

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.2
第40卷 第2期

目次

冬季山谷风和海陆风对京津冀地区大气污染分布的影响	李青春, 李炬, 郑祚芳, 王耀庭, 于淼 (513)
珠三角地区利用 PM _{2.5} 反演气溶胶数浓度谱方法	李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 邹宇, 刘礼, 蔡明甫, 张芷言, 周声圳 (525)
广州冬季气溶胶中水溶性有机物和类腐殖质的吸光性和荧光光谱特性	范行军, 余旭芳, 操涛, 王艳, 肖新, 谢越, 李飞跃, 宋建中, 彭平安 (532)
扬州市 PM _{2.5} 中重金属来源及潜在健康风险评估	董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 史旭荣, 易睿, 史国良, 冯银厂 (540)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析	刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 衣雅男, 魏本杰, 伏梦璇 (548)
博斯腾湖流域大气多环芳烃污染特征、干沉降通量及来源	宋世杰, 黄韬, 赵留元, 毛潇萱, 穆熙, 高宏, 马建民 (558)
某集约化肉鸡饲养场 PM _{2.5} 中抗生素抗性基因的分布特征	刘菲, 许霞, 屠博文, 汪楚乔, 江晓栋, 王利平, 薛银刚 (567)
水汽源地和局地蒸发对大气降水氢氧稳定同位素组分的影响	胡勇博, 肖薇, 钱雨妃, 刘强, 谢成玉, 张秀芳, 张文庆, 温学发, 刘寿东, 李旭辉 (573)
滇池大气沉降氮磷形态特征及其入湖负荷贡献	任加国, 贾海斌, 焦立新, 王一茹, 杨苏文, 武倩倩, 高秋生, 崔志丹, 郝子峰 (582)
基于地统计学分析的太湖颗粒态和溶解态氮、磷营养盐时空分布特征及来源分析	吕伟伟, 姚昕, 张保华, 高光, 邵克强 (590)
湖泊蓝藻水华对连通河道水质的影响	余茂蕾, 洪国喜, 许海, 朱广伟, 朱梦圆, 权秋梅 (603)
异龙湖沉积物重金属人为污染与潜在生态风险	李小林, 刘恩峰, 于真真, 张恩楼, 王荣, 沈吉 (614)
珠江河口悬浮物中重金属时空变化特征及其影响因素	杜佳, 王永红, 黄清辉, 戴琦, 杨远东 (625)
北运河粪源微生物分布特征及健康风险评价	陈磊, 李蕾芳, 邱晓沙, 张普, 戴莹, 肖月晨, 沈珍瑶 (633)
氧化还原循环过程中沉积物磷的形态及迁移转化规律	郝文超, 王从锋, 杨正健, 刘德富, 纪道斌, 赵萍, 丹勇, 胡子龙 (640)
磁性赭铁改性膨润土添加对河道底泥磷迁移与形态转化的影响	王艳, 林建伟, 詹艳慧, 张宏华, 张志斌, 何思琪, 赵钰颖, 吴小龙, 俞阳 (649)
钙预处理对磁性赭铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响	赵钰颖, 林建伟, 张宏华, 张志斌, 詹艳慧, 姜博汇, 何思琪, 俞阳, 吴小龙, 王艳, 陈璐, 李十盛 (658)
NH ₄ ⁺ 对镁改性生物炭除磷效果的影响	郭蒙蒙, 王鹏飞, 侯泽英, 曹晶, 储昭升, 杨永哲 (669)
3 种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较	吴露, 刘锋, 龙睿, 罗沛, 肖润林, 陈向, 吴金水 (677)
硝酸纤维素膜光降解水中对硝基苯酚的机制	代志峰, 赵同谦, 阴永光, 余加平, 武俐, 邵超, 孙静阳, 罗玉俊 (685)
ZnTiO ₂ -TiO ₂ 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析	张文海, 吉庆华, 兰华春, 李静 (693)
高指数晶面 TiO ₂ 对铬的吸附及光催化去除	钟德健, 张建峰, 李尧, 谢晓丹 (701)
Fe ⁰ /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同降解酸性红 B	张环, 李爽爽, 魏俊富, 傅敏, 李雪曦, 丁琦, 白蓉 (708)
不同滤料滤池启动期对铁锰离子的去除机制	蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 何静, 董杨, 王海港 (717)
SGO 改性复合纳滤膜的制备及分盐性能	张彦君, 张少峰, 赵长伟, 王军 (724)
一体式铝盐絮体-超滤膜净水效能与机制	薛文静, 李文江, 刘娟, 马百文 (730)
臭氧-CNT 膜改性联用工艺处理高盐废水及膜污染分析	王凯伦, 刘芳, 关羽琪, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马燕林, 栾桂荣, 郭瑾 (738)
多环芳烃及其衍生物在 SBR/MBBR 工艺中的分布与去除	刘淑惠, 周伟君, 周建仁, 赵婧, 王喆 (747)
微气泡曝气生物膜反应器处理低 C/N 比废水脱氮过程	刘春, 王聪聪, 陈晓轩, 张静, 张瑞娜, 张磊 (754)
从枝菌根强化型生态浮床处理煤化工模拟含盐废水	窦文清, 何皓, 宋文萍, 王曙光, 戴东伟 (761)
夏季高温下污水处理厂生物处理系统的硝化性能及强化方法	宋天伟, 盛晓琳, 王家德, 刘锐, 陈吕军 (768)
硝化包埋菌颗粒氨吸附性能及动力学特性	于德爽, 吕廷廷, 陈光辉, 王晓霞, 唐鹏, 黄硕, 刘诚诚, 杜世明 (774)
乙酸钠作为碳源不同污泥源短程反硝化过程亚硝酸盐积累特性	毕春雪, 于德爽, 杜世明, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 巩秀珍, 都叶奇 (783)
DPR-SNED 系统处理低 C/N 城市污水与硝酸盐废水的运行特性	杜世明, 于德爽, 毕春雪, 王晓霞, 陈光辉, 袁梦飞, 甄建国, 张帆, 吕廷廷 (791)
间歇曝气连续流反应器同步硝化反硝化除磷	赵智超, 黄剑明, 李健, 张为堂, 张力航, 吴雪晴, 陈永志 (799)
ABR-MBR 反硝化除磷工艺的启动及稳定运行	韦佳敏, 蒋志云, 程诚, 朱琳, 刘文如, 沈耀良 (808)
进水 C/N 对 SNEDPR 系统脱氮除磷的影响	都叶奇, 于德爽, 甄建国, 王晓霞, 陈光辉, 唐鹏, 王钧, 毕春雪, 巩秀珍, 黄硕, 刘诚诚 (816)
ABR 除碳-CANON 耦合工艺除碳脱氮特性	李田, 印雯, 王昕竹, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (823)
不同曝气密度对 CANON 工艺启动的影响	李冬, 高雪健, 张杰, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (829)
调控温度和沉降时间实现 ANAMMOX 颗粒快速启动及其稳定运行	李海玲, 李冬, 张杰, 刘博, 李帅 (837)
C/N 和污泥浓度对以 pH 值调控的亚硝化系统影响	张敏, 韦佳敏, 黄慧敏, 姜滢, 郭萌蕾, 陈重军, 沈耀良 (845)
基于活性微生物特征的供水管壁生物膜生长特性	王杨, 朱斌, 童俊, 白晓慧 (853)
黄山土壤细菌群落和酶活性海拔分布特征	姚兰, 胡立煌, 张焕朝, 方炎明, 王良梅 (859)
基于高通量测序分析的生物修复石油污染土壤菌群结构变化	祁燕云, 吴蔓莉, 祝长成, 叶茜琼, 徐会宁 (869)
硝化作用对盐碱湿地 N ₂ O 排放的影响及其环境因子分析	杨曲, 高伟峰, 刘凤琴, 王文锋, 马建华, 徐卓, 梁红, 高大文 (876)
长期定位施用牛粪对夏玉米-冬小麦体系农田 N ₂ O 和 NO 排放的影响	聂皇华, 张家升, 和周明, 安梅, 杨学云, 顾江新 (885)
地膜覆盖和施氮对菜地 N ₂ O 排放的影响	倪雪, 郝庆菊, 陈世杰, 李晓茜, 石孝均, 江长胜 (893)
双季稻品种根际特征与甲烷排放差异及其关系	肖志祥, 傅志强, 徐华勤, 苏姗, 郭昱, 张浪, 唐剑武 (904)
多年施用生物炭对河南烤烟种植区土壤呼吸的影响	李亚森, 丁松爽, 殷全玉, 李佳轶, 周迪, 刘国顺 (915)
桂林毛村不同土地利用方式下土壤呼吸空间变异特征	丁梦凯, 胡晓农, 曹建华, 吴夏, 黄芬, 王奇岗, 闵佳 (924)
工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析	李峰, 刘思源, 李艳, 史舟 (934)
膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响	林海, 靳晓娜, 董颖博, 罗明科, 赵一鸣 (945)
缙云山不同林分下土壤有机碳及矿化特征	陈仕奇, 吕盛, 高明, 黄容 (953)
复杂地形条件下根系对土壤有机碳的贡献	张彦军, 郭胜利 (961)
不同水平外源碳在稻田土壤中转化与分配的微生物响应特征	王季斐, 童瑶瑶, 祝贞科, 陈珊, 邓扬悟, 葛体达, 吴金水 (970)
宝鸡市植被叶子重金属分布规律及生态风险评价	张俊辉, 林青, 姜珊, 刘滨, 李东兴, 王彦虎 (978)
生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响	周楫, 余亚伟, 蒋越, 杨雨滢, 张成 (987)
污泥停留时间对餐厨垃圾与剩余污泥中温厌氧混合发酵系统的影响	袁宏林, 马静, 邢保山, 温俊伟, 韩宇乐, 李倩, 王晓昌 (994)
热碱-分步酶水解-厌氧消化工艺处理秸秆畜禽粪混合物料及其甲烷高值化条件	卞爱琴, 远野, 张璐璐, 付强, 陈天明, 何磊, 丁成, 王爱杰 (1003)

