

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.8

第40卷 第8期

目次

2016年京津冀地区红色预警时段PM _{2.5} 污染特征与浓度控制效果	张冲, 郎建奎, 程水源, 王晓琦 (3397)
北京地区秋冬季大气污染特征及成因分析	徐冉, 张恒德, 杨孝文, 程水源, 张天航, 江琪 (3405)
合肥市PM _{2.5} 和PM ₁₀ 中元素组成特征及重污染成因分析	刘可可, 张红, 刘桂建 (3415)
濮阳市秋冬季大气细颗粒物污染特征及来源解析	陈楚, 王体健, 李源昊, 马红磊, 陈璞琰, 王德羿, 张元勋, 乔琦, 李光明, 王文红 (3421)
关中地区细颗粒物碳组分特征及来源解析	康宝荣, 刘立忠, 刘煥武, 李养养, 艾双双, 曹宁, 雷颖 (3431)
长春秋季细颗粒物中有机气溶胶组成特征及来源	吴瑕, 曹芳, 翟晓瑶, 范美益, 张世春, 章炎麟 (3438)
中国城市扩张及空间特征变化对PM _{2.5} 污染的影响	王桂林, 张炜 (3447)
不同湿法脱硫工艺对燃煤电厂PM _{2.5} 排放的影响	邓建国, 马子珍, 李振, 段雷, 蒋靖坤 (3457)
浙江省合成革行业挥发性有机物污染特征及排放系数	徐佳琦, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 姚轶 (3463)
生活垃圾填埋场细菌气溶胶粒径分布及种群特征	马嘉伟, 杨凯雄, 柴风光, 王莹, 郭雪松, 李琳 (3470)
青岛近海生物气溶胶中总微生物的分布特征	官静, 祁建华, 李鸿涛 (3477)
广州饮用水水源地多环芳烃分布、来源及人体健康风险评价	宋玉梅, 王畅, 刘爽, 潘佳钊, 郭鹏然 (3489)
截污调水后滇池表层沉积物中16种PAHs的分布特征	胡昕怡, 高冰丽, 陈坦, 王洪涛, 金军, 饶竹, 朱雪芹, 王雪郡, 魏抱楷, 战楠, 刘彦廷, 戚敏 (3501)
黄河三角洲石油开采区盐渍化农田土壤多环芳烃的分布特征与源解析	邱慧, 刘月仙, 解小凡, 张萌, 王伟 (3509)
风场对太湖梅梁湾水华及营养盐空间分布的影响	余茂蕾, 洪国喜, 朱广伟, 权秋梅, 许海, 朱梦圆, 丁文浩, 李未, 吴挺峰 (3519)
向家坝水库营养盐时空分布特征及滞留效应	王耀耀, 吕林鹏, 纪道斌, 方海涛, 朱晓声, 张庆文, 霍静, 何金艳 (3530)
外源输入对底泥疏浚新生表层磷恢复及迁移的影响	李鑫, 耿雪, 王洪伟, 龚琬晴, 文帅龙, 钟继承, 李大鹏 (3539)
新疆喀什三角洲地下水SO ₄ ²⁻ 化学特征及来源	魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (3550)
黄土区洛川塬地下水化学特征及影响因素分析	李洲, 李晨曦, 华琨, 李志 (3559)
北京市河流秋季浮游动物群落特征分析	王海邻, 刘玉飞, 任玉芬, 贺玉晓, 王思琪, 张红星, 王效科, 李紫鑫 (3568)
三峡水库干流底栖硅藻群落组成及其与环境因子的关系	刘黎, 贺新宇, 付君珂, 杨燕君, 米文梅, 施军琼, 吴忠兴 (3577)
渭河流域水体细菌群落的环境响应及生态功能预测	万甜, 何梦夏, 任杰辉, 闫幸幸, 程文 (3588)
汾河下游水体nirS型反硝化细菌群落组成与无机氮关系	汪银龙, 冯民权, 董向前 (3596)
饮用水快速砂滤池优势微生物群落的代谢功能解析	胡万超, 赵琛, 王巧娟, 刘锐平, 柏耀辉 (3604)
基于污水厂污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶水质控制效果	彭航宇, 李田, 齐悦, 何云鹏, 黄楚玉, 张卓然 (3612)
植被对绿色屋顶径流量和水质影响	章孙逊, 张守红, 张英, 吴思婷 (3618)
光催化/活性炭/纳滤组合工艺处理二级出水及对膜污染的控制	范科文, 李星, 杨艳玲, 周志伟 (3626)
多种材料对水中氨氮的吸附特性	焦巨龙, 杨苏文, 谢宇, 金位栋, 闫玉红, 徐彬 (3633)
不同氨氮浓度对4株常见藻株生长及酶活性的影响	常婷, 许智慧, 程鹏飞, 徐继林, 周成旭 (3642)
3种基质材料对高浓度养殖废水处理效果及降解过程	刘铭羽, 夏梦华, 李远航, 陈坤, 赵聪芳, 李希, 李裕元, 吴金水 (3650)
铝污泥酸化提取液改性沸石的除磷特性及机制	韩芸, 胡玉洁, 连洁, 杨思哲, 齐泽宁 (3660)
缺氧MBBR耦合部分厌氧氨氧化强化城市生活污水深度脱氮	杨岚, 彭永臻, 李健伟, 高锐涛, 王茗, 李夕耀 (3668)
连续流系统中好氧段及沉淀段对污泥及其缺氧段脱氮能力的影响	薛欢婷, 袁林江, 刘小博, 孙恒锐 (3675)
FeS自养反硝化与厌氧氨氧化的耦合脱氮机制	马景德, 潘建新, 李泽敏, 王一显, 吴海珍, 韦朝海 (3683)
ANAMMOX体系中氨与硫酸盐的同步转化条件	董石语, 毕贞, 张文静, 黄勇 (3691)
全国城市污水处理厂中微生物群落的溯源分析	张冰, 吴林蔚, 文湘华 (3699)
不同溶解氧浓度下硝化工艺中微生物种群结构对比	刘文如, 顾广发, 宋小康, 杨殿海 (3706)
异养硝化细菌Acinetobacter junii NP1的同步脱氮除磷特性及动力学分析	杨奎, 陈宁, 任勇翔, 崔坤, 汪旭晖, 肖倩, 郭淋凯 (3713)
Type 0092丝状菌污泥微膨胀在短程硝化中的实现	高春娣, 安冉, 韩徽, 张娜, 任浩, 赵楠, 焦二龙, 彭永臻 (3722)
高盐高碱环境下硝化反硝化过程及N ₂ O产生特征	代伟, 赵剑强, 丁家志, 刘双 (3730)
生物炭对盐碱土壤氨挥发的影响	王一字, 王圣森, 戴九兰 (3738)
两种土壤增效剂对稻田氨挥发排放的影响	周玉玲, 侯朋福, 李刚华, 王绍华, 杨林章, 薛利红, 丁艳锋 (3746)
承德市滦河流域土壤重金属地球化学基线厘定及其累积特征	孙厚云, 卫晓峰, 甘凤伟, 王恒, 何泽新, 贾凤超, 张竞 (3753)
厦门某旱地土壤垂直剖面中重金属迁移规律及来源解析	张炜华, 于瑞莲, 杨玉杰, 胡恭任, 崔建勇, 颜妍, 黄华斌 (3764)
宝鸡市区土壤重金属污染影响因子探测及其源解析	张军, 董洁, 梁青芳, 杨宁宁, 耿雅妮 (3774)
铁铈氧化物对土壤As(V)和P的稳定化效果	林龙勇, 阎秀兰, 杨硕 (3785)
铁锰氧化物在不同水分条件下对土壤As的稳定化作用	周海燕, 邓一荣, 林龙勇, 曹梦华, 钟立荣 (3792)
生物质炭对双季稻水稻土微生物生物量碳、氮及可溶性有机碳氮的影响	刘杰云, 邱虎森, 汤宏, 沈健林, 吴金水 (3799)
有机物料对紫色土微生物量碳、氮及氮素供应的影响	汪月, 张名豪, 赵秀兰 (3808)
土地利用方式对土壤团聚体稳定性和有机碳含量的影响	罗晓虹, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 高明 (3816)
宁南山区退耕还林还草对土壤氮素组成及其转化酶活的影响	高涵, 肖礼, 牛丹, 倪银霞, 黄懿梅 (3825)
不同浸提剂条件下生物炭吸附性有机物的浸出规律	何品晶, 张昊昊, 仇俊杰, 邵立明, 吕凡 (3833)
基于成组生物毒性测试的PM _{2.5} 毒性	江晓栋, 薛银刚, 魏永, 许霞, 刘菲, 薛柯, 施昕澜, 顾铭 (3840)
《环境科学》征订启事 (3587)	
《环境科学》征稿简则 (3595)	
信息 (3611, 3705, 3745)	

