

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第3期

Vol.39 No.3

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角典型站点冬季大气 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 污染特征	康晖, 朱彬, 王红磊, 施双双 (961)
南京北郊能见度变化中二次无机盐消光的重要作用	于超, 于兴娜, 赵天良, 张蕾, 马国煦, 王咏薇 (972)
常州夏冬季 $PM_{2.5}$ 中无机组分昼夜变化特征与来源解析	刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 苏亚兰, 叶招莲 (980)
天津市春季道路降尘 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中的元素特征	王士宝, 姬亚芹, 李树立, 张伟, 张蕾 (990)
北京、新乡夏季大气颗粒物中重金属的粒径分布及人体健康风险评价	张鑫, 赵小曼, 孟雪洁, 王小颖, 杨帅, 许晓鹏, 王书亭, 谷超, 王梦蕾, 任浩, 张子洋, 闫广轩, 曹治国, 王跃思 (997)
山西省武乡县城大气 $PM_{2.5}$ 痕量重金属的生态和健康风险分析	郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 周欢, 彭妍, 翟帅莹, 李金磊, 陈雨杉 (1004)
隧道中机动车排放颗粒物及无机元素特征	李凤华, 张衍杰, 张静, 袁远, 吴琳, 毛洪钧 (1014)
河南省 2013 年大气氨排放清单建立及分布特征	王琛, 尹沙沙, 于世杰, 卫军华, 谷幸珂, 官密秘, 张瑞芹 (1023)
城市道路行道树池裸地扬尘排放特征	李贝贝, 秦建平, 祁丽荣, 杨涛, 曲松, 石爱军, 黄玉虎 (1031)
DOC 和 CDPF 对柴油公交车颗粒物组分影响	楼狄明, 耿小雨, 宋博, 谭丕强, 胡志远, 刘继跃 (1040)
南水北调中线工程总干渠河南段原水中消毒副产物前体物变化规律	黄飘逸, 徐斌, 郭东良 (1046)
广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险	樊静静, 王赛, 唐金鹏, 戴玉女, 王林, 龙胜兴, 何文祥, 刘帅磊, 王佳希, 杨扬 (1053)
西藏拉萨河流域河水主要离子化学特征及来源	张清华, 孙平安, 何师意, 文化, 刘明隆, 于爽 (1065)
太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程	李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 孙伟 (1076)
海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价	曾维特, 杨永鹏, 张东强, 刘兵, 张航飞, 吴多誉, 王晓林 (1085)
天津农田重金属污染特征分析及降雨沥浸影响	许萌萌, 刘爱凤, 师荣光, 蓝靖, 田永, 赵宗山 (1095)
太湖出入湖河道与湖体水质季节差异分析	查慧铭, 朱梦圆, 朱广伟, 杨周生, 许海, 沈睿杰, 钟春妮 (1102)
春季敏感时期三峡水库典型支流沉积物-水界面氮释放特性	李欣, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 苏青青, 吕林鹏, 王雄, 黄亚男, 吴庆 (1113)
不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素	周睿, 袁旭音, Marip Ja Bawk, 于辉辉, 章琪, 唐豆豆 (1122)
水文气象因素对东南山区水库硅藻异常增殖的影响	孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽 (1129)
深水型水库热分层诱导水质及真菌种群结构垂向演替	商潘路, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 康鹏亮, 王跃, 刘珍芳, 刘彤彤 (1141)
太湖竺山湾春季浮游细菌群落结构及影响因素	薛银刚, 刘菲, 孙萌, 江晓栋, 耿金菊, 滕加泉, 谢文理, 张皓, 陈心一 (1151)
分层型水源水库沉积物需氧量特性	苏露, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 文刚, 李扬, 陈家炜, 王晓江 (1159)
污水氮浓度和 NH_4^+ / NO_3^- 比对粉绿狐尾藻去氮能力和植物体氮组分的影响	马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭启玲, 孙学成, 吴金水 (1167)
水体氮磷营养负荷对苦草净化能力和光合荧光特性的影响	周裔文, 许晓光, 韩睿明, 周晓红, 冯德友, 李致春, 王国祥 (1180)
化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除	菅之奥, 常洋洋, 王立新, 梁金松, 柏耀辉 (1188)
铜铁氧体法处理模拟染料废水	韩志勇, 韩昆, 郝昊天, 于建伟, 石宝友, 庄媛, 孔岩 (1195)
草酸根对 α -FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验	苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 蒋柏泉, 龚炯 (1202)
生物质基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性	邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 梁晨, 宋明霞, 许正文, 管益东 (1212)
铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性	郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 史良干, 张潇 (1220)
PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能	刘泽琨, 周少奇, 马福臻 (1233)
二氧化钛对地下水砷的吸附及再生回用	马文静, 阎莉, 张建锋 (1241)
一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制	李文江, 于莉芳, 苗瑞, 马百文 (1248)
中国城镇污水处理厂温室气体排放时空分布特征	闫旭, 邱德志, 郭东丽, 齐星昊, 郑仕侃, 程轲, 孙剑辉, 刘建伟 (1256)
硝化耦合 CANON 的铁锰生物净化工艺启动与运行	李冬, 曹瑞华, 杨航, 王艳菊, 吕赛赛, 张杰 (1264)
纤维载体的生物膜 CANON 反应器的启动特性	顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 黄勇, 尤星怡, 金润, 张文静, 董石语 (1272)
DO/ NH_4^+ -N 实现短程硝化过程中生物膜特性	赵青, 卞伟, 李军, 王文啸, 孙艺齐, 梁东博, 张舒燕 (1278)
AUSB 中置曝气对 CANON 颗粒污泥工艺的影响	成朔, 李冬, 张杰, 李帅, 曹瑞华, 吕赛赛 (1286)
有机碳源对启动及运行 CANON 颗粒污泥工艺的影响	李冬, 王艳菊, 吕育锋, 曹瑞华, 李帅, 张杰 (1294)
中试一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化反应器的启动与区域特性	周正, 王凡, 林兴, 董石语, 朱强, 李祥, 黄勇 (1301)
硝化液回流比对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷效能的影响	吕亮, 尤雯, 张敏, 吴鹏, 沈耀良 (1309)
磁性纳米铁对厌氧颗粒污泥特性及其微生物群落的影响	宿程远, 郑鹏, 卢宇翔, 袁秋红, 赵力剑, 廖黎明, 黄智 (1316)
好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分	杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 黄文力 (1325)
环丙沙星对膜生物反应器中微生物群落及抗性基因的影响	戴琦, 刘锐, 梁玉婷, 舒小铭, 徐灿灿, 陈吕军 (1333)
CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析	邢金良, 张岩, 陈昌明, 张博康, 郭威, 马翔山 (1342)
磷对混养反硝化污泥活性和微生物群落结构的影响	王佩琦, 周伟丽, 何圣兵, 黄荣振 (1350)
甲烷厌氧氧化协同硝酸盐还原菌群驯化及其群落特征	薛松, 张梦竹, 李琳, 刘俊新 (1357)
城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律	徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 郎秀臻, 郭明月 (1365)
氧四环素的微生物燃料电池处理及微生物群落	严伟富, 肖勇, 王淑华, 丁蕊, 赵峰 (1379)
近 30 年余干县耕地土壤碳氮比时空变异特征及其影响因素	江叶枫, 钟珊, 李婕, 王澜珂, 卞荣禧 (1386)
中宁枸杞土壤碳组分分布特征及其空间异质性	王幼奇, 赵云鹏, 白一茹, 张兴 (1396)
滨海滩涂围垦区不同围垦年限土壤酶活性变化及其与理化性质关系	解雪峰, 濮励杰, 王琪琪, 朱明, 王小涵 (1404)
青藏高原中东部表层土壤中多环芳烃的分布特征、来源及生态风险评价	周雯雯, 李军, 胡健, 李兆洲 (1413)
基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤金属源解析	卢鑫, 胡文友, 黄标, 李元, 祖艳群, 湛方栋, 卞荣禧 (1421)
铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用	费群, 阎秀兰, 李永华 (1430)
我国 3 个城市人体血清中新型溴代阻燃剂水平趋势及分布特征	王庆华, 袁浩东, 金军, 李鹏, 马玉龙, 王英 (1438)
《环境科学》征订启事 (979) 《环境科学》征稿简则 (996) 信息 (1022, 1064, 1293)	