一体式铝盐絮体-超滤膜净水效能与机制

薛文静^{1,2}, 李文江³, 刘娟^{1*}, 马百文²

(1. 青岛科技大学环境与安全工程学院, 青岛 266042; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 3. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 一体式膜工艺以其占地面积小、污染物去除效率高等优点在水处理工艺中逐渐应用。然而, 长期运行后, 传统颗粒性吸附剂存在加剧膜表面损伤的风险, 同时大多数研究所用吸附剂价格较高, 如纳米铁、碳纳米管等。针对上述问题, 本文将铝盐混凝剂水解后形成的松散絮体直接注入膜池, 基于腐殖酸(HA)和密云水库原水, 考察了一体式絮体-超滤膜工艺运行效能及膜污染行为。结果表明, 仅HA过膜时, 第12 d跨膜压差(transmembrane pressure, TMP)急剧增至76.4 kPa, 将膜组件取出经自来水清洗膜表面后TMP降为10.1 kPa(13 d), 表明滤饼层是膜污染的主要形式, 并且运行期间HA平均去除率仅为23.3%。絮体注入频率、曝气强度及溶液pH能显著影响该工艺运行效能, 尤其溶液pH。当采用连续投加方式将43.2 mmol·L⁻¹铝盐絮体注入到pH为6.0、曝气速率为0.3 L·min⁻¹膜池内时, 膜污染程度显著降低, 第12 d时TMP仅增长到19.5 kPa, 清洗之后TMP降为5.6 kPa(13 d), 此时HA平均去除率提高至61.2%。此外, 密云水库原水实验表明, 当原水直接过膜时, TMP也急剧增加, 运行12 d时TMP达到38.0 kPa, 而清洗膜表面后TMP降低至3.8 kPa(13 d), 滤饼层仍然为主要污染方式, 同时有机质平均去除率为7.5%。在上述最佳工艺条件下(曝气0.3 L·min⁻¹、溶液pH 6.0)投加43.2 mmol·L⁻¹铝盐絮体时, TMP增长也极其缓慢, 12 d时仅增至6.1 kPa, 膜表面清洗后TMP降至2.3 kPa(13 d), 有机质平均去除率高达58.6%。本研究表明一体式铝盐絮体-超滤膜在水处理中具有潜在的应用价值。

关键词: 一体式膜工艺; 铝盐混凝剂; 腐殖酸; 密云水库原水; 膜污染减缓

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)02-0730-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201806037

Purification Efficiency and Mechanism of Integrated Al Salt Floc-ultrafiltration Membrane Process

XUE Wen-jing^{1,2}, LI Wen-jiang³, LIU Juan^{1*}, MA Bai-wen²

(1. College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Owing to the small land use and high pollutant removal efficiency, the integrated ultrafiltration (UF) membrane process has been gradually applied in water treatment. However, not only would the membrane surface be damaged by the commonly used granular adsorbents over time, but these types of adsorbents are expensive, such as nano zerovalent iron, carbon nanotubes, etc. To overcome these disadvantages, the loose Al-based flocs were directly injected into the membrane tank in the presence of humic acid and Miyun reservoir water. Results showed that severe membrane fouling was induced by HA alone, and the transmembrane pressure (TMP) significantly increased to 76.4 kPa after 12 d of operation. However, it dramatically decreased to 10.1 kPa after washing with tap water on day 13, indicating that the cake layer was the main fouling mechanism. The average HA removal efficiency was only 23.3% during filtration. In addition, the performance of the integrated flocs-membrane process could be influenced by floc dosage, injection frequency, and solution pH. The integrated membrane performed well with flocs (43.2 mmol·L⁻¹) continuously injected at pH 6.0 (aeration rate at 0.3 L·min⁻¹). The corresponding TMP only increased to 19.5 kPa after running for 12 d, which decreased to 5.6 kPa after washing with tap water on day 13. The average HA removal efficiency increased to 61.2%. Additionally, serious membrane fouling was also induced by Miyun reservoir alone. The TMP increased to 38.0 kPa on day 12, while it decreased to 3.8 kPa after washing with tap water on day 13. The cake layer was also the main fouling mechanism, and the average pollutant removal efficiency was only 7.5%. With floc continuously injected, however, the TMP only increased to 6.1 kPa on day 12. After washing with tap water, the TMP decreased to 2.3 kPa on day 13, and the average pollutant removal efficiency was as high as 58.6%. Based on the excellent membrane performance, the integrated membrane process exhibited potential application in drinking water treatment.

Key words: integrated membrane process; Al-based coagulant; humic acid; Miyun reservoir water; membrane fouling alleviation

近年来膜处理技术快速发展, 已普遍被应用在饮用水和废水处理中^[1~3], 但膜孔和膜表面易被天然有机污染物(nature organic matter, NOM)吸附或者堵塞, 逐渐累积形成致密的滤饼层, 造成严重膜污染, 严重阻碍了膜技术的进一步推广和应

收稿日期: 2018-06-04; 修订日期: 2018-08-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0400802); 国家自然科学基金青年科学基金项目(51608514); 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室专项(17Z03KLDWST)

作者简介: 薛文静(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为膜应用及膜污染控制, E-mail: xwjwenjing@163.com

* 通信作者, E-mail: liujuan2014tougao@163.com

用^[4~8]。

为有效减缓膜污染,截至目前,已研究了3种不同膜工艺。①传统膜工艺:原水分别经混凝、沉淀后进入膜池;②短流程膜工艺:原水经混凝后直接进入膜池;③一体式膜工艺:将吸附剂直接注入膜池,原水不经混凝、沉淀直接进入膜池。与传统膜工艺相比,短流程膜工艺由于省去了沉淀池,因而不仅能稳定有效运行,同时占地面积进一步减少,且能更有效地缓解膜污染^[9]。这是由于传统膜工艺中大颗粒物质在沉淀池中得以去除,导致大量小颗粒物质进入膜池,所形成的滤饼层更加致密,从而膜污染程度较短流程膜工艺严重。然而,短流程膜工艺由于进入膜处理系统的颗粒粒径较大,极易沉淀,导致膜池内排泥量较大。基于此,将吸附剂直接注入膜池的一体式膜工艺逐渐成为研究重点^[10~12]。一方面,一体式膜工艺无需混凝池和沉淀池,因而占地面积进一步减少。另一方面,通过膜池底部曝气,吸附剂悬浮于膜池中,因而排泥量也减少。同时,污染物经吸附剂吸附后过膜,去除效果得以保证。一些研究甚至表明,一体式膜工艺与传统膜工艺及短流程膜工艺相比能更好地去除污染物并减缓膜污染^[13~16]。尽管一体式膜工艺具有良好的应用前景,然而目前的研究大多仅限于实验室规模^[17,18],且大多数为颗粒型吸附剂,如粉末活性炭、纳米铁、碳纳米管甚至石英砂^[19~22]。这些吸附剂虽然能减缓膜污染,但长期运行后存在刮伤膜表面的风险,且多数吸附剂价格较高^[23~27]。基于混凝剂水解絮体良好的吸附效能,本研究将探讨一体式絮体-超滤膜工艺。

