

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

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

2006~2015年北京市不同地区 O₃ 浓度变化 王占山, 李云婷, 安欣欣, 李倩, 孙乃迪, 王步英, 潘锦秀 (1)
南京北郊黑碳气溶胶的来源解析 肖思晗, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)
电镀厂周边大气 PM₁₀ 中重金属季节性分布特征及生态风险评价 赵珍丽, 赵委托, 黄庭, 程胜高, 余葱葱, 尹伊梦 (18)
广西玉林市大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳污染特征分析 黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英, 梁桂云, 张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)
青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征 张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 谢丹丹 (38)
大气环境分区管理: 以广东省为例 杨柳林, 李敏辉, 廖程浩, 曾武涛, 张晖, 张永波 (49)
基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别: 以南京为例 温爽, 王桥, 李云梅, 朱利, 吕恒, 雷少华, 丁潇蕾, 苗松 (57)
基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 模拟 王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)
程河流域非点源污染负荷估算及其控制对策 陈学凯, 刘晓波, 彭文启, 董飞, 黄智华, 冯顺新, 王若男 (77)
陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价 余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 谢地, 马鹏途 (89)
天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价 张新波, 宋姿, 张丹, 刘楠楠, 李楠, 温海涛 (99)
西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响 王琼, 李乃稳, 李磊, 李龙国, 苟思, 杨凌肖 (109)
以 HKUST-1 为模板制备铜电极物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (117)
黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险 姚宏, 卢双, 张旭, 裴晋, 鲁垠涛 (123)
淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征 周健, 李春辉, 张志永, 胡红青, 万成炎, 胡莲, 潘晓洁 (130)
磷酸盐对铁锰复合氧化物膜去除地表水中氨氮的影响 卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)
K₂S₂O₈ 强化 g-C₃N₄ 薄膜光电催化降解 Cu(CN)₂ 并同步回收 Cu 党聪哲, 李一兵, 王彦斌, 赵旭 (145)
以 HKUST-1 为模板制备铜电极物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B 蒲嘉懿, 万金泉, 王艳, 马邕文, 武书彬 (152)
氮化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能 马亚红, 黄婉婷, 刁开盛, 李鹏飞, 谭学才, 董慧岭, 覃方夸, 雷福厚, 刘绍刚 (161)
铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除 曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 尹灿, 曹瑞华, 王艳菊, 李冬, 张杰 (170)
水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态 马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 雷梅, 郭华明, 翁莉萍, 李永涛 (179)
阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响 任爽, 孟昭福, 王腾, 张洋, 田凯, 刘伟, 闫东旭 (187)
典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征 赵雪, 张子峰, 祝富杰, 李一凡, 马万里 (195)
水力停留时间对活性炭生物转盘处理污水的影响 许雯佳, 戚小英 (202)
环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性 戴琦, 刘锐, 舒小铭, 张永明, 陈吕军 (212)
AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟 曹特特, 王林, 李咏梅 (219)
磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复 顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 张程锦 (227)
碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响 李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (232)
容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响 吕亮, 尤雯, 韦佳敏, 吴鹏, 沈耀良 (239)
DNBF-O₃-GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物 钟丽燕, 郝瑞霞, 王卫东, 万京京, 朱晓霞 (247)
交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响 孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (256)
纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响 周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 黄慧敏, 沈耀良, 周建民 (263)
高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用 韩芸, 曹玉芹, 卓杨, 王晓飞, 韩雅婷, 彭党聪 (269)
浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析 刘甜甜, 崔崇威, 赫俊国, 唐建 (276)
去除城市生活污水中有机络合态金属强化其厌氧生物制气 卢怡清, 许颖, 董滨, 戴晓虎 (284)
污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价 王丰, 李润东, 李彦龙, 赵云斌, 杨天华 (292)
初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH₄ 和 N₂O 通量日变化特征 杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 全川 (300)
3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响 武岩, 红梅, 林立龙, 刘梅, 刘宇杰 (310)
有机质替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N₂O 排放的影响 侯苗苗, 吕凤莲, 张弘毅, 周应田, 路国艳, Ayaz Muhammad, 黎青慧, 杨学云, 张树兰 (321)
拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应: ¹³C-CO₂ 脉冲标记 陈珊, 祝贞科, 袁红朝, 王久荣, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (331)
陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征 兰志龙, 赵英, 张建国, 李会杰, 司炳成, 焦瑞, Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339)
不同地表条件下生物炭对土壤氮挥发的影响 邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窈君, 王向前, 刘扬 (348)
秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响 徐国鑫, 王子芳, 高明, 田冬, 黄容, 刘江, 黎嘉成 (355)
县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估 李锦芬, 瞿明凯, 刘刚, 黄标 (363)
基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测 曾菁菁, 沈春竹, 周生路, 陆春峰, 金志丰, 朱雁 (371)
沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析 李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)
磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化模拟铅镉污染土壤 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)
控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响 封文利, 郭朝晖, 史磊, 肖细元, 韩晓晴, 冉洪珍, 薛清华 (399)
典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异 李欣阳, 龙坚, 王树兵, 陈齐, 董霞, 蒋凯, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (406)
松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征 张曼胤, 李梦洁, 崔丽娟, 王贺年, 郭子良, 徐卫刚, 魏圆云, 杨思, 肖红叶 (415)
硝酸盐对土壤反硝化活性及厌氧降解的影响 代军帅, 左小虎, 王明霞, 姚炎红, 周志峰 (422)
长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响 王伟华, 刘毅, 唐海明, 孙志龙, 李宝珍, 葛体达, 吴金水 (430)
海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫酸化菌群落分析方法的比较 张玉, 米铁柱, 甄毓, 陈焯, 付璐璐, 王勋功 (438)
鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化及生物因子的关系 袁丽娟, 廖且根, 张莉, 张大文, 罗林广, 刘聚涛 (450)
畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因分布特征 张昊, 王盼亮, 杨清香, 俞宁 (460)
烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧飞灰性质的影响 章骅, 于思源, 邵立明, 何晶晶 (467)
《环境科学》征稿简则(17) 《环境科学》征订启事(26) 信息(160, 255, 338)

