体的粒径分布如图 6 所示. 结果表明, 随着絮凝剂投加量的增加, 絮体中值粒径不断增大. 投加 1

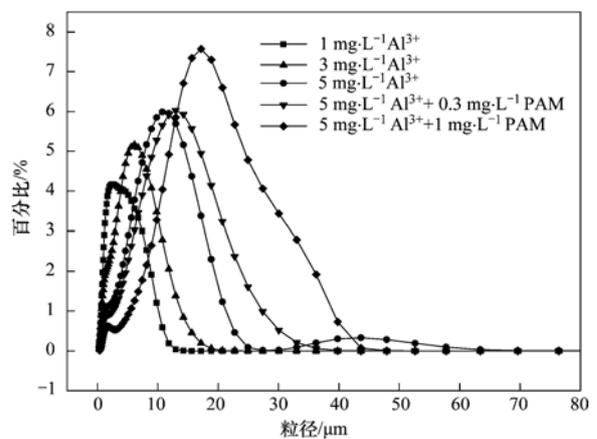


图 6 絮体粒径分布

Fig. 6 Particle size distribution of flocs

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Al}^{3+}$  时,絮体粒径范围分布在  $0.073 \sim 14 \mu\text{m}$  范围内,在超滤过程中,容易堵塞膜孔或者吸附在膜孔内部,导致膜通量下降速度快,膜污染严重.当投加量增加到  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,絮体粒径集中分布在大于  $1 \mu\text{m}$  范围内,在超滤过程中,被超滤膜截留在膜孔外形成滤饼层,可以进一步截留小分子有机物,从而减轻膜污染.超滤膜表面形成的滤饼层虽然会造成膜外部污染,但也有减缓不可逆污染的作用,因为膜表面形成的滤饼层可以进一步截留粒径较小的胶体,从而达到减缓膜孔内壁污染物沉积速率的作用<sup>[22]</sup>.可见,絮体不同的粒径分布对超滤膜影响至关重要,同时,有效的絮凝预处理可以使胶体脱稳形成大的絮体,正如图 1 所示,有机物的去除率也达到最大.

而投加聚丙烯酰胺(PAM)时,PAM 在水中水解后,螺旋形的大分子链会打开,酰胺基暴露在外面,从而提供与絮体接触的有利条件,此外,通过化学键作用将官能团和絮体结合在一起,从而形成更大粒径的絮体.

## (2) 絮体分形维数对膜污染的影响

絮体的形态采用分形维数进行表征,分形维数是对应于分形体的不规则性和复杂性或空间填充度量的程度<sup>[23]</sup>.为了更好的理解由絮体引起的膜污染,分形维数对絮体的形态特点进行了解释.二维分形维数值如表 2 所示.从中可知,在絮凝剂投加量为  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,形成的絮体的二维分形维数为 1.82,而随着絮凝剂投加量的增加,絮体的二维分形维数逐渐减小至 1.65,并且随着 PAM 的投加,絮体的分形维数仍然逐渐减小.絮体的分形维数对于絮体的密实程度来说是一个重要的参数<sup>[24]</sup>.由电性中和作用形成的絮体分形维数小,而由网捕卷扫作用下的絮体更能减轻膜污染<sup>[23]</sup>.在微絮凝-超滤膜过程中,相对疏松的絮体在膜表面形成的滤饼层更加多孔,而且容易被反冲洗过程冲洗掉.

从分形维数来看,投加  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  絮凝剂比投加  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时形成更加疏松的絮体,从而产生疏松多孔的滤饼层,减轻膜污染,而且由于 PAM 本身的螺旋和分枝结构使得投加 PAM 的絮体更加疏松.