铜铁氧体法处理模拟染料废水

韩志勇¹, 韩昆¹, 郝昊天^{2,3}, 于建伟^{2,4}, 石宝友^{2,4*}, 庄媛², 孔岩¹

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 3. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 探讨了不同反应条件对铜铁氧体法(*in situ* copper ferrite process)处理亚甲基蓝、结晶紫、刚果红和酒石黄这 4 种不同模拟染料废水的效果, 并以亚甲基蓝模拟染料废水为例, 研究了铁氧体法处理染料废水的反应热力学和生成沉淀物的物理化学性质, 提出了铜铁氧体法处理模拟染料废水的主要机制。结果表明, 通过调节铜铁氧体法的反应条件对 4 种模拟染料废水均可取得良好的处理效果。在 $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH})/c(\text{M}) = 1.7$ (投加的氢氧根离子与金属的摩尔比), $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$ 的条件下, 铜铁氧体法对亚甲基蓝、酒石黄、结晶紫、刚果红这 4 种模拟染料废水的最大处理能力分别达到 349.2、382.2、402.5、831.8 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。铜铁氧体法处理模拟染料废水的机制主要是高活性的新生态 Fe-Cu 沉淀物对染料分子的高效吸附和在沉淀物聚集过程中的卷扫、包裹作用。沉淀物通过磁分离、分解提纯、高温煅烧可生成铜铁氧体晶体材料回收利用。

关键词: 铜铁氧体法; 模拟染料废水; 吸附; 磁分离; 回收利用

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)03-1195-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201706099

Treating Simulated Dye Wastewater by an *In Situ* Copper Ferrite Process

HAN Zhi-yong¹, HAN Kun¹, HAO Hao-tian^{2,3}, YU Jian-wei^{2,4}, SHI Bao-you^{2,4*}, ZHUANG Yuan², KONG Yan¹

(1. College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Four types of simulated dye wastewater containing methylene blue, tartrazine, Congo red, and crystal violet were treated by an *in situ* copper ferrite process, and the influencing factors of the operational parameters in this process were studied. The main mechanism of dye removal was suggested by reaction thermodynamics and solid products characterization for methylene blue removal. The results showed that an *in situ* copper ferrite process could effectively remove four kinds of simulated dyes by adjusting reaction conditions appropriately. The maximum capacities of the *in situ* copper ferrite process for methylene blue, crystal violet, tartrazine, and Congo red were 349.2, 382.2, 402.5 and 831.8 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, under reaction condition of $c(\text{Cu}^{2+})$ of $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{2+})$ of $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH})/c(\text{M}) = 1.7$ (hydroxyl and metal molar ratio), reaction temperature of 40°C , and reaction time of 60 min. Comprehensive physical interactions, including a sweeping effect, encapsulation, and high active surface adsorption of the *in situ* Fe-Cu precipitates were the dominant mechanisms in dye removal by the process. Copper ferrite, as an effective magnetic adsorbent and a highly efficient environmental catalyst, was regenerated by magnetic separation, catalytic oxidation, and high temperature calcination.

Key words: *in situ* copper ferrite process; simulated dyes wastewater; adsorption; magnetic separation; recycling

全世界每年大约生产 $8 \times 10^5 \text{ t}$ 的染料, 这些染料被广泛应用于食品、纺织、印染、皮革制造等行业^[1]。在整个染料生产过程中流失的染料占了全部染料产量的 15%^[2]。染料废水具有水量大、有机物含量高、色度高、“三致”毒性等特点, 如果处理不当, 会给生态环境和人体健康带来严重威胁^[3]。常见的染料废水处理办法主要包括吸附法、混凝-絮凝法、生物法、膜分离法等^[4,5], 其中吸附技术因为其易于操作, 成本低和效率高等特点, 被广泛应用于处理染料废水。吸附剂的比表面积较低、分离回收困难成为

当前吸附法高效处理染料废水的瓶颈^[6,7]。

铁氧体法(ferrite process)是利用非铁元素与铁元素之间的共沉淀作用生成铁氧体, 去除废水中重金属和部分有机污染物、泥沙、微生物及其他可溶性无机盐的一种方法^[8,9]。研究表明, 新生态的氧化物往往具有更大的比表面积和更好的吸附性

收稿日期: 2017-06-11; 修订日期: 2017-08-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFA0203204)

作者简介: 韩志勇(1976~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水资源利用与水污染控制, E-mail: hanzhy_009@sina.com

* 通信作者, E-mail: byshi@rcees.ac.cn

能^[10, 11]. 若采用铁氧体法处理染料废水, 在新生态铁氧体材料生成的同时, 很可能实现对染料的有效去除, 同时铁氧体自身的磁性会使固液分离更加简便. 目前这种处理染料废水的方法尚未有文献报道. 因此, 本文拟采用铜铁氧体法处理模拟染料废水, 重点考察不同反应条件对铜铁氧体法处理效果的影响, 建立反应动力学和热力学模型, 结合固相产物表征等手段对相关机制进行探讨, 并对该法分离回收铜铁氧体的可行性做了初步分析.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

依据染料的阴、阳离子类型及分子体积选取了亚甲基蓝、结晶紫、刚果红、酒石黄这 4 种常用染料, 染料主要特征参数见表 1. 其中 4 种染料的分子体积使用 Chem-Bio3D 软件中的 MM2 力场参数进行模拟计算^[12], 最大吸收波长($\lambda_{\max}$)由 UV-6100 型紫外分光光度计测得.