高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用

韩芸^{1,2}, 曹玉芹¹, 卓杨^{1,2}, 王晓飞¹, 韩雅婷³, 彭党聪^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学陕西省膜分离重点实验室, 西安 710055; 3. 深圳市利赛环保科技有限公司, 深圳 518028)

摘要: 以城市污水处理厂高含固污泥为对象, 分别进行了连续厌氧消化抑硫试验和消化污泥 Fe(III) 投加抑硫试验, 探讨不同 Fe/S (摩尔比) 对污泥厌氧消化中溶解态硫化物去除效率的影响以及 Fe(III) 与 pH 的交互作用. 结果表明, 热水解污泥厌氧消化采用原位抑硫技术, 在 Fe/S (摩尔比) 为 7.75 时沼气中 H₂S 含量可由 170.4×10^{-6} 降至 14.09×10^{-6} , 无需进行后续处理; 当 pH 为 7.00~7.50、Fe/S 为 1~11 时, pH 为原位抑硫主要显著影响因子, 提高消化池 pH 有利于降低 Fe(III) 投加量; 高含固污泥厌氧消化沼气满足 H₂S 利用标准时, 所需最低 Fe/S 为 7.0; 当消化池 pH 低于 7.30 时, 将无法通过调节 Fe/S 实现 H₂S 浓度达标排放.

关键词: 高含固污泥; 厌氧消化; 原位抑硫; 预测方程; H₂S

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)01-0269-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.201706197

Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H₂S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion

HAN Yun^{1,2}, CAO Yu-qin¹, ZHUO Yang^{1,2}, WANG Xiao-fei¹, HAN Ya-ting³, PENG Dang-cong^{1,2}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Key Laboratory of Membrane Separation of Shaanxi Province, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 3. Shenzhen Lisai Environment Protection Science and Technology Co., Ltd., Shenzhen 518028, China)

Abstract: To evaluate the influence of Fe/S ratio and pH on sulfide removal efficiency and interactions between Fe/S and pH, anaerobic hydrogen sulfide in situ depression tests and digested sludge liquor sulfide removal tests were carried out by using dewatering sludge from a wastewater treatment plant (WWTP). Results showed that the concentration of hydrogen sulfide in biogas from the thermal pretreatment following anaerobic digestion process could be reduced from 170.4×10^{-6} to 14.09×10^{-6} at Fe/S = 7.75, which means the biogas desulfurization treatment is not required. Under the condition of pH 7.00-7.50 and Fe/S 1-11, pH is the main influencing factor for sulfide removal. Improving the pH of anaerobic digestion is beneficial in reducing the dosage of Fe(III). An Fe/S ratio of 7.0 is the minimum to meet the biogas hydrogen sulfide emission standards during high solid sludge anaerobic digestion. The concentration of hydrogen sulfide was not up to standards if pH was below 7.30.

Key words: high solid sludge; anaerobic digestion; in-situ sulfur suppression; prediction equation; hydrogen sulfide

厌氧消化是城市污水处理厂普遍采用的污泥处理技术之一^[1,2], 在实现污泥稳定化的同时, 可将污泥中所含生物质能以甲烷形式回收^[3,4]. 由于污泥经厌氧消化所产沼气中含有一定量的 H₂S ($>1000 \times 10^{-6}$)^[5,6], 对设备会有一定的腐蚀性^[7], 因此沼气在利用前需对其进行脱硫处理. 而目前厌氧消化沼气脱硫技术存在成本高、操作复杂等缺点^[8]. 国内、外针对沼气脱硫开展了大量试验研究^[9,10], 认为池内控制技术可有效降低沼气中的 H₂S 含量以减轻后续处理负荷^[11,12], 实现沼气的低成本脱硫.

厌氧消化原位抑硫技术^[13,14]是指通过向消化池中投加氯化铁、磷酸铁或氧化铁等金属离子降低溶解态硫化物浓度, 以抑制沼气中 H₂S 的生成, 常

用的抑硫剂多为三氯化铁^[15,16]. 目前关于厌氧消化原位抑硫的研究多集中在抑硫效率等方面. 戴前进等^[17]的研究表明, 向中温厌氧消化污泥中投加一定量的 FeCl₃, 可有效降低 H₂S 的产量. Díaz 等^[18]的研究发现, 向消化反应器中投加适量 FeCl₃ 可以降低沼气中 H₂S 含量. 王素春^[19]对初沉污泥厌氧消化原位抑硫的技术特性研究表明, 当 Fe/S 为 4.8 (摩尔比) 时, 沼气中 H₂S 的含量由 2861×10^{-6} 降为

收稿日期: 2017-06-20; 修订日期: 2017-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51408458); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07315-001-04); 陕西省自然科学基金(2017JM5090); 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2016KTZDSF04-02-02)

作者简介: 韩芸(1974~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为污泥处理, E-mail: hanyun@xauat.edu.cn

272.9×10^{-6} , 去除率为 90.5%。污泥厌氧消化池采用原位抑硫技术可有效降低 H_2S 浓度^[20], 但存在药剂投加大、仍需后续脱硫处理等缺点。虽然 Fe(III) 的投加可实现原位抑硫, 但消化池的 pH 也会随之下降, 并促进溶解态硫化物转化为 H_2S ^[21,22], 即 Fe(III) 与 pH 存在相互影响相互制约的关系。因此, 研究 Fe(III) 对溶解态硫化物的控制及 Fe(III) 与 pH 交互作用, 对原位抑硫技术的工程应用具有重要意义。