多种材料对水中氨氮的吸附特性

焦巨龙^{1,2,3}, 杨苏文^{2,3*}, 谢宇¹, 金位栋^{2,3}, 闫玉红^{2,3}, 徐彬^{2,3}

(1. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063; 2. 中国环境科学研究院湖泊水污染治理与生态修复技术国家重点实验室, 北京 100012; 3. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 针对黑臭水体中氨氮难以去除的问题, 选取沸石、麦饭石、硅藻土、膨润土和活性炭这5种材料, 通过实验考察所选材料对水中氨氮的吸附性能。结果表明, 准二级动力学方程更加适用于5种材料的数据拟合, 得出最大吸附量分别为2.0673、0.9982、0.7580、1.7486和1.0160 mg·g⁻¹, 且接近实验值, 因此化学吸附是主要的吸附方式; 采用Langmuir和Freundlich等温方程对数据进行拟合, 得出硅藻土更适合Langmuir等温方程, 属于单层吸附, 其他4种材料则更适合Freundlich等温方程为多层分子吸附, 且5种材料的吸附都为有利吸附; 通过投加量实验得知, 沸石、硅藻土、膨润土和活性炭对氨氮去除率随投加量增加而升高, 最大去除率分别为100%、10.46%、49.25%和16.87%, 而麦饭石先升高后降低, 投加量为0.4g时, 取得最大值为48.85%; 在pH为4~10, 沸石和麦饭石吸附量先增加后减少, 而硅藻土、膨润土和活性炭的吸附量缓慢升高; 5种材料氨氮解吸量随初始浓度升高而升高。

关键词: 材料; 氨氮; 吸附; 黑臭水体; 修复

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)08-3633-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201811199

Adsorption Properties of Ammonia Nitrogen in Aqueous Solution by Various Materials

JIAO Ju-long^{1,2,3}, YANG Su-wen^{2,3*}, XIE Yu¹, JIN Wei-dong^{2,3}, YAN Yu-hong^{2,3}, XU Bin^{2,3}

(1. College of Environment and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 2. National Engineering Laboratory for Lake Pollution Control and Ecological Restoration, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Focusing on the removal of ammonia nitrogen from polluted water, the absorption properties of five materials (zeolite, maifanite, diatomite, bentonite, and activated carbon) were tested. Results showed that the pseudo-second-order kinetic equation was suitable for data fitting for the five materials. The maximum theoretical adsorption capacities of the five materials were 2.0673 mg·g⁻¹, 0.9982 mg·g⁻¹, 0.7580 mg·g⁻¹, 1.7486 mg·g⁻¹, and 1.0160 mg·g⁻¹, respectively, which were close to the experimental value. Chemical-based adsorption was the main mode of adsorption. Data for diatomite were fitted using the Langmuir isotherm equation, and belonged to the single-layer molecular adsorption group, while the other four materials were fitted using the Freundlich isotherm equation, belonging to the multi-layer molecular adsorption group. Moreover, the results showed that the removal rates of ammonia nitrogen by zeolite, diatomite, bentonite, and activated carbon increased with an increase in dosage, and the maximum removal rates were 100%, 10.46%, 49.25%, and 16.87%, respectively. A maifanite dosage of 0.4g achieved the maximum removal rate of 48.85%. At pH 4-10, the adsorption capacities of zeolite and maifanite first increased and then decreased, while that of diatomite, bentonite, and activated carbon slowly increased. The desorption capacity of the five tested materials increased with an increase in the initial concentration of ammonia nitrogen.

Key words: adsorption materials; ammonia nitrogen; adsorption; polluted water body; remediation

水体黑臭成为危害城市水环境安全的重要隐患。城市水体黑臭主要是由人类向水中排入过量有机污染物, 配合水中微生物和藻类的新陈代谢, 水体缺氧致使厌氧微生物大量繁殖, 产生H₂S和NH₃等恶臭气体, S²⁻与水中存在的Fe²⁺和Mn²⁺等离子形成黑色物质致使水体发黑^[1]。随着各种措施的实施, 水体污染负荷大大降低, 黑臭现象有所好转, 但氨氮难以去除的问题随之凸现出来^[2]。

氨氮作为评价水体黑臭的重要指标之一(还包括溶解氧、氧化还原电位和透明度), 是水体中主要的耗氧物质, 也是水体富营养和环境污染的一种

重要物质, 进入水体可促使水生动物植物大量繁殖, 造成水体缺氧, 严重影响水质^[3]。以游离氨形式存在的氮元素, 会作为有毒物质影响血液与氧的结合, 对鱼类及其他水生生物产生负作用并通过食物链对人类健康造成危害^[4]。因此, 氨氮超标是现代城市水体黑臭治理过程中急需解决的问题。

收稿日期: 2018-11-26; 修订日期: 2019-02-23

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07204005); 南昌航空大学研究生创新专项(YC2017013)

作者简介: 焦巨龙(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理工艺, E-mail: jil1034441586@163.com

* 通信作者, E-mail: yangsw@craes.org.cn

吸附法以其操作方便、工艺简单和稳定性高等特点常被作为去除水中氮磷的有效方法,污水处理中主要通过污水中的氮磷之间进行物理吸附、配位体交换或表面沉淀等反应达到去除氮磷的目的^[5]. 吸附材料通常有孔隙率高,比表面积大,吸附活性位点多等特点,对去除污染物有着至关重要的作用. 然而,污水处理中常用吸附剂(活性炭、活性氧化铝和硅胶等)多为人工合成或经过物理和化学改性等处理,操作繁琐,生产、采购价格昂贵,使用过程中可能会引入某些有毒有害物质,对自然水体生态造成破坏,造成二次污染,因此不适合水体修复工程中大量使用.

本实验首先选取常用的吸附氨氮的材料——沸石和活性炭,同时经挑选,选取矿物类吸附剂:麦饭石、硅藻土和膨润土,此类吸附剂也常用作吸附材料处理水中重金属^[6]和有机染料^[7]等对环境有害物质,且来源广泛,但研究其对氨氮处理效果较少. 本文通过多种实验,模拟黑臭水体氨氮特性,研究 5 种材料对氨氮的吸附特性,旨在挑选出适合黑臭水体治理工程中可大量使用、效果明显、价格低廉的材料.

1 材料与方法

1.1 实验材料及预处理

本实验采用 5 种不同的材料,分别为沸石、麦饭石、硅藻土、膨润土和活性炭. 沸石和麦饭石采购于石家庄灵寿县某矿石加工厂;硅藻土、膨润土和活性炭采购于国药集团;所有材料均通过粉碎机粉碎,去除杂质,过 100 目筛,取筛下物于烘箱中 105℃ 烘干 24 h,取出后置于干燥器中冷却备用.

所使用的试剂有氢氧化钠、盐酸、酒石酸钾钠、碘化钾、碘化汞和三氯化六氨合钴,均为分析纯,氯化铵为优级纯,国药集团生产;溶液配制均采用新制备的去离子水;实验中不同浓度氨氮溶液均由氨氮储备液稀释而得,储备液配制方法:准确称取 3.819 0 g 经 105℃ 烘干的优级纯氯化铵,溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,得到浓度为 1 000 mg·L⁻¹ 的储备液.

1.2 实验内容

1.2.1 吸附实验

考察 5 种材料对氨氮的吸附特性(动力学、等温线、投加量和溶液 pH). 吸附实验步骤为:配制特定浓度的氨氮溶液,并使用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 和 HCl 溶液调节 pH 为特定值,称取 0.2 g 吸附材料于 50 mL 离心管中,加入 40 mL 氨氮溶液,置于 25℃ 恒温振荡箱中以 150 r·min⁻¹ 进行振荡,一定时

间后取出离心,并测定上清液中氨氮浓度,采用公式(1)计算材料对氨氮的单位吸附量:

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

式中, Q_e 为材料对溶液中氨氮的单位吸附量, mg·g⁻¹; c_0 和 c_e 分别为初始和吸附平衡时氨氮溶液的浓度, mg·L⁻¹; V 为溶液体积, L; m 为投加的材料质量, g.

