

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第9期

Vol.38 No.9

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

中国国道和省道机动车尾气排放特征	王人洁,王堃,张帆,高佳佳,李悦,岳涛(3553)
北偏西大风对北京冬季生物气溶胶的影响	闫威卓,王步英,Oscar Fajardo Montana,蒋靖坤,郝吉明(3561)
不同空气质量等级下环境空气颗粒物及其碳组分变化特征	方小珍,吴琳,张静,李怀瑞,毛洪钧,宋从波(3569)
大气颗粒物及降尘中重金属的分布特征与人体健康风险评价	王永晓,曹红英,邓雅佳,张倩(3575)
2014年6月南京大气复合污染观测	郝建奇,葛宝珠,王自发,张祥志,汤莉莉,徐丹卉(3585)
嘉兴市不同天气条件下大气污染物和气溶胶化学组分的分布特征	王红磊,沈利娟,唐倩,吕升,田旭东,李莉,张孝寒(3594)
应用扩散管测量霾污染期间大气氮硫化合物浓度的方法	田世丽,刘学军,潘月鹏,周焱博,许稳,王跃思(3605)
福建省地级市人为源活性氮排放及其特征分析	张千湖,高兵,黄葳,颜晓妹,崔胜辉(3610)
珠三角某高校室内灰尘重金属含量水平、来源及其健康风险评价	蔡云梅,黄涵书,任露陆,张艳林(3620)
贵金属和助剂负载量对柴油公交车 CDPF 颗粒净化性能的影响	谭丕强,仲益梅,郑源飞,楼狄明,胡志远(3628)
东营市北部海域沉积物中重金属的分布、来源及生态风险评价	刘群群,孟范平,王菲菲,崔鸿武,王曰杰(3635)
基于 MERIS 影像的洪泽湖叶绿素 a 浓度时空变化规律分析	刘阁,李云梅,吕恒,牟蒙,雷少华,温爽,毕顺,丁潇蕾(3645)
太湖蠡河小流域水质的空间变化特征及污染源解析	连慧姝,刘宏斌,李旭东,宋挺,雷秋良,任天志,武淑霞,李影(3657)
黄河高村至利津河段水体和沉积物中不同形态磷的分布特征	赵瞰,贾雁翔,姜兵琦,梅翔宇,李敏(3666)
三峡澎溪河流域消落区与岸边土壤磷形态特征	黄俊杰,王超,方博,冯磊,方芳,李哲,郭劲松(3673)
网湖沉积物正构烷烃分布特征及其记录的环境变化	沈贝贝,吴敬禄,曾海鳌,张永东,金苗(3682)
高地下水位地区透水停车场的水文控制效果	金建荣,李田,王圣思,陈子隽,周佳雯(3689)
北方典型设施蔬菜种植区地下水水质特征	于静,虞敏达,蓝艳,何小松,李敏(3696)
垃圾填埋水溶性有机物组成、演化及络合重金属特征	肖骁,何小松,席北斗,高如泰,李丹,张慧,崔东宇,袁志业(3705)
潜流人工湿地基质结构与微生物群落特征的相关性	李振灵,丁彦礼,白少元,李雪芬,游少鸿,解庆林(3713)
滑石矿开采对着生藻群落结构和水环境的影响	臧小苗,张远,林佳宁,王书平,高欣,赵茜,王靖淇(3721)
高铵条件下绿狐尾藻的生理与氮磷吸收特征	刘少博,冉彬,曾冠军,李宝珍,朱红梅,刘锋,肖润林,吴金水(3731)
活性炭吸附对藻类有机物的去除及其消毒副产物的控制	苗雨,翟洪艳,于珊珊,张婧,史常香(3738)
石墨烯凝胶电极的制备及电吸附 Pb^{2+} 的性能	王瑶,吉庆华,李永峰,胡承志(3747)
电流密度对 BDD 电极电化学矿化吡啶的影响与机制	张佳维,王婷,郑彤,蒋欢,倪晋仁(3755)
黄铁矿光化学氧化降解微囊藻毒素-LR 的机制	周薇,方艳芬,张钰,吴春红,黄应平(3762)
双氧水协同生化法强化处理印染废水	岳秀,唐嘉丽,于广平,吉世明,刘竹寒(3769)
基于 ABR-MBR 组合工艺不同进水 C/N 比对反硝化除磷性能的影响机制	吴鹏,程朝阳,沈耀良,赵诗惠,吕亮(3781)
利用好氧颗粒污泥持续增殖启动高性能亚硝化反应器	高军军,钱飞跃,王建芳,陈希,沈耀良,张泽宇,闫俞廷(3787)
零价铁自养反硝化过程活性污泥矿化及解决措施	张宁博,李祥,黄勇,张文静(3793)
低氧污泥丝状菌膨胀的呼吸图谱特征分析	马智博,李志华,杨成建,贺春博,秋亮,张晶(3801)
市政污泥接种焦化废水好氧降解能力及微生物群落演替的响应分析	刘国新,吴海珍,孙胜利,胡肖怡,吴晓英,陈华勇,范一文,胡成生,韦朝海(3807)
高效反硝化细菌的快速培养及群落结构多样性分析	孟婷,杨宏(3816)
两座污水处理系统中细胞态和游离态抗生素抗性基因的丰度特征	张衍,陈吕军,谢辉,李奥林,代天娇(3823)
生物炭对土壤 CH_4 、 N_2O 排放的影响	周凤,许晨阳,王月玲,林云,王强,张彤彤,耿增超(3831)
江西省耕地土壤碳氮比空间变异特征及其影响因素	江叶枫,郭熙,孙凯,饶磊,李婕,王澜珂,叶英聪,李伟峰(3840)
碳酸钙与生物炭对酸化菜地土壤持氮能力的影响	俞映惊,杨林章,Alfred Oduor Odindo,薛利红,何世颖,段婧婧(3851)
黄土丘陵区小流域不同整地措施长期影响下的土壤水力学特性	冯天骄,卫伟,陈利顶,陈蝶,干洋,杨磊(3860)
有机碳含量对多环芳烃在土壤剖面残留及迁移的影响	费佳佳,张枝焕,万甜甜,何奉朋(3871)
酸雨区不同用地类型土壤有效态 Cd 含量季节变化及关键影响因子	刘孝利,曾昭霞,铁柏清,叶长城,周俊驰,雷鸣(3882)
陕西潼关冶金污染土壤的修复评价及应用潜力	王姣,肖然,李荣华,宁西翠,蒋顺成,李晓龙,张增强,沈锋(3888)
甘肃白银东大沟铅锌铜复合污染场地水泥固化稳定化原位修复	吕浩阳,费杨,王爱勤,阎秀兰,李发生,李春萍,杜延军,郑梓铭(3897)
设施栽培对土壤与蔬菜中 PAHs 污染特征及其健康风险评价	金晓佩,贾晋璞,毕春娟,王薛平,郭雪,陈振楼,仇新莲(3907)
铜-铅复合污染下 AM 真菌对玉米生长和铜、铅吸收的影响	常青,郭伟,潘亮,王起凡,周昕南,杨亮,李娥(3915)
秸秆还田对水稻镉积累及其亚细胞分布的影响	段桂兰,王芳,岑况,王伯勋,程旺大,刘跃川,张红梅(3927)
<i>Pantoea</i> sp. IMH 介导土壤中砷的形态转化	张林,卢金锁(3937)
生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性	王红,夏雯,卢平,布雨薇,杨浩(3944)
浒苔生物炭的特征及其对 Cr(VI) 的吸附特点和吸附机制	陈友媛,惠红霞,卢爽,王报英,王志婕,王楠(3953)
灼烧净水污泥对外源磷的吸附和固定作用	于胜楠,李勇,李大鹏,黄勇(3962)
污泥生物炭制备吸附陶粒	李杰,潘兰佳,余广炜,汪印,尤甫天,谢胜禹(3970)
石墨相氮化碳-碘氧化铋层状异质结的构建及其光催化杀菌性能	黄建辉,林文婷,谢丽燕,陈建琴(3979)
《环境科学》征稿简则(3859)	《环境科学》征订启事(3952)
信息(3644, 3688, 3768)	