本文采用聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维超滤膜,首先以水体中常见天然有机污染物腐殖酸(HA)为处理对象,从铝盐絮体投加量、投加频率、曝气方式及pH等考察了该工艺的最佳运行条件,并系统研究了铝盐絮体注入膜池后HA的去除效率及膜污染行为。此外,基于密云水库原水,进一步考察该工艺的性能与稳定性。

1 材料与方法

1.1 水质

用自来水配置 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HA,溶液各项指标:pH为 7.53 ± 0.160 ,浊度为 $(1.56\pm0.220)\text{ NTU}$,DOC为 $(8.82\pm0.310)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, UV_{254} 为 $(0.386\pm0.008)\text{ cm}^{-1}$,余氯为 $(0.500\pm0.100)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

密云水库原水各项指标:pH为 8.32 ± 2.10 ,浊度为 $(1.20\pm0.300)\text{ NTU}$,DOC为 $(3.41\pm0.600)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, UV_{254} 为 $(0.062\pm0.010)\text{ cm}^{-1}$ 。

1.2 实验材料和装置

铝盐絮体配置:首先配置400 mL氯化铝溶液,并用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH和HCl调节溶液pH至7.5。之后,将配置好的溶液静置1 h,倒掉上清液。有研究表明,铝盐约60%的水解产物为絮体,因此铝盐絮体(以铝计)含量为铝盐投量的60%^[28]。

铝盐絮体投加频率设为一次性投加、连续投加、每天投加、每2 d及每4 d投加的方式,不同投加频率的情况絮体总投加量是一样的,且每次投加絮体体积为400 mL。

中空纤维超滤膜(100×10^3):购买于天津膜天膜科技股份有限公司,材质为聚偏氟乙烯(PVDF),平均孔径为 $(25.4\pm3.2)\text{ nm}$ (厂商提供)。

实验装置如图1所示。进水从高位水箱流到恒位水箱(用浮球阀控制液面),之后进入膜池(外径5 cm,内径为4 cm,高80 cm)。膜组件采用浸没式,絮体从膜池上端注入。过滤通量恒定为 $20\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,膜池中水力停留时间为30 min。膜组件清洗采用气/水反冲洗,每30 min反洗一次,时间为1 min,反洗通量为 $40\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。膜池底部曝气,曝气量为 $0.01\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[29]。一方面,自来水中含有余氯,另一方面,为避免长期运行过程中微生物的生长,运行时间定为15 d,整个运行期间不排泥。

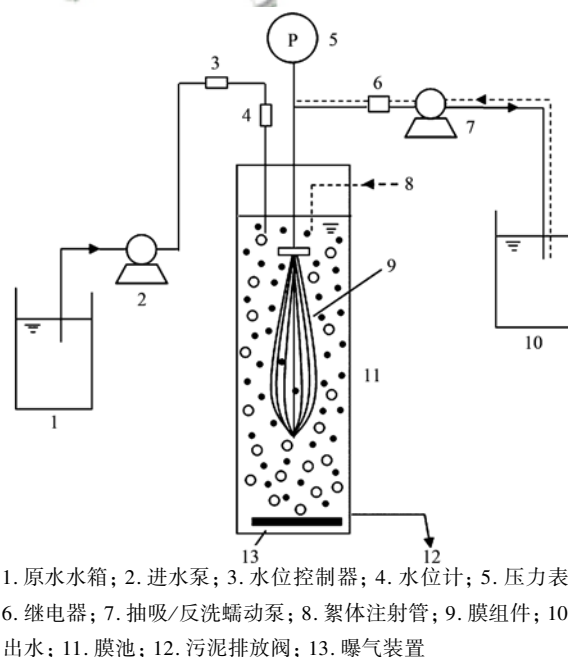


图1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set up

1.3 分析方法

浊度采用Hach2100N浊度仪(美国Hach公司)测定, UV_{254} 采用UV755B紫外分光光度计(上海第3分析仪器厂)测定,HA去除率和相应分子

量分布峰值由 G3000 PWXL 凝胶色谱(美国 Agilent Technologies 公司)测定,膜表面形貌通过扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司)和相机(DSC-RX100M6,索尼)测定,絮体粒径通过 Mastersizer 2000 激光粒度仪测定,絮体 Zeta 电位通过 Delsa Nano C(美国 Beckman Coulter 公司)测定,絮体比表面积通过 TriStar 3000 比表面积测定仪(美国 Norcross 公司)测定。

2 结果与讨论

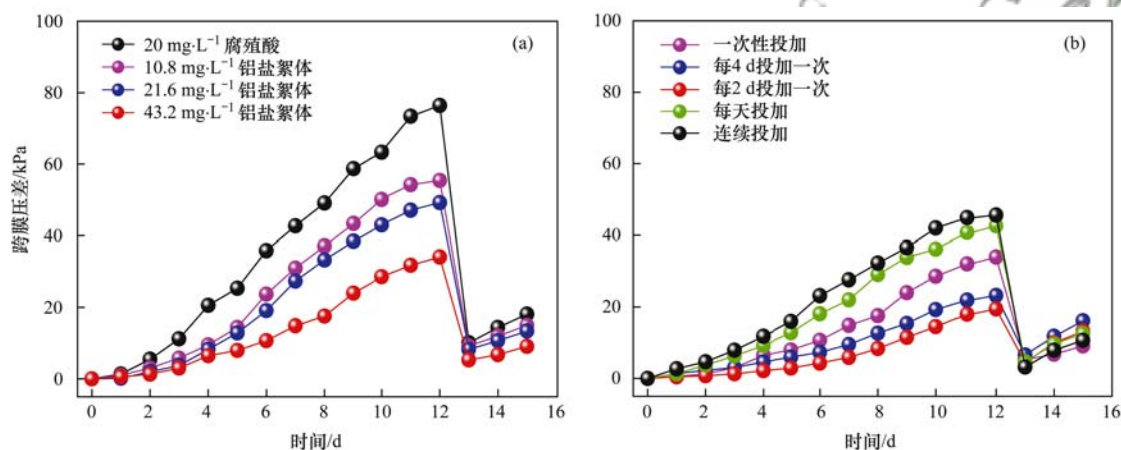
2.1 铝盐絮体投加量和投加频率对膜污染的影响

2.1.1 跨膜压差(TMP)的变化

首先考察了铝盐絮体在不同投加量和投加频率下 HA 对超滤膜的污染。图 2 (a)表明,仅 HA 过膜时,膜污染程度严重,运行 12 d 后 TMP 急剧增至

76.4 kPa。之后,取出膜组件并用自来水清洗,TMP 降至 10.1 kPa (13 d)。一次性投加 10.8、21.6、43.2 mmol·L⁻¹ 铝盐絮体时,第 12 d TMP 分别上升至 55.4、49.2、34.1 kPa。用自来水清洗膜表面之后,TMP 分别降为 9.2、8.3、5.3 kPa (13 d)。因此,为有效减缓膜污染,后续铝盐絮体的最佳投量定为 43.2 mmol·L⁻¹。

进一步改变了絮体的投加频率,由图 2 (b)发现,每 2 d 和 4 d 投加一次絮体时,TMP 增长缓慢,膜污染程度最低,第 12 d 时仅分别增长至 19.5 kPa 和 23.3 kPa。一次性投加絮体时,TMP 增长较慢,膜污染程度较低,第 12 d 时增长到 34.1 kPa,而连续投加絮体时 TMP 上升最快,运行 12 d 增加至 42.6 kPa。从 TMP 增长速率来讲,每 2 d 与 4 d 投加絮体的频率方式能有效减缓膜污染。