吸附动力学实验:初始浓度为 30 mg·L⁻¹, pH 为 7, 振荡时间为 5 ~ 480 min. 吸附等温线实验:初始浓度为 10 ~ 250 mg·L⁻¹, pH 为 7, 振荡时间为 120 min. 投加量实验:氨氮浓度为 30 mg·L⁻¹, 氨氮溶液加入量为 20 mL, 材料投加量为 0.1 ~ 0.5 g, pH 为 7, 振荡时间为 120 min, 采用公式(2)计算氨氮去除率. pH 影响实验:初始浓度为 30 mg·L⁻¹, pH 分别为 4、5、6、7、8、9 和 10, 振荡时间为 120 min.

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

式中, R 为氨氮的去除率, %; c_0 和 c_e 分别为初始和吸附平衡时氨氮溶液的浓度, mg·L⁻¹; V 为吸附溶液的体积, L.

1.2.2 解吸实验

取不同浓度下吸附饱和后的材料,使用 95% 的无水乙醇洗涤 3 次,置于 65℃ 电热鼓风干燥箱中干燥 24 h;取出干燥后的材料加入 40 mL 的去离子水,置于恒温振荡器中振荡一定时间,转速 150 r·min⁻¹,取出后静置稳定 24 h,高速离心,取适量上清液测定其氨氮浓度并采用公式(3)得出解吸量:

$$q_d = \frac{c_d V}{m} \quad (3)$$

式中, q_d 为氨氮解吸量, mg·g⁻¹; c_d 为振荡后氨氮解吸浓度, mg·L⁻¹; V 为加入去离子水体积, L; m 为材料质量, g.

1.2.3 分析方法

根据国标 HJ 537-2009 采用纳氏试剂分光光度法测定氨氮浓度. 材料表面形貌使用日本日立 SU8010 冷场发射扫描电镜观察测定. 采用六氨合钴离子交换法测定阳离子交换量^[8](cation exchange capacity, CEC):称取适量材料于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 六氨合钴离子溶液,密封,置于恒温振荡器中,设定温度为 25℃,以 150 r·min⁻¹ 振荡交换 1 h. 振荡结束,静置 30 min,离心取上清液于 475 nm 处测定吸光度并计算上清液中六氨合钴离子浓度,采用公式(4)计算阳离子交换量:

$$CEC = \frac{300(c_0 - c)V}{m} \quad (4)$$

式中, CEC 为材料中阳离子交换量, $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_0 为空白实验浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c 为振荡交换后溶液浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为浸提剂体积, mL; m 为材料质量, g.

2 结果与讨论

2.1 材料特性表征

表 1 为 5 种材料的阳离子交换量测定数据. 材料中阳离子交换量值越高, 说明材料内部有大量吸附位点, 其饱和吸附量也越大^[9]. 结果显示, 膨润土阳离子交换量值最大, 为 $43.04 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最小为硅藻土, $1.29 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

5 种材料的扫描电镜结果如图 1 所示. 图 1 (a)、1(b)为沸石电镜, 可以看出材料表面粗糙, 凹凸不平, 呈鱼鳞状. 从图 1(c)看出麦饭石微观呈不规则状(片状、块状等), 表面致密, 截面出现不同程度的褶皱, 未观察到微孔等其他特殊结构. 相比之下, 硅藻土的微观结构较规则[图 1(d)], 呈圆盘状, 材料表面布满孔径不一且粗糙的微孔, 这

可能是由于其表面存在过多的杂质和有机物^[10]. 图 1(e)中, 电镜下的膨润土形如纸团状结构, 边缘不规则并且有着轻微弯曲, 电镜结果与 Mo 等^[11]的研究结果一致. 实验所采用的活性炭[图 1(f)]多为不规则块状, 活性炭表面未发现孔状结构, 因此活性炭对氨氮的吸附可能是通过活性炭活化过程中产生的化学基团进行的^[12].

表 1 5 种材料阳离子交换量值/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 1 Cation exchange capacities of the five test materials/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$

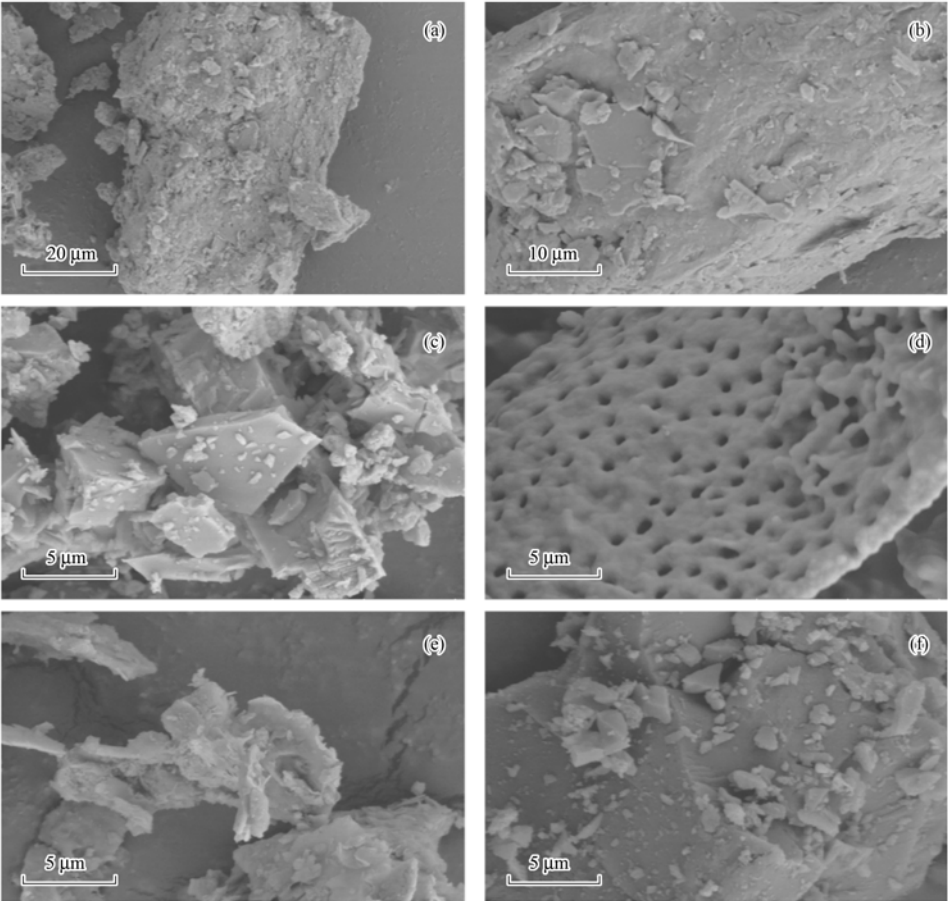
材料	硅藻土	膨润土	活性炭	沸石	麦饭石
CEC	1.29	43.04	7.91	23.26	5.50

2.2 吸附特性分析

2.2.1 吸附动力学

5 种材料的动力学研究中分别采用 3 种动力学方程进行拟合, 拟合曲线见图 2, 拟合参数见表 2. 通过 3 种不同吸附动力学方程拟合氨氮吸附过程, 可以识别材料的吸附机制^[13]. 本文采用准一级动力学方程、准二级动力学方程^[14]以及颗粒内扩散方程^[15]对实验数据进行拟合.

准一级动力学方程(Pseudo-first-order)表示为:



(a)和(b) 沸石; (c) 麦饭石; (d) 硅藻土; (e) 膨润土; (f) 活性炭

图 1 5 种材料的扫描电镜

Fig. 1 SEM images of five test materials

$$Q_t = Q_e [1 - e^{-K_{1P}t}] \tag{5}$$

准二级动力学方程 (Pseudo-second-order) 表示为:

$$Q_t = \frac{K_{2P}Q_e^2t}{(1 + Q_eK_{2P}t)} \tag{6}$$

颗粒内扩散方程 (Intraparticle diffusion model) 表示为:

$$Q_t = K_{3P}t^{0.5} + c \tag{7}$$

式中, Q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, min ; Q_e 为平衡时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_{1P} 为准一级动力学方程的吸附速率常数, min^{-1} ; K_{2P} 为准二级动力学方程的吸附速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$; K_{3P} 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$; c 为经验常数, 与边界层厚度相关, c 值越大边界层效应越大^[16].