电流密度对 BDD 电极电化学矿化吲哚的影响与机制

张佳维, 王婷, 郑彤, 蒋欢, 倪晋仁*

(北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 掺硼金刚石膜(BDD)电极电化学氧化法是去除难降解有机污染物的有效手段. 与总有机碳(TOC)等的测定相比, 气态中间产物的逸出量能够更直观有效地反映有机物的矿化程度与去除效果. 本研究以吲哚为代表性污染物, 通过对比不同电流密度(10、20 和 30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)下 BDD 电极对吲哚的去除率与矿化率, 结合降解过程中碳和氮形态的变化与守恒情况, 分析吲哚的降解机制. 结果表明, BDD 电极对吲哚有良好的去除效果, 电流密度为 10、20、30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 吲哚达到 100% 去除的时间分别为 8、5 和 4 h; TOC 去除率、 CO_2 产生量均随电流密度的增加而增大, 证明矿化率与电流密度成正相关; 电解产生的 CO_2 气体与 TOC、无机碳(TIC)构成了碳守恒体系. 4~5 h 时, 体系 TOC、TON 和 CO_2 产生量均没有变化, 表明电解产生的靛红具有较高的稳定性, 此时为中间产物积累阶段; XPS 表征进一步证实了中间产物靛红、苯醌等在电极表面的吸附, 随着电解时间的延长, 这些吸附的中间产物可进一步被降解. 本研究从气态产物检测及碳氮形态分析与守恒的角度阐释吲哚矿化过程, 对于辅助揭示有机物的电解过程有重要意义.

关键词: 掺硼金刚石膜电极; 吲哚; 矿化; 气体逸出; 碳守恒; 氮形态

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)09-3755-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201702028

Influence of Current Densities on Mineralization of Indole by BDD Electrode

ZHANG Jia-wei, WANG Ting, ZHENG Tong, JIANG Huan, NI Jin-ren*

(Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Electrochemical oxidation by boron-doped diamond (BDD) electrode is an effective method of degrading refractory organics. Compared with TOC detection, the amount of gas escape can more effectively and intuitively reflect the mineralization and the removal extent. In this study, indole is chosen as a typical pollutant and the detection of its removal rate was compared at current densities of 10, 20, and 30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Meanwhile, the degradation mechanism was analyzed based on the changes in the carbon and nitrogen forms and conservation status. As a result, BDD electrodes displayed a higher removal efficiency to indole, which can completely be removed after 8 h, 5 h, and 4 h with current densities of 10, 20 and 30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively. Changes in TOC removal and CO_2 generation were both increased with increasing the current densities, suggesting that the mineralization extent was in accordance with current densities. Furthermore, the escaped CO_2 , combined with TOC and TIC constituted a conservative carbon system. The byproduct isatin was stable and accumulated at 4-5 h, as TOC, TON, and CO_2 generation was unchanged at this stage. Finally, the XPS analysis suggested the adsorption by-products such as isatin and benzoquinone on the BDD surface, which can further be removed by increasing the electrolysis time. This study demonstrated the mineralization process of indole based on the escaped gas detection and the changes in the carbon and nitrogen forms, which will increase the understanding of the electrolysis process.

Key words: boron-doped diamond anode; indole; mineralization; gas escape; carbon conservation; nitrogen form

吲哚及其衍生物是自然界中分布最广泛的杂环化合物^[1], 如植物生长调节剂吲哚乙酸、蟾蜍表皮腺体分泌物蟾酥 5-羟基吲哚等均为具有生物活性^[2,3]的吲哚类衍生物. 吲哚最初由靛青降解得到^[4,5], 其合成和利用广泛应用于化工、香料、医药、农药、染料等领域^[6~10], 如焦化废水中的 HON (疏水中性组分) 主要为吲哚及其衍生物. 吲哚废水毒性大, 具有恶臭气味^[11], 且化学结构稳定, 传统好氧生物工艺难以达到较好的去除效果. 电化学氧化法具有运行成本低、效率高、无二次污染、设备简单等特点, 一定程度上能将有机污染物完全矿化生成 CO_2 和 H_2O ^[12,13], 已越来越多地应用于吲哚废水

等难降解工业废水的处理.

掺硼金刚石膜(boron-doped diamond, BDD)电极是一种效果显著且理想的阳极材料, 其具有更宽的电势窗口(3.2 V), 且化学性质稳定、抗腐蚀性强、背景电流低. 一般来说, 有机物的氧化电位为 1.5~2 V, BDD 电极析氧电位为 2.0~2.2 V, 因此大多数有机物可被高效氧化^[14~16]. 伍娟丽等^[17]对比了 BDD 电极和 PbO_2 电极对苯并三氮唑的降解效

收稿日期: 2017-02-07; 修订日期: 2017-03-31

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0402102)

作者简介: 张佳维(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为电化学氧化水处理技术, E-mail: zhangw013@126.com

* 通信作者, E-mail: nijinren@iee.pku.edu.cn

果,12 h 后 BDD 电极对苯并三氮唑的矿化率是 PbO_2 电极的 2.5 倍. Xing 等^[18]、Li 等^[19] 和 Brillas 等^[20] 也证实了 BDD 电极优良的去除效率. 大量研究表明,BDD 电极氧化有机物的机制为羟基自由基氧化. 如,Borràs 等^[21] 采用 BDD 电极降解莠去津,通过检测二丁基阿特拉津、三聚氰酸等中间产物,揭示了其降解机制. Madsen 等^[22] 也采用类似方法分析了有机物的降解过程. 然而,有机物矿化过程中除产生有机态中间产物外,还会矿化生成 CO_2 、氮氧化物等气体产物逸出,当前从气态产物生成角度揭示电化学氧化机制的研究则甚少.