表 1 染料的物理化学特征

染料类型	染料名称	分子体积/ nm^3	相对分子质量	$\lambda_{\max}/\text{nm}$
阳离子	亚甲基蓝	0.278	319.86	664
	结晶紫	0.392	407.99	584
阴离子	酒石黄	0.327	534.36	426
	刚果红	0.429	696.68	498

1.3 沉淀物的表征

使用德国蔡司公司的 Merlin 型场发射电子扫描显微镜(SEM)观察沉淀物的表观形貌变化, 使用日本岛津公司的 ASAP2020HD88 型全自动比表面积及微孔物理吸附仪测定沉淀物的比表面积, 使用英国马尔文公司的 Master sizer 2000 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定沉淀物的粒径变化, 使用德国布鲁克公司的 VERTEX 70 型红外光谱仪(FT-IR)表征沉淀物的官能团变化, 使用日本岛津公司的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)表征沉淀物的晶型结构.

2 结果与讨论

2.1 反应时间的影响及吸附动力学研究

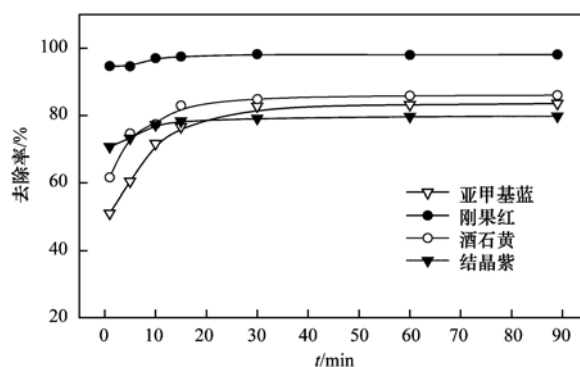
反应时间对铜铁氧体法处理 4 种模拟染料废水的影响见图 1. 刚果红的去除率在 1 min 时就已经达到了 90% 以上; 对其它 3 种染料, 0 ~ 30 min 是染料去除的主要阶段, 30 min 以后染料去除率变化不大. 此外, 反应时间决定溶液中 Fe 的价态变化,

七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、亚甲基蓝(三水)、结晶紫、刚果红、酒石黄均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司, 所有用水均为去离子水.

1.2 实验方法

取 80 mL 浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的染料储备液于 $30 \times 300 (\text{mm})$ 的试管, 以 $320 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量持续曝气, 水浴加热控制反应温度(T). 向试管中投加一定量的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 调节溶液中 Fe^{2+} 与 Cu^{2+} 的浓度比值 $c(\text{Fe})/c(\text{Cu})$, 混合均匀后向试管中缓慢滴加 NaOH 溶液, 改变投加的氢氧根离子与总的金属(Fe^{2+} 和 Cu^{2+})浓度的比值 $c(\text{OH})/c(\text{M})$, 每组实验均设置空白样. 按不同时间 t 取样, 经 $0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤后, 使用紫外分光光度计测定剩余染料浓度, 并使用日本岛津公司的 ICP-9800 型电感耦合等离子光谱仪(ICP-OES)测定溶液中剩余总铜、总铁浓度.

Fe^{3+} 越多生成材料的磁性越好^[13]. 有报道指出, 为了达到良好的磁分离性能反应时间应控制在 40 min 以上^[14], 本文后续研究选定的反应时间为 60 min.



$c(\text{Cu}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c(\text{OH})/c(\text{M}) = 1.7$, $T = 40^\circ\text{C}$

图 1 反应时间对染料去除率的影响

Fig. 1 Effects of reaction time on dye removal efficiency

为了进一步了解反应动力学特性, 借用吸附动力学的数据处理方式, 采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对铜铁氧体法去除染料的数据进行

了拟合, 拟合结果见表 2. 其中:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m}$$

式中, q_t 为吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_0 、 c_t 分别为反应前后染料浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液体积 (L); m 为投加进溶液中的 Cu^{2+} 与 Fe^{2+} 的质量和 (g).

准一级动力学模型和准二级动力学模型的表达式分别为^[15]:

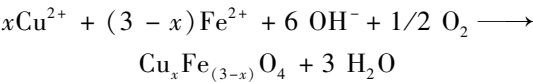
$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t$$
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

表 2 铜铁氧体法处理 4 种染料的动力学吸附常数

染料种类	实际测定 $q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	准一级反应动力学			准二级反应动力学		
		$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	R^2
亚甲基蓝	81.86	75.02	1.057	0.495 1	79.49	1.647×10^{-2}	0.785 5
结晶紫	78.18	76.34	2.385	0.507 5	77.16	1.024×10^{-1}	0.729 7
刚果红	95.34	94.12	3.179	0.495 6	94.51	1.093×10^{-3}	0.699
酒石黄	84.31	80.44	1.382	0.704 8	82.99	2.927×10^{-2}	0.898

2.2 Fe/Cu 的影响

Fe/Cu 浓度比对铜铁氧体法处理 4 种模拟染料废水的影响见图 2. 随着 Fe/Cu 的增大, 铜铁氧体法对亚甲基蓝、酒石黄、结晶紫去除率在 Fe/Cu 为 2.5、3、4 处依次出现最大值, 随后 3 种染料的去除率均开始下降, 其中亚甲基蓝的去除率较酒石黄和结晶紫的去除率下降更加明显, 而刚果红的去除率始终变化不大. 结合表 1 发现, 去除率最大值的出现顺序与染料的分子体积由小到大的顺序一致, 表明 Fe/Cu 的增大可能有利于去除分子体积较大的污染物. 铜铁氧体的反应方程式为:



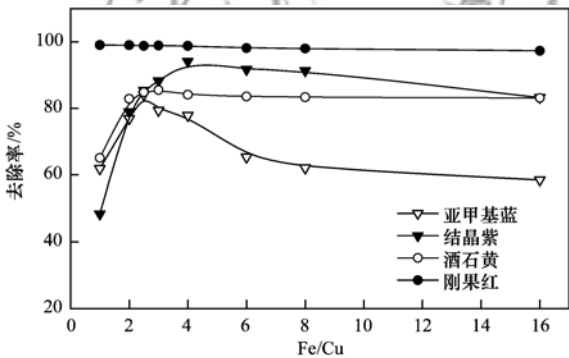
根据反应方程式, Fe/Cu 的变化可能产生不同类型的 $Cu_xFe_{(3-x)}O_4$ 及各种复杂的副产物^[16], Fe^{2+} 的增多可能会导致反应过程中更多铁氧化物的迅速生成, 从而干扰该沉淀物晶体的生长, 造成产物组成的变化, 进而影响该过程中新生态氧化物的物理化学性质, 最终表现为对不同目标染料分子去除效果的差异. 从经济的角度看, 在保证染料高去除率条件下, 适当减少 Cu^{2+} 的投加量可以节约成本.