表 2 二维分形维数  $D_f$

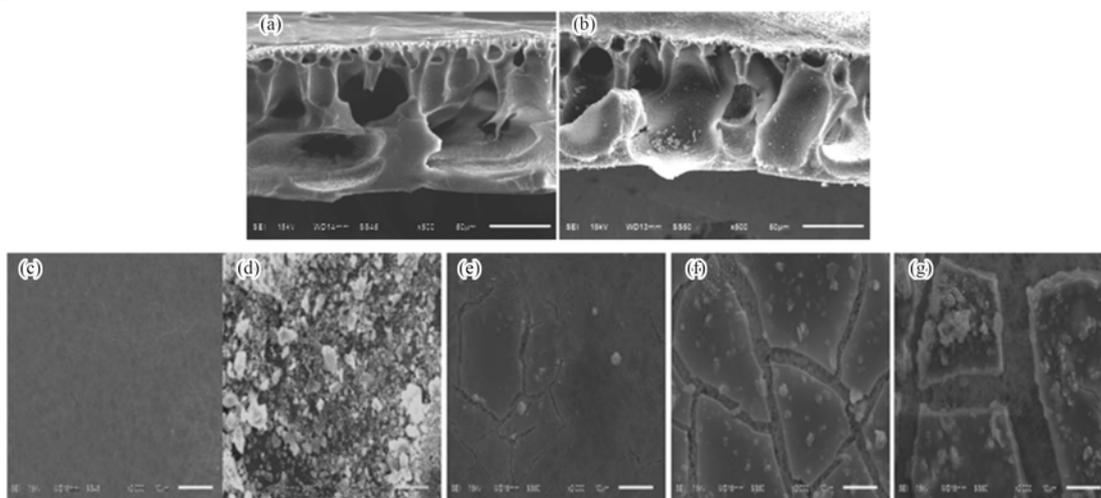
Table 2 Fractal dimension of two-dimensional flocs

项目	$1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{Al}^{3+}$	$3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{Al}^{3+}$	$5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{Al}^{3+}$	$5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{Al}^{3+} + 0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{PAM}$	$5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{Al}^{3+} + 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{PAM}$
$D_f$	$1.82 \pm 0.03$	$1.77 \pm 0.01$	$1.65 \pm 0.02$	$1.63 \pm 0.01$	$1.61 \pm 0.01$

### 2.4.3 SEM 表征

絮体不同的粒径和分形维数,会导致膜表面形成不同的沉积层.本次实验采用 SEM 分别对 PVDF

超滤原膜的平面、断面及不同絮凝剂投量下的受污染超滤膜进行膜面的形态观察,平面放大倍数为 2 000 倍,断面放大倍数为 500 倍,结果如图 7 所



(a) 新膜断面; (b) 原水断面; (c) 新膜; (d) 原水; (e)  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{Al}^{3+}$ ; (f)  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{Al}^{3+}$ ; (g)  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{Al}^{3+}$

图 7 不同条件下膜断面及表面 SEM 图

Fig. 7 SEM images of the cross-section and surface morphology of the membrane under different conditions

示. 由图 7(a)可见 PVDF 膜断面的多孔结构, 而图 7(b)时超滤膜处理原水后的断面, 其中断面孔隙里有少量腐殖酸颗粒吸附在膜孔径内, 使膜比通量下降.