(a)一次性投加不同量的铝盐絮体;(b)不同投加频率注入 43.2 mmol·L⁻¹ 铝盐絮体;

其他条件:曝气速率为 0.1 L·min⁻¹;膜池内 pH 为 7.5

图 2 以不同投加频率向膜池注入不同投量铝盐絮体时 TMP 的变化

Fig. 2 Variation of TMP with dosing frequency and dosage of aluminum salt floc

2.1.2 絮体投加量和投加频率对 HA 去除率及相对分子质量分布峰值的影响

由于 HA 相对分子质量分布广泛,进一步研究了 HA 去除效率。凝胶色谱结果表明,随着投加频率的增加,HA 去除率整体呈上升趋势,同时 HA 相对分子质量分布峰值也在不断降低。第 12 d 时,HA 相对分子质量分布峰值由 13 761.1 降为连续投加时的 8 022.5 [图 3 (a)]。

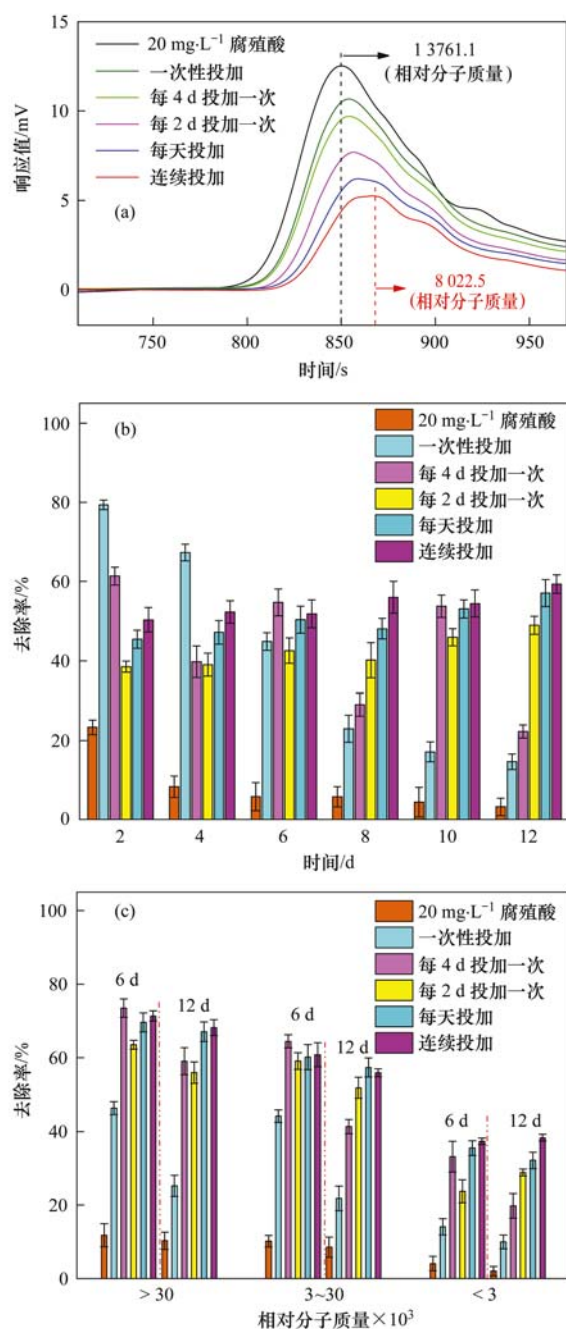
当以不同投加频率注入 43.2 mmol·L⁻¹ 铝盐絮体时,HA 去除率呈现出不同的趋势[图 3 (b)]:一次性注入絮体时,HA 去除率随时间逐渐降低,HA 去除率由 79.4% (2 d)降为 14.6% (12 d);每 4 d 投加一次絮体时,短时间内 HA 去除率较高,随着运行时间的增加,HA 去除率会呈波浪式变化;每 2 d、每天以及连续投加絮体时,HA 去除率波动幅度较小,并且随注入频率的增加去除率呈升高的

趋势。

此外,考察了一体式膜工艺对不同相对分子质量 HA 的去除率[图 3 (c)]。仅 HA 过膜时,各相对分子质量 HA 的去除率均要低于有絮体存在时。HA 分子量越大,越容易去除。采用连续投加方式时,絮体对各分子量的 HA 去除效果最好,即对大分子量(>30 × 10³)、中等分子量(3 ~ 30 × 10³)以及小分子量(<3 × 10³) HA 的去除率分别为 68.2%、55.9% 和 38.3% (第 12 d)。

2.2 曝气速率对一体式絮体-膜工艺运行效能的影响

尽管絮体连续注入时 TMP 增长较快,但在实际运行过程中,絮体连续注入时运行管理方便。因此,后续实验均采用连续注入方式。对膜池内絮体而言,曝气速率能影响膜池内絮体粒径大小及其吸附于膜表面的作用力等。基于此,进一步探究了曝气速率对一体式絮体-膜工艺的影响。



(a) 第 12 d 时, 出水 HA 相对分子质量分布峰值的变化; (b) 第 12 d 时, 不同投加频率对 HA 的去除率; (c) 第 6 d 和 12 d 时, 不同投加频率对不同相对分子质量 HA 的去除率; 其他条件: 曝气速率为 $0.1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 铝盐絮体浓度为 $43.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 膜池内 pH 为 7.5

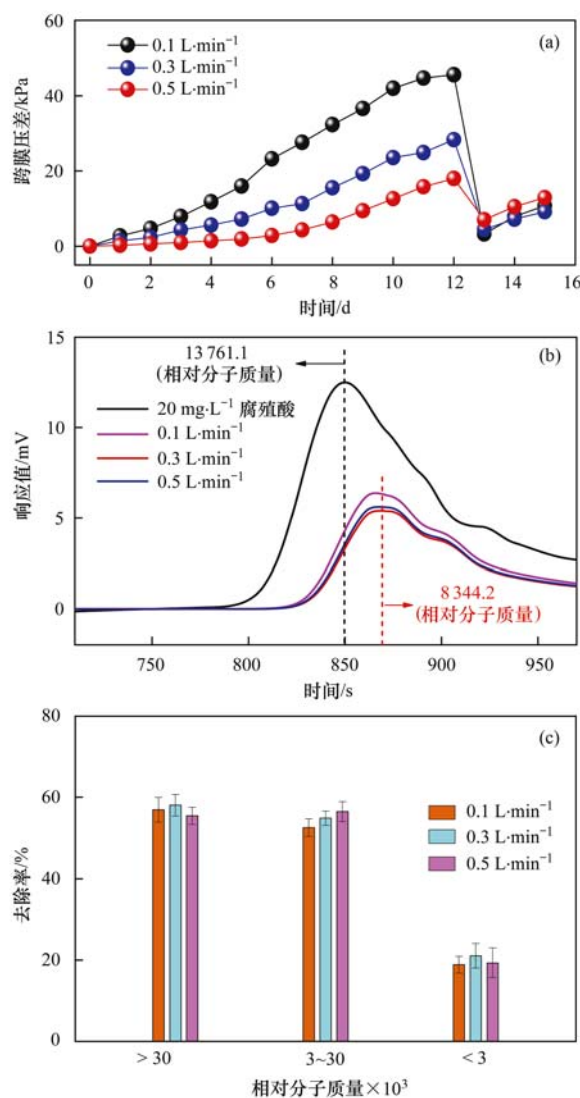
图 3 不同投加频率下参数的变化

Fig. 3 Variation of parameters with dosing frequency

由图 4 (a) 可知, 当运行到 12 d, 曝气速率为 0.1 、 0.3 和 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, TMP 分别为 45.6、28.3 和 18.0 kPa. 用自来水清洗膜表面后, 相应地 TMP 分别降为 3.2、4.4 和 7.0 kPa (13 d).

随着曝气速率的增加, HA 去除率和相对分子质量分布峰值基本未发生变化, HA 相对分子质量分布峰值由 13 761.1 降为 8 344.2 [图 4(b)]. 第 12

d 时, 曝气速率为 0.1 、 0.3 和 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 大分子量 ($> 30 \times 10^3$) HA 的去除率分别为 56.9%、58.1% 和 55.5%; 中等分子量 ($3 \sim 30 \times 10^3$) HA 的去除率分别为 52.6%、54.9% 和 56.5%; 小分子量 ($< 3 \times 10^3$) HA 的去除率分别为 18.9%、21.1% 和 19.3% [图 4(c)].