从图 2 中可得出, 5 种吸附材料对水中氨氮的吸附分为快速吸附过程和吸附平衡过程. 快速吸附过程, 0 ~ 120 min, 选取的材料吸附量随时间增加而增加, 快速吸附主要由于材料本身有着大量的吸附空闲位点, 随着吸附过程的进行, 空闲吸附位点

迅速被 NH_4^+ 占据, 形成快速吸附阶段; 120 min 过后, 5 种材料吸附量不再随时间增加而增加, 在一定范围内波动, 即判定为吸附平衡阶段. 平衡阶段的出现是由于材料层间可交换的阳离子全部被水中的 NH_4^+ 交换, 吸附位点全部被占据. 通过研究材料吸附污染物的动力学, 可以将其吸附过程控制在较短时间, 提高效率、降低能耗^[17]. 对比 5 种材料的平衡吸附量, 沸石平衡吸附量最大, 达到 $2.07\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其次为膨润土, 麦饭石, 活性炭和硅藻土, 平衡吸附量分别为 1.77 、 1.03 、 1.02 和 $0.75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

5 种材料拟合得到的参数见表 2. 从中可知, 准一级动力学方程对 5 种材料拟合得到的 R^2 均在 0.81 以下, 且整体低于准二级动力学方程拟合得到的 R^2 值. 同时, 准二级动力学拟合方程计算得到的平衡吸附量更加接近实验得到的最大吸附量, 分别为 $2.067\ 3$ 、 $0.998\ 2$ 、 $0.758\ 0$ 、 $1.748\ 6$ 和 $1.016\ 0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 因此, 准二级动力学拟合方程更加准确地描述了实验材料吸附的全过程, 可以判断 5 种材料对氨氮的吸附以化学吸附为主.

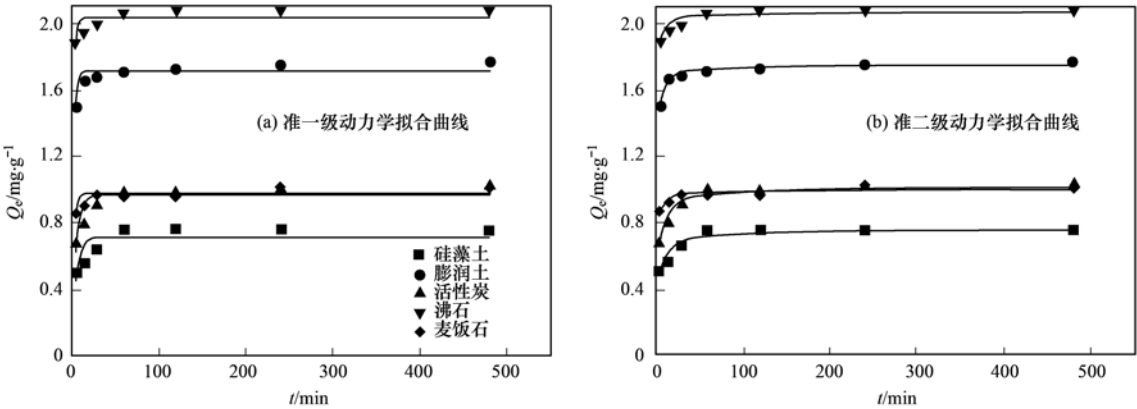


图 2 5 种材料对氨氮吸附的动力学拟合曲线

Fig. 2 Dynamic fitting curves for the five test materials with respect to ammonia nitrogen adsorption

表 2 5 种材料对氨氮吸附的动力学拟合参数

Table 2 Dynamic fitting parameters for the five test materials with respect to ammonia nitrogen adsorption

材料	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	Q_e	K_{1P}	R^2	Q_e	K_{2P}	R^2
硅藻土	0.718 3	0.196 25	0.541 51	0.758 0	0.409 91	0.857 64
膨润土	1.717 4	0.406 17	0.808 6	1.748 6	0.664 19	0.973 75
活性炭	0.967 8	0.209 54	0.677 56	1.016 0	0.342 07	0.943 82
沸石	2.041 7	0.525 05	0.494 21	2.067 3	0.943 22	0.830 61
麦饭石	0.977 6	0.413 97	0.536 1	0.998 2	1.093 85	0.831 99

为了更好地了解材料的扩散机制, 采用颗粒内扩散模型来分析其机制. 根据颗粒内扩散模型理论, 若 Q_t 与 $t^{0.5}$ 曲线为通过原点的直线, 则颗粒内扩散为吸附速率唯一限制因素; 若 Q_t 与 $t^{0.5}$ 曲线为不通过原点的直线, 则颗粒内扩散为吸附速率的限

制因素^[13]. 如图 3 所示, 5 种材料对氨氮吸附分为 3 个阶段. 第一阶段为表面的快速吸附, 由于 NH_4^+ 迅速穿过边界层扩散至材料表面, 迅速在表面聚集, 并与材料表面结合形成了一条过原点的直线; 第二阶段进入吸附速率放缓的扩散阶段, 氨氮分子

向材料内部孔隙进行扩散吸附，导致图中第二阶段斜率下降，吸附速率放缓；第三阶段则为吸附平衡期，主要原因是材料内外部吸附位点全部被分子占据。由于第一、三阶段为表面聚集和平衡阶段，因此表 3 列出的为第二阶段缓慢吸附拟合后的参数。公式(7)中 c 表示方程的截距，通过计算，5 种材料的 c 值全部为非零值，表明缓慢吸附阶段，颗粒内扩散不是影响材料吸附氨氮的唯一因素。

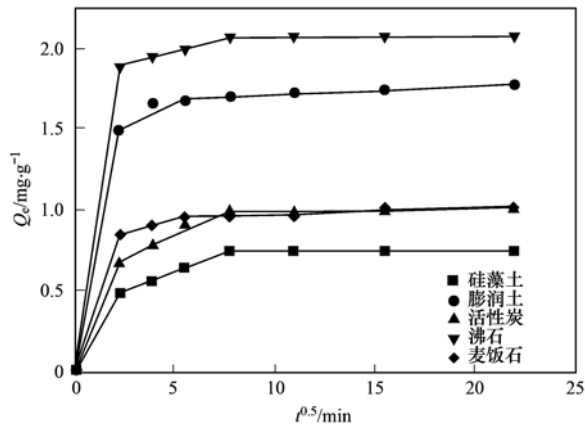


图 3 5 种材料吸附氨氮的颗粒内扩散拟合曲线

Fig. 3 Fitting curves for the intra-particle diffusion model of ammonia nitrogen absorption by the five test materials

表 3 5 种材料吸附氨氮的颗粒内扩散模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters for the intra-particle diffusion model of ammonia adsorption by the five test materials

材料	K_{3P}	c	R^2
硅藻土	0.046 5	0.392 3	0.992 8
膨润土	0.058 3	1.386 8	0.706 8
活性炭	0.056 9	0.569 3	0.947 7
沸石	0.031 0	1.829 2	0.993 1
麦饭石	0.034 0	0.781 2	0.999 9

2.2.2 吸附等温线

吸附等温线是描述体系中吸附剂表面和溶液中吸附质数量关系的曲线^[14]。本实验通过 Langmuir 和 Freundlich 等温方程对不同材料的吸附数据进行拟合并研究。Langmuir 公式为理论公式，根据吸附的物质只有一层分子厚的假定推导出来的，由于吸附剂表面积是一定的，公式中必然会出现吸附量的极限值。Freundlich 公式则属于经验公式，用来描述多层分子吸附的过程^[18]。对于吸附的实验数据，通过作图来求出对应常数以确定更加符合何种等温模型。两种模型分别表述如下。

Langmuir 等温吸附公式可表述为：

$$Q_e = \frac{Q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \tag{8}$$

Freundlich 等温吸附模型可以表述为：

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \tag{9}$$

式中， Q_e 为单位质量吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； c_e 为平衡溶液中氨氮的浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； Q_m 为最大吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； K_L 和 K_F 表示吸附表面强度的常数， $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ； n 为吸附强度指标。

此外，通过分离因子 R_L 可以判断所用吸附材料是否有效吸附水中污染物^[19]：

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \tag{10}$$

式中， c_0 为溶液中氨氮初始浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； R_L 值受吸附质起始值浓度影响，当 $0 < R_L < 1$ ，判断为有利吸附（优惠吸附）； $R_L > 1$ 为不利吸附（非优惠吸附）； $R_L = 1$ 为线性吸附； $R_L = 0$ 为不可逆吸附^[20]。

