

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.1
第40卷 第1期

目次

2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警PM _{2.5} 成因分析及效果评估	吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦	(1)
长三角地区重点源减排对PM _{2.5} 浓度的影响	于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉	(11)
上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析	戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东	(24)
京津冀及周边地区PM _{2.5} 时空变化特征遥感监测分析	陈辉, 厉青, 李莹, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉	(33)
MODIS C006气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性	王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强	(44)
气象因素对香港地区臭氧污染的影响	赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳	(55)
天津夏季边界层低层大气中PAN和O ₃ 的输送特征分析	姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹	(67)
成都冬季PM _{2.5} 化学组分污染特征及来源解析	吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健	(76)
郑州市冬季PM _{2.5} 传输路径和潜在源分析	段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹	(86)
常州春季PM _{2.5} 中WSOC和WSON的污染特征与来源解析	李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东	(94)
天津隧道机动车VOCs污染特征与排放因子	孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧	(104)
机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征	梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻	(114)
超低排放路线下燃煤烟气可凝颗粒物在WFGD、WESP中的转化特性	杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义	(121)
超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性	阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋	(126)
北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放	张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀	(135)
SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除	任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军	(143)
古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义	桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟	(149)
夏季闽江CDOM的空间分布与降解特征	程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈葭, 杨丽阳	(157)
亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析	朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏	(164)
基于UV-vis及EEMs解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量DOM的光谱特征及来源	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓	(172)
分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性	李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双	(185)
重庆西部山区典型湖泊水-气界面CO ₂ 交换通量及其影响因素	罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦	(192)
基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用	李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠	(200)
巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征	李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉	(211)
特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例	丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚	(219)
黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量	李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文	(228)
重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源	苗迎, 孔祥胜, 李成展	(239)
沈抚新城地下水中PAHs的污染特征及健康风险评价	张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁根涛, 于晓华	(248)
多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险	付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭	(256)
原水性质对新型含Ca ²⁺ 复合混凝剂混凝过程的影响	曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升	(263)
水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用	李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国	(273)
MoS ₂ /BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能	张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐	(281)
纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星	倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖	(293)
不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能	张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋	(300)
单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能	邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意	(310)
新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化	唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设	(318)
不同外加电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应	胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌	(327)
碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响	崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶	(336)
进水C/P对SNEDPR系统脱氮除磷性能的影响	甄建园, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明	(343)
不同污泥龄(SRT)对SNEDPR系统脱氮除磷影响	王晓霞, 甄建园, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆	(352)
后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷	巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇	(360)
缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行	李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰	(369)
低温SNAD颗粒污泥工艺启动方式	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰	(376)
不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建	(383)
轮作方式对冬水田温室气体排放的影响	冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊	(392)
紫色土N ₂ O排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应	黄容, 高明, 王莹燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅	(401)
岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征	张双双, 靳振江, 贾远航, 李强	(412)
丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及PICRUSt功能预测分析	孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进	(421)
硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化	贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿	(430)
铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估	王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志伟, 韩科, 阮心玲	(437)
新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响	杨伟光, 王美娥, 陈卫平	(445)
九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价	林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖	(453)
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征	许议元, 何天容	(461)
Cd、Zn交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹	(470)
不同浓度镉处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响	王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥	(480)
广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析	王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成	(488)
6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响	邹亚丹, 徐擎擎, 张智, 李富云, 李锋民	(496)
一种负载功能微生物的营养缓释填料的制备及性能评价	冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟	(504)
《环境科学》征订启事(113)		
《环境科学》征稿简则(238)		
信息(93, 262, 342)		

新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化

唐立朋^{1,2}, 魏群山^{1,2*}, 吕强^{1,2}, 张弛^{1,2}, 刘亚男^{1,2}, 柳建设^{1,2}

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学国家环境保护纺织工业污染防治工程技术中心, 上海 201620)