本文以吲哚为代表性污染物,研究了不同电流密度下 BDD 电极对其的降解效果,并对矿化过程中碳和氮元素的主要存在形态进行定性和定量分析,结合降解过程气态中间产物的释放以及碳氮守恒情况进一步阐述吲哚的降解过程及机制. 本研究对于分析有机物的矿化程度、辅助揭示自由基氧化机制具有重要的借鉴意义.

1 材料与方法

1.1 实验材料

无水硫酸钠 (Na_2SO_4) 和 吲哚 ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, CAS: 120-72-9) 为分析纯,购于北京国药集团; Nb 基掺硼金刚石膜电极购于德国 CONDIAS GmbH 公司,面积 $2 \times 2 \text{ cm}^2$; 不锈钢电极购于北京有色金属研究院,面积 $2 \times 2 \text{ cm}^2$.

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示. 室温下配制 250 mL 含有 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 吲哚 (Indole, ID) + $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 支持电解质的电解液,置于 500 mL 气密性良好的反应装置中. 电解条件为:恒电流控制,阳极为 BDD 电极,阴极为不锈钢电极,电极间距 10 mm,电解时间 10 h. 反应前通氮气充满装置. 电解过程中始终用磁力搅拌器搅拌保证电解液混合均匀. 每

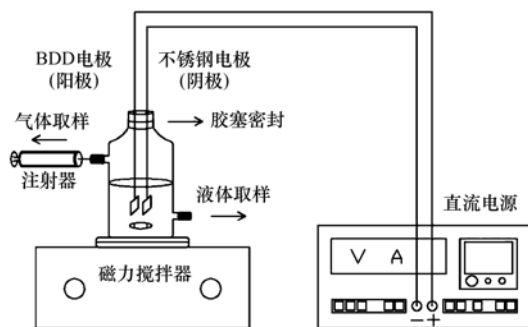


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

隔 1 h 分别取液体和气体样品进行分析测试.

1.3 分析方法

电解过程中样品总碳 TC、总有机碳 TOC 采用总有机碳分析仪 (TOC, TOC-V_{CPN}, 岛津, 日本) 进行检测. 总氮 TN、硝酸盐氮 NO_3^- -N 和亚硝酸盐氮 NO_2^- -N、氨氮 NH_4^+ -N 分别采用国家标准方法 HJ 636-2012、GB/T 5750.5-2006、HJ 535-2009, 紫外可见分光光度计 (UV-vis, UV-1750, 岛津, 日本) 进行检测. ID 浓度采用液相色谱仪 (HPLC, HP1100, Agilent, 美国) 测定, 色谱条件为: ZORBAX-C18 柱; DAD 检测器, 检测器温度 30°C ; 波长 287 nm; 进样量 $5 \mu\text{L}$; 流动相甲醇: 水 = 60:40, 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 出峰时间 4.77 min.

电解产生的 CO_2 和 N_2O 气体检测采用 Agilent 7890 B 气相色谱仪, $250 \mu\text{L}$ 注射器手动进样. 其中 CO_2 测定采用 TCD 检测器, 温度 200°C ; 6 英寸 HayeSep-Q 色谱柱, 柱流速 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 出峰时间 0.5 min; 载气为氦气. N_2O 测定采用 u-ECD 检测器, 温度 300°C ; MolSieve 5A 60-80 Mesh 色谱柱, 柱流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 出峰时间 2.1 min; 载气为氮气.

电解前后 BDD 电极的 XPS 谱图采用 Axis Ultra 多功能成像电子能谱仪 (Kratos 公司, 英国) 进行表征, CasaXPS 软件分峰拟合. 测试过程中使用铝靶单色 X 射线源 ($\text{Al K}\alpha$, $h\nu = 1486.7 \text{ eV}$), C 1s (污染碳) = 284.8 eV 内标校正, XPS 能量分辨率为 0.48 eV ($\text{Ag } 3d_{5/2}$).

2 结果与讨论

2.1 电流密度对 ID 降解的影响

不同电流密度下 BDD 电极电化学氧化去除 ID 的结果如图 2 所示. 随着电解时间的延长, ID 去除率逐渐上升, 最终达到 100% 去除. 电流密度分别为

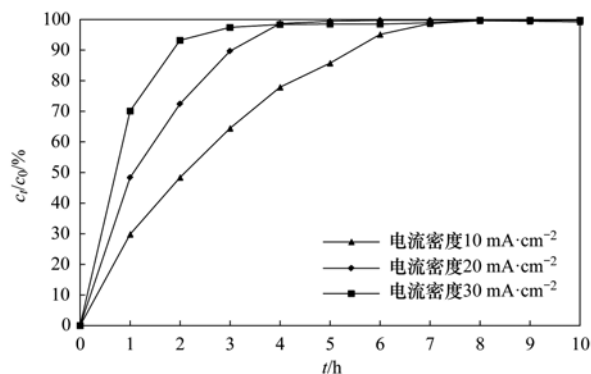


图 2 不同电流密度下吲哚电化学去除率

Fig. 2 Electrochemical degradation ratio of ID at different current densities

10、20、30 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, ID 达到 100% 去除的时间分别为 8、5 和 4 h, 即 ID 去除率随电流密度的增加而加快. 这是由于, BDD 电化学氧化 ID 机制为自由基氧化反应, 电流密度增加导致产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度上升^[23,24], 进而提高了 ID 降解效率. 然而, 电流密度过高会导致析氧副反应加剧^[25] 进而降低电流效率, 且电能消耗过大, 因此, BDD 去除 ID 的最佳电流密度为 20 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

2.2 ID 矿化过程中 C 形态转化分析

2.2.1 电流密度对 ID 矿化效率的影响

电解过程中除测定 ID 浓度和 TOC 变化以外, CO_2 产生量能更有效地反映 ID 矿化程度. 不同电流密度下 ID 电解产生的 CO_2 含量如图 3 所示. 对于不同电流密度体系, 随着电解时间的延长, 生成的 CO_2 体积逐渐增大, 表明 ID 矿化率逐渐增大; 同时, 相同电解时间下, CO_2 生成量随着电流密度的增加而显著增大[图 3(a)], 这与图 2 研究结果一致. 以 CO_2 生成量除以 TC 值, 可得到矿化效率, 其随电解时间的变化如图 3(b) 所示. 从中可知, ID 的电解过程分 3 个阶段, 0 ~ 3 h, ID 发生初步脱碳反应, CO_2 产生量逐渐增加; 3 ~ 6 h, 矿化效率几乎没有增加, 这可能是前一阶段产生了更难电解的中间产物; 6 ~ 10 h, 矿化效率继续增加, 这可能是发生了中间产物的矿化反应.