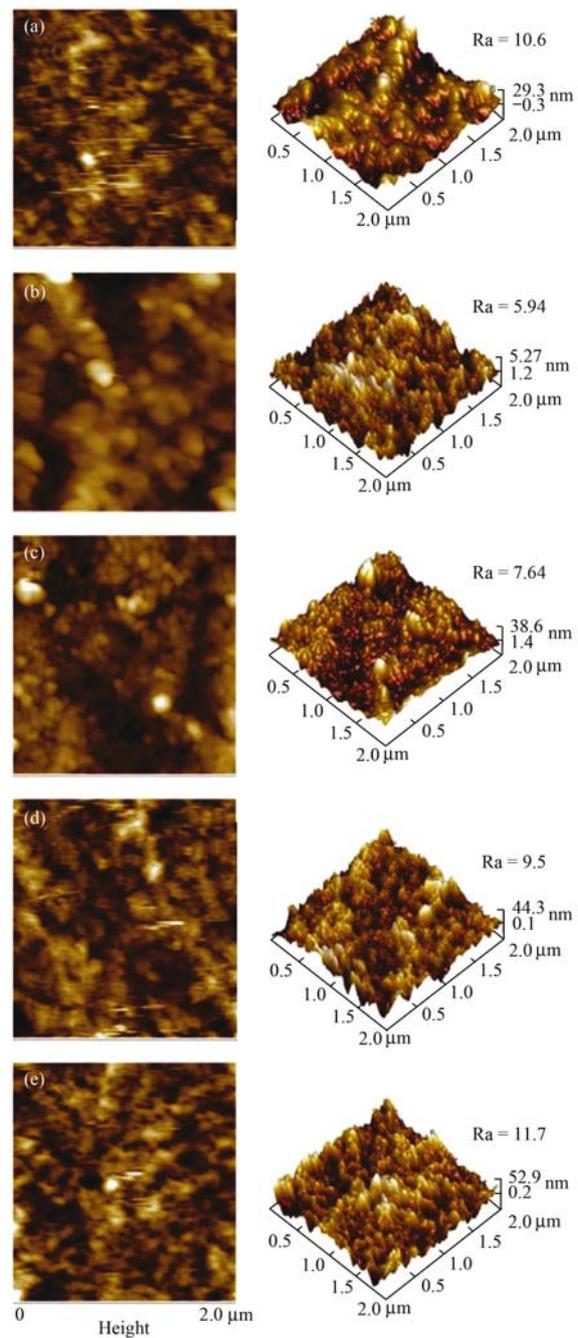
由图 7(c)可以发现, PVDF 超滤原膜表面呈现出多孔结构; 由图 7(d)可知, 经原水污染后超滤膜表面污染层结构致密, 腐殖酸吸附在膜表面; 由图 7(e)~7(g)可见, 投加  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Al}^{3+}$  时, 絮体沉积层相对致密, 膜表面多孔结构虽被污染物掩盖, 但并未完全覆盖, 仍有少量孔隙, 而随着絮凝剂投加量的增加, 污染层呈现不同的表面形状, 膜孔隙率变大, 使膜污染得到一定的减缓. 主要原因是不同投加量下形成的絮体的粒径和分形维数不一样, 絮体的分形维数越大, 越容易被挤压, 形成滤饼层时会更致密<sup>[25]</sup>.

#### 2.4.4 AFM 表征

采用 AFM 分别对 PVDF 原膜及污染后的膜进行表面形貌观测分析, 所得的二维及三维图像结果如图 8 所示. 可知, 图 8(a)PVDF 超滤原膜表面分布着较为均匀的凸起结构; 由图 8(b)过原水后, 膜表面的凸起结构被污染物质覆盖包裹, 膜表面变得较为圆滑密实, 凸起的体积变大, 数量变少, 而由图 8(c)~8(e)可知, 随着絮凝剂投加量的增加, 表面凸起逐渐增加, 凸起结构致密性降低, 超滤膜污染得到缓解. 结合图 3 所示的膜比通量衰减图可知, 原水的稳态通量最小, 其污染层最为致密, 而投加絮凝剂后, 稳态通量逐渐增大, 污染层也更加疏松多孔, 当  $\text{Al}^{3+}$  投加量为  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 膜稳定通量最大, 膜表面较疏松. 所以, 膜的稳定通量与污染层结构的疏松程度有密切的关联性; 污染层越疏松多孔, 超滤膜的稳定通量越大, 反之, 污染层越密实, 超滤膜的稳定通量越小. 可知, 控制污染层结构对超滤膜的膜通量控制至关重要. 从膜表面粗糙度  $R_a$  来看, 随着絮凝剂投加量的增加, 粗糙度  $R_a$  逐渐增大, 结合膜表面形貌分析发现, 膜的表面粗糙度与膜面污染层的疏松程度有密切关系, 污染层越疏松, 膜面粗糙度越大.