摘要: 为了提高混凝剂对染料废水的净化效率, 本文利用硅酸钠、硫酸亚铁和高锰酸钾为原料合成了新型复配混凝剂聚硅酸铁锰(PSFM), 分别以直接大红、分散蓝和活性黄染料废水为处理对象进行混凝模拟实验, 研究了碱度和浊度等因素对 PSFM 混凝去除染料性能影响。结果表明, PSFM 对直接大红和分散蓝染料废水具有较好的混凝净化效能, 其色度和 TOC 去除率分别可达 99.2%、95.4% 和 98.5%、93.8%, 效果优于聚硅酸铁(PSF)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 等常规混凝剂, PSFM 对活性黄染料废水色度和 TOC 去除率分别为 56.3% 和 51.3%。浊度对 PSFM 混凝效能无明显影响。在碱度分别为 50、0 和 75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PSFM 对直接大红、分散蓝和活性黄去除率分别达到最高。此外, 利用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外(FTIR)和 X 射线衍射仪(XRD)等高级表征手段对 PSFM 进行了表征, 对混凝过程中的混合液和絮体分别进行 Zeta 电位和絮体粒径在线监测, 探索得 PSFM 混凝主要机制为 Fe^{3+} 与 Mn^{2+} 水解产生的带正电的多核配合物和聚硅的桥联聚合, 同时还包括新生态水合二氧化锰和羟基氧化铁的吸附助凝作用。

关键词: 聚硅酸铁锰(PSFM); 混凝; 直接大红; 分散蓝; 活性黄; 吸附助凝

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0318-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201805094

Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese

TANG Li-peng^{1,2}, WEI Qun-shan^{1,2*}, LÜ Qiang^{1,2}, ZHANG Chi^{1,2}, LIU Ya-nan^{1,2}, LIU Jian-she^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Environmental Protection Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: To improve the efficiency of the removal of dye wastewater, a new type of coagulant “polysilicate ferromanganese (PSFM)” has been synthesized using sodium silicate, ferrous sulfate, and potassium permanganate. Three dyes (direct red, disperse blue, and active yellow) were used for the coagulation tests. The effects of the alkalinity and turbidity on the performance of PSFM were studied. The experimental results show that PSFM performs well with respect to the coagulation of the direct red and disperse blue dyes. The color and TOC removal efficiencies reach 99.2%, 95.4% and 98.5%, and 93.8%, respectively. The coagulation performance is better than that of the conventional coagulants polysilicate iron (PSF), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, and FeCl_3 . The color and TOC removal rates of PSFM for the active yellow dye reach 56% and 51%, respectively. Turbidity has no significant effect on the coagulation efficiency of PSFM. The purification efficiency and alkalinity depend on the amount of dye to be removed. The best alkalinity for the direct red, disperse blue, and active yellow dyes is 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and 75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. In addition, PSFM has been characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD). The Zeta potentials of the mixed solutions and flocs during coagulation were also determined. The main indicators of PSFM coagulation are positively charged polynuclear complexes produced by hydrolysis of Fe^{3+} and Mn^{2+} and the bridging polymerization of polysilicon. The adsorption of hydrated manganese dioxide and hydroxyl oxide may also be included.

Key words: polysilicate ferromanganese(PSFM); coagulation; direct red; disperse blue; active yellow; adsorption

印染废水的治理是当今环境方面亟待解决的问题之一, 其具有色度高、可生化性差、有机物含量高特点, 是工业废水中较难处理的废水之一^[1,2]。当前国内外采用高级氧化法^[3]、吸附法^[4]和膜分离技术^[5]对染料废水处理进行了广泛研究, 以上技术对染料废水处理均能达到一定效果, 但因工艺复杂和处理成本高, 其在实际应用中并不多。在实际工程应用中, 化学混凝法仍是应用较为广泛的处理技术, 一般膜分离技术和氧化法都需与混凝法相结合才能对染料废水达到较高的净化率, 故开发新型复合混凝剂对于染料废水处理具有重大意

义。对于混凝法在染料废水处理方面的应用, 郭玥等^[6]对比了不同种类铝系混凝剂对印染废水的处理效果, 当 Al_3 达到最优投加量 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其对染料废水的 SS、色度和 COD 去除率分别达到 92.47%、88.49% 和 80.47%。羊小玉等^[7]制备的

收稿日期: 2018-05-10; 修订日期: 2018-06-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0400501, 2016YFC0400509); 国家自然科学基金项目(21277138); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07202005-005)

作者简介: 唐立朋(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: tanglipeng1994@163.com