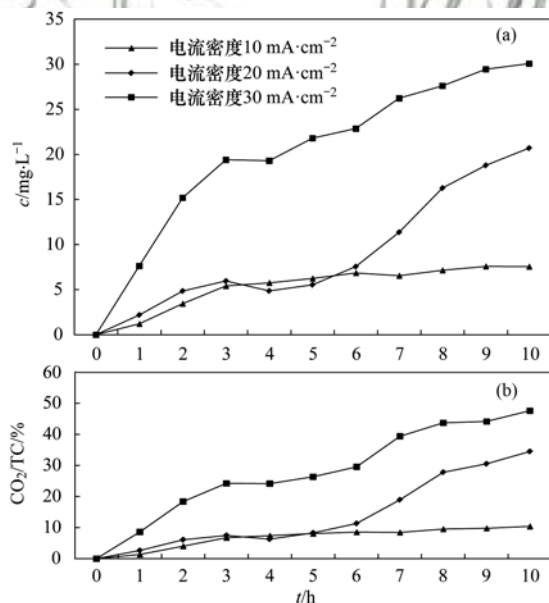


图3 不同电流密度下吡啶的矿化程度

Fig. 3 Mineralization extent of ID at different current densities

2.2.2 电解过程中的碳守恒

以电流密度 20 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的电解过程为例, 不同电解时间下 TC 组成如图 4 所示. 可知, 电解反应

过程中 TC 由 TOC 、 TIC 和 $\text{CO}_2\text{-C}$ 组成; 不同电解时间下横向比较, TC 值几乎没有变化, 即电解过程中碳是守恒的. 由 TOC 随电解时间的变化趋势可发现, ID 矿化分 3 个阶段, 2 ~ 5 h TOC 几乎没有降低, 这与 CO_2 测定结果[图 3(b)]一致, 即发生了中间产物的积累. 本研究从气态产物逸出的角度分析 ID 电解过程, 与 TOC 测定结果一致, 证明该分析方法是科学的, 是辅助分析 ID 矿化机制的有效手段.

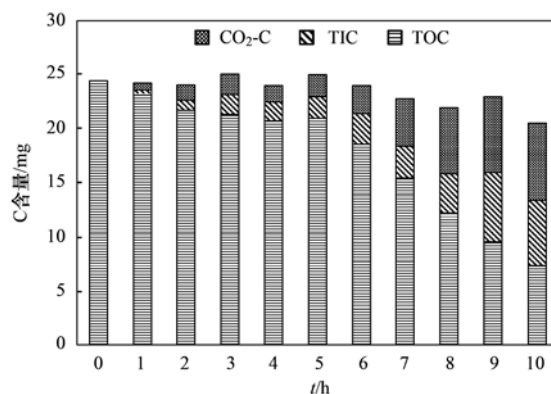


图4 电流密度为 20 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时吡啶矿化 C 守恒情况

Fig. 4 Carbon conservation in the process of ID mineralization at 20 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

2.3 氮形态转化过程

不同电流密度、电解时间下的无机氮形态及变化曲线如图 5 所示. 电流密度为 10、20、30 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 随着电解时间的延长先增大后减小, 而 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度一直增大. 此外, 初始条件下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度大于 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, 之后 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度低于 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, 证明 ID 电解过程首先为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 脱除反应, 之后发生 $\text{NH}_4^+\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2^-\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3^-\text{-N}$ 反应, 且随着电流密度的增加, 该氮转化速度逐渐增加, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 累积速度加快. 电流密度为 20 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 30 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 当电解时间大于 8 h 时, 体系中已无 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的累积, 而 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 还在缓慢产生, 证明 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 除来自于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的氧化以外, 还有小部分为中间产物直接脱除产生.

以电流密度 20 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的电解体系为例, 不同电解时间下液相体系中 TN 组成及含量变化如图 5(d) 所示. 电解开始后液相体系中 TN 由 TON 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 等组成, 证明电解过程中存在 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的脱除及无机氮形态的转化. 4 ~ 9 h 时, ID 已经完全被电化学氧化(图 2), 而 TON 含量几乎没有下降, 证明此时主要发生无机态氮(TIN)的转化, 这与图 5(b) 结果一致.

由图 5(d) 还可以发现, 液相中 TN 不守恒, 证

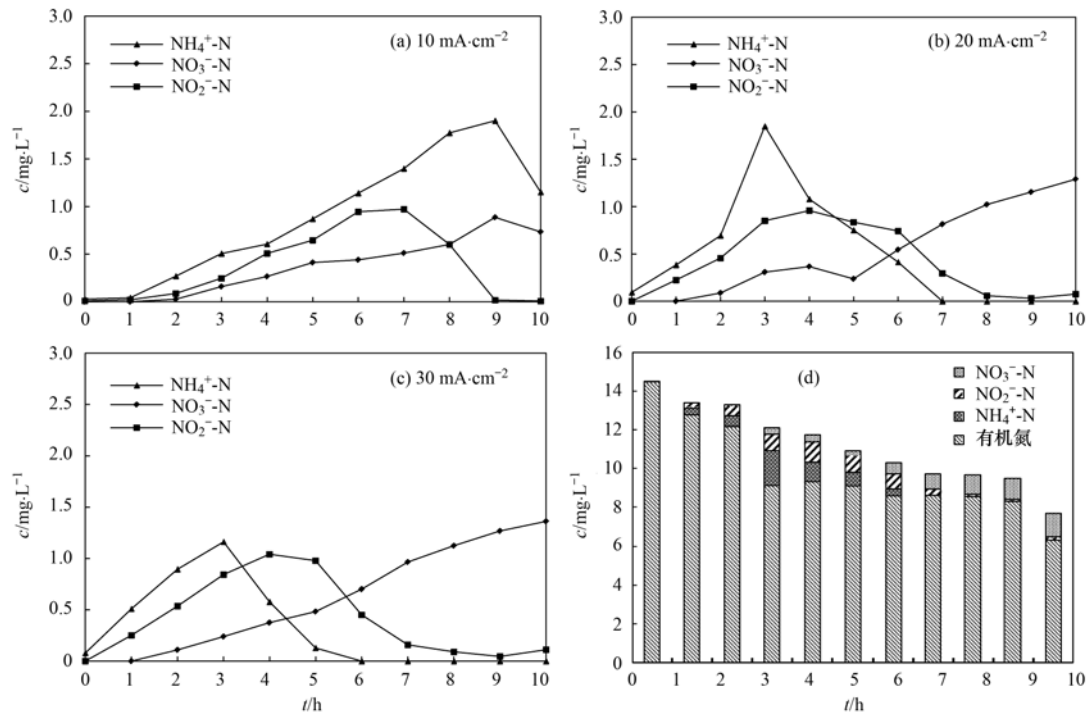
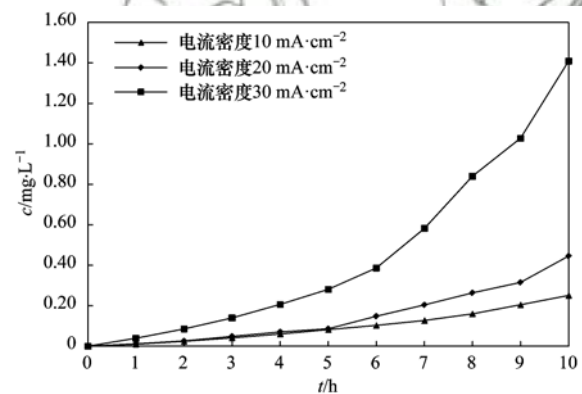