Langmuir 和 Freundlich 拟合曲线见图 4。从中可知，随着溶液中氨氮初始浓度的增加，材料的平衡吸附量也随之增高，高浓度下，吸附量增加较缓慢，这是由于单位吸附材料随着初始浓度的增高能够与更多的 NH_4^+ 接触。随后， NH_4^+ 在有效吸附位点趋于饱和，吸附速率放缓。表 4 为 2 种等温吸附模型对不同材料的拟合后得出的参数。从中可知，硅藻土 Langmuir 方程拟合相关系数 R^2 大于 Freundlich 方程拟合相关系数，因此硅藻土对氨氮的吸附类型为单层吸附。此外，Langmuir 模型中 K_L 的值代表材料表面的吸附结合能^[21]，5 种材料的

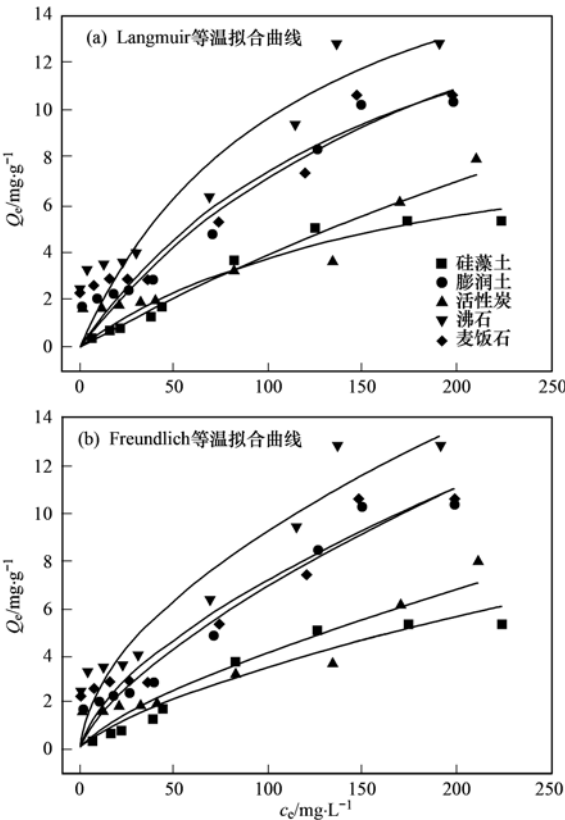


图 4 5 种材料 Langmuir 和 Freundlich 等温方程拟合曲线

Fig. 4 Langmuir and Freundlich adsorption isotherms for the five test materials

K_L 值由大到小为沸石, 麦饭石, 硅藻土, 膨润土和活性炭, 拟合结果与实验所得结果不一致. 而其他 4 种材料则符合 Freundlich 等温方程, 属于多层分子吸附. 对比其它拟合相关系数 R^2 , 其它 4 种材料则更加符合 Freundlich 等温方程, 为多层分子吸附.

表 4 5 种材料对氨氮吸附等温方程拟合参数

材料	Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程		
	Q_e	K_L	R^2	n	K_F	R^2
硅藻土	10.503 5	0.005 61	0.953 55	1.462 37	0.150 72	0.920 09
膨润土	22.640 02	0.004 64	0.936 84	1.473 1	0.304 01	0.946 78
活性炭	30.834 76	0.001 47	0.789 72	1.411 72	0.158 17	0.828 52
沸石	20.674 26	0.008 78	0.825	1.821 05	0.738 98	0.868 36
麦饭石	19.951 61	0.005 96	0.835 29	1.611 44	0.412 61	0.864 08

由图 5 可知, 5 种材料的 R_L 随氨氮初始浓度增加而减小, 值均在 0 ~ 1 之间, 表明吸附为有利吸附. 同时, 模型中 n 作为吸附强度指标, $n < 1$ 属于差吸附, $1 < n < 2$ 为难度适中的吸附, $2 < n < 10$ 属于良好吸附^[13]. 由表 4 可知, 5 种材料中的 n 值在 1 ~ 2 之间, 为难度适中的吸附.

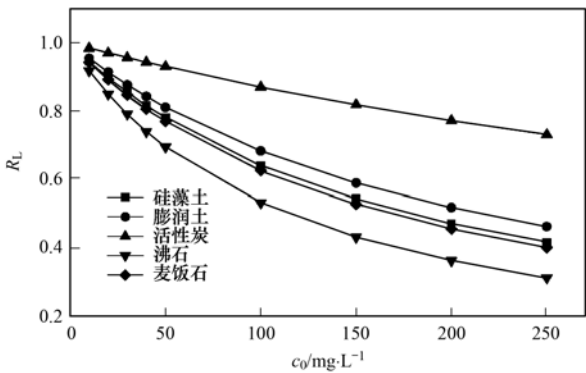


图 5 R_L 随初始浓度变化曲线

Fig. 5 Variation in R_L relative to the initial concentration

动力学和等温线测定结果与阳离子交换量数据有所不同, 而阳离子交换量通常是由层间可交换性阳离子及断面破键水解吸附阳离子共同贡献的^[23]. 通常情况下, 沸石, 膨润土等矿石材料骨架由不同形式的硅酸盐或硅氧结构组成, 其中的硅被铝或其他金属代替, 使得其微观结构带有负电荷, 与 Na^+ 等阳离子结合, 聚集在材料内部^[24, 25]. 5 种材料中膨润土的 CEC 值高于沸石, 但其吸附量却低于沸石. 从图 1 可知, 膨润土外观边缘不规则并且有着轻微弯曲, 致使表面附着更多的阳离子, 而这些阳离子并未在平衡骨架电性中起到作用, 在振荡实验中也与六氨合钴离子发生交换. 同时也可推测出膨润土对氨氮有效吸附位点位于层间隙和微孔中. 活性炭通常对污染物吸附通过范德华力或者化学键, 表面通过范德

Freundlich 模型中 K_F 越大, 吸附容量越大^[22]. 沸石 K_F 值最大, 对溶液中氨氮的吸附量也最大, 其他 4 种材料依次为麦饭石, 膨润土, 活性炭和硅藻土, 所得结果与实验一致, 因此 Freundlich 更好地描述了材料对氨氮的吸附.

华力结合部分的阳离子会与六氨合钴离子发生交换, 但对氨氮的去除并未起到太大作用. 硅藻土表面层由杂质和有机物构成, 使得表面微孔孔径不一, 少量的阳离子存在于表面的微孔中, 减弱对氨氮吸附的能力.

2.2.3 不同投加量对氨氮的去除效果

图 6 为 5 种材料不同投加量对氨氮吸附的影响. 从中可知, 随着投加量的增加, 硅藻土、膨润土、活性炭和沸石对水中氨氮的吸附效果随着增加, 投加量为 0.5 g 时, 氨氮去除率最大, 4 种材料对吸附水中氨氮去除率分别为 10.46%、49.25%、16.87% 和 100%. 当麦饭石投加量为 0.4 g 时, 去除率最高为 48.85%, 然而投加量为 0.5 g 时, 对氨氮去除率下降至 39.2%. 这个现象出现可能是在材料投加量少时, NH_4^+ 会大量聚集在材料颗粒与颗粒之间, 这样, 吸附向有利方向进行, 即 NH_4^+ 被材料吸附; 随着材料的投加量增加, 颗粒之间的距离减小, 使得 NH_4^+ 存在空间减小, 不利于 NH_4^+ 与吸附位点结合, 导致吸附量减小^[26].

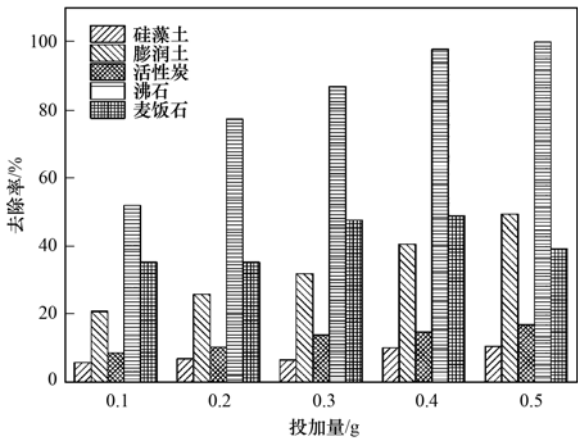


图 6 5 种材料投加量对氨氮的去除影响

Fig. 6 Influence of the dosage of the five test materials on the removal of ammonia nitrogen

2.2.4 不同初始 pH 对氨氮去除影响

考察 pH 对氨氮吸附的影响, 结果如图 7. 溶液 pH 是影响吸附效果的重要条件, H^+ 或者 OH^- 在溶液中可能会改变吸附剂表面电荷^[27]. 5 种材料在碱性条件下均得到最高的吸附量. 沸石和麦饭石随着 pH 升高, 其吸附量先增加后减少, 在 $pH = 8$ 时得到最大吸附量, 为 $4.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 硅藻土、膨润土和活性炭在整个 pH 范围内缓慢增长, 在 $pH = 10$ 时取得最大值分别为 1.26 、 1.85 和 $1.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 在酸性条件下, 材料表面被 H^+ 质子化, NH_4^+ 与材料表面发生排斥, 降低了材料对 NH_4^+ 的结合力; 随着 pH 升高, 质子化作用减弱, 吸附量也随之升高并至最大值; 同时 NH_4^+ 在水中与 $NH_3 \cdot H_2O$ 发生公式(11)和(12)的转化^[28], NH_4^+ 含量逐渐减少, 与内部阳离子交换能力被削弱, 吸附量减小. 因此 pH 值很大程度上会影响对氨氮的吸附.