(a) 铝盐絮体在不同曝气速率下引起的 TMP; (b) 第 12 d 时, 过滤前后 HA 相对分子质量分布峰值的变化; (c) 第 12 d 时, 不同曝气速率对不同相对分子质量 HA 分子去除率的影响; 其他条件: 铝盐絮体浓度为 $43.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 投加频率为连续投加; 膜池内 pH 为 7.5

图 4 不同曝气速率下参数的变化

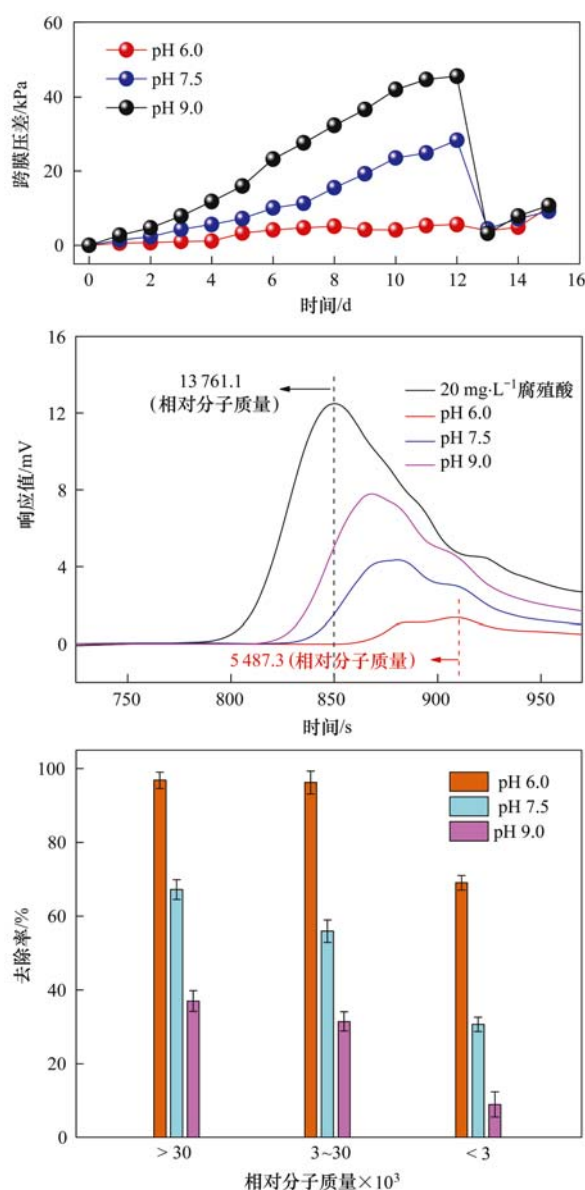
Fig. 4 Variation of parameters with aeration rate

2.3 膜池内 pH 对一体式絮体-膜工艺运行效能的影响

有研究表明, 溶液 pH 可以通过影响絮体粒径以及表面电荷对絮体性能产生明显的影响^[30,31]. 因此, 研究了不同 pH 条件下一体式膜工艺运行情况. 由图 5(a)可以看出, 随着 pH 的降低, 膜污染程度逐渐减小. 第 12 d 时, pH 6.0、7.5 和 9.0 引起的

TMP 分别升至 5.6、28.3 和 45.6 kPa.

随着 pH 降低, HA 去除率逐渐升高, 同时 HA 分子量分布峰值由 13 761.1 (pH 9.0) 降为 5 487.3 (pH 6.0) [图 5(b)]. 针对 HA 去除率, pH 越低 HA 的去除率越高. 在 pH 6.0 且运行 12 d 时, 对大分子量 ($>30 \times 10^3$)、中等分子量 ($3 \sim 30 \times 10^3$) 以及小分子量 ($<3 \times 10^3$) HA 的去除率分别为 96.9%、96.3% 和 69.1%; 当 pH 7.5 时, 对应的去除率分别为 67.2%、55.9% 和 30.7%; pH 9.0 时, 去除率进一步降低至 37.0%、31.4% 和 9.0% [图 5(c)].



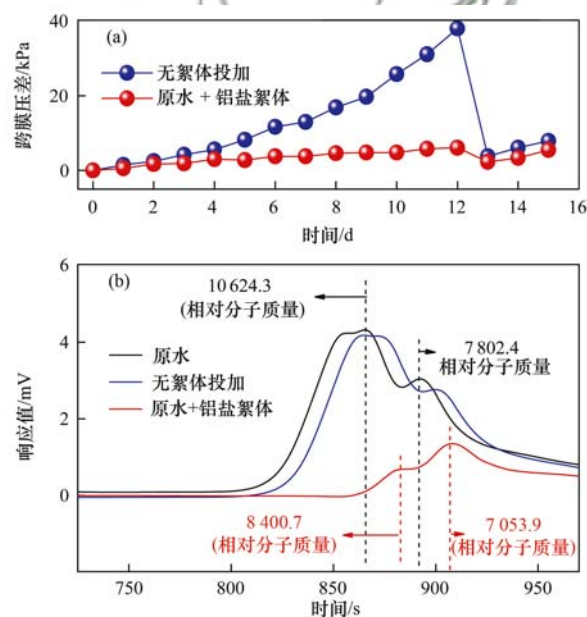
(a) 不同 pH 条件引起的 TMP; (b) 第 12 d 时, 过滤前后 HA 浓度和相对分子量分布峰值的变化; (c) 第 12 d 时, 不同 pH 条件对不同相对分子量 HA 分子去除率的影响; 其他条件: 铝盐絮体浓度为 $43.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 投加频率为连续投加; 曝气速率为 $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

图 5 不同 pH 下参数的变化

Fig. 5 Variation of parameters with pH

2.4 密云水库原水对一体式铝盐絮体-膜工艺运行效能的影响

上述结果表明, 连续注入、低曝气量、酸性 pH 时一体式膜工艺去除 HA 效率高, 膜污染程度较低. 进一步地, 以密云水库原水为实际处理水样, 考察了该工艺运行情况. 由图 6 可知, 仅原水过膜时, TMP 急剧增加, 12 d 时 TMP 达到 38.0 kPa, 自来水清洗膜表面后 TMP 减小到 3.8 kPa (13 d). 在连续注入铝盐絮体时, TMP 增长缓慢, 12 d 时增至 6.1 kPa, 自来水清洗膜表面后为 2.3 kPa (13 d). 凝胶色谱结果表明, 仅原水过膜时, HA 最高去除率仅为 10.5%, 运行 12 d 平均去除率为 7.5%. 投加铝盐絮体之后, 平均去除率可达到 58.6%. 且原水中 HA 两个主要分子量分布峰值分别由 10 624.3 和 7 802.4 降为 8 400.7 和 7 053.9.



(a) 处理水样为原水的条件下引起的 TMP; (b) HA 相对分子量分布峰值的变化; 其他条件: 铝盐絮体浓度为 $43.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 投加频率为连续投加; 曝气速率为 $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; pH 为 6.0

图 6 处理水样为原水时的参数变化

Fig. 6 Variation of parameters with raw water

3 膜污染机制分析

HA 相对分子量分布广泛, 由几千至几十万不等^[32]. 随着运行时间的增加, 滤饼层逐渐成为主要污染方式[图 7(a)]. 运行初期, 小分子 HA 易吸附于膜孔, 而随着运行时间的增加, 大分子 HA 在膜表面逐渐形成致密的滤饼层, 引起严重膜污染^[33].

将 $43.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铝盐絮体以一次性投加的方式注入膜池时, 絮体会在膜表面形成较厚的絮体

保护层,大量 HA 被絮体吸附,减少了直接污染膜的概率,膜污染程度减缓,但此时滤饼层内部絮体未得到充分利用.连续投加絮体时,HA 被及时补充的新鲜絮体吸附或去除,滤饼层松散,絮体均匀地分布在膜表面[图 7(b)].以每 2 d 和 4 d 投加的方式时[图 7(c)和 7(d)],由于絮体是分批注入膜池,膜表面逐渐形成了具有一定厚度且动态的“三明治”式絮体保护层,即在膜表面形成了具有一定厚度的絮体夹层,并且每 4 d 投加形成的絮体层比每 2 d 投加形成的絮体层厚.与一次性投加的方式相比,膜表面的絮体层呈现动态式变化,絮体得到了进一步利用,因此膜污染程度减缓.