#### 2.4.5 微观作用力解析

用 Multimode 8.0 AFM 及 NanoScope V 控制器 (布鲁克, 德国) 结合微颗粒探针, 在液体环境下采用接触模式进行 PVDF-有机污染物之间微观黏附/黏聚力的测定, 方法参考文献[17]. 结果如图 9 所示, 为 PVDF-有机污染物之间的黏附力曲线,  $F/R$  表示随分离距离的作用力变化曲线. PVDF 与 HA



(a) 新膜; (b) 原水; (c)  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Al}^{3+}$ ;  
(d)  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Al}^{3+}$ ; (e)  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Al}^{3+}$

图 8 不同条件下膜表面形貌图

Fig. 8 AFM images of membrane morphology under different conditions

及不同条件下的有机污染物之间作用力分别为  $1.7$ 、 $1.0$ 、 $0.7$  和  $0.3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . 显然, PVDF 与 HA 之间的黏附力最大, 即 HA 与 PVDF 膜之间的相互作用力是最强的, 从而引起的膜污染最严重, 而随着絮凝剂投加量的增加, 相互作用力逐渐减弱. 当投加絮凝剂量为  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, PVDF 与有机物之间的作用力仅为  $0.26 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

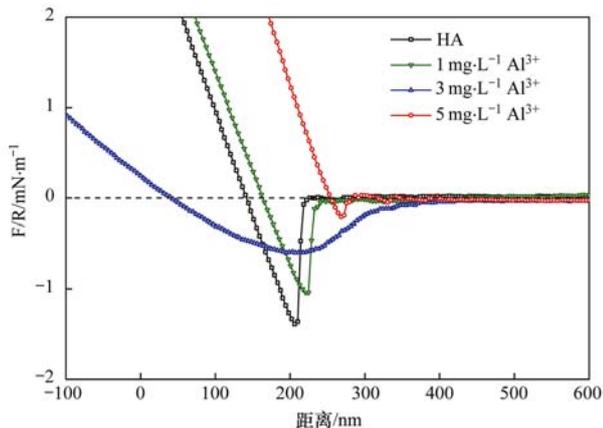


图9 膜-污染物之间的黏附力曲线

Fig. 9 Representative force distance curves of PVDF-foulant

### 3 结论

(1)微絮凝作为超滤的预处理技术,不仅有效减缓了膜污染,而且还提高了出水水质,当絮凝剂投加量为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , Zeta 电位从负值变为正值,有机物去除率和浊度去除率达到最高。

(2)随着絮凝剂投加量的增加,絮体粒径不断增大,有效的絮凝预处理可以使胶体脱稳形成大的絮体,从而更容易被超滤膜截留。而絮凝剂投加量为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,分形维数最小,形成的絮体疏松,在膜表面形成一层疏松的滤饼层进一步截留小分子的有机污染物,膜污染最轻。

(3)絮凝剂投加量为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,膜通量衰减速率最小, Ra 最大,形成的滤饼层疏松多孔,同时,通量恢复率最大。而 PVDF-有机物污染物之间的相互作用力大小,与运行初期相应污染膜通量衰减速率及衰减幅度呈正相关关系。

#### 参考文献:

[ 1 ] Zhang X R, Minear R A. Characterization of high molecular weight disinfection byproducts resulting from chlorination of aquatic humic substances [ J ]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(19): 4033-4038.

[ 2 ] Zhang X R, Minear R A. Formation, adsorption and separation of high molecular weight disinfection byproducts resulting from chlorination of aquatic humic substances [ J ]. Water Research, 2006, **40**(2): 221-230.

[ 3 ] Jermann D, Pronk W, Meylan S, *et al.* Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production [ J ]. Water Research, 2007, **41**(8): 1713-1722.

[ 4 ] 李永红, 张伟, 张晓健, 等. 超滤膜的污染控制研究进展 [ J ]. 中国给水排水, 2009, **25**(2): 1-4.  
Li Y H, Zhang W, Zhang X J, *et al.* Research progress in fouling control of ultrafiltration membrane [ J ]. China Water & Wastewater, 2009, **25**(2): 1-4.

[ 5 ] Yu W Z, Liu T, Gregory J, *et al.* Influence of flocs breakage

process on submerged ultrafiltration membrane fouling [ J ]. Journal of Membrane Science, 2011, **385-386**: 194-199.

[ 6 ] Yuan W, Zydney A L. Humic acid fouling during ultrafiltration [ J ]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(23): 5043-5050.