高含固污泥厌氧消化工艺是近年来国内、外研究的热点^[23,24], 该工艺通过提升污泥含固率以实现污泥处理费用的大幅降低^[25,26]。针对高含固污泥厌氧消化工艺进行原位抑硫研究发现, 向消化池投加一定量 Fe(III) 后, 沼气 H_2S 含量大幅下降, 说明该工艺具有应用原位抑硫技术的潜力。本研究通过分析不同 Fe/S、pH 下的高含固污泥厌氧消化原位抑硫效率及硫化物分布, 目的在于: 探讨 Fe(III) 原位抑硫技术特性; 分析 Fe/S、pH 对原位抑硫效率的影响; 描述 pH 及 Fe/S 的交互作用并建立 Fe- H_2S 预测方程, 优化运行条件。

1 材料与方法

1.1 试验污泥

污泥取自西安市某污水处理厂(采用工艺为 A²/O)的剩余污泥, 脱水至含固率 10%。其中一部分作为高含固污泥待用, 另一部分经过热水解预处理(165℃、50 min)作为热水解后高含固污泥待用。高含固污泥的主要指标为: SS 101.1 g·L⁻¹、VSS 66.0 g·L⁻¹、pH 6.93, 经过热水解预处理后高含固污泥的主要指标为: SS 65.60 g·L⁻¹、VSS 37.7 g·L⁻¹、pH 5.39。

试验接种污泥分别取自经过稳定运行 200 d 以上的高含固中温厌氧消化反应器和热水解预处理后高含固中温厌氧消化反应器的消化污泥。

1.2 试验装置

本研究所用试验装置包括热水解预处理装置和厌氧消化试验装置。

热水解预处理装置由压力反应容器和加热装置组成。压力反应容器采用 KH-200 型不锈钢聚四氟乙烯内衬消解罐, 其工作温度 <250℃, 工作压力 <3 MPa。热水解加热装置为国华 HH-S 型油浴锅, 导热油为二甲基硅油, 热水解条件为 165℃、50 min。

厌氧消化试验装置由恒温振荡器及厌氧消化反应瓶组成。恒温振荡器采用国华 SHA-C 型恒温振荡器, 水浴温度为 35℃ ± 1℃。厌氧消化反应瓶由反

应瓶、集气瓶及气体体积测定瓶组成。反应瓶中污泥体积为 100 mL, 采用排水集气法记录产气量。

1.3 测试指标及方法

试验过程中指标的测定包括常规指标和硫化物指标的测定。

常规指标包括试验污泥的 pH 及沼气的组分。pH 采用 pH 测定仪(上海精科 PHS-3C)进行测定。沼气组分采用 BEIFEN 气相色谱仪(BEIFEN Corp. 3420A)进行测定, 色谱柱为 TDX-01 填充柱, 柱温为 80℃, FID 检测器温度为 100℃。

硫化物测定指标包括总硫化物、溶解态硫化物和 H_2S 。总硫化物采用经酸化-吹脱法预处理的对氨基二甲基苯胺分光光度法进行测定, 溶解态硫化物采用经 NaOH-乙酸锌预处理的对氨基二甲基苯胺分光光度法进行测定^[27]。 H_2S 采用气相色谱仪(Clarus PE 600)测定^[28], 色谱柱为 PoraPakQ 填充柱, 柱温设为 120℃, FPD 检测器为 350℃。

1.4 连续厌氧消化试验

为了探究 Fe(III) 投加对沼气中 H_2S 含量及厌氧消化效率的影响, 本试验向连续运行的高含固污泥厌氧消化反应器进泥中混合 $FeCl_3$, 通过测定不同 Fe/S 下厌氧消化过程所产沼气中 H_2S 的含量, 分析高含固污泥中温厌氧消化原位抑硫技术的抑硫效率以及确定最佳投加比例。各厌氧消化反应瓶(HRT = 15 d、35℃ ± 1℃)在接种污泥后, 每日投加含 Fe(III) 高含固污泥, 运行 2 个周期后(30 d)开始记录产气量并测定沼气组分及 H_2S 含量。

根据铁硫化学反应方程可知, 每生成 1 摩尔 FeS 所需的 Fe/S 为 1.75, 所以 1.75 是理论投加率, 因此自 1.75 开始投加、步长为 1, Fe/S 的投加区间为 0 ~ 7.75。当 Fe/S 为 7.75 时, $FeCl_3$ 的最大投加量为 1.48 g·L⁻¹。

1.5 消化污泥 Fe(III) 投加抑硫试验

为了进一步分析 Fe(III) 的原位抑硫特性, 选用污泥厌氧消化液作为 Fe(III) 投加沉淀反应的试验环境进行 Fe(III) 投加抑硫试验。通过投加 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 至高含固中温厌氧消化反应器排泥, 将消化液中溶解态硫化物浓度增至 100 mg·L⁻¹, 参照 1.4 节中 Fe/S 投加 Fe(III), 搅拌并静置 30 min 后, 测定溶解态硫化物浓度。

2 结果与分析

2.1 连续厌氧消化试验中 Fe/S 对产气量的影响

通过对连续厌氧消化试验中不同 Fe/S 反应瓶

产气量进行记录及甲烷含量测定,分析Fe(III)对厌氧消化效率的影响,其日产气量见图1。从中可知,在各反应瓶进入稳定运行状态后(>20 d),各组反应瓶产气量稳定并较为接近。随着Fe/S的变化,高含固污泥厌氧消化及热水解-高含固污泥厌氧消化的日产气量分别稳定在30~45 mg·L⁻¹和75~

90 mg·L⁻¹,并未出现随着Fe/S的升高产气量急剧下降的现象,即Fe(III)投加对这两种工艺的日产气量影响较小。通过对气体组分的测定发现,各组沼气中甲烷含量在60%~75%,处于正常水平^[29],含Fe(III)污泥的投加并未导致甲烷浓度大幅下降。