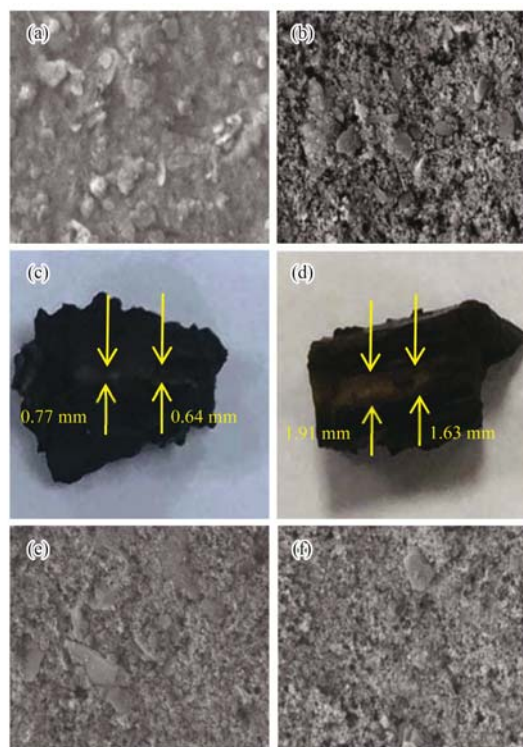
当曝气速率较高($0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)时,此时对膜表面剪切力较大,滤饼层不易形成,并且 HA 分子可以与絮体层充分混合,因而膜污染程度减轻.但由于曝气速率的变化只是改变了絮体颗粒的大小[图 7(e)],絮体表面电荷的性质并未发生改变,因而 HA 去除率没有发生明显的变化.

在适当曝气且进一步降低膜池内 pH 至 6.0 时,一方面,随着 pH 的降低,絮体 d_{50} 从 $(371.1 \pm 20.6) \mu\text{m}$ (pH 9.0) 逐渐减小到 $(58.9 \pm 9.8) \mu\text{m}$ (pH 6.0);比表面积由 $(236.8 \pm 14.3) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 逐渐增大到 $(317.6 \pm 22.1) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,与 HA 的接触面积变大.另一方面,絮体表面正电荷增强,比较容易吸附截留带负电的 HA(表 1).所以在低 pH 条件下絮体对 HA 分子去除率上升.因而,膜污染程度进一步减缓.

仅原水过膜时,与 HA 类似,膜表面形成致密的沉积层,导致膜污染严重,清洗后 TMP 急剧降

表 1 不同 pH 下不同物质的 Zeta 电位

pH	Zeta/mV	
	铝盐絮体	HA
6.0	8.01 ± 0.11	-0.43 ± 0.08
7.5	1.49 ± 0.18	-0.83 ± 0.05
9.0	-0.29 ± 0.19	-1.74 ± 0.16



(a) 仅 HA 过膜时运行 12 d 后超滤膜清洗前; (b) 将絮体以连续投加运行 12 d 后超滤膜清洗前; (c) 絮体每 2 d 投加时膜表面断面形貌; (d) 絮体每 4 d 投加时膜表面断面形貌; (e) 曝气速率为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 运行 12 d 后超滤膜清洗前; (f) pH 为 6 运行 12 d 后超滤膜清洗前; 其他条件: 铝盐絮体浓度为 $43.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 投加频率为连续投加; 曝气速率为 $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; SEM 倍数为 30 000 nm

图 7 不同条件下的膜表面分析

Fig. 7 Membrane surface analysis with different conditions

低,表明膜表面形成的滤饼层是导致膜污染的主要形式.当注入铝盐絮体时,原水中污染物被吸附去除,难以直接到达膜表面,膜污染程度减缓.

综上所述,当分批注入铝盐絮体后,形成的动态絮体层对污染物的去除及膜污染的减缓具有重要的意义(图 8).仅污染物过膜时,污染物会堵塞或吸附于膜表面,随着运行时间的增加,膜表面会逐渐形成致密滤饼层,造成严重的膜污染.当分批投加絮体时,膜表面逐渐形成动态保护层,大部

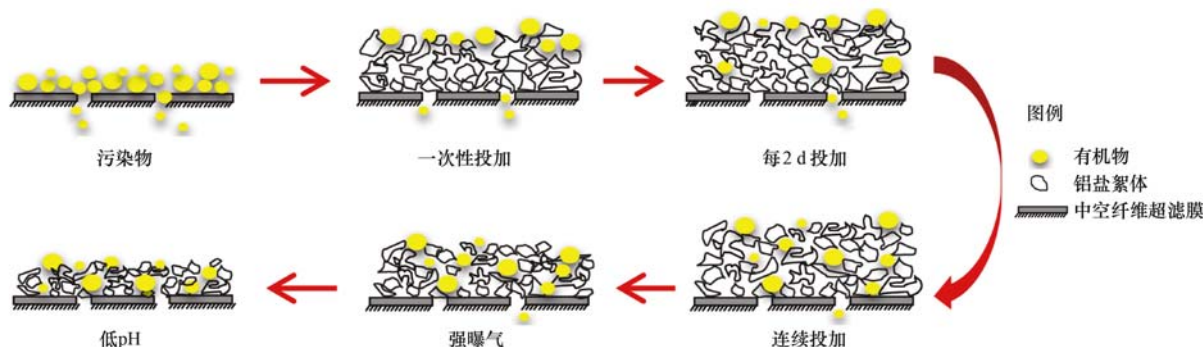


图 8 膜污染机制

Fig. 8 Mechanism of membrane fouling

分污染物会被吸附或截留,并且随着投加频率的增加,絮体的利用率增高,膜污染程度减轻,污染物去除率增大.曝气量较大时,由于未改变絮体表面电荷的性质,因而污染物去除率几乎不变,但强曝气量能有效清洗膜表面,滤饼层形成缓慢,因而膜污染程度降低.进一步调整膜池内 pH 至酸性,絮体粒径减小,比表面积增大,同时表面正电荷增强,因而有利于吸附负电性污染物,膜污染程度进一步降低.膜污染减缓机制示意如图 8 所示.

4 结论

(1)一体式絮体-超滤膜工艺能有效去除 HA,随着投加频率增加,膜表面逐渐形成“三明治”式动态保护层,不仅提高了絮体利用率,且能有效减缓膜污染.

(2)曝气强度及溶液 pH 一定程度上能影响一体式膜工艺运行效能.曝气强度越大,越能有效清洗膜表面,膜污染程度减缓.溶液 pH 越低,絮体粒径越小,表面正电荷越多,对 HA 的吸附效能越高,膜污染程度越低.

(3)在低曝气量、酸性 pH 时,一体式铝盐絮体-超滤膜工艺对密云水库原水中的有机物去除效果稳定,膜污染增长缓慢.

参考文献:

- [1] 汪国雅,邵亮全.纳滤技术在饮用水处理中的研究进展与应用[J].环境科学与管理,2016,41(6):103-106.
Wang G Y, Shao L Q. Application and research progress of nanofiltration membrane technology in drinking water treatment [J]. Environmental Science and Management, 2016, 41(6): 103-106.
- [2] 孙鹏.膜技术在水处理行业中的应用研究[J].盐科学与化工,2017,46(2):1-4.
Sun P. Application of membrane separation technique in the field of water treatment [J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2017, 46(2): 1-4.
- [3] 郑晨,马晓力.超滤技术在给水处理中的应用及发展状况[J].环境工程,2013,31(S1):163-165,195.
Zheng C, Ma X L. The applications and development of ultra filtration technology in the water supply treatment [J]. Environmental Engineering, 2013, 31(S1): 163-165, 195.
- [4] Gao W J, Lin H J, Leung K T, *et al.* Structure of cake layer in a submerged anaerobic membrane bioreactor [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 374(1-2): 110-120.
- [5] Conlon W J, McClellan S A. Membrane softening: a treatment process comes of age [J]. Journal: American Water Works Association, 1989, 81(11): 47-51.
- [6] 邵玉楠,王信之,宗子翔,等.混凝-超滤短流程工艺膜污染特性及防治研究[J].水处理技术,2017,43(3):78-81.
Gao Y N, Wang X Z, Zong Z X, *et al.* Research on membrane fouling characteristics and prevention in coagulation-ultrafiltration short technological process [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(3): 78-81.
- [7] 王磊,黄丹曦,王旭东.微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究[J].环境科学,2014,35(8):3007-3011.
Wang L, Huang D X, Wang X D. Experimental study of adhesion properties between membrane surface and humic acid during microfiltration [J]. Environmental Science, 2014, 35(8): 3007-3011.
- [8] 王旭东,周森,孟晓荣,等.蛋白质对PVDF超滤膜污染行为的界面微观作用力解析[J].环境科学,2015,36(8):2900-2905.
Wang X D, Zhou M, Meng X R, *et al.* Adhesion force analysis of protein fouling of PVDF ultrafiltration membrane using atomic force microscope [J]. Environmental Science, 2015, 36(8): 2900-2905.
- [9] Kim J, Cai Z X, Benjamin M M. NOM fouling mechanisms in a hybrid adsorption/membrane system [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 349(1-2): 35-43.
- [10] 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.
- [11] Goh P S, Matsuura T, Ismail A F, *et al.* Recent trends in membranes and membrane processes for desalination [J]. Desalination, 2016, 391: 43-60.
- [12] 严晓菊,于水利,付胜涛,等.一体式粉末活性炭-微滤组合工艺的除污染效能[J].环境科学,2008,29(1):87-91.
Yan X J, Yu S L, Fu S T, *et al.* Pollution removal efficiency of powdered activated carbon and microfiltration integrated process [J]. Environmental Science, 2008, 29(1): 87-91.
- [13] Cheng X X, Liang H, Ding A, *et al.* Effects of pre-ozonation on the ultrafiltration of different natural organic matter (NOM) fractions: membrane fouling mitigation, prediction and mechanism [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 505: 15-25.
- [14] Cai Z X, Benjamin M M. NOM fractionation and fouling of low-pressure membranes in microgranular adsorptive filtration [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(20): 8935-8940.
- [15] Ma B W, Li W J, Liu R P, *et al.* Multiple dynamic Al-based floc layers on ultrafiltration membrane surfaces for humic acid and reservoir water fouling reduction [J]. Water Research, 2018, 139: 291-300.
- [16] 李文江,于莉芳,苗瑞,等.一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制[J].环境科学,2018,39(3):1248-1255.
Li W J, Yu L F, Miao R, *et al.* Removal efficiency and mechanism of removal by humic acid of the integrated floc-ultrafiltration process [J]. Environmental Science, 2018, 39(3): 1248-1255.
- [17] Zhang M M, Li C, Benjamin M M, *et al.* Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(8): 1663-1669.
- [18] Kim J, Cai Z X, Benjamin M M. Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 310(1-2): 356-364.
- [19] Zhou K, Wu B R, Dai X H, *et al.* Development of polymeric iron/zirconium-pillared clinoptilolite for simultaneous removal of multiple inorganic contaminants from wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 819-827.
- [20] Ratanatamskul C, Nilthong N. Performance of biological powder activated carbon-membrane bioreactor (BPAC-MBR) for old-landfill leachate treatment [J]. International Journal of Environment and Waste Management, 2009, 4(3): 271-281.
- [21] Ma B W, Yu W Z, Jefferson W A, *et al.* Modification of ultrafiltration membrane with nanoscale zerovalent iron layers for

- humic acid fouling reduction[J]. *Water Research*, 2015, **71**: 140-149.
- [22] Giasuddin A B M, Kanel S R, Choi H. Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41** (6): 2022-2027.
- [23] Ma B W, Ding Y Y, Li W J, *et al.* Ultrafiltration membrane fouling induced by humic acid with typical inorganic salts[J]. *Chemosphere*, 2018, **197**: 793-802.
- [24] Wang X, Ma B W, Bai Y H, *et al.* Comparison of the effects of aluminum and iron (Ⅲ) salts on ultrafiltration membrane biofouling in drinking water treatment [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **63**: 96-104.
- [25] Ma B W, Wang X, Liu R P, *et al.* Enhanced antimony (V) removal using synergistic effects of Fe hydrolytic flocs and ultrafiltration membrane with sludge discharge evaluation [J]. *Water Research*, 2017, **121**: 171-177.
- [26] Ma B W, Wang X, Hu C Z, *et al.* Antifouling by pre-deposited Al hydrolytic flocs on ultrafiltration membrane in the presence of humic acid and bovine serum albumin[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, **538**: 34-40.
- [27] Ma B W, Wang X, Liu R P, *et al.* Synergistic process using Fe hydrolytic flocs and ultrafiltration membrane for enhanced antimony (V) removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, **537**: 93-100.
- [28] Zhao H, Liu H J, Hu C Z, *et al.* Effect of aluminum speciation and structure characterization on preferential removal of disinfection byproduct precursors by aluminum hydroxide coagulation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (13): 5067-5072.
- [29] Yu W Z, Xu L, Graham N, *et al.* Pre-treatment for ultrafiltration: effect of pre-chlorination on membrane fouling [J]. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 6513.
- [30] Zhao B Q, Wang D S, Li T, *et al.* Influence of floc structure on coagulation-microfiltration performance: effect of Al speciation characteristics of PACls [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, **72** (1): 22-27.
- [31] 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.
- [32] Yuan W, Zydney A L. Humic acid fouling during ultrafiltration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34** (23): 5043-5050.
- [33] 王磊, 张偲豪, 苗瑞, 等. 浊度对腐植酸分子的竞争吸附对膜污染的影响[J]. *水处理技术*, 2014, **40** (10): 24-27, 31. Wang L, Zhang C H, Miao R, *et al.* Competitive adsorption of humic acid onto turbidity and membrane influences membrane fouling[J]. *Technology of Water Treatment*, 2014, **40** (10): 24-27, 31.