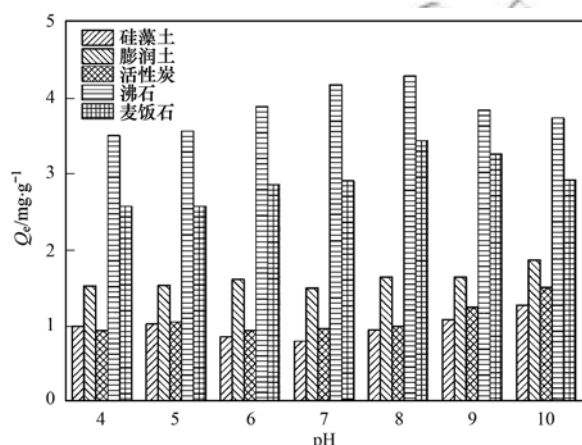
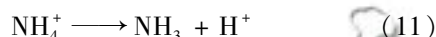


图 7 pH 值对 5 种材料吸附氨氮的影响

Fig. 7 Effect of pH on ammonia nitrogen adsorption by the five test materials

2.3 解吸特性分析

吸附材料对氨氮吸附饱和后在水中的解吸性能是选择材料的重要依据, 通过解吸能力可以判断材料的稳定性^[29, 30]. 对于 5 种材料的解吸实验, 从图 8 和图 9 中看出解吸量全部随初始浓度的升高而升高. 初始浓度的增高, 溶液和材料表面及内部形成浓度差, 所形成的浓度差为 NH_4^+ 扩散提供动力, 首先快速聚集至材料表面, 然后向材料内部迁移, 浓度越大导致 NH_4^+ 能量越大, 向内部迁移速率也就越大, 导致材料吸附量增大的同时, 吸附饱和后也使 NH_4^+ 在材料表面形成聚集, 不能向内部迁移. 解吸条件下, 在表面积累或处于迁移状态下的 NH_4^+ 随初始浓度增加而增加, 因此 5 种材料解吸的 NH_4^+ 量随初始浓度增加而增加^[31].

结合阳离子交换量和表面微观结构分析, 膨润土微观结构表面及边缘不规则容易在表面附着不能进行有效交换的阳离子, 表面未有效结合的 NH_4^+ 在振荡过程中脱离材料表面重新进入水体, 导致膨润土解吸量最大, 造成二次污染. 沸石、麦饭石表面褶皱等结构使其具有较大比表面积, 表面会附着聚集 NH_4^+ , 随着初始浓度升高, 附着在表面的 NH_4^+ 较多, 解吸量较大, 但低于膨润土, 由于二者吸附量较大, 解吸量所占比例较小; 相比于硅藻土和活性炭, 表面结构单一, CEC 值小, 致使其吸附量、解吸量都很低.

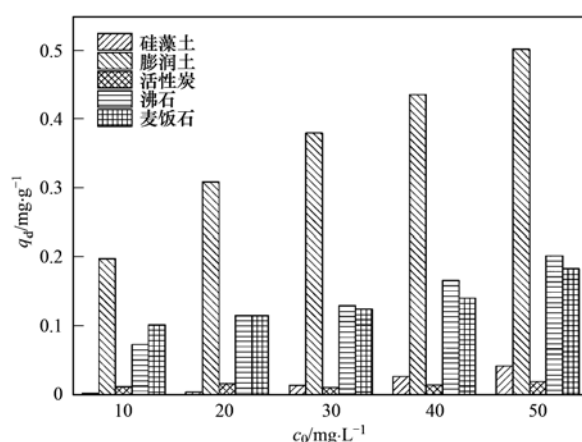


图 8 中、低浓度解吸效果

Fig. 8 Medium and low concentration desorption effects

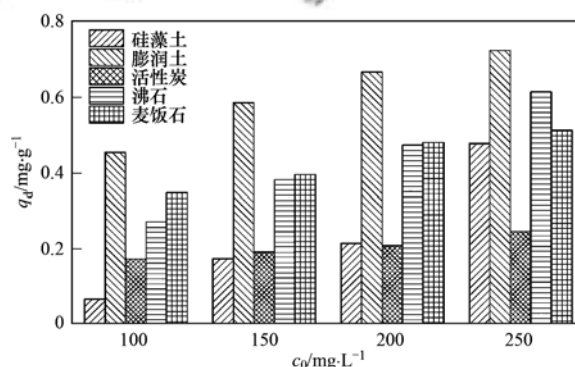


图 9 高浓度解吸效果

Fig. 9 High concentration desorption effects

3 结论

(1) 通过对材料吸附数据的拟合, 5 种材料对氨氮的吸附均符合准二级动力学方程, 以化学吸附为主; 颗粒内扩散影响其吸附过程, 但非唯一控制因素; 通过对等温吸附数据拟合, 硅藻土更适合 Langmuir 等温方程, 为单层分子吸附, 而其他 4 种材料更加符合 Freundlich 等温方程, 则为多层分子吸附.

(2) 氨氮去除率随投加量增加而提高. 5 种材料对于低浓度氨氮去除有良好效果, 均适合轻度黑

臭水体氨氮的去除;沸石更加适合用于重度黑臭水体中氨氮的去除。

(3)不同 pH 条件下,沸石和麦饭石对氨氮的吸附量先增加后减少,在 pH = 8 时取得最大吸附量;其他 3 种材料在实验 pH 值范围内吸附量缓慢升高。

(4)5 种材料相对比,膨润土解吸能力较强,不适合长时间吸附水中氨氮;硅藻土和活性炭吸附量小,解吸能力弱,可在水体中长时间吸附氨氮;沸石和麦饭石吸附量大,解吸能力适中,工程中材料选取可视实际情况选择。

参考文献:

- [1] 王旭,王永刚,孙长虹,等.城市黑臭水体形成机理与评价方法研究进展[J].应用生态学报,2016,27(4):1331-1340.
Wang X, Wang Y G, Sun C H, *et al.* Formation mechanism and assessment method for urban black and odorous water body: a review[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2016, 27(4): 1331-1340.
- [2] 何岩,沈叔云,黄民生,等.城市黑臭河道底泥内源氮硝化-反硝化作用研究[J].生态环境学报,2012,21(6):1166-1170.
He Y, Shen S Y, Huang M S, *et al.* Research of nitrification-denitrification regarding endogenous nitrogen from urban malodorous river sediments: a review [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(6): 1166-1170.
- [3] 郑晨.炭黑的改性及其吸附水中氮磷的效能和机制研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
Zheng C. Modification of carbon black and its efficiency and mechanisms of adsorbing ammonia nitrogen and phosphate in water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [4] Miladinovic N, Weatherley L R. Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 135(1-2): 15-24.
- [5] 张楠.铝锰 & 沸石复合吸附材料强化去除水中氨氮与磷酸盐[D].西安:西安建筑科技大学,2018.
Zhang N. Study on the enhanced removal of ammonium and phosphate from aqueous solution by granular aluminum-manganese bimetal oxide&zeolite composite adsorbent [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.
- [6] Naseem R, Tahir S S. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent [J]. Water Research, 2001, 35(16): 3982-3986.
- [7] 李琨琪.基于改性沸石吸附剂对染料废水的吸附研究[D].保定:华北电力大学(保定),2016.
Li K Q. Modified zeolite-based adsorbents for dye removal in wastewater treatment[D]. Baoding: North China Electric Power University (Baoding), 2016.
- [8] 胡秀荣,吕光烈,杨芸.六氨合钴离子交换法测定粘土中阳离子交换容量[J].分析化学,2000,28(11):1402-1405.
Hu X R, Lu G L, Yang Y. Determination of cation-exchange capacity in clay [Co(NH₃)₆]³⁺ exchange method[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, 28(11): 1402-1405.
- [9] 孙晓慧,卢瑛莹,陈曙光,等.膨润土对复合污染中表面活性剂的吸附及机理[J].环境科学,2007,28(4):838-842.
Sun X H, Lu Y Y, Chen S G, *et al.* Sorption and mechanism of surfactants on bentonite in combined pollution [J]. Environmental Science, 2007, 28(4): 838-842.
- [10] Aguedal H, Iddou A, Aziz A, *et al.* Effect of thermal regeneration of diatomite adsorbent on its efficacy for removal of dye from water [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 16(1): 113-124.
- [11] Mo W, He Q Z, Su X J, *et al.* Preparation and characterization of a granular bentonite composite adsorbent and its application for Pb²⁺ adsorption[J]. Applied Clay Science, 2018, 159: 68-73.
- [12] 范延臻,王宝贞.活性炭表面化学[J].煤炭转化,2000,23(4):26-30.
Fan Y Z, Wang B Z. Surface chemistry of activated carbon[J]. Coal Conversion, 2000, 23(4): 26-30.
- [13] 张翔凌,邓礼楚,方晨佳,等.不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能[J].环境科学,2019,40(1):300-309.
Zhang X L, Deng L C, Fang C J, *et al.* Adsorption of Cr(VI) in water by maifanite modified with different LDHs coatings [J]. Environmental Science, 2019, 40(1): 300-309.
- [14] 马锋锋,赵保卫,刁静茹,等.牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J].环境科学,2015,36(5):1678-1685.
Ma F F, Zhao B W, Diao J R, *et al.* Ammonium adsorption characteristics in aqueous solution by dairy manure biochar [J]. Environmental Science, 2015, 36(5): 1678-1685.
- [15] 唐登勇,黄越,胥瑞晨,等.改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征[J].环境科学,2016,37(6):2195-2201.
Tang D Y, Huang Y, Xu R C, *et al.* Adsorption behavior of low concentration phosphorus from water onto modified reed biochar [J]. Environmental Science, 2016, 37(6): 2195-2201.
- [16] 姜博汇,林建伟,詹艳慧,等.不同铝负载量改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比[J].环境科学,2017,38(6):2400-2411.
Jiang B H, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Comparison of phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonites with different zirconium loading levels [J]. Environmental Science, 2017, 38(6): 2400-2411.
- [17] 杨雪,张士秋,侯其东,等.生物炭的制备及其镁改性对污染物的吸附行为研究[J].环境科学学报,2018,38(10):4032-4043.
Yang X, Zhang S Q, Hou Q D, *et al.* Study on the preparation of biochar and adsorption behavior of Mg-modified biochar to pollutants [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(10): 4032-4043.
- [18] 许保玖.当代给水与废水处理原理讲义[M].北京:清华大学出版社,1983.
- [19] 刘莹,刘晓晖,张亚茹,等.三种人工湿地填料对低浓度氨氮废水的吸附特性[J].环境化学,2018,37(5):1118-1127.
Liu Y, Liu X H, Zhang Y R, *et al.* Adsorption properties of low concentration ammonia nitrogen wastewater by three constructed wetland fillers [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(5): 1118-1127.
- [20] 王丹赫,张宏华,林建伟,等.四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用[J].环境科学,2018,39(11):5024-5035.
Wang D H, Zhang H H, Lin J W, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solutions on sediments amended with magnetite-modified zeolite [J]. Environmental Science, 2018, 39(11): 5024-5035.
- [21] 黄华,王雅雄,唐景春,等.不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对苯的吸附性能[J].环境科学,2014,35(5):1884-1890.

- Huang H, Wang Y X, Tang J C, *et al.* Properties of maize stalk biochar produced under different pyrolysis temperatures and its sorption capability to naphthalene[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1884-1890.
- [22] 于长江,董心雨,王苗,等.海藻酸钙/生物炭复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能和机制[J]. *环境科学*, 2018, **39**(8): 3719-3728.
- Yu C J, Dong X Y, Wang M, *et al.* Preparation and characterization of a calcium alginate/biochar microsphere and its adsorption characteristics and mechanisms for Pb(II) [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(8): 3719-3728.
- [23] 彭同江,孙红娟,孙金梅,等.金云母-蛭石间层矿物阳离子交换容量的影响因素研究[J]. *矿物岩石*, 2009, **29**(1): 14-19.
- Peng T J, Sun H J, Sun J M, *et al.* Research on the affecting factors of cation exchanging capacity of phlogopite-vermiculite interstratified mineral[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2009, **29**(1): 14-19.
- [24] Putra E K, Pranowo R, Sunarso J, *et al.* Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics [J]. *Water research*, 2009, **43**(9): 2419-2430.
- [25] 穆卫军. 硅基介孔材料改性吸附/捕集 CO₂ 研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- Mu W J. Study on modified silicon-based mesoporous materials for CO₂ adsorption and capture[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [26] Vilar V J P, Botelho C M S, Boaventura R A R. Equilibrium and kinetic modelling of Cd(II) biosorption by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste[J]. *Water Research*, 2006, **40**(2): 291-302.
- [27] 安增莉,侯艳伟,蔡超,等.水稻秸秆生物炭对 Pb(II) 的吸附特性[J]. *环境化学*, 2011, **30**(11): 1851-1857.
- An Z L, Hou Y W, Cai C, *et al.* Lead(II) adsorption characteristics on different biochars derived from rice straw[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **30**(11): 1851-1857.
- [28] Sugahara H, Takano Y, Ogawa N O, *et al.* Nitrogen isotopic fractionation in ammonia during adsorption on silicate surfaces [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2017, **1**(1): 24-29.
- [29] 胡洁蕴,李淑芹,宋歌,等.北京市北运河沉积物对氮、磷的吸附/解吸动力学特征[J]. *湖泊科学*, 2018, **30**(3): 650-659.
- Hu J Y, Li S Q, Song G, *et al.* Adsorption/desorption dynamic characteristic of sediments on nitrogen and phosphorus in the north Grand Canal of Beijing[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2018, **30**(3): 650-659.
- [30] 王冰,赵闪闪,秦治家,等.生物质炭对黑土吸附-解吸硝态氮性能的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2016, **35**(1): 115-121.
- Wang B, Zhao S S, Qin Z J, *et al.* Effect of biochar on adsorption-desorption characteristics of nitrate nitrogen in black soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, **35**(1): 115-121.
- [31] Wang F L, Alva A K. Ammonium adsorption and desorption in sandy soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, **64**(5): 1669-1674.