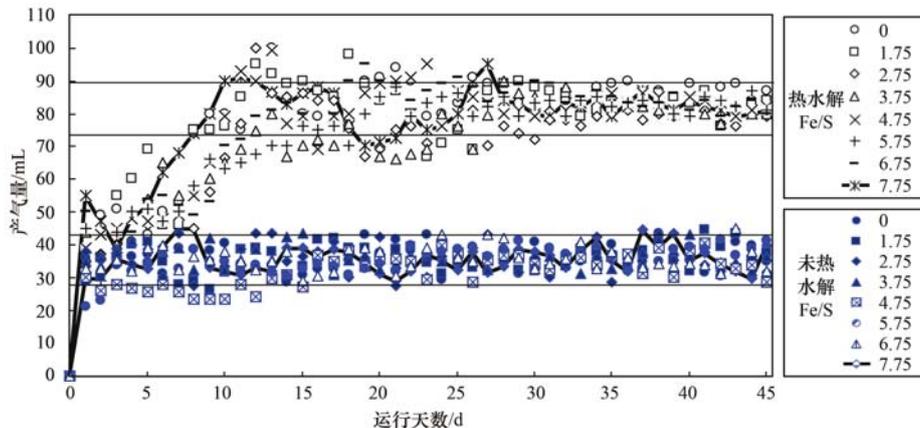


图1 不同Fe/S下高含固污泥厌氧消化的日产气量

Fig. 1 Daily biogas production of high solid anaerobic digestion under different Fe/S ratios

2.2 连续厌氧消化试验中Fe/S对沼气中H₂S的影响

通过对不同Fe/S下热水解前、后含Fe(III)高含固污泥厌氧消化抑硫效率进行研究,分析高含固污泥原位抑硫技术的特性并探讨其应用潜力。含Fe(III)高含固污泥和热水解后含Fe(III)高含固污泥的中温厌氧消化装置在运行稳定后测定的H₂S含量(体积分数)见图2。

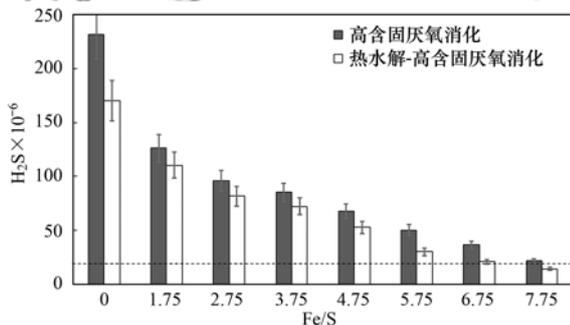


图2 Fe/S对高含固污泥厌氧消化过程中H₂S含量的影响

Fig. 2 H₂S concentration of biogas during high solid anaerobic digestion under different Fe/S ratios

由图2可知,无论是含Fe(III)高含固污泥还是热水解后含Fe(III)高含固污泥,均可发现随着Fe/S的增加,产气中H₂S含量呈现不断降低的趋势。针对含Fe(III)高含固污泥,Fe(III)的投加导致沼气中H₂S含量开始逐渐下降:投加前沼气中H₂S含量为231.7 × 10⁻⁶;在Fe/S为1.75~2.75范围内,

Fe(III)投加表现出了较高的抑硫效率,H₂S抑制率达50%以上;在Fe/S为2.75~7.75时,Fe(III)的抑硫效率增幅开始放缓;在Fe/S为7.75时,H₂S含量为21.37 × 10⁻⁶,略高于使用标准。

针对热水解后含Fe(III)高含固污泥,Fe(III)的投加导致沼气中H₂S含量开始逐渐下降:投加前H₂S含量为170.4 × 10⁻⁶;当Fe/S由1.75上升至6.75时,沼气中的H₂S含量可降至20.74 × 10⁻⁶;当进一步增加Fe/S至7.75时,沼气中H₂S浓度可降至14.09 × 10⁻⁶,满足沼气利用标准。因此,热水解后高含固污泥抑制H₂S的最佳Fe/S为7.75,Fe(III)的投加可有效降低沼气中H₂S的浓度。

2.3 消化污泥Fe(III)投加抑硫试验中Fe/S对溶解态硫化物的影响

为了更好地理解Fe(III)对溶解态硫化物的去除特性,对不同Fe(III)投加率下溶解态硫化物的去除率进行分析。通过测定平行投加试验中剩余溶解态硫化物的浓度,并以未投加FeCl₃的样品为基准计算溶解态硫化物去除率,其结果见图3。

由图3可知,FeCl₃的投加可有效降低溶解态硫化物浓度。在Fe/S由1.75增至2.75时,其对应的溶解态硫化物去除率由15%增至29%,约增加1倍。在Fe/S由2.75增至7.75时,其对应的溶解态硫化物去除率由29%增至40%,增加约0.4倍。可

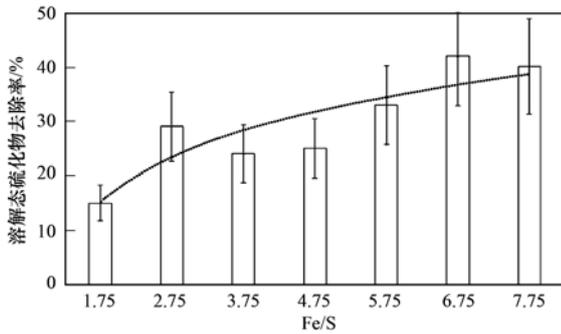


图3 Fe(III)的投加对溶解态硫化物的去除

Fig. 3 Removal efficiency of sulfide for different Fe/S ratios

以发现随着 Fe/S 的逐渐增加,溶解态硫化物去除率增加趋势缓慢,即所投加的Fe(III)并未被高效转化为硫化物沉淀。

3 讨论

3.1 原位抑硫各步转化率的拟合方程

在对城市污水处理厂污泥厌氧消化Fe(III)原位抑硫特性研究中发现,不同 Fe/S 及 pH 下抑硫效果出现较大差异,且抑硫效率与 Fe/S 并未呈现线性关系. 为了探究 Fe/S 对 H₂S 去除效率的影响,对不同 Fe/S、消化pH及碱度下的抑硫效率进行分析。