* 通信作者, E-mail: qswei@dhu.edu.cn

新型聚合氯化铝铁复配混凝剂对活性染料去除率可达 90% 以上. 隋智慧等^[8]用煤矸石和硫铁矿烧渣作原料制备一种无机高分子混凝剂聚硅酸铝铁 (PSAF), 其对印染废水的色度和 COD 去除率分别可达 88.6% 和 81.2%. Tang 等^[9]将铁锰金属氧化物负载于颗粒活性炭催化臭氧氧化去除染料, 与单独臭氧相比, 染料废水的 TOC 去除率提高了 24.5%. 李天舒等^[10]采用高锰酸钾和硫酸亚铁反应制备铁锰复合氧化物对活性黑有较强的吸附能力, 推测出铁锰复合氧化物中丰富的表面羟基 (Mn—OH、FeOOH 官能团等) 在吸附过程中起到了重要作用. 刘可等^[11]采用 FeSO_4 和 KMnO_4 反应制备铁锰氧化物, 比较了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 两种混凝工艺的混凝效能, 结果表明, 在相同条件下, $\text{FeSO}_4/\text{KMnO}_4$ 的混凝效能比 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 要好. 但对于含铁锰硅酸盐复配混凝剂的制备及其去除染料的相关研究很少. 铁、锰元素大量存在于自然环境中, 其对环境中污染物的迁移和转化具有十分重要的作用和意义. 且锰所带电荷可变性强、比表面积大并且具有很高的氧化还原活性^[12]. 另外聚硅酸带有负电荷, 可作为铝盐、铁盐等传统无机混凝剂的辅助药剂, 形成聚硅酸金属盐复合混凝剂.

因此, 本文利用硅酸钠、硫酸亚铁和高锰酸钾为原料制备新生态型复配混凝剂聚硅酸铁锰 (polysilicate ferromanganese, PSFM), 以直接大红、分散蓝和活性黄染料废水为处理对象进行混凝模拟实验, 探索了碱度和浊度等因素对 PSFM 混凝去除染料性能影响并与聚硅酸铁 (PSF)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和

FeCl_3 等常规混凝剂进行对比研究, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 和傅里叶红外 (FTIR) 等高级表征手段对 PSFM 进行了表征, 对混凝过程中的混合液和絮体进行 Zeta 电位和絮体粒径在线监测, 初步探索 PSFM 混凝去除染料的机制, 以期对相关印染废水的处理提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验材料

试剂: 硅酸钠、硫酸亚铁、三氯化铁、高锰酸钾、硫酸铝、高岭土、硫酸、盐酸、氢氧化钠和碳酸氢钠等化学试剂购自国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯. 直接大红、分散蓝和活性黄染料购自安谱实验科技股份有限公司, 分子式分别为 $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_4$ 和 $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClN}_8\text{O}_7\text{S}_2$, 相对分子质量分别为 696.66、349.14 和 592.99, 其分子结构式如图 1. 实验用水为去离子水.

仪器: KQ-300DE 型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司. MY3000-6F 型六联动混凝搅拌机, 武汉市梅宇仪器有限公司. CJB-S-10D 型磁力搅拌器, 郑州艾特仪器. DHG-9146A 电热恒温干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司. AB104-N 电子天平, 上海上平仪器有限公司. 日立 U-2910 紫外分光光度计, 昆山安富利化工有限公司. PHSJ-5 型 pH 计, 上海仪电科学仪器股份有限公司. ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪, 上海葵园电子科技有限公司. Motif AE31 型光学显微镜, 麦克奥迪实业集团有限公司.