2.3 OH/M 的影响

OH/M 浓度比对铜铁氧体法处理 4 种模拟染料废水的影响及溶液中总铜、总铁剩余浓度的变化分

式中, $k_1(\text{min}^{-1})$ 、 $k_2[\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}]$ 分别是准一级动力学、准二级动力学的吸附速率常数; $q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 和 $q_t(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 分别为平衡吸附容量和在 $t(\text{min})$ 时间的吸附量.

根据表中拟合相关系数 R^2 可知, 准二级动力学方程比准一级动力学方程能更好地拟合铜铁氧体法处理 4 种模拟染料废水的行为, 计算出的平衡吸附容量也更接近实验数据. 该反应在一定程度上符合准二级动力学模型, 但准二级动力学方程的拟合相关系数 R^2 均小于 0.9, 准二级动力学模型不能准确、全部地描述反应过程, 说明该反应可能不是一个单纯的吸附过程.



M = 0.035 mol·L⁻¹, OH/M = 1.7, T = 40℃, t = 60 min

图 2 Fe/Cu 对染料去除率的影响

Fig. 2 Effects of Fe/Cu on dye removal efficiency

别见图 3 和表 3. OH/M > 1.7 时, 亚甲基蓝的去除率下降明显. 当 OH/M > 2.1 时, 酒石黄和刚果红去除率开始轻微下降, 而结晶紫去除率变化不大. 这表明不同的污染物所需的碱的投加量有所差异, 分子体积大的污染物所需的 OH/M 相对更高. 而在 OH/M 过高时会导致部分染料的去除率下降, 这可能是因为过多的 OH⁻ 导致产生 Fe(OH)₂、Cu(OH)₂ 凝胶^[8], 使新生态沉淀物的组成和物化性质发生变化, 影响染料的去除率. 只投加碱而不投加金属离子的空白实验还发现, 4 种染料中, 刚果红在碱性条件下未发生自沉淀, 其余 3 种染料在高 pH 值下都会发生不同程度的自沉淀. 因此, 结晶紫在 OH/M > 2.1

时去除率上升除了沉淀物结构组成变化以外, 结晶紫自沉淀可能也发挥了一定的作用。

如表 3 所示, OH/M 为 1.7 时, 溶液中总铜的剩余浓度仍高达 $147\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 远远高出了污水综合排放标准(GB 8978-1996)中 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准值, 造成了重金属污染和资源浪费; 在 OH/M 为 2.1 时, 溶液中总铜的剩余浓度低于 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 且总铁的剩余浓度已低于检出限。考虑到 OH/M > 2.1 时铜铁氧体法处理亚甲基蓝的效果大大降低, 同时也使结晶紫自沉淀, 故在后续的实验中将 OH/M 设为 1.7。实际应用中应从污染物去除效果和残余金属浓度两个方面合理确定 OH/M 比。

表 3 OH/M 比对溶液中总铜、总铁剩余浓度的影响¹⁾/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Effects of OH/M ratio on residual iron ions and cupric ion concentration/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

OH/M	总铜剩余浓度				总铁剩余浓度			
	亚甲基蓝	结晶紫	刚果红	酒石黄	亚甲基蓝	结晶紫	刚果红	酒石黄
1.5	265	407	429	399	20.4	87	30.1	59.5
1.7	147	330	348	236	0.028 6	0.173	0.017 3	0.129
1.9	44.1	77.3	31.6	16.7	0.161	0.286	0.081	0.371
2.1	0.129	0.082 1	0.138	0.493	—	—	—	—
2.3	0.046 3	0.047 6	0.118	0.136	—	—	—	—
2.5	—	—	—	—	—	—	—	—

1) “—”为检测值低于 ICP-OES 检出限

2.4 温度的影响

温度对铜铁氧体法处理 4 种模拟染料废水的影响见图 4。随着温度的上升, 4 种染料的去除率均有不同程度的升高, 其中温度变化对刚果红去除率的影响很小。温度适当的升高使得溶液中的分子热运动加剧, 加速了反应过程, 同时温度升高也影响新生态铁氧体材料的存在状态, 使其与染料的活性接触位点增多, 更易于染料的去除^[17]。采用铜铁氧体法处理染料废水所需温度控制在 $40\sim60^\circ\text{C}$ 即可, 相对于 Tu 等^[14]采用铁氧体工艺去除 Cu^{2+} 所需 $70\sim90^\circ\text{C}$ 的温度条件更为温和, 能耗更低。

2.5 吸附等温线

采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对铜铁氧体法去除染料的数据进行拟合, Langmuir 模型用于描述均质吸附, Freundlich 模型用于描述非均质吸附, 表达式分别为^[18]:

$$q_e = \frac{K_L q_m c_e}{1 + K_L c_e}$$

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}}$$

式中, c_e 为平衡时染料剩余浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_L 和 q_m 分别是 Langmuir 吸附平衡常数和最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_F 和 n 是 Freundlich 常数, 分别代表吸附剂的吸附能力和吸附强度。

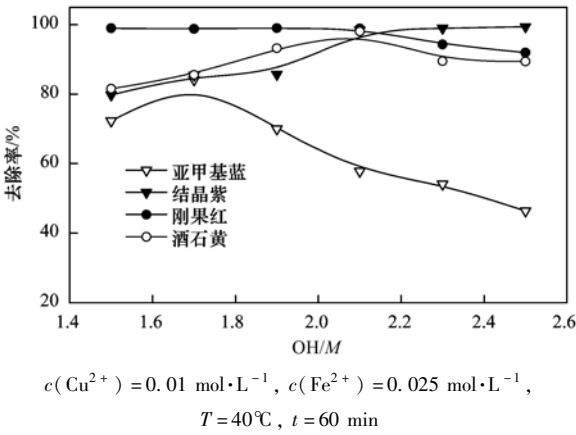


图 3 OH/M 对染料去除率的影响

Fig. 3 Effects of OH/M on dye removal efficiency

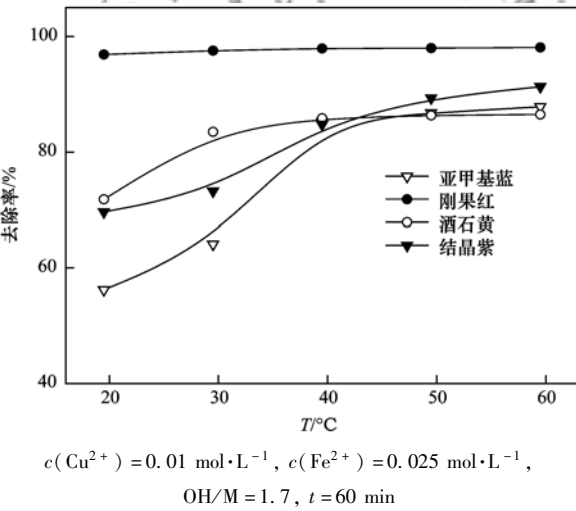


图 4 温度对染料去除率的影响

Fig. 4 Effects of temperature on dye removal efficiency

拟合结果见表 4, 结晶紫和酒石黄的吸附等温线更符合 Langmuir 模型, 亚甲基蓝和刚果红的吸附等温线更符合 Freundlich 模型。根据 Langmuir 模型拟合的铜铁氧体法处理模拟染料废水的最大处理能力按从小到大的顺序为: 亚甲基蓝 ($349.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) < 酒石黄 ($382.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) < 结晶紫 ($402.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) < 刚果红 ($831.8\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 这与染料分子体积从小到大的顺序相吻合。铜铁氧体法能对阴阳离子染料都有很好的去除能力, 因此静电作用在反应过程中