通过对试验结果硫化物平衡核算发现,H₂S/(S²⁻ + H₂S)随着 Fe/S 的增加而增加. 当消化池 pH 降低时,虽然可转化为 H₂S 的溶解态硫化物总量下降,但溶解态硫化物会倾向于转化为 H₂S,消化池 pH 的下降会导致抑硫效率下降. 因此,为了降低Fe(III)的投加率及其对消化稳定性的影响,需对Fe(III)的投加过程进行进一步解析。

为了分析Fe(III)投加对 H₂S 生成规律的影响,将原位抑硫过程分解为 3 个步骤(见图 4),同时依据硫化物的转化过程,结合图 1 及图 2 的数据,拟合各步骤转化率方程,拟合结果见表 1。

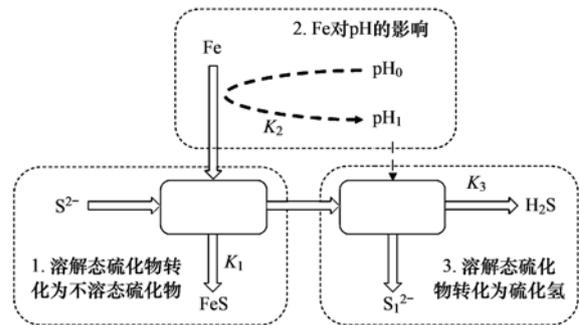


图4 Fe(III)原位抑硫中硫化物及Fe(III)的转化过程

Fig. 4 Conversion of sulfide and Fe(III) during in situ sulfur suppression

表1 原位抑硫各步转化率的拟合结果

Table 1 Fitting results for each step of the in situ sulfur suppression

原位抑硫 3 个步骤	拟合结果	备注
① 溶解态硫化物转化为不溶态硫化物	$K_1 = 0.4237 \ln(\text{Fe}/\text{S}) - 0.0795$	K_1 为 S ²⁻ 的去除率, %
② Fe 对 pH 的影响	$\text{pH}_1 = \text{pH}_0 \times (\text{Fe}/\text{S})^{-0.01}$	pH_1 为投加Fe(III)之后系统 pH, pH_0 为未投加Fe(III)之前系统 pH
③ 溶解态硫化物转化为硫化氢	$K_3 = 10^{41} \times \text{pH}_1^{-49.02}$	K_3 为 S ²⁻ 的转化率, %

3.2 pH 及 Fe/S 对抑硫效率的影响

为了探讨Fe(III)投加对 H₂S 生成的影响,首先假设投加Fe(III)对消化池的 pH 无影响,即认为 pH₁ 与 pH₀ 相等. 通过对Fe(III)投加引起的 H₂S 生成规律进行数学化描述,建立在不考虑 pH 变化基础上的 Fe-H₂S 预测方程,其方程见式(1):

$$c_{(\text{H}_2\text{S})_1} = c_{\text{S}^{2-},0} \times [1 - 0.4237 \ln(\text{Fe}/\text{S}) + 0.0795] \times 10^{41} \times \text{pH}_0^{-49.02} \times \alpha \times (34/32) \times (1000/1.441) \quad (1)$$

式中, $c_{\text{S}^{2-},0}$ 为消化池初始硫化物浓度, mg·L⁻¹; α 为消化池产气率(以沼气/消化池计,下同), α 取 0.5 m³·m⁻³; $c_{(\text{H}_2\text{S})_1}$ 为反应后 H₂S 含量, ×10⁻⁶。

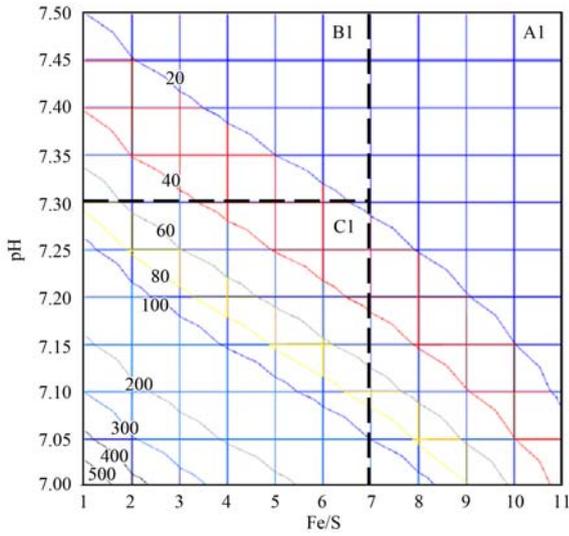
为了便于理解 pH 及 Fe/S 对抑硫效率的影响,以 $c_{\text{S}^{2-},0}$ 为 1.0 mg·L⁻¹、消化池产气率为 0.5 m³·m⁻³、Fe/S 为 1 ~ 11、pH₀ 为 7.00 ~ 7.50 时为

例,计算沼气中 H₂S 浓度,计算结果见图 5。

对所有数据进行无重复双因素方差分析,结果发现 pH 和 Fe/S 的 F 值均大于对应的 F_{crit} 值,即 Fe/S 和 pH 都对 H₂S 的生成有影响,且 pH(F/F_{crit} = 17.40)较 Fe/S(F/F_{crit} = 2.85)而言影响更显著. 为了更好地模拟出在不同 Fe/S 变化下对生成 H₂S 含量的影响,对 A1、B1、C1 这 3 个变化区域再进行方差分析. 通过对以上 A1、B1、C1 这 3 个区域的 F 和 F_{crit} 值进行比较发现,3 个区域中所有的 pH 对应的 F/F_{crit} 值均大于 Fe/S 对应的 F/F_{crit} 值,说明在这 3 个区域中 pH 是主要影响因素,各分区的分析结果如下。

A1 区:随着 Fe/S 的升高,Fe/S 及 pH 的影响显著性逐渐下降,出于对厌氧消化池稳定性及效率的考量,不建议选择该区域进行原位抑硫。

B1 区: Fe/S 的 F/F_{crit} 值相对最大(F/F_{crit} =



图内 H₂S 浓度单位: ×10⁻⁶

图 5 不同 pH 及 Fe/S 下沼气中 H₂S 浓度

Fig. 5 Effects of pH and Fe/S on the H₂S concentration of biogas

3.463 2), 由于 Fe/S 在实际操作中属于可控参数, 因此该范围最适宜于通过调节 Fe/S 来控制 H₂S 的生成.