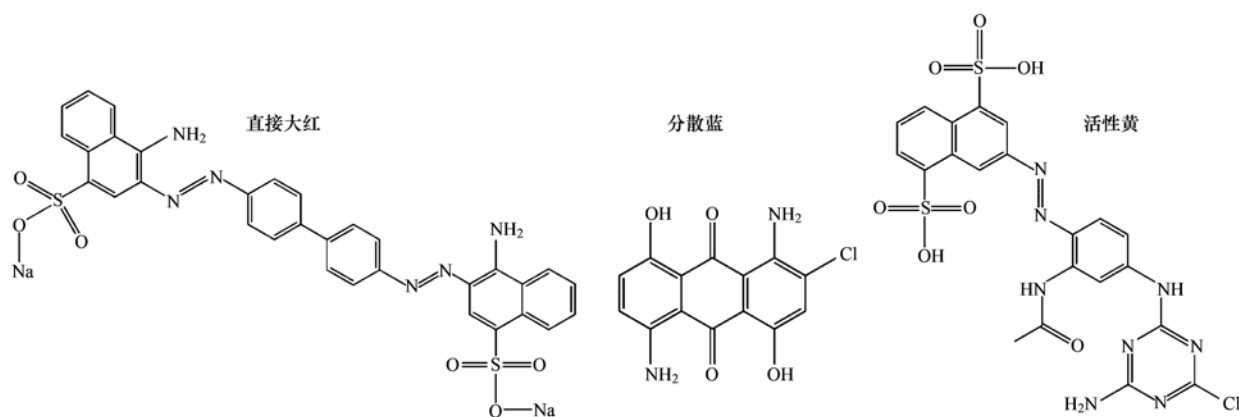


图 1 直接大红、分散蓝和活性黄的结构式

Fig. 1 Structure formula of direct red, dispersed blue, and reactive yellow

1.2 实验方法

1.2.1 PSFM 的制备

(1) 配置体积为 400 mL、浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SiO_3 , 将其加入到一定量的体积分数为 25% 硫酸溶液中至 pH 为 3, 室温下聚合 30 min, 制得半

成品聚硅酸 (PS).

(2) 称取 0.06 mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入到体积为 50 mL、体积分数为 5% 的稀硫酸溶液中直至溶解.

(3) 按照铁锰摩尔比为 5:1 称取 0.012 mmol 的

KMnO₄ 固体, 备用.

(4) 将步骤(2)所得试剂与一定体积的 PS 迅速混合.

(5) 将步骤(3)称取的药品加入到步骤(4)所得溶液中, 保持 200 r·min⁻¹ 转速搅拌直至完全溶解并陈化 24 h, 即得聚硅酸铁锰(PSFM)复配混凝剂.

1.2.2 聚硅酸铁(PSF)的制备

(1) 配置体积为 400 mL、浓度为 0.15 mol·L⁻¹ 的 Na₂SiO₃, 将其加入到一定量的体积分数为 25% 硫酸溶液中至 pH 为 3, 室温下聚合 30 min, 制得半成品聚硅酸(PS).

(2) 称取 0.06 mol 的 FeCl₃ 溶解在 50 mL 去离子水中.

(3) 将步骤(2)称取的药品加入到步骤(1)所得溶液中, 保持 200 r·min⁻¹ 转速搅拌并陈化 24 h, 即得聚硅酸铁(PSF)混凝剂.

1.2.3 模拟水样

分别取 0.5 g 直接大红、分散艳蓝和活性黄染料于 1 000 mL 容量瓶中, 定容至刻度线, 即得 500 mg·L⁻¹ 的染料储备液, 备用. 使用时, 将储备液分别稀释 10 倍于 500 mL 烧杯中, 即得 50 mg·L⁻¹ 的染料废水. 用 NaHCO₃ 储备液调节染液碱度(以 CaCO₃ 计), 单位为 mg·L⁻¹. 只有在 2.3 节中研究浊度对 PSFM 去除染料影响的实验中, 向模拟染料废水中加入高岭土悬浮液以模拟实际水体中的悬浮颗粒物, 其它实验过程均没有高岭土悬浮液的引入.

1.2.4 混凝实验

采用标准烧杯搅拌实验, 所有样品均设 3 组平行. 实验混凝条件为: 200 r·min⁻¹ 快速搅拌 30 s, 40 r·min⁻¹ 慢速搅拌 10 min, 静置 30 min^[13]. 混凝结束后, 在距液面 2 cm 处取上清液进行分析测定, 计

算染料去除率. PSFM 与聚硅酸铁(PSF)的投加量以其中的 Fe 元素浓度计量, Al₂(SO₄)₃ 和 FeCl₃ 的投加量分别以 Al 元素和 Fe 元素的浓度计量.