可能不是主导作用力。

Freundlich 模型拟合铜铁氧体法处理刚果红的 $n < 1$, 属于非优惠吸附, 但分析 2.1 ~ 2.4 节的数据发现, 改变反应条件刚果红的去除率一直都很高。刚果红是一种金属络合型染料, 在反应过程中容易

与 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 形成 $\pi-\pi$ 键络合吸附^[19, 20]。通过对比实验发现, 刚果红与 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 均会迅速络合生成沉淀, 而其它 3 种染料未出现此现象。这就合理解释了该法处理刚果红虽属非优惠吸附, 但从速率和处理容量方面都是最佳的现象。

表 4 铜铁氧体法处理 4 种染料的等温吸附常数

染料种类	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$1/n$	$K_F/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{1/n}$	R^2
亚甲基蓝	349.2	1.556×10^{-2}	0.986 7	0.444 7	17.34	0.999 7
结晶紫	402.5	7.32×10^{-3}	0.990 9	0.621 6	12.09	0.948 5
刚果红	831.8	2.067×10^{-2}	0.994 7	1.411 5	25.44	0.997 5
酒石黄	382.2	5.290×10^{-3}	0.999 8	0.621 2	10.53	0.972 8

2.6 机制探讨

以亚甲基蓝为例, 通过反应热力学分析及对沉淀物的物理化学性质表征, 推断染料去除主要机制。

2.6.1 吸附热力学

热力学参数包括标准吉布斯自由能变 (ΔG^θ)、标准焓变 (ΔH^θ) 和标准熵变 (ΔS^θ)。热力学方程式如下^[21]:

$$\ln K_C = -\frac{\Delta G^\theta}{RT} = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT}$$
$$K_C = \frac{c_{ae}}{c_e}$$

式中, K_C 为分配系数; c_e 和 c_{ae} 分别为平衡时液相

和固相中的染料浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

根据 K_C 的值计算出 ΔG^θ , 用 $\ln K_C$ 值对 T^{-1} 作图, 可得到 ΔH^θ 和 ΔS^θ 的值, 结果如表 5 所示。 ΔG^θ 始终为负值并处于 $0 \sim -20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 可认为该反应是一个自发进行的物理吸附过程^[22], 随着温度的升高 ΔG^θ 数值变大, 说明高温下反应更容易进行。 ΔH^θ 为正值, 说明该反应过程是吸热反应^[23], 温度升高有利于反应的进行, 这与之之前温度影响结果相符合。 ΔS^θ 为正值, 表明铜铁氧体法处理亚甲基蓝废水是一个熵增的过程, 反应过程中固液界面吸附的随机性增强^[17]。

表 5 铜铁氧体法处理亚甲基蓝的热力学参数

温度/K	$\Delta G^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta/\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	$\Delta H^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
293	-0.610 2	0.136 6	39.29	0.934 3
303	-1.798	0.136 6	39.29	0.934 3
313	-4.159	0.136 6	39.29	0.934 3
323	-5.048	0.136 6	39.29	0.934 3
333	-5.741	0.136 6	39.29	0.934 3

2.6.2 沉淀物的物理化学性质

将铜铁氧体法在去离子水中生成的沉淀物与在亚甲基蓝中得到的沉淀物分别进行清洗、冷冻干燥, 其 FT-IR 图谱如图 5(a) 所示。其红外图谱基本一致, 这表明反应过程中没有新的化学键的生成, 是一个单纯的物理过程, 与热力学分析中的结论相一致。

不同时间沉淀物的粒径分析结果如图 5(b) 所示。可以看出, 粒径随着反应时间不断变大, 并且粒径变化的速率与图 2 中亚甲基蓝去除率的变化速率一致, 由此推断沉淀物生长的过程应该是染料去除的主要阶段, 在这个过程中新生态氧化物逐渐生长, 宏观粒径逐渐变大, 染料被吸附、卷扫、包裹