C1 区: pH 的 F/F_{crit} 值最大 ($F/F_{crit} = 21.478 2$), 即 pH 在这 3 个区域中影响最为显著. 由于对不同城市污水处理厂污泥进行消化时, 达到稳定状态的 pH 各不相同, 因此在此区间内原位抑硫效果的稳定性无法保证, 当 H₂S 浓度超标时难以通过技术手段控制.

由方差分析结果可知, 在 pH 为 7.00 ~ 7.50、Fe/S 为 1 ~ 11 范围内, pH 均为主要显著影响因子, 因此提高消化池 pH 值将有利于大幅降低达到目标 H₂S 含量所需的 Fe(III) 投加量.

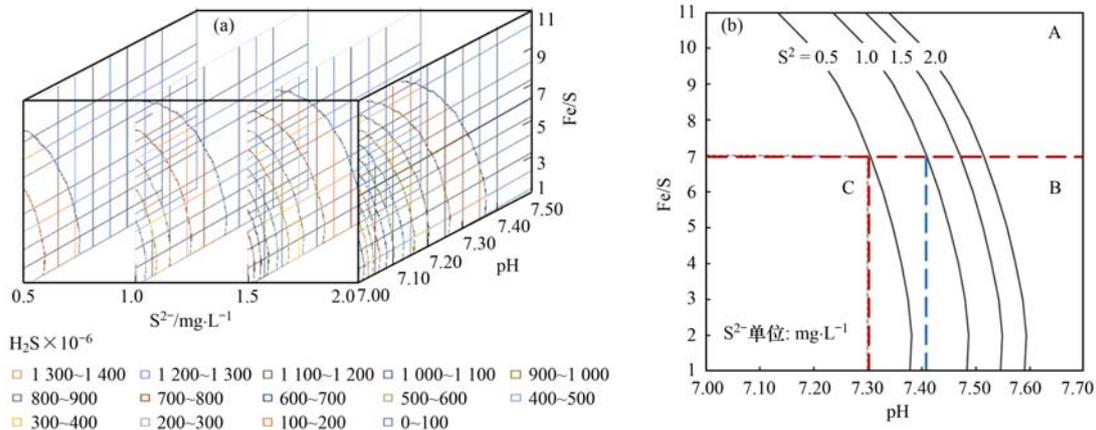
3.3 Fe-H₂S 预测方程对原位抑硫效果的优化

试验过程中发现 Fe(III) 的投加会导致消化池 pH 下降, 因此在实际原位抑硫工程中 Fe/S 的选定需考虑 Fe(III) 对消化池的影响. 为了分析 Fe(III) 投加对 H₂S 生成规律的影响, 建立考虑 pH 交互作用的 Fe-H₂S 预测方程, 即可在已知溶解态硫化物浓度、消化池 pH 及单位消化池产气率的前提下预估不同 Fe/S 的原位抑硫效果. 其方程见式(2):

$$c_{(H_2S)_2} = c_{S^{2-},0} \times (1 - 0.423 7 \ln X_1 + 0.079 5) \times 10^{41} \times [pH_0 \times (Fe/S)^{-0.01}]^{-49.02} \times \alpha \times (34/32) \times (1000/1.441) \quad (2)$$

式中, $c_{S^{2-},0}$ 为消化池初始硫化物浓度, $mg \cdot L^{-1}$; α 为消化池产气率, α 取 $0.5 m^3 \cdot m^{-3}$; $c_{(H_2S)_2}$ 为反应后 H₂S 含量, $\times 10^{-6}$.

同样为了便于理解上述 Fe-H₂S 方程, 以消化池产气率为 $0.5 m^3 \cdot m^{-3}$ 、 $c_{S^{2-},0}$ 为 $0.5 \sim 2.0 mg \cdot L^{-1}$ 、 pH_0 为 $7.00 \sim 7.50$ 、Fe/S 为 $1 \sim 11$ 时计算反应后 H₂S 含量, 其结果见图 6(a). 从中可知, 实现 H₂S 达标排放的 Fe/S 随着消化池溶解态硫化物浓度以及 pH 的改变而改变. 当溶解态硫化物浓度一定时, 消化池的 pH 越高, H₂S 达标排放所需的 Fe/S 越低. 当 pH 一定的情况下, 溶解态硫化物浓度越低, 使 H₂S 达标排放所需的 Fe/S 越低. 为了探讨不同硫化物浓度下, pH 变化对 Fe/S 的影响, 针对溶解态硫化物在 $0.5 \sim 2.0 mg \cdot L^{-1}$ 时, 绘制 H₂S 含量达标排放曲线 (20.00×10^{-6}), 其结果见图 6(b). 由图 6(b) 可知, 不同硫化物浓度下, 使得 H₂S 达标排放需要的 Fe/S 不同. 通过将投加区域分为 A、B、C 这三个区域进行分析, 结论可知, 在 B 区内可以通过调节 Fe(III) 投加量来控制消化池 H₂S 排放含量. 各分区的分析结果如下.