CONTENTS

Influence of Mountain Valley Breeze and Sea Land Breeze in Winter on Distribution of Air Pollutants in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Qing-chun, LI Ju, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (513)
A Method of Aerosol Particle Number Size Distribution Inversed by PM _{2.5} Mass Concentration in PRD	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (525)
Light Absorption and Fluorescence Characteristics of Atmospheric Water-soluble Organic Compounds and Humic-like Substances During the Winter Season in Guangzhou	FAN Xing-jun, YU Xu-fang, CAO Tao, <i>et al.</i> (532)
Source Apportionment and Health Risk Quantification of Heavy Metals in PM _{2.5} in Yangzhou, China	DONG Shi-hao, XIE Yang, HUANGFU Yan-qi, <i>et al.</i> (540)
Pollution Characteristics and Source Analysis of <i>n</i> -alkanes and Saccharides in PM _{2.5} During the Winter in Liaohe City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (548)
Pollution Characteristics, Dry Deposition Fluxes, and Sources for Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Bosten Lake Watershed	SONG Shi-jie, HUANG Tao, ZHAO Liu-yuan, <i>et al.</i> (558)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in PM _{2.5} of a Concentrated Broiler Feeding Operation	LIU Fei, XU Xia, TU Bo-wen, <i>et al.</i> (567)
Effects of Water Vapor Source and Local Evaporation on the Stable Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation	HU Yong-bo, XIAO Wei, QIAN Yu-fei, <i>et al.</i> (573)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Formation in Atmospheric Deposition in Dianchi Lake and Their Contributions to Lake Loading	REN Jia-guo, JIA Hai-bin, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (582)
Temporal-spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in Lake Taihu Based on Geostatistical Analysis	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (590)
Effects of Cyanobacterial Blooms in Eutrophic Lakes on Water Quality of Connected Rivers	YU Mao-lei, HONG Guo-xi, XU Hai, <i>et al.</i> (603)
Contamination and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of Yilong Lake, Southwest China	LI Xiao-lin, LIU En-feng, YU Zhen-zhen, <i>et al.</i> (614)
Temporal and Spatial Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particulate Matter in Pearl River Estuary and Its Influencing Factors	DU Jia, WANG Yong-hong, HUANG Qing-hui, <i>et al.</i> (625)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Microorganism Pollutions in the Beiyun River	CHEN Lei, LI Lei-fang, ZHI Xiao-sha, <i>et al.</i> (633)
Speciation and Transformation of Phosphorus in Sediments During the Redox Cycle	HAO Wen-chao, WANG Cong-feng, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (640)
Effect of Magnetic Zirconium/Iron-Modified Bentonite Addition on Phosphorus Mobilization and Species Transformation in River Sediments	WANG Yan, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (649)
Influence of Calcium Ion Pre-treatment on Phosphate Adsorption onto Magnetic Zirconium/Iron-modified Bentonite	ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, ZHANG Hong-hua, <i>et al.</i> (658)
Effect of Nitrogen on Magnesium Modified Biochar Adsorption to Phosphorus	ZHI Meng-meng, WANG Peng-fei, HOU Ze-ying, <i>et al.</i> (669)
Removal Performance and Mechanism for Treating Phosphorus in Agricultural Wastewater by Three Adsorbents	WU Lu, LIU Feng, LONG Rui, <i>et al.</i> (677)
Photolysis Mechanism of <i>p</i> -Nitrophenol by Nitrocellulose Membrane in Aqueous Solution	DAI Zhi-feng, ZHAO Tong-qian, YIN Yong-guang, <i>et al.</i> (685)
Preparation of ZnTiO ₃ /TiO ₂ Photocatalyst and Its Mechanism on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (693)
Adsorption and Photocatalytic Removal of Chromium on High-index TiO ₂ Facet	ZHONG De-jian, ZHANG Jian-feng, LI Yao, <i>et al.</i> (701)
Reduction Cooperated Fenton Oxidation of Zero-valent Iron (ZVI) Immobilized in Alginate Microsphere for Degradation of Acid Red B	ZHANG Huan, LI Shuang-shuang, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (708)
Mechanism of Removing Iron and Manganese from Drinking Water Using Manganese Ore Sand and Quartz Sand as Filtering Material	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (717)
Preparation of Sulfonated Graphene Oxide Modified Composite Nanofiltration Membrane and Application in Salts Separation	ZHANG Yan-jun, ZHANG Shao-feng, ZHAO Chang-wei, <i>et al.</i> (724)
Purification Efficiency and Mechanism of Integrated Al Salt Flocculation-ultrafiltration Membrane Process	XUE Wen-jing, LI Wen-jiang, LIU Juan, <i>et al.</i> (730)
Threshold Flux and Membrane Fouling Analysis of the Hybrid Pre-ozonation and CNTs Membrane Modification Process	WANG Kai-lun, LIU Fang, GUAN Yu-qi, <i>et al.</i> (738)
Distribution and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in SBR/MBBR Process	LIU Shu-hui, TIAN Wei-jun, ZHOU Jian-ren, <i>et al.</i> (747)
Biological Nitrogen Removal Process in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor Treating Low C/N Wastewater	LIU Chun, WANG Cong-cong, CHEN Xiao-xuan, <i>et al.</i> (754)
Treatment of Simulated Saline Wastewater from the Coal Chemical Industry Using Ecological Floating Beds Enhanced with Arbuscular Mycorrhiza	DOU Wen-qing, HE Hao, SONG Wen-ping, <i>et al.</i> (761)
Nitrification and Bioaugmentation of Biological Treatment System of Sewage Treatment Plant at High Temperature in Summer	SONG Tian-wei, SHENG Xiao-lin, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (768)
Characteristics of Ammonia Adsorption and Kinetics by Nitrifying Sludge Immobilized Pellets	YU De-shuang, LÜ Ting-ting, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (774)
Nitrite Accumulation Characteristics of Partial Denitrification in Different Sludge Sources Using Sodium Acetate as Carbon Source	BI Chun-xue, YU De-shuang, DU Shi-ming, <i>et al.</i> (783)
Operating Characteristics of a DPR-SNED System Treating Low C/N Municipal Wastewater and Nitrate-containing Sewage	DU Shi-ming, YU De-shuang, BI Chun-xue, <i>et al.</i> (791)
Simultaneous Nitrification and Denitrifying Phosphorus Removal in Continuous Flow Reactor with Intermittent Aeration	ZHAO Zhi-chao, HUANG Jian-ming, LI Jian, <i>et al.</i> (799)
Start-up and Stable Operation of ABR-MBR Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, JIANG Zhi-yun, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (808)
Effect of Influent C/N Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of SNEDPR Systems	DU Ye-qi, YU De-shuang, ZHEN Jian-yuan, <i>et al.</i> (816)
Carbon and Nitrogen Removal Characteristics of ABR Decarbonization-CANON Coupling Process	LI Tian, YIN Wen, WANG Xin-zhu, <i>et al.</i> (823)
Effect of Aeration Density on Start-up of CANON Process	LI Dong, GAO Xue-jian, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (829)
Adjusting Temperature and Settling Time to Achieve ANAMMOX Particles Rapid Start-up and Stable Operation	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (837)
Effect of C/N and Sludge Concentration on the pH-Regulated Nitrification System	ZHANG Min, WEI Jia-min, HUANG Hui-min, <i>et al.</i> (845)
Growth Features of Water Supply Pipeline Biofilms Based on Active Microorganisms	WANG Yang, ZHU Bin, TONG Jun, <i>et al.</i> (853)
Elevational Distribution Characteristics of Soil Bacterial Community and Enzyme Activities in Mount Huangshan	YAO Lan, HU Li-huang, ZHANG Huan-chao, <i>et al.</i> (859)
Microbial Community Structure Shift during Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil Using High Throughput Sequencing	QI Yan-yun, WU Man-li, ZHU Chang-cheng, <i>et al.</i> (869)
Effect of Nitrification on N ₂ O Emissions and Their Environmental Factors in Saline-alkali Wetlands	YANG Qu, GAO Wei-feng, LIU Feng-qin, <i>et al.</i> (876)
Effect of Long-term Dairy Manure Amendment on N ₂ O and NO Emissions from Summer Maize-Winter Wheat Cropping Systems	NIE Huang-hua, ZHANG Jia-sheng, HE Zhou-ming, <i>et al.</i> (885)
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from a Vegetable Field	NI Xue, HAO Qing-ju, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> (893)
Differences and Relationship Between Rhizosphere Characteristics and Methane Emissions of Double-cropping Rice Variety	XIAO Zhi-xiang, FU Zhi-qiang, XU Hua-qin, <i>et al.</i> (904)
Effect of Long-Term Biochar Application on Soil Respiration in Flue-Cured Tobacco Planting Fields in Henan Province	LI Ya-sen, DING Song-shuang, YIN Quan-yu, <i>et al.</i> (915)
Spatial Variability in Soil Respiration Under Different Land Use Patterns in Maocun Village, Guilin	DING Meng-kai, HU Xiao-nong, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (924)
Spatiotemporal Variability and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in a Industrially Developed City	LI Feng, LIU Si-yuan, LI Yan, <i>et al.</i> (934)
Effects of Bentonite on Chemical Forms and Bioavailability of Heavy Metals in Different Types of Farmland Soils	LIN Hai, JIN Xiao-na, DONG Ying-bo, <i>et al.</i> (945)
Characteristics of Soil Organic Carbon and Mineralization with Different Stands in Jinyun Mountain	CHEN Shi-qi, LÜ Sheng, GAO Ming, <i>et al.</i> (953)
Contribution of Root Biomass to Soil Organic Carbon Under Complex Landforms Conditions	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (961)
Transformation and Distribution of Soil Organic Carbon and the Microbial Characteristics in Response to Different Exogenous Carbon Input Levels in Paddy Soil	WANG Ji-fei, TONG Yao-yao, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (970)
Analysis of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Assessment on Vegetation Leaves in Baoji City	ZHANG Jun-hui, LIN Qing, JIANG Shan, <i>et al.</i> (978)
Effect of Biochar on Available Heavy Metals During Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHOU Ji, YU Ya-wei, JIANG Yue, <i>et al.</i> (987)
Influence of Sludge Retention Time on the Performance and Stability of Mesophilic Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Waste Activated Sludge	YUAN Hong-lin, MA Jing, XING Bao-shan, <i>et al.</i> (994)
Performance of Treating Straw and Animal Manure Mixture by an Integrated Process of Thermo-alkali-bi-enzyme Hydrolysis-anaerobic Digestion and Conditions of High Methane Yield	BIAN Ai-qin, YUAN Ye, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1003)