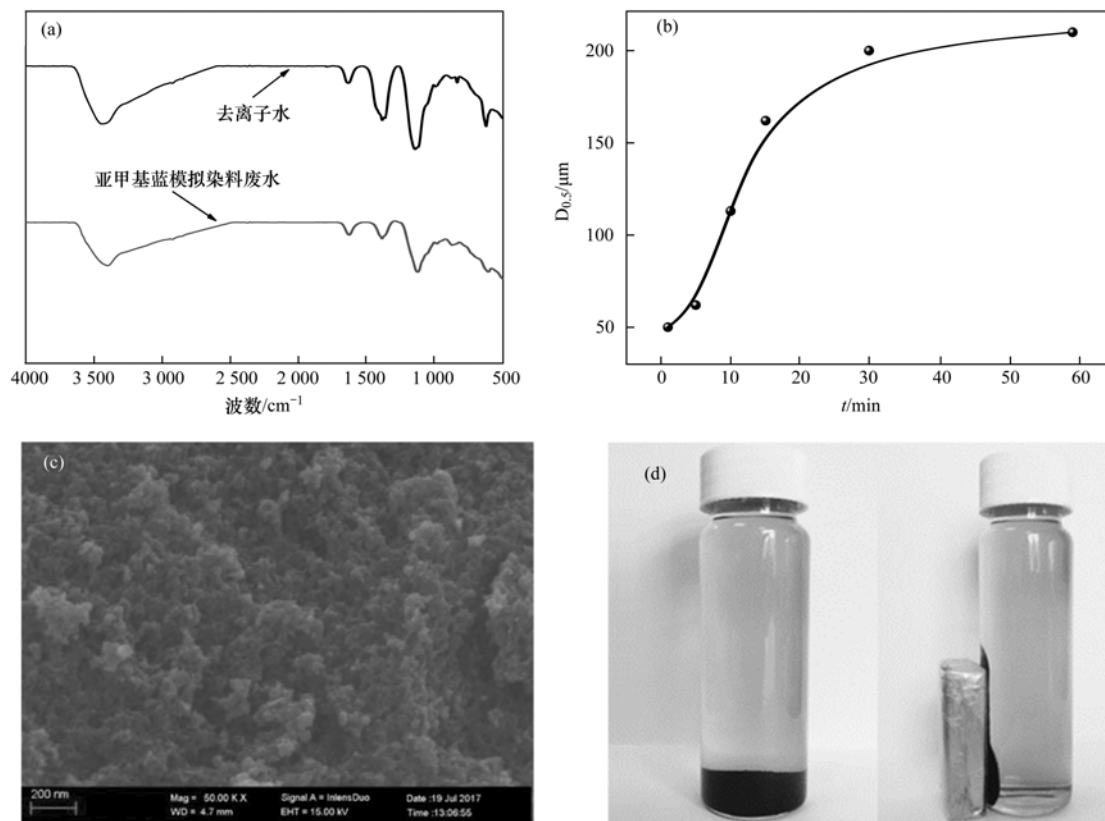
进入新生成的沉淀物中。

30 min 时的沉淀物经分离、冷冻干燥后在扫描电子显微镜下的观察图像如图 5(c) 所示。沉淀物是一个多层多孔的结构, 此外, 测得 30 min 时沉淀物的比表面积为 $228.7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。沉淀物多层多孔的结构以及较大的比表面积有效地提高了传质速率, 易于染料的去除。

图 5(d) 为该法处理亚甲基蓝后沉淀物的磁分离效果。在外置磁铁的作用下沉淀物能迅速聚集, 证实沉淀物具有良好的磁性。

2.7 沉淀物的回收利用

已有研究表明, 金属氧化物 (CuFe_2O_4 等) 活化过硫酸盐(或过一硫酸盐)产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可有效地氧



(a) 沉淀物的 FT-IR 图谱, (b) 沉淀物粒径随时间变化, (c) 沉淀物的扫描电镜, (d) 沉淀物磁分离效果

图 5 沉淀物的物理化学性质

Fig. 5 Physicochemical characteristics of the precipitates

化降解有机污染物^[24~26]. 向分离的沉淀物中, 先加入一定浓度过硫酸钾溶液降解沉淀物中的染料, 再将沉淀物在 650°C 下煅烧 3 h, 采用 XRD 分析煅烧前后的变化, 并与在去离子水中制备的沉淀物进行对比, 结果如图 6 所示. 回收的沉淀物经过煅烧晶体结构更加明显, 其主要成分为 CuFe_2O_4 , 还有少量的 Fe_2O_3 . 与去离子水制备的沉淀物对比发现,

两者煅烧前后的谱图基本一致. 回收的材料可作为磁分离技术中的磁种或高级氧化技术中的催化剂, 可实现资源的回收利用.

3 结论

(1) 铜铁氧体法能有效处理多种类型的模拟染料废水, 可在 60 min 内达到 80% 以上的去除率. 其对亚甲基蓝、酒石黄、结晶紫、刚果红 4 种模拟染料废水的处理能力分别达到 349.2、382.2、402.5、831.8 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 处理能力与染料分子的带电性质无关, 而与分子体积大小相关.

(2) 铜铁氧体法处理刚果红主要是依靠染料与 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 间的络合作用; 处理其他 3 种染料的过程主要依靠物理作用, 在铜铁氧体的生成过程中染料分子被吸附、卷扫和包裹进入新生态 Fe—Cu 氧化物中.

(3) 铜铁氧体法处理模拟染料废水后的沉淀物进行磁分离、有机物降解纯化、高温煅烧得到 CuFe_2O_4 , 可作为磁分离技术中的磁种或污染物降解催化剂, 顺应了废水处理绿色分离、资源回收的发展方向.

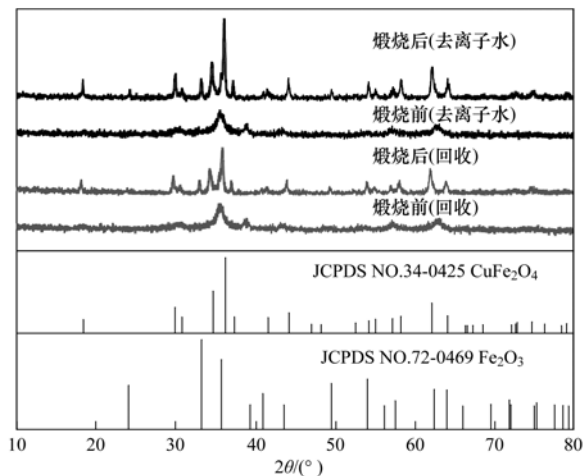


图 6 沉淀物的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of the precipitates

参考文献:

- [1] Lin J Y, Ye W Y, Zeng H M, *et al.* Fractionation of direct dyes and salts in aqueous solution using loose nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, **477**: 183-193.
- [2] 常自强, 陈复彬, 张玉, 等. 刚果红分子印迹聚合物纳米微球的合成及吸附性能[J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2564-2572.
Chang Z Q, Chen F B, Zhang Y, *et al.* Synthesis and study on adsorption property of Congo red molecularly imprinted polymer nanospheres[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2564-2572.
- [3] 张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 等. 磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为[J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 221-226.
Zhang C L, Hu X M, Zhao Y, *et al.* Adsorption behavior of anionic dyes onto magnetic chitosan derivatives [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 221-226.
- [4] Stawiński W, Węgrzyn A, Freitas O, *et al.* Simultaneous removal of dyes and metal cations using an acid, acid-base and base modified vermiculite as a sustainable and recyclable adsorbent[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **576**: 398-408.
- [5] An A K, Guo J X, Jeong S, *et al.* High flux and antifouling properties of negatively charged membrane for dyeing wastewater treatment by membrane distillation[J]. *Water Research*, 2016, **103**: 362-371.
- [6] Hadi P, Guo J X, Barford J, *et al.* Multilayer dye adsorption in activated carbons—facile approach to exploit vacant sites and interlayer charge Interaction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(10): 5041-5049.
- [7] Shao Y J, Ren B, Jiang H M, *et al.* Dual-porosity Mn_2O_3 cubes for highly efficient dye adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **333**: 222-231.
- [8] 丁明, 曾恒兴. 铁氧体工艺处理含重金属污水研究现状及展望[J]. *环境科学*, 1992, **13**(2): 59-67.
Ding M, Zeng H X. Progress and outlook on removing heavy metals from waste water by ferrite process [J]. *Environmental Science*, 1992, **13**(2): 59-67.
- [9] Tu Y J, You C F, Chang C K, *et al.* Adsorption behavior of As(Ⅲ) onto a copper ferrite generated from printed circuit board industry[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **225**: 433-439.
- [10] 张立珠, 陈晓东, 马军, 等. 新生态 MnO_2 强化混凝去除苯酚的影响因素研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(10): 2926-2930.
Zhang L Z, Chen X D, Ma J, *et al.* Effects on phenol removal in the process of enhanced coagulation by manganese dioxide formed *in situ* [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(10): 2926-2930.
- [11] Lu X X, Huangfu X L, Zhang X, *et al.* Strong enhancement of trace mercury removal from aqueous solution with sodium thiosulfate by *in situ* formed Mn-(hydr) oxides [J]. *Water Research*, 2014, **65**: 22-31.
- [12] Zhao F P, Repo E, Yin D L, *et al.* EDTA-cross-linked β -cyclodextrin: an environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(17): 10570-10580.
- [13] Xu X Y, Huang F Z, Shao Y, *et al.* Improved magnetic and magnetoelectric properties in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanostructures [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, **19**(27): 18023-18029.
- [14] Tu Y J, Chang C K, You C F, *et al.* Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **209-210**: 379-384.
- [15] 常青, 江国栋, 胡梦璇, 等. 石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1804-1809.
Chang Q, Jiang G D, Hu M X, *et al.* Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto magnetic Fe_3O_4 /Graphene oxide nanoparticles[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1804-1809.
- [16] Tang W S, Su Y, Li Q, *et al.* Superparamagnetic magnesium ferrite nanoabsorbent for effective arsenic (Ⅲ, V) removal and easy magnetic separation[J]. *Water Research*, 2013, **47**(11): 3624-3634.
- [17] 刘伟, 杨琦, 李博, 等. 磁性石墨烯吸附水中 Cr(VI) 研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 537-544.
Liu W, Yang Q, Li B, *et al.* Adsorption of Cr(VI) on magnetic graphene from aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 537-544.
- [18] Zhuang Y, Yu F, Chen H, *et al.* Alginate/graphene double-network nanocomposite hydrogel beads with low-swelling, enhanced mechanical properties, and enhanced adsorption capacity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(28): 10885-10892.
- [19] Iwunze M O. Determination of physico-chemical properties of Congo red in aqueous solution [J]. *Physical Chemistry: An Indian Journal*, 2010, **5**(2): 84-89.
- [20] 孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 等. 铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能[J]. *环境科学*, 2016, **37**(3): 1016-1022.
Sun D S, Liu Y L, Zhang X D, *et al.* Rapid synthesis of metal organic framework and its adsorption properties on anionic dyes [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(3): 1016-1022.
- [21] Wang L X, Li J C, Wang Y Q, *et al.* Preparation of nanocrystalline $\text{Fe}_{3-x}\text{La}_x\text{O}_4$ ferrite and their adsorption capability for Congo red[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **196**: 342-349.
- [22] Li D L, Yang Y G, Li C Z, *et al.* A mechanistic study on decontamination of methyl orange dyes from aqueous phase by mesoporous pulp waste and polyaniline [J]. *Environmental Research*, 2017, **154**: 139-144.
- [23] Fu J W, Chen Z H, Wang M H, *et al.* Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **259**: 53-61.
- [24] Zhang X L, Feng M B, Qu R J, *et al.* Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic CuFe_2O_4 /MWCNTs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **301**: 1-11.
- [25] Guan Y H, Ma J, Ren Y M, *et al.* Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals[J]. *Water Research*, 2013, **47**(14): 5431-5438.
- [26] Ding Y B, Zhu L H, Wang N, *et al.* Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe_2O_4 as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **129**: 153-162.