(a) 沼气中 H₂S 含量; (b) H₂S 达标排放时对应关系

图 6 Fe/S 随 pH 和溶解态硫化物的变化关系图

Fig. 6 Relationship of Fe/S ratios with pH and dissolved sulfide

A 区:当消化过程中消化池 pH 低于 7.30 时,可通过提高 Fe/S 使 H₂S 含量达标. 对于不同硫化物浓度而言,随着其浓度的升高,H₂S 达标排放所需要的最低 pH 也随之升高.

B 区:在消化池 pH 高于 7.30 时,可通过调节 Fe/S 使 H₂S 达标排放. 由于 Fe/S 在实际操作中属于可控参数,因此该范围最适宜于通过调节 Fe/S 来控制 H₂S 生成含量. 且在该区域内,随着硫化物浓度的上升,H₂S 含量达标排放所需的 Fe/S 逐渐下降.

C 区:该区内难以通过调节 Fe/S 来控制 H₂S 的生成量,因为 C 区中 pH 为影响 H₂S 含量的显著影响因子. 对于高含固污泥厌氧消化而言,如果消化过程中 pH 一旦低于 7.30,将难以通过调节 Fe/S 实现 H₂S 达标排放.

从 4 条硫化物浓度达标排放曲线的分布来看,随着硫化物浓度等比例提高,H₂S 达标排放曲线越来越密,即所需要投加的 Fe(Ⅲ) 的量并不与硫化物浓度的提高呈线性关系. 高含固污泥厌氧消化的硫化物浓度一般在 1.0 mg·L⁻¹ 左右,当消化池 pH 为 7.40~7.50 之间,则要使 H₂S 达标排放所需要的最适 Fe/S 为 7.0. 污泥厌氧消化过程中,消化池的消化效果越好,越适于采用原位抑硫技术.

4 结 论

(1) 经过热水解处理后的消化污泥,在增加 Fe/S 至 7.75 时,沼气中 H₂S 含量可降至 14.09×10^{-6} ,满足沼气利用标准.

(2) Fe/S 及 pH 对抑硫效率的影响分析结果认为,在 pH 为 7.00~7.50、Fe/S 为 1~11 范围内 pH 均为主要显著影响因子,因此,提高消化池 pH 值将有利于大幅降低达到目标 H₂S 含量所需的 Fe(Ⅲ) 投加量.

(3) Fe 与 pH 的交互作用分析结果认为,高含固污泥厌氧消化时沼气 H₂S 达标排放所需要的最低 Fe/S 为 7.0. 若消化过程中 pH 一旦低于 7.30,将无法通过调节 Fe/S 实现沼气中 H₂S 含量达标.

参考文献:

- [1] Odnell A, Recktenwald M, Stensén K, *et al.* Activity, life time and effect of hydrolytic enzymes for enhanced biogas production from sludge anaerobic digestion [J]. *Water Research*, 2016, **103**: 462-471.
- [2] Yang G, Zhang P Y, Zhang G M, *et al.* Degradation properties of protein and carbohydrate during sludge anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **192**: 126-130.
- [3] 卓杨, 韩芸, 程瑶, 等. 高含固污泥水热预处理中碳、氮、磷、硫转化规律[J]. *环境科学*, 2015, **36**(3): 1006-1012.
- Zhuo Y, Han Y, Cheng Y, *et al.* Transformation characteristics of carbon, nitrogen, phosphorus and sulfur during thermal hydrolysis pretreatment of sludge with high solid content [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 1006-1012.
- [4] Neumann P, Pesante S, Venegas M, *et al.* Developments in pre-treatment methods to improve anaerobic digestion of sewage sludge [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2016, **15**(2): 173-211.
- [5] Appels L, Baeyens J, Degrève J, *et al.* Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, **34**(6): 755-781.
- [6] Ruan R J, Cao J S, Li C, *et al.* The influence of micro-oxygen addition on desulfurization performance and microbial communities during waste-activated sludge digestion in a rusty scrap iron-loaded anaerobic digester [J]. *Energies*, 2017, **10**(2): 258.
- [7] 苏良湖, 张明珠, 张龙江, 等. 水合氧化铁对污泥厌氧消化过程的硫化氢控制[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(4): 1349-1357.
- Su L H, Zhang M Z, Zhang L J, *et al.* The removal of hydrogen sulphide by ferrihydrite during anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(4): 1349-1357.
- [8] Maia D C S, Niklevicz R R, Arioli R, *et al.* Removal of H₂S and CO₂ from biogas in bench scale and the pilot scale using a regenerable Fe-EDTA solution [J]. *Renewable Energy*, 2017, **109**: 188-194.
- [9] Nägele H J, Steinbrenner J, Hermanns G, *et al.* Innovative additives for chemical desulphurisation in biogas processes: a comparative study on iron compound products [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2017, **121**: 181-187.
- [10] Desloover J, De Vrieze J, Van de Vijver M, *et al.* Electrochemical nutrient recovery enables ammonia toxicity control and biogas desulfurization in anaerobic digestion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(2): 948-955.
- [11] Manconi I, Lens P N L. Removal of H₂S and volatile organic sulfur compounds by silicone membrane extraction [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, **84**(1): 69-77.
- [12] Muñoz R, Meier L, Diaz I, *et al.* A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2015, **14**(4): 727-759.
- [13] Barelli L, Bidini G, Hernández-Balada E, *et al.* Performance characterization of a novel Fe-based sorbent for anaerobic gas desulfurization finalized to high temperature fuel cell applications [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(3): 1859-1874.
- [14] McManus D, Martell A E. The evolution, chemistry and applications of chelated iron hydrogen sulfide removal and oxidation processes [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, **117**(1-3): 289-297.
- [15] 聂玲. 初沉污泥厌氧消化及脱硫的实验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012.
- Nie L. Study on anaerobic digestion of primary sludge and desulfuration [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2012.