图5 不同电流密度下N形态与总量变化过程

Fig. 5 Transformation and conservation of N element at different current densities

明除 TIN 和 TON 以外,还有气体形态的 N 生成. 体系中 N_2O 的逸出结果如图 6 所示. 随着电流密度的增加和电解时间的延长, N_2O 产生量逐渐增加. 同时,体系还有 N_2 、 NO_2 等气体产生. 此外,反应中生成的 NO_2^- -N 中间产物可与 H_2O 反应并在阴极生成氮气、氨和羟胺 (NH_2OH) 等,而在有氧化剂 (如次氯酸、 $\cdot OH$ 等) 存在时会生成 NO_3^- -N、 N_2 等^[26].

有研究表明,BDD 电化学氧化 ID 的机制如图 7 所示^[18,27];结合本研究对 ID 降解过程中 N 形态及碳形态的测试,可以推断:0~4 h 主要发生反应① ID 转化为羟吲哚或 2-羟基吲哚,此时吲哚几乎被完全降解(图 2),但矿化率很低 [$<10\%$, 图 3(b)]; 4~5 h 主要发生反应②羟吲哚或 2-羟基吲哚转化为靛红,此时 TOC 和 TON 均没有降低; 5~9 h 主要发生反应③靛红转化为苯胺,此时 TOC 降低, CO_2 逸出量显著增加,而 TON 几乎没有变化. 之后苯胺被

图6 不同电流密度 N_2O 气体的生成量Fig. 6 Production amount of gas N_2O at different current densities

氧化为苯醌,并生成 H_2O 、 CO_2 、 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 并伴随有少量 N_2O 等气体生成.

2.4 电解前后 BDD 电极表征

电解过程中 ID 在 BDD 电极表面被降解生成中

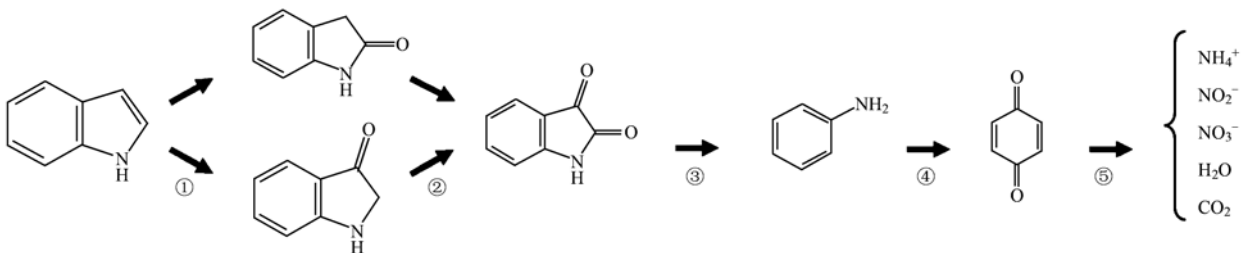


图7 BDD 电化学降解吲哚机制

Fig. 7 Possible degradation mechanism of ID by BDD electrode

间产物,这些中间产物多为大分子聚合物且容易吸附在电极表面. 大量研究表明,呋喃降解过程中产生的中间产物难以降解且极易吸附于电极表面造成污染,相比于 Pt 电极、 PbO_2 电极、 Ti/SnO_2 电极、 Ti/IrO_2 电极, BDD 电极氧化造成的污染要弱^[28~31]. BDD 电极表面光滑,只含有 C 元素,且以 sp^3 杂化为主,只在电极表面有部分 sp^2 杂化且与 H 原子相连的碳^[32]. 氢终端在电化学氧化过程中与水相互作用,会变成氧终端,形成以—OH 为主的吸附氧. 电极氧化前后表面 C 的 XPS 分峰结果如图 8(a) 和 8(c) 所示,反应后 sp^3 型的 C—C(284.5 eV) 和 C—H_x(284.9 eV) 含量有所下降, sp^3 型的 C—OH(286.9 eV) 和附近 sp^2 型的 C=O(288.5 eV) 含量略有升高^[33~36]. Chaplin 等^[37]通过密度泛函理论模型(density functional

theory modeling, DFT modeling) 研究 BDD 电极表面 H 的脱除以及 C=O、C—OH 形成的机制. 随着电解反应的进行,具有氧化作用的 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{CO}\cdot$ 等基团逐渐增加(287.4 eV),促进呋喃在 BDD 电极表面的降解. 此外,284.8 eV 和 287.4 eV 处显著增强的峰还可能为吸附的苯系物 C^[38] 和苯醌 C^[39].

对比图 8(b) 和图 8(d) 可知,电解前 BDD 电极氧元素峰型对称,只有吸附氧(532.37 eV),即电极表面与空气或水作用形成的—OH 基团;电解后吸附氧保持不变且相对浓度较高,表明 BDD 电极产生的·OH 具有更高的活性及矿化能力. 反应后 536 eV 处出现的含氧峰可能为中间产物苯醌和靛红^[40]. 随着电解时间的延长,这些被吸附的中间产物逐渐被降解.