CONTENTS

Characterization and Variation of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in the Yangtze River Delta Region, China	KANG Hui, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(961)
Important Effect of Secondary Inorganic Salt Extinction on Visibility Impairment in the Northern Suburb of Nanjing	YU Chao, YU Xing-na, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(972)
Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of PM _{2.5} During Summer-Winter in Changzhou City	LIU Jia-shu, GU Yuan, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i>	(980)
Characteristics of Elements in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Road Dust Fall During Spring in Tianjin	WANG Shi-bao, JI Ya-qin, LI Shu-li, <i>et al.</i>	(990)
Particle Size Distribution and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particles from Beijing and Xinxiang During Summer	ZHANG Xin, ZHAO Xiao-man, MENG Xue-jie, <i>et al.</i>	(997)
Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province	GUO Zhao-xia, GENG Hong, ZHANG Jin-hong, <i>et al.</i>	(1004)
Characteristics of Particulate and Inorganic Elements of Motor Vehicles Based on a Tunnel Environment	LI Feng-hua, ZHANG Yan-jie, ZHANG Jing, <i>et al.</i>	(1014)
A 2013-based Atmospheric Ammonia Emission Inventory and Its Characteristic of Spatial Distribution in Henan Province	WANG Chen, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i>	(1023)
Emission Characteristics of Wind Erosion Dust from Topsoil of Urban Roadside-Tree Pool	LI Bei-bei, QIN Jian-ping, QI Li-rong, <i>et al.</i>	(1031)
Particulate Component Emission Characteristic from a Diesel Bus with DOC and CDPF	LOU Di-ming, GENG Xiao-yu, SONG Bo, <i>et al.</i>	(1040)
Water Quality in the Henan Intake Area of the South-to-North Water Diversion Project	HUANG Piao-yi, XU Bin, GUO Dong-liang	(1046)
Spatio-Temporal Patterns and Environmental Risk of Endocrine Disrupting Chemicals in the Liuxi River	FAN Jing-jing, WANG Sai, TANG Jin-peng, <i>et al.</i>	(1053)
Fate and Origin of Major Ions in River Water in the Lhasa River Basin, Tibet	ZHANG Qing-hua, SUN Ping-an, HE Shi-yi, <i>et al.</i>	(1065)
Identification of Nitrate Sources and the Fate of Nitrate in Downstream Areas: A Case Study in the Taizi River Basin	LI Yan-li, YANG Zi-rui, YIN Xi-jie, <i>et al.</i>	(1076)
Sources, Distribution of Main Controlling Factors, and Potential Ecological Risk Assessment for Heavy Metals in the Surface Sediment of Hainan Island North Bay, South China	ZENG Wei-te, YANG Yong-peng, ZHANG Dong-qiang, <i>et al.</i>	(1085)
Characteristics of Heavy Metals Pollution of Farmland and the Leaching Effect of Rainfall in Tianjin	XU Meng-meng, LIU Ai-feng, SHI Rong-guang, <i>et al.</i>	(1095)
Seasonal Difference in Water Quality Between Lake and Inflow/Outflow Rivers of Lake Taihu, China	ZHA Hui-ming, ZHU Meng-yuan, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i>	(1102)
Characteristics of Nitrogen Release at the Sediment-Water Interface in the Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir During the Sensitive Period in Spring	LI Xin, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i>	(1113)
Spatial Distributions of Transferable Nitrogen Forms and Influencing Factors in Sediments from Inflow Rivers in Different Lake Basins	ZHOU Rui, YUAN Xu-yin, Marip Ja Bawk, <i>et al.</i>	(1122)
Effects of Hydrological and Meteorological Conditions on Diatom Proliferation in Reservoirs	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i>	(1129)
Vertical Distribution of Fungal Community Composition and Water Quality During the Deep Reservoir Thermal Stratification	SHANG Pan-lu, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(1141)
Community Structure and Influencing Factors of Bacterioplankton in Spring in Zhushan Bay, Lake Taihu	XUE Yin-gang, LIU Fei, SUN Meng, <i>et al.</i>	(1151)
Characteristics of Sediment Oxygen Demand in a Drinking Water Reservoir	SU Lu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1159)
Effects of Wastewater Nitrogen Concentrations and NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Ability and the Nitrogen Component of <i>Myriophyllum aquaticum</i> (Vell.) Verde	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i>	(1167)
Effect of Nutrient Loadings on the Regulation of Water Nitrogen and Phosphorus by <i>Vallisneria spiralis</i> and Its Photosynthetic Fluorescence Characteristics	ZHOU Yi-wen, XU Xiao-guang, HAN Rui-ming, <i>et al.</i>	(1180)
Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation	JIAN Zhi-yu, CHANG Yang-yang, WANG Li-xin, <i>et al.</i>	(1188)
Treating Simulated Dye Wastewater by an <i>In Situ</i> Copper Ferrite Process	HAN Zhi-yong, HAN Kun, HAO Hao-tian, <i>et al.</i>	(1195)
Experiment to Enhance Catalytic Activity of α -FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate	MIAO Xiao-zeng, DAI Hui-wang, CHEN Jian-xin, <i>et al.</i>	(1202)
Fabrication of a Biomass-Based Hydrous Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal	QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, <i>et al.</i>	(1212)
Characteristic of Nitrate Adsorption in Aqueous Solution by Iron and Manganese Oxide/Biochar Composites	ZHENG Xiao-qing, WEI An-lei, ZHANG Yi-xuan, <i>et al.</i>	(1220)
Preparation of PAAm/HACC Semi-Interpenetrate Network Hydrogel and Its Adsorption Properties for Humic Acid from Aqueous Solution	LIU Ze-jun, ZHOU Shao-qi, MA Fu-zhen	(1233)
Groundwater Arsenic and Silicate Adsorption on TiO ₂ and the Regeneration of TiO ₂	MA Wen-jing, YAN Li, ZHANG Jian-feng	(1241)
Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Flocculation-ultrafiltration Process	LI Wen-jiang, YU Li-fang, MIAO Rui, <i>et al.</i>	(1248)
Emission Inventory of Greenhouse Gas from Urban Wastewater Treatment Plants and Its Temporal and Spatial Distribution in China	YAN Xu, QIU De-zhi, GUO Dong-li, <i>et al.</i>	(1256)
Start-up and Operation of Biofilter Coupled Nitrification and CANON for the Removal of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i>	(1264)
Analysis of CANON Process Start-up with Fiber Carrier	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i>	(1272)
Characteristics of Biofilm During the Transition Process of Complete Nitrification and Partial Nitrification	ZHAO Qing, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i>	(1278)
Effect of Intermediate-Setting Aeration on the CANON Granular Sludge Process in the AUSB Reactor	CHENG Shuo, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1286)
Effect of Organic Carbon Source on Start-up and Operation of the CANON Granular Sludge Process	LI Dong, WANG Yan-ju, LU Yu-feng, <i>et al.</i>	(1294)
Start-Up and Regional Characteristics of a Pilot-scale Integrated PN-ANAMMOX Reactor	ZHOU Zheng, WANG Fan, LIN Xing, <i>et al.</i>	(1301)
Effect of NO _x ⁻ -N Recycling Ratio on Denitrifying Phosphorus Removal Efficiency in the ABR-MBR Combined Process	LÜ Liang, YOU Wen, ZHANG Min, <i>et al.</i>	(1309)
Effects of Magnetic Fe ₃ O ₄ Nanoparticles on the Characteristics of Anaerobic Granular Sludge and Its Interior Microbial Community	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, LU Yu-xiang, <i>et al.</i>	(1316)
Characterization Composition of Soluble Microbial Products in an Aerobic Granular Sludge System	YANG Dan, LIU Dong-fang, DU Li-qiong, <i>et al.</i>	(1325)
Influence of Ciprofloxacin on the Microbial Community and Antibiotics Resistance Genes in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, LIANG Yu-ting, <i>et al.</i>	(1333)
Analysis of Low C/N Wastewater Treatment and Structure by the CEM-UF Combined Membrane-Nitrification/Denitrification System	XING Jin-liang, ZHANG Yan, CHEN Chang-ming, <i>et al.</i>	(1342)
Effects of Phosphorus on the Activity and Bacterial Community in Mixotrophic Denitrification Sludge	WANG Pei-qi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing, <i>et al.</i>	(1350)
Acclimatization and Community Structure Analysis of the Microbial Consortium in Nitrate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XUE Song, ZHANG Meng-zhu, LI Lin, <i>et al.</i>	(1357)
Diffusion of Microorganism and Main Pathogenic Bacteria During Municipal Treated Wastewater Discharged into Sea	XU Ai-ling, NIU Cheng-jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i>	(1365)
Oxytetracycline Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells and the Analysis of Microbial Communities	YAN Wei-fu, XIAO Yong, WANG Shu-hua, <i>et al.</i>	(1379)
Spatial and Temporal Variability of Soil C-to-N Ratio of Yugan County and Its Influencing Factors in the Past 30 Years	JIANG Ye-feng, ZHONG Shan, LI Jie, <i>et al.</i>	(1386)
Spatial Heterogeneity of Soil Carbon and its Fractions in the Wolfberry Field of Zhongning County	WANG You-qi, ZHAO Yun-peng, BAI Yi-ru, <i>et al.</i>	(1396)
Response of Soil Enzyme Activities and Their Relationships with Physicochemical Properties to Different Aged Coastal Reclamation Areas, Eastern China	XIE Xue-feng, PU Li-jie, WANG Qi-qi, <i>et al.</i>	(1404)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Central and Eastern Areas of the Qinghai-Tibetan Plateau	ZHOU Wen-wen, LI Jun, HU Jian, <i>et al.</i>	(1413)
Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Area Based on UNMIX Model	LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, <i>et al.</i>	(1421)
Stabilization Effects of Fe-Mn Binary Oxide on Arsenic and Heavy Metal Co-contaminated Soils Under Different pH Conditions	FEI Yang, YAN Xiu-lan, LI Yong-hua	(1430)
Concentration and Distribution of Novel Brominated Flame Retardants in Human Serum from Three Chinese Cities	WANG Qing-hua, YUAN Hao-dong, JIN Jun, <i>et al.</i>	(1438)