[ 7 ] Lin C F, Lin T Y, Hao O J, *et al.* Effects of humic substance characteristics on UF performance [ J ]. Water Research, 2000, **34**(4): 1097-1106.

[ 8 ] Her N, Amy G, McKnight D, *et al.* Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection [ J ]. Water Research, 2003, **37**(17): 4295-4303.

[ 9 ] Chen Y, Dong B Z, Gao N Y, *et al.* Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane [ J ]. Desalination, 2007, **204**(1-3): 181-188.

[ 10 ] 陈士明, 刘玲. 微絮凝直接过滤-超滤组合工艺深度处理印染废水 [ J ]. 环境工程学报, 2011, **5**(11): 2565-2570.  
Chen S M, Liu L. Advanced treatment of dyeing and printing wastewater using microflocculation direct filtration-UF combination process [ J ]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, **5**(11): 2565-2570.

[ 11 ] Lee S A, Fane A G, Waite T D. Impact of natural organic matter on floc size and structure effects in membrane filtration [ J ]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(17): 6477-6486.

[ 12 ] Park P K, Lee C H, Lee S. Variation of specific cake resistance according to size and fractal dimension of chemical flocs in a coagulation-microfiltration process [ J ]. Desalination, 2006, **199**(1-3): 213-215.

[ 13 ] Ma B W, Yu W Z, Liu H J, *et al.* Effect of low dosage of coagulant on the ultrafiltration membrane performance in feedwater treatment [ J ]. Water Research, 2014, **51**: 277-283.

[ 14 ] Ben Sasson M, Adin A. Fouling mitigation by iron-based electroflocculation in microfiltration: mechanisms and energy minimization [ J ]. Water Research, 2010, **44**(13): 3973-3981.

[ 15 ] Choi Y H, Kim H S, Kweon J H, *et al.* Role of hydrophobic natural organic matter flocs on the fouling in coagulation-membrane processes [ J ]. Separation and Purification Technology, 2008, **62**(3): 529-534.

[ 16 ] Wang L, Wang X D. Study of membrane morphology by microscopic image analysis and membrane structure parameter model [ J ]. Journal of Membrane Science, 2006, **283**(1-2): 109-115.

[ 17 ] 苗瑞. 溶解性有机物对超滤膜污染的微观作用力测试与机制解析 [ D ]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015. 20-21.

[ 18 ] He W P, Nan J, Li H Y, *et al.* Characteristic analysis on temporal evolution of floc size and structure in low-shear flow [ J ]. Water Research, 2012, **46**(2): 509-520.

[ 19 ] 赵凯, 杨春风, 孙境求, 等. 超滤的预处理工艺对比研究: 化学混凝与电絮凝 [ J ]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4706-4711.  
Zhao K, Yang C F, Sun J Q, *et al.* Comparative study on pretreatment process of ultrafiltration: chemical coagulation and electrocoagulation [ J ]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4706-4711.

[ 20 ] Cho M H, Lee C H, Lee S. Effect of flocculation conditions on membrane permeability in coagulation-microfiltration [ J ].

- Desalination, 2006, **191**(1-3): 386-396.
- [21] Wang J, Guan J, Santiwong S R, *et al.* Effect of aggregate characteristics under different coagulation mechanisms on microfiltration membrane fouling [J]. Desalination, 2010, **258**(1-3): 19-27.
- [22] Arora N, Davis R H. Yeast cake layers as secondary membranes in dead-end microfiltration of bovine serum albumin [J]. Journal of Membrane Science, 1994, **92**(3): 247-256.
- [23] 金鹏康, 王晓昌. 腐殖酸絮凝体的形态学特征和混凝化学条件 [J]. 环境科学学报, 2001, **21**(S1): 23-29.  
Jin P K, Wang X C. Morphological characteristics of Al-humic flocculation and coagulation chemistry [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, **21**(S1): 23-29.
- [24] Huang X, Gao B Y, Yue Q Y, *et al.* Effect of dosing sequence and raw water pH on coagulation performance and flocs properties using dual-coagulation of polyaluminum chloride and compound bioflocculant in low temperature surface water treatment [J]. Chemical Engineer Journal, 2013, **229**: 477-483.
- [25] Feng L J, Wang W Y, Feng R Q, *et al.* Coagulation performance and membrane fouling of different aluminum species during coagulation/ultrafiltration combined process [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **262**: 1161-1167.