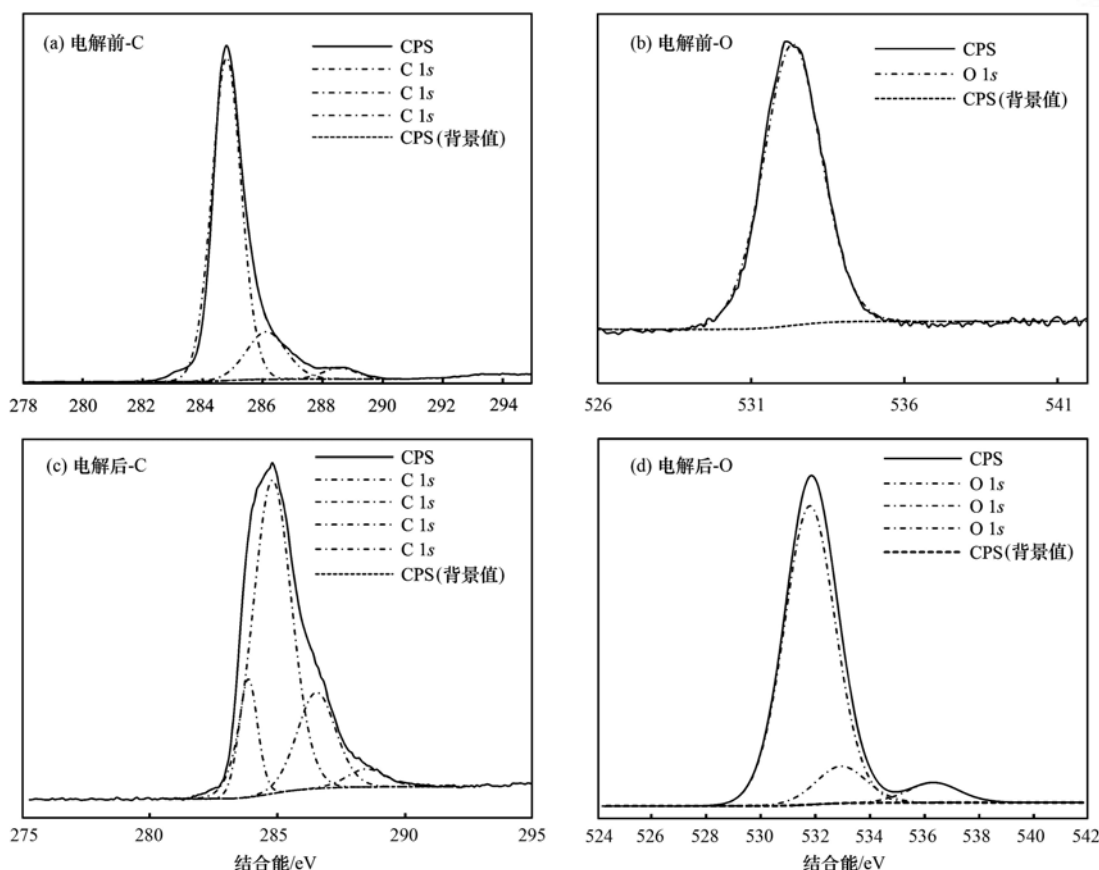


图 8 电解前后 BDD 电极表面 XPS 分峰图

Fig. 8 XPS analysis on the BDD surface before and after electrolysis

3 结论

(1) BDD 电极对可生化性较差的呋喃有良好的去除效果,随着电流密度的增加,呋喃去除率和矿化率均显著提升.

(2) 电解过程中 TC 由 TOC、TIC 和 $\text{CO}_2\text{-C}$ 组成,且碳是守恒的; TN 由 $\text{TIN}(\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$)、TON 和气态 N(N_2O 、 N_2 等)组成,随着电解时间的延长, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和气态 N 逐渐累积, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 逐渐减少直至消失.

(3)碳形态分析表明 ID 矿化过程分 3 个阶段: 初始脱碳阶段、中间产物累积阶段、中间产物降解阶段, TOC 和 TON 测定结果均证实 ID 降解产生的靛红具有较高的稳定性, 导致中间产物的积累。

(4)XPS 表征结果表明, 电解后存在中间产物苯醌和靛红吸附在电极表面的情况, 这些吸附的中间产物随着电解时间的延长可进一步被降解。

参考文献:

- [1] Yuan X Y, Sun H F, Guo D S. The removal of COD from coking wastewater using extraction replacement-biodegradation coupling [J]. *Desalination*, 2012, **289**: 45-50.
- [2] Sundberg R J. The chemistry of indoles [M]. New York: Academic Press, 1970.
- [3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1995, **95**(1): 69-96.
- [4] Charrois J W A, Hruddy S E. Breakpoint chlorination and free-chlorine contact time: implications for drinking water N-nitrosodimethylamine concentrations[J]. *Water Research*, 2007, **41**(3): 674-682.
- [5] 何光洪. 吡啶类化合物的合成研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
- [6] 江镇海. 吡啶及其衍生物在农药中的应用[J]. *今日农药*, 2010, (3): 17.
- [7] Ren L, Shi Z Z, Jiao N. Pd(II)-catalyzed aerobic oxidative intramolecular hydroamination and C-H functionalization of N-alkynyl anilines for the synthesis of indole derivatives [J]. *Tetrahedron*, 2013, **69**(22): 4408-4414.
- [8] Tan B, Lehmler H J, Vyas S M, *et al.* Fluorinated-surfactant-templated synthesis of hollow silica particles with a single layer of mesopores in their shells [J]. *Advanced Materials*, 2005, **17**(19): 2368-2371.
- [9] Yao N, Yeung K L. Anomalous crystal growth on TiO₂ thin film induced by the AFM tip[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**(23): 9195-9200.
- [10] Islam S, Larrosa I. "On water", phosphine-free palladium-catalyzed room temperature C-H arylation of indoles [J]. *Chemistry*, 2013, **19**(45): 15093-15096.
- [11] 陈頔, 董晓丽, 马春, 等. 日光/TiO₂-Fenton 试剂处理吡啶废水提高去除率[J]. *大连轻工业学院学报*, 2006, **25**(4): 248-251.
- Chen D, Dong X L, Ma C, *et al.* Improvement of indole wastewater treatment by solar light/TiO₂-Fenton[J]. *Journal of Dalian Institute of Light Industry*, 2006, **25**(4): 248-251.
- [12] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [13] 卓琼芳, 邓述波, 许振成, 等. 电化学氧化 PFOA 阳极材料筛选及其机制研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1810-1816.
- Zhuo Q F, Deng S B, Xu Z C, *et al.* Selection of electrochemical anodic materials for PFOA degradation and its mechanism[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1810-1816.
- [14] 王栗, 岳琳, 郭建博, 等. FePMo₁₂催化电化学降解染料废水的研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1843-1849.
- Wang L, Yue L, Guo J B, *et al.* Enhanced electro-catalytic oxidation of dye wastewater with FePMo₁₂ adopted catalyst [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1843-1849.
- [15] 陈朋, 满卫东, 吕继磊, 等. 高掺杂 Si/BDD 薄膜电极的制备及电化学性能[J]. *功能材料与器件学报*, 2011, **17**(3): 286-292.
- Chen P, Man W D, Lv J L, *et al.* Fabrication and electrochemical properties of high doped-Si/BDD thin-film electrode [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2011, **17**(3): 286-292.
- [16] Panizza M, Martinez-Huitle C A. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate-Comparison between Ti-Ru-Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode[J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(4): 1455-1460.
- [17] 伍娟丽, 张佳维, 王婷, 等. BDD 和 PbO₂ 电极电化学氧化苯并三氮唑的对比研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2540-2546.
- Wu J L, Zhang J W, Wang T, *et al.* Comparative study of benzotriazole electrochemical oxidation at boron-doped diamond and PbO₂ anodes [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2540-2546.
- [18] Xing X, Zhu X P, Li H N, *et al.* Electrochemical oxidation of nitrogen-heterocyclic compounds at boron-doped diamond electrode[J]. *Chemosphere*, 2012, **86**(4): 368-375.
- [19] Li H N, Zhu X P, Jiang Y, *et al.* Comparative electrochemical degradation of phthalic acid esters using boron-doped diamond and Pt anodes[J]. *Chemosphere*, 2010, **80**(8): 845-851.
- [20] Brillas E, Thiam A, Garcia-Segura S. Incineration of acidic aqueous solutions of dopamine by electrochemical advanced oxidation processes with Pt and BDD anodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, **775**: 189-197.
- [21] Borrás N, Oliver R, Arias C, *et al.* Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114**(24): 6613-6621.
- [22] Madsen H T, Søgaard E G, Muff J. Study of degradation intermediates formed during electrochemical oxidation of pesticide residue 2, 6-dichlorobenzamide (BAM) at boron doped diamond (BDD) and platinum-iridium anodes[J]. *Chemosphere*, 2014, **109**: 84-91.
- [23] 吕江维, 冯玉杰, 曲有鹏, 等. BDD 电极电催化降解苯酚废水的研究[J]. *水处理技术*, 2013, **39**(10): 53-58.
- Lv J W, Feng Y J, Qu Y P, *et al.* Electrochemical degradation of phenol wastewater at boron-doped diamond electrodes [J]. *Technology of Water Treatment*, 2013, **39**(10): 53-58.
- [24] Ghazouani M, Akrouit H, Jomaa S, *et al.* Enhancing removal of nitrates from highly concentrated synthetic wastewaters using bipolar Si/BDD cell: optimization and mechanism study [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, **783**: 28-40.
- [25] Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, **39**(11-12): 1857-1862.
- [26] Mook W T, Chakrabarti M H, Aroua M K, *et al.* Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: a review[J]. *Desalination*, 2012, **285**: 1-13.