- [16] Unseld M, Szepanski C, Lindermeier A, *et al.* Desulfurization of biogas via dielectric barrier discharges[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2017, **40**(2): 333-339.
- [17] 戴前进, 李艺, 方先金. 铁盐调质污泥厌氧消化产气降硫技术试验研究[J]. *给水排水*, 2013, **39**(5): 129-132.
- [18] Díaz I, Ramos I, Fdz-Polanco M. Economic analysis of microaerobic removal of H₂S from biogas in full-scale sludge digesters[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **192**: 280-286.
- [19] 王素春. 利用Fe(III)抑制污泥厌氧消化中硫化氢形成的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
Wang S C. Inhibiting the formation of H₂S in primary sludge digestion using wastes containing Fe(III) [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013.
- [20] Jiang H, Li T, Stinner W, *et al.* Selection of *in-situ* desulfurizers for chicken manure biogas and prediction of dosage [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2017, **26**(1): 155-161.
- [21] Osorio F, Torres J C. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production [J]. *Renewable Energy*, 2009, **34**(10): 2164-2171.
- [22] Dewil R, Baeyens J, Roels J, *et al.* Distribution of sulphur compounds in sewage sludge treatment [J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, **25**(6): 879-886.
- [23] 吴静, 王广启, 曹知平, 等. “热水解-高温厌氧消化”工艺处理高含固率剩余污泥的中试研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(9): 3461-3465.
Wu J, Wang G Q, Cao Z P, *et al.* Pilot study of thermal treatment/thermophilic anaerobic digestion process treating waste activated sludge of high solid content [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(9): 3461-3465.
- [24] Duan N N, Dong B, Wu B, *et al.* High-solid anaerobic digestion of sewage sludge under mesophilic conditions: feasibility study [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **104**: 150-156.
- [25] 戴晓虎, 何进, 严寒, 等. 游离氨调控对污泥高含固厌氧消化反应器性能的影响[J]. *环境科学*, 2017, **38**(2): 679-687.
Dai X H, He J, Yan H, *et al.* Effects of free ammonia regulation on the performance of high solid anaerobic digesters with dewatered sludge [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(2): 679-687.
- [26] 韩芸, 代璐, 卓杨, 等. 热水解高含固污泥的有机物分布及厌氧消化特性[J]. *环境化学*, 2016, **35**(5): 964-971.
Han Y, Dai L, Zhuo Y, *et al.* Organic matter distribution and anaerobic digestion of thermal hydrolysis pretreated high-solid sludge [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(5): 964-971.
- [27] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [28] Han Y, Zhuo Y, Peng D C, *et al.* Influence of thermal hydrolysis pretreatment on organic transformation characteristics of high solid anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **244**: 836-843.
- [29] 王治军, 王伟. 热水解预处理改善污泥的厌氧消化性能[J]. *环境科学*, 2005, **26**(1): 68-71.
Wang Z J, Wang W. Enhancement of sewage sludge anaerobic digestibility by thermal hydrolysis pretreatment [J]. *Environmental Science*, 2005, **26**(1): 68-71.

CONTENTS

Variation of O ₃ Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, <i>et al.</i>	(1)
Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i>	(9)
Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM ₁₀ Around Electroplating Plants	ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i>	(18)
Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} in Yulin City, Guangxi	HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, <i>et al.</i>	(27)
Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea	ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i>	(38)
Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province	YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, <i>et al.</i>	(49)
Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images; A Case Study in Nanjing	WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, <i>et al.</i>	(57)
Simulation of Nitrate Isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model	WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, <i>et al.</i>	(68)
Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed	CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, <i>et al.</i>	(77)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i>	(89)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin	ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(99)
Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China	WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, <i>et al.</i>	(109)
Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i>	(117)
Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River	YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, <i>et al.</i>	(123)
Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China	ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, <i>et al.</i>	(130)
Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment	ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, <i>et al.</i>	(137)
Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu(CN) ₃ ²⁻ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate	DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i>	(145)
Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation	PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, <i>et al.</i>	(152)
Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions	MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, <i>et al.</i>	(161)
Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal	ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, <i>et al.</i>	(170)
Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid	MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i>	(179)
Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol	REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, <i>et al.</i>	(187)
Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater	ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, <i>et al.</i>	(195)
Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor	XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying, <i>et al.</i>	(202)
Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, <i>et al.</i>	(212)
Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation	CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei, <i>et al.</i>	(219)
Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i>	(227)
Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i>	(232)
Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process	LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, <i>et al.</i>	(239)
Combined Process of DNBf-O ₃ -GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal	ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, <i>et al.</i>	(247)
Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i>	(256)
Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor	ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i>	(263)
Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H ₂ S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion	HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, <i>et al.</i>	(269)
Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin	LIU Tian-tian, CUI Cheng-wei, HE Jun-guo, <i>et al.</i>	(276)
Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge	LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, <i>et al.</i>	(284)
Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation	WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, <i>et al.</i>	(292)
Diurnal Variations of CH ₄ and N ₂ O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter	YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i>	(300)
Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District	WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, <i>et al.</i>	(310)
Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N ₂ O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System	HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, <i>et al.</i>	(321)
Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ¹³ C-CO ₂ Pulse-labeling	CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i>	(331)
Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi	LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, <i>et al.</i>	(339)
Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i>	(348)
Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration	XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, <i>et al.</i>	(355)
Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale	LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, <i>et al.</i>	(363)
Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals	ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i>	(371)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area	LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>	(379)
Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash	ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, <i>et al.</i>	(389)
Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures	FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, <i>et al.</i>	(399)
Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System	LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, <i>et al.</i>	(406)
Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapigou Gold Mine in the Songhua River Upstream	ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, <i>et al.</i>	(415)
Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation	DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, <i>et al.</i>	(422)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil	WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, <i>et al.</i>	(430)
Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies	ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, <i>et al.</i>	(438)
Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physicochemical and Biological Factors in Poyang Lake	YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, <i>et al.</i>	(450)
Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures	ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, <i>et al.</i>	(460)
Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators	ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, <i>et al.</i>	(467)