环 境 科 学

## CONTENTS

Emission Inventory and Prediction of Non-road Machineries in the Yangtze River Delta Region, China .....	HUANG Cheng, AN Jing-yu, LU Jun (3965)
Vehicle Exhaust Emission Characteristics and Their Contributions in Jiangsu Province .....	LI Li, ZHANG Jie, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (3976)
Historical Trends of Atmospheric Pb and Hg Emissions from Fossil Fuel Combustion in Shanghai .....	YANG Jing, CHEN Long, LIU Min, <i>et al.</i> (3987)
Emission Inventory of Atmospheric Pollutants and VOC Species from Crop Residue Burning in Guangdong Province .....	SUN Xi-bo, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (3995)
Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing .....	LI Yan-pei, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (4002)
Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM <sub>2.5</sub> During Summer and Winter in Ji'nan City .....	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4014)
PM <sub>2.5</sub> Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City .....	ZHANG Jing-qiao, WU Ya-jun, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (4026)
Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer .....	WANG Nan, MA Miao, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (4034)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Winter in Jincheng .....	YANG Fan, YAN Yu-long, GE Yun-fei, <i>et al.</i> (4042)
Enrichment Levels and Comprehensive Pollution Assessment of Dust Heavy Metals in Winter in Beijing .....	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, LI Da-jun, <i>et al.</i> (4051)
Characteristics of Atmospheric BTX near a Main Road in Hefei City .....	MENG Fan-hao, QIN Min, LIANG Shuai-xi, <i>et al.</i> (4060)
Ozone Generation Potential and Highly Contributing Substances of NMOCs from Landfill Working Face .....	LI Hao, LIU Yan-jun, CHEN Tan, <i>et al.</i> (4070)
Emission Characteristics of Wind-Eroded Dust from Concrete Batching Plants in Beijing .....	LI Bei-bei, HAN Kai-li, QIN Jian-ping, <i>et al.</i> (4078)
Seasonal Variation Characteristics of Pollution Risk in a Riverside Source Area Based on Source Apportionment .....	GAO Xiang, ZUO Rui, GUO Xue-ru, <i>et al.</i> (4086)
Evaluation of Effect of Urban Non-point Source Pollution Control on Porous Asphalt-Bio-retention Combined Roads .....	GONG Man-li, ZUO Jun-jie, REN Xin-xin, <i>et al.</i> (4096)
Composition, Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Lanzhou Reach of the Yellow River .....	ZHAO Xia-ting, LI Shan, WANG Zhao-wei, <i>et al.</i> (4105)
Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions .....	XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, <i>et al.</i> (4114)
Comparative Characteristics of Optical Absorption in Waters from Yiluo River and Huntai River in Spring .....	LI Liu-yang, SHAO Tian-tian, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4122)
Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin .....	WANG Yu-shan, HAN Shuang-bao, DENG Qi-jun, <i>et al.</i> (4132)
Characteristics and Genesis of NO <sub>3</sub> Type Water in Shallow Groundwater in Liujiang Basin .....	XU Jin, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (4142)
Development and Evaluation of a Sustainable Long-release Carbon Material Applied for In-Situ Remediation of Groundwater Nitrogen Pollution .....	ZHANG Wen, YIN Lin, ZHOU Nian-qing (4150)
Phosphorus Forms and Distribution Characteristics in the Sediment and Soil of the Water-Level-fluctuating Zone in the Main Stream of the Three Gorges Reservoir .....	ZHANG Zhi-yong, WAN Cheng-yan, HU Hong-qing, <i>et al.</i> (4161)
Distribution Characteristics and Release Fluxes of Phosphorus Forms in Xiangxi Bay Sediments in the Three Gorges Reservoir Before and After Impoundment .....	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment .....	HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (4179)
Impact of Human Activities on Net Anthropogenic Nitrogen Inputs (NANI) at Township Scale in Erhai Lake Basin .....	LI Ying, LIU Hong-bin, LEI Qiu-jiang, <i>et al.</i> (4189)