- [27] 王春荣, 齐迹, 吴婷婷, 等. BDD 阳极电化学氧化处理吡啶废水的实验研究[J]. 应用化工, 2016, **45**(7): 1232-1237.
Wang C R, Qi J, Wu T T, *et al.* Advanced treatment for indole wastewater by electrochemical technology using BDD anodes[J]. Applied Chemical Industry, 2016, **45**(7): 1232-1237.
- [28] Keech P G, Chartrand M M G, Bunce N J. Oxidation of simple indoles at a platinum anode [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, **534**(1): 75-78.
- [29] Keech P G, Bunce N J. Electrochemical oxidation of simple indoles at a PbO_2 anode [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, **33**(1): 79-83.
- [30] Bejan D, Sagitova F, Bunce N J. Evaluation of electrolysis for oxidative deodorization of hog manure[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, **35**(9): 897-902.
- [31] Abdessamad N, Akrou H, Bousselmi L. Anodic oxidation of textile wastewaters on Boron-Doped Diamond electrodes [J]. Environmental Technology, 2015, **36**(24): 3201-3209.
- [32] 程强. 掺硼金刚石薄膜的制备及其电学性质的研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2008.
- [33] 魏俊俊, 李成明, 文星凯, 等. 自支撑金刚石厚膜表面外延掺硼金刚石薄膜研究[J]. 人工晶体学报, 2015, **44**(12): 3433-3438.
Wei J J, Li C M, Wen X K, *et al.* Homoepitaxy growth of boron doped diamond film on self-standing diamond film[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, **44**(12): 3433-3438.
- [34] Azevedo A F, Baldan M R, Ferreira N G. Doping level influence on chemical surface of diamond electrodes[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013, **74**(4): 599-604.
- [35] Girard H, Simon N, Ballutaud D, *et al.* Effect of anodic and cathodic treatments on the charge transfer of boron doped diamond electrodes[J]. Diamond and Related Materials, 2007, **16**(2): 316-325.
- [36] Ferro S, Dal Colle M, De Battisti A. Chemical surface characterization of electrochemically and thermally oxidized boron-doped diamond film electrodes [J]. Carbon, 2005, **43**(6): 1191-1203.
- [37] Chaplin B P, Hubler D K, Farrell J. Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2013, **89**: 122-131.
- [38] Blass P M, Akhter S, Seymour C M, *et al.* The adsorption and decomposition of BIS (benzene) chromium on Ni (100) [J]. Surface Science Letters, 1989, **217**(1-2): 85-102.
- [39] Ohta T, Yamada M, Kuroda H. ChemInform Abstract: X-ray Photoelectron Spectroscopy of *p*-Benzoquinone, Hydroquinone and their Halogen-Substituted Derivatives [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1974, **47**(5): 1158-1161.
- [40] Chadwick D, Hashemi T. Electron spectroscopy of corrosion inhibitors: surface films formed by 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole on copper[J]. Surface Science, 1979, **89**(1-3): 649-659.