CONTENTS

Characteristics of PM _{2.5} Pollution and the Efficiency of Concentration Control During a Red Alert in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, 2016	ZHANG Chong, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (3397)
Concentration Characteristics of PM _{2.5} and the Causes of Heavy Air Pollution Events in Beijing During Autumn and Winter	XU Ran, ZHANG Heng-de, YANG Xiao-wen, <i>et al.</i> (3405)
Elemental Composition Characteristics of PM _{2.5} and PM ₁₀ , and Heavy Pollution Analysis in Hefei	LIU Ke-ke, ZHANG Hong, LIU Gui-jian (3415)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Fine Particulate Matter in Autumn and Winter in Puyang, China	CHEN Chu, WANG Ti-jian, LI Yuan-hao, <i>et al.</i> (3421)
Pollution Characteristics and Sources of Carbonaceous Components in PM _{2.5} in the Guanzhong Area	KANG Bao-rong, LIU Li-zhong, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (3431)
Molecular Composition and Source Apportionment of Fine Organic Aerosols in Autumn in Changchun	WU Xia, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Urban Expansion and Changes in Urban Characteristics on PM _{2.5} Pollution in China	WANG Gui-lin, ZHANG Wei (3447)
Effect of a Wet Flue Gas Desulphurization System on the Emission of PM _{2.5} from Coal-Fired Power Plants	DENG Jian-guo, MA Zi-zhen, LI Zhen, <i>et al.</i> (3457)
Pollution Characteristics and Emission Coefficients for Volatile Organic Compounds from the Synthetic Leather Industry in Zhejiang Province	XU Jia-qí, WANG Zhe-míng, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3463)
Particle Size Distribution and Population Characteristics of Airborne Bacteria Emitted from a Sanitary Landfill Site	MA Jia-wei, YANG Kai-xiong, CHAI Feng-guang, <i>et al.</i> (3470)
Distribution of Total Microbes in Atmospheric Bioaerosols in the Coastal Region of Qingdao	GONG Jing, QI Jian-hua, LI Hong-tao (3477)
Distribution, Sources, and Health Risk Assessment of PAHs in Water Supply Source Regions of Guangzhou	SONG Yu-mei, WANG Chang, LIU Shang, <i>et al.</i> (3489)
Distribution of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Dianchi Lake Surface Sediments After the Integrated Water Environment Control Project	HU Xin-yi, GAO Bing-li, CHEN Tan, <i>et al.</i> (3501)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Salinized Farmland Soil from the Oil Mining Area of the Yellow River Delta	QIU Hui, LIU Yue-xian, XIE Xiao-fan, <i>et al.</i> (3509)
Wind Field Influences on the Spatial Distribution of Cyanobacterial Blooms and Nutrients in Meiliang Bay of Lake Taihu, China	YU Mao-lei, HONG Guo-xi, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (3519)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and the Retention Effects of Nutrients in Xiangjiaba Reservoir	WANG Yao-yao, LÜ Lin-peng, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (3530)
Effects of Exogenous Inputs on Phosphorus Recovery and Transport in Newborn Surface Layers from Sediment Dredging	LI Xin, GENG Xue, WANG Hong-wei, <i>et al.</i> (3539)
Chemical Characteristics and Sources of Groundwater Sulfate in the Kashgar Delta, Xinjiang	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (3550)
Groundwater Chemistry Characteristics and the Analysis of Influence Factors in the Luochuan Loess Tablelands	LI Zhou, LI Chen-xi, HUA Kun, <i>et al.</i> (3559)
Analysis of River Zooplankton Community Characteristics in Autumn in Beijing	WANG Hai-lin, LIU Yu-fei, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (3568)
Benthic Diatom Communities in the Main Stream of Three Gorges Reservoir Area and Its Relationship with Environmental Factors	LIU Li, HE Xin-yu, FU Jun-ke, <i>et al.</i> (3577)
Environmental Response and Ecological Function Prediction of Aquatic Bacterial Communities in the Weihe River Basin	WAN Tian, HE Meng-xia, REN Jie-hui, <i>et al.</i> (3588)
Community Composition of <i>nirS</i> -type Denitrifying Bacteria in the Waters of the Lower Reaches of the Fenne River and Its Relationship with Inorganic Nitrogen	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (3596)
Metabolic Functional Analysis of Dominant Microbial Communities in the Rapid Sand Filters for Drinking Water	HU Wan-chao, ZHAO Chen, WANG Qiao-juan, <i>et al.</i> (3604)
Control Measure Effects on the Effluent Quality from Extensive Green Roofs Based on Stabilized Sludge Recycling	PENG Hang-yu, LI Tian, QI Yue, <i>et al.</i> (3612)
Impacts of Vegetation on Quantity and Quality of Runoff from Green Roofs	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3618)
Organic Matter Removal and Membrane Fouling Control of Secondary Effluents Using a Combined Nanofiltration Process	FAN Ke-wen, LI Xing, YANG Yan-ling, <i>et al.</i> (3626)
Adsorption Properties of Ammonia Nitrogen in Aqueous Solution by Various Materials	JIAO Ju-long, YANG Su-wen, XIE Yu, <i>et al.</i> (3633)
Effects of Different Concentrations of Ammonia Nitrogen on the Growth and Enzyme Activity of Four Common Algae Strains	CHANG Ting, XU Zhi-hui, CHENG Peng-fei, <i>et al.</i> (3642)
Treatment of Highly Concentrated Swine Wastewater and Its Degradation Processes Using Three Matrix Materials	LIU Ming-yu, XIA Meng-hua, LI Yuan-hang, <i>et al.</i> (3650)
Phosphorus Removal Performance and Mechanism of Modified Zeolite Using Alum Sludge Acidified Extraction Liquid	HAN Yun, HU Yu-jie, LIAN Jie, <i>et al.</i> (3660)
Advanced Denitrification of Municipal Wastewater Achieved via Partial ANAMMOX in Anoxic MBBR	YANG Lan, PENG Yong-zhen, LI Jian-wei, <i>et al.</i> (3668)
Effect of an Aerobic Unit and a Sedimentation Unit on Sludge and Nitrogen Removal in an Anoxic Unit in a Continuous-flow System	XUE Huan-ting, YUAN Lin-jiang, LIU Xiao-bo, <i>et al.</i> (3675)
Performance and Mechanisms of Advanced Nitrogen Removal via FeS-driven Autotrophic Denitrification Coupled with ANAMMOX	MA Jing-de, PAN Jian-xin, LI Ze-min, <i>et al.</i> (3683)
Simultaneous Conversion Conditions of Ammonia and Sulfate in ANAMMOX Systems	DONG Shi-yu, BI Zhen, ZHANG Wen-jing, <i>et al.</i> (3691)
Potential Source Environments for Microbial Communities in Wastewater Treatment Plants (WWTPs) in China	ZHANG Bing, WU Lin-wei, WEN Xiang-hua (3699)
Comparison of the Microbial Community Structure in Nitrifying Processes Operating with Different Dissolved Oxygen Concentrations	LIU Wen-ru, GU Guang-fa, SONG Xiao-kang, <i>et al.</i> (3706)
Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal and Kinetics by the Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Acinetobacter junii</i> NP1	YANG Lei, CHEN Ning, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (3713)
Realization of Limited Filamentous Bulking with Type 0092 Filamentous Bacteria as the Dominant Filamentous Bacteria in Shortcut Nitrification	GAO Chun-di, AN Ran, HAN Hui, <i>et al.</i> (3722)
Nitrification, Denitrification, and N ₂ O Production Under Saline and Alkaline Conditions	DAI Wei, ZHAO Jian-qiang, DING Jia-zhi, <i>et al.</i> (3730)
Effect of Biochar on Ammonia Volatilization in Saline-Alkali Soil	WANG Yi-yu, WANG Sheng-sen, DAI Jiu-lan (3738)
Effect of Two Soil Synergists on Ammonia Volatilization in Paddy Fields	ZHOU Yu-ling, HOU Peng-fu, LI Gang-hua, <i>et al.</i> (3746)
Determination of Heavy Metal Geochemical Baseline Values and Its Accumulation in Soils of the Luanhe River Basin, Chengde	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, GAN Feng-wei, <i>et al.</i> (3753)
Migration and Source Analysis of Heavy Metals in Vertical Soil Profiles of the Drylands of Xiamen City	ZHANG Wei-hua, YU Rui-lian, YANG Yu-jie, <i>et al.</i> (3764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Influencing Factors in Baoji Urban Soils	ZHANG Jun, DONG Jie, LIANG Qing-fang, <i>et al.</i> (3774)
Stabilizing Effects of Fe-Ce Oxide on Soil As(V) and P	LIN Long-yong, YAN Xiu-lan, YANG Shuo (3785)
Stabilization of Arsenic-Contaminated Soils Using Fe-Mn Oxide Under Different Water Conditions	ZHOU Hai-yan, DENG Yi-rong, LIN Long-yong, <i>et al.</i> (3792)
Effects of Biochar Amendment on Soil Microbial Biomass Carbon, Nitrogen and Dissolved Organic Carbon, Nitrogen in Paddy Soils	LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, TANG Hong, <i>et al.</i> (3799)
Effects of Organic Amendments on Microbial Biomass Carbon and Nitrogen Uptake by Corn Seedlings Grown in Two Purple Soils	WANG Yue, ZHANG Ming-hao, ZHAO Xiu-lan (3808)
Effects of Land Use Type on the Content and Stability of Organic Carbon in Soil Aggregates	LUO Xiao-hong, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (3816)
Effects of Converting Farmland into Forest and Grassland on Soil Nitrogen Component and Conversion Enzyme Activity in the Mountainous Area of Southern Ningxia	GAO Han, XIAO Li, NIU Dan, <i>et al.</i> (3825)
Leaching Behavior of Dissolved Organic Matter in Biochar with Different Extracting Agents	HE Pin-jing, ZHANG Hao-hao, QIU Jun-jie, <i>et al.</i> (3833)
Toxicity of PM _{2.5} Based on a Battery of Bioassays	JIANG Xiao-dong, XUE Yin-gang, WEI Yong, <i>et al.</i> (3840)