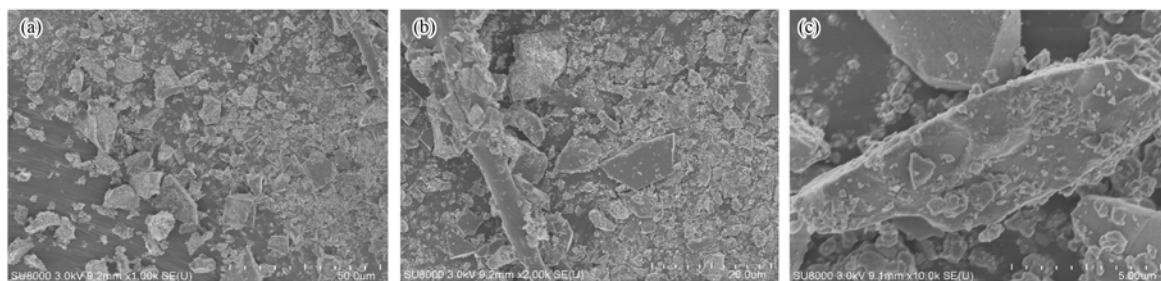
1.2.5 絮体监测

应用 Mastersizer 2000 激光粒度仪对混凝过程中形成的絮体在线监测, 监测过程中, 水样呈循环状态. 置于激光粒度仪样品池后端的蠕动泵作为循环的驱动力, 将絮体引入样品池进行测定, 固定并限制蠕动泵的转速以进一步降低絮体破碎的影响, 连接各端的管路的内径约为 5.0 mm. 本研究主要监测絮体生长达到平衡后的粒径, 以 D₅₀ (μm) 代表絮体的平均粒径^[14, 15].

2 结果与讨论

2.1 PSFM 的表征

为了对 PSFM 复配混凝剂表面形貌和结构的研究, 将其置于 -60℃ 冷冻干燥器中冷冻干燥 48 h 并用研钵研磨, 得固体粉末状 PSFM 复配混凝剂. 图 2 分别为 PSFM 复配混凝剂放大 1 × 10³ 倍、2 × 10³ 倍和 1 × 10⁴ 倍后的扫描电镜图, 从图 2(a) 和 2(b) 可以看出, PSFM 中有大量块状晶体存在, 同时大块晶体周围分布着无数细小颗粒. 从图 2(c) 发现, 该混凝剂主体部分呈现长链状, 周围还分布类似于枝杈短链, 该结构能有效增强 PSFM 复配混凝剂的桥联聚合和网捕卷扫作用. 这是因为硅酸脱水缩合形成长的主链, 向聚硅酸中引入铁、锰金属离子后, 铁、锰金属离子及它们的聚合离子被吸附、螯合或发生 Si—O—Fe(Mn) 配位键等作用, 使其结构发生如此变化^[16, 17]. 该长链周围还有部分小颗粒状物质存在, 这部分颗粒状物质可能是铁锰复合物团聚所致^[18, 19].



(a) 1 × 10³ 倍; (b) 2 × 10³ 倍; (c) 1 × 10⁴ 倍

图 2 PSFM 的表面扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of PSFM

图 3 为 PSFM 的红外光谱(FTIR)图, 469 cm⁻¹ 处是 FeOOH 的吸收峰^[20], 602 cm⁻¹ 处是 Si—OH—Fe、Si—OH—Mn 的弯曲振动, 1 039 cm⁻¹ 为 Si—O—Fe、Si—O—Mn 的弯曲振动峰^[21], 1 172 cm⁻¹ 为 Fe—O、Mn—O 的伸缩振动^[22], 1 635 cm⁻¹ 是氢

氧化铁中羟基的弯曲振动峰^[23, 24], 3 432 cm⁻¹ 附近是由絮凝剂中的—OH 以及吸附的水分子和配位水分子产生的—OH 伸缩振动产生的吸收峰^[25]. 以上分析表明 Fe 离子和 Mn 离子与 Si 通过—O—或—OH 形成高聚化合物, 其将聚硅和铁、锰金属离子

及其水解聚合物的优势结合在一起,同时具有聚硅的桥联聚合性能和羟铁、锰基多核配合物的吸附性能. 进一步说明在反应中铁、锰与硅酸发生了络合反应生成新的共聚物,而不是原料的简单吸附混合. 此外,由于 Fe、Mn 离子的桥联能力比 Si 离子较弱,故它位于链末端时对桥联速度有一定的抑制作用,增强混凝剂的稳定性^[26].