CONTENTS

Emission Characteristics of Vehicles from National Roads and Provincial Roads in China	WANG Ren-jie, WANG Kun, ZHANG Fan, <i>et al.</i> (3553)
Impact of Gustly Northwesterly Winds on Biological Particles in Winter in Beijing	YAN Wei-zhuo, WANG Bu-ying, Oscar Fajardo Montana, <i>et al.</i> (3561)
Characteristics of Particulate Matter and Carbonaceous Species in Ambient Air at Different Air Quality Levels	FANG Xiao-zhen, WU Lin, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3569)
Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particulate Matter and Dust	WANG Yong-xiao, CAO Hong-ying, DENG Ya-jia, <i>et al.</i> (3575)
Observational Study of Air Pollution Complex in Nanjing in June 2014	HAO Jian-qi, GE Bao-zhu, WANG Zi-fa, <i>et al.</i> (3585)
Distribution Characteristics of Air Pollutants and Aerosol Chemical Components Under Different Weather Conditions in Jiaxing	WANG Hong-lei, SHEN Li-juan, TANG Qian, <i>et al.</i> (3594)
Observations of Reactive Nitrogen and Sulfur Compounds During Haze Episodes Using a Demuder-based System	TIAN Shi-li, LIU Xue-jun, PAN Yue-peng, <i>et al.</i> (3605)
Analysis of Anthropogenic Reactive Nitrogen Emissions and Its Features on a Prefecture-level City in Fujian Province	ZHANG Qian-hu, GAO Bing, HUANG Wei, <i>et al.</i> (3610)
Levels, Sources, and Health Risk Assessments of Heavy Metals in Indoor Dust in a College in the Pearl River Delta	CAI Yun-mei, HUANG Han-shu, REN Lu-lu, <i>et al.</i> (3620)
Influence of Noble Metal and Promoter Capacity in CDPF on Particulate Matter Emissions of Diesel Bus	TAN Pi-qiang, ZHONG Yi-mei, ZHENG Yuan-fei, <i>et al.</i> (3628)
Spatial Distribution, Source and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Coastal Sediments of Northern Dongying City	LIU Qun-qun, MENG Fan-ping, WANG Fei-fei, <i>et al.</i> (3635)
Remote Sensing of Chlorophyll-a Concentrations in Lake Hongze Using Long Time Series MERIS Observations	LIU Ge, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (3645)
Analysis of Spatial Variability of Water Quality and Pollution Sources in Lihe River Watershed, Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (3657)
Distribution of Different Phosphorus Species in Water and Sediments from Gaocun to Lijin Reaches of the Yellow River	ZHAO Tun, JIA Yan-xiang, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (3666)
Characterization of Phosphorus Fractions in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone and Unflooded Bankside in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	 HUANG Jun-jie, WANG Chao, FANG Bo, <i>et al.</i> (3673)
Distribution of <i>n</i> -alkanes from Lake Wanghu Sediments in Relation to Environmental Changes	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, ZENG Hai-ao, <i>et al.</i> (3682)
Hydrological Performance Assessment of Permeable Parking Lots in High Water Areas	JIN Jian-rong, LI Tian, WANG Sheng-si, <i>et al.</i> (3689)
Analysis of the Characteristics of Groundwater Quality in a Typical Vegetable Field, Northern China	YU Jing, YU Min-da, LAN Yan, <i>et al.</i> (3696)
Composition, Evolution, and Complexation of Dissolved Organic Matter with Heavy Metals in Landfills	XIAO Xiao, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3705)
Correlations Between Substrate Structure and Microbial Community in Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Zhen-ling, DING Yan-li, BAI Shao-yuan, <i>et al.</i> (3713)
Impact of Talc Ore Mining on Periphyton Community Structure and Water Environment	ZANG Xiao-miao, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (3721)
Physiological Characteristics and Nitrogen and Phosphorus Uptake of <i>Myriophyllum aquaticum</i> Under High Ammonium Conditions	LIU Shao-bo, RAN Bin, ZENG Guan-jun, <i>et al.</i> (3731)
Removal of Algal Organic Matter and Control of Disinfection By-products by Powder Activated Carbon	MIAO Yu, ZHAI Hong-yan, YU Shan-shan, <i>et al.</i> (3738)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of Graphene Hydrogels Electrode	WANG Yao, JI Qing-hua, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (3747)
Influence of Current Densities on Mineralization of Indole by BDD Electrode	ZHANG Jia-wei, WANG Ting, ZHENG Tong, <i>et al.</i> (3755)
Mechanism of Photochemical Degradation of MC-LR by Pyrite	ZHOU Wei, FANG Yan-fen, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3762)
Enhanced Treatment of Printing and Dyeing Wastewater Using H ₂ O ₂ -Biochemical Method	YUE Xiu, TANG Jia-li, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (3769)
Effects of Influent C/N Ratios on Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process	WU Peng, CHENG Chao-yang, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (3781)
Start-up of a High Performance Nitrosation Reactor Through Continuous Growth of Aerobic Granular Sludge	GAO Jun-jun, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3787)
Activated Sludge Mineralization and Solutions in the Process of Zero-Valent Iron Autotrophic Denitrification	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3793)
Analysis of Respirogram Characteristics of Filamentous Bulking Caused by Low Dissolved Oxygen	MA Zhi-bo, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, <i>et al.</i> (3801)
Aerobic Degradation and Microbial Community Succession of Coking Wastewater with Municipal Sludge	LIU Guo-xin, WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, <i>et al.</i> (3807)
Rapid Culture, Microbial Community Structure, and Diversity of High-Efficiency Denitrifying Bacteria	MENG Ting, YANG Hong (3816)
Abundance of Cell-associated and Cell-free Antibiotic Resistance Genes in Two Wastewater Treatment Systems	ZHANG Yan, CHEN Lü-jun, XIE Hui, <i>et al.</i> (3823)
Effect of Biochar on CH ₄ and N ₂ O Emissions from Lou Soil	ZHOU Feng, XU Chen-yang, WANG Yue-ling, <i>et al.</i> (3831)
Spatial Variability of C-to-N Ratio of Farmland Soil in Jiangxi Province	JIANG Ye-feng, GUO Xi, SUN Kai, <i>et al.</i> (3840)
Influence of Calcium Carbonate and Biochar Addition on Soil Nitrogen Retention in Acidified Vegetable Soil	YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, Alfred Oduor Odindo, <i>et al.</i> (3845)
Comparison of Soil Hydraulic Characteristics Under the Conditions of Long-term Land Preparation and Natural Slope in Longtan Catchment of the Loess Hilly Region	 FENG Tian-jiao, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3860)
Effects of Organic Carbon Content on the Residue and Migration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Profiles	 FEI Jia-jia, ZHANG Zhi-huan, WAN Tian-tian, <i>et al.</i> (3871)
Major Factors Influencing the Cd Content and Seasonal Dynamics in Different Land Cover Soils in a Typical Acid Rain Region	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (3882)
Application Potential and Assessment of Metallurgical Contaminated Soil After Remediation in Tongguan of Shaanxi	WANG Jiao, XIAO Ran, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3888)
Effects and Mechanisms of In-situ Cement Solidification/Stabilization on a Pb-, Zn-, and Cd-Contaminated Site at Baiyin, China	LÜ Hao-yang, FEI Yang, WANG Ai-qin, <i>et al.</i> (3897)
Concentrations and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils and Vegetables influenced by Facility Cultivation	 JIN Xiao-pei, JIA Jin-pu, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (3907)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Uptake of La and Pb by Maize Grown in La and Pb-Contaminated Soil	CHANG Qing, GUO Wei, PAN Liang, <i>et al.</i> (3915)
Effects of Straw Incorporation on Cadmium Accumulation and Subcellular Distribution in Rice	DUAN Gui-lan, WANG Fang, CEN Kuang, <i>et al.</i> (3927)
Redox Transformation of Arsenic and Antimony in Soils Mediated by <i>Pantoea</i> sp. IMH	 ZHANG Lin, LU Jin-suo (3937)
Adsorption Characteristics of Biochar on Heavy Metals (Pb and Zn) in Soil	WANG Hong, XIA Wen, LU Ping, <i>et al.</i> (3944)
Characteristics of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochars and Their Adsorption Performance and Mechanisms for Cr(VI)	CHEN You-yuan, HUI Hong-xia, LU Shuang, <i>et al.</i> (3953)
External Phosphorus Adsorption and Immobility with the Addition of Ignited Water Purification Sludge	YU Sheng-nan, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (3962)
Preparation of Adsorption Ceramsite Derived from Sludge Biochar	LI Jie, PAN Lan-jia, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (3970)
Construction of Graphitic Carbon Nitride-Bismuth Oxyiodide Layered Heterostructures and Their Photocatalytic Antibacterial Performance	 HUANG Jian-hui, LIN Wen-ting, XIE Li-yan, <i>et al.</i> (3979)