Simulation of Inorganic Nitrogen Fluxes at the Sediment-water Interface in a Typical Intertidal Zone, Eastern China .....	NIE Jia-qin, WANG Dong-qi, CHEN Jie, <i>et al.</i> (4199)
Effects of Aquaculture on Ammonia-oxidizing Prokaryotes in Sediments of Eastern Lake Taihu .....	CHU Yu, HE Xiao-wei, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4206)
Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater .....	WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, <i>et al.</i> (4215)
Distribution Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Resistance Genes in a Drinking Water Source in East China .....	HU Ya-ru, JIANG Lei, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (4222)
Distribution Characteristics of Sulfonamides and Sulfamethoxazole-Resistant Bacteria in Tannery Wastewater Treatment Processes .....	HUA Li, LI Lu, YANG Chun-yan (4229)
Effects of Different Substrates and Particle Sizes on Wastewater Purification .....	ZHAO Lin-li, SHAO Xue-xin, WU Ming, <i>et al.</i> (4236)
Substrate Flow by Different Biochemical Activities in the Urban Sewage Network .....	YAO Xiang-yi, SHI Xuan, SANG Lang-tao, <i>et al.</i> (4242)
Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process .....	WANG Xu-dong, SHI Cai-xia, LIAO Zheng-wei, <i>et al.</i> (4249)
Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate .....	HAN Dong-hui, LI Ying, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (4257)
Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O <sup>2</sup> and A/O/H/O Processes .....	WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, LIU Guo-xin, <i>et al.</i> (4265)
Effects of Long-term Side Stream Extract on Phosphorus Removal and Recovery Performance of EBPR System .....	YU Xiao-jun, LI Jie, ZHOU Meng, <i>et al.</i> (4274)
Effect of NaCl Salinity on Extracellular Polymeric Substances and Bioflocculation of Anoxic Sludge in A <sup>2</sup> /O Process .....	ZHANG Lan-he, TIAN Rui, GUO Jing-bo, <i>et al.</i> (4281)
Effect of Temperature and pH on Nitrogen Conversion in Feammox Process .....	CHEN Fang-min, JIN Run, YUAN Yan, <i>et al.</i> (4289)
Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB) .....	SUN Hong-wei, YU Xue, GAO Yu-xue, <i>et al.</i> (4294)
Effect of HRT on Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Heterotrophic Denitrification .....	AN Fang-jiao, ZHAO Zhi-chao, HUANG Li, <i>et al.</i> (4302)
Reactivation Performance of Nitrosation Flocculent Sludge After Long-term Storage .....	LI Tian, WEI Fan-kai, WANG Yu-chang, <i>et al.</i> (4310)
Analysis of Characteristics and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils in the Xijiang River Draining of Guangxi .....	SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, <i>et al.</i> (4317)
Soil Organic Carbon of Purple Soil as Affected by Different Application of Biochar .....	LUO Mei, TIAN Dong, GAO Ming, <i>et al.</i> (4327)
Effects of Straw and Biochar Addition on Soil Carbon Balance and Ecological Benefits in a Rape-maize Rotation Planting System .....	LI Jiao, TIAN Dong, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4338)
Potential to Ensure Safe Production from Rice Fields Polluted with Heavy Cadmium by Combining a Rice Variety with Low Cadmium Accumulation, Humic Acid, and Sepiolite .....	XIE Xiao-mei, FANG Zhi-ping, LIAO Min, <i>et al.</i> (4348)
Interactive Effects of Ozone and Drought on Antioxidant Enzyme Activities of Poplar Leaves .....	ZHOU Hui-min, LI Pin, GAO Feng, <i>et al.</i> (4359)
Effects of Different Levels of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Enzyme Activity and Distribution of Thermotolerant Coliforms .....	HAN Yang, LI Ping, QI Xue-bin, <i>et al.</i> (4366)
Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment .....	LI Fa, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (4375)
Heavy Metal Content of Rural Living Solid Waste and Related Source and Distribution Analysis .....	JIN Qi, GAO Hong, YUE Bo, <i>et al.</i> (4385)