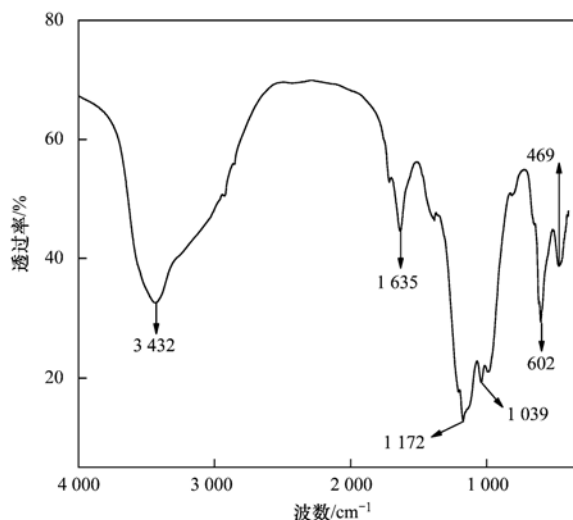


图3 PSFM 的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of PSFM

图4是聚硅酸铁锰复配混凝剂的XRD图. 与PDF标准卡片对比可知聚硅酸铁锰复配混凝剂中物相主要有聚硅酸铁锰、水合二氧化锰和羟基氧化铁等聚合物,说明PSFM制备过程中,并不只是铁、锰和硅酸的一个聚合反应,还包括水合二氧化锰和羟基氧化铁等具有吸附助凝作用的聚合物生成,对混凝过程起到了强化混凝效果,这与红外分析结果相一致.

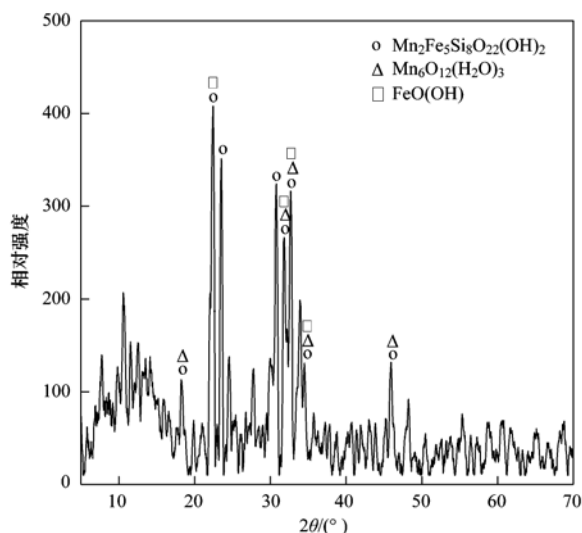


图4 PSFM 的XRD图谱

Fig. 4 XRD spectra of PSFM

2.2 对比实验

分别以直接大红、分散蓝和活性黄溶液为模拟染料废水,将新型复合混凝剂PSFM与聚硅酸铁(PSF)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 混凝效果进行对比研究,结果如图5. 在低投加量 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,PSFM对直接大红脱色率可达98.9%,其混凝效率与聚硅酸铁的混凝效率相近,但明显优于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 等常规混凝剂. 在PSFM投加量为 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其对分散蓝脱色率可达95.4%,混凝效率明显高于其他3种常规混凝剂. 在混凝过程中还发现,PSFM混凝所形成的絮状物沉降速度快,沉降性能较好. 在投加量为 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,PSFM对活性黄脱色率为55.5%,与 FeCl_3 对活性黄的混凝效率相近,但都低于聚硅酸铁(PSF)的58.9%.

相比于聚硅酸铁(PSF)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 等常规混凝剂,PSFM对直接大红和分散蓝具有较高的混凝效能,尤其针对分散类染料的处理,PSFM具有明显的优越性. PSFM对直接大红、分散蓝和活性黄的净化效率依次为直接大红>分散蓝>活性黄,说明PSFM适用于直接染料和分散染料的混凝去除. 在投加量为 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、调节染液 $\text{pH}=8$ 时,4种混凝剂对活性黄的混凝效能依次为:PSF(58.9%)> FeCl_3 (55.5%)=PSFM(55.5%)> $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (12.1%). 故相比于传统混凝剂,PSFM对活性染料的净化效率没有明显的优越性. 从4种混凝剂分别对直接染料、分散染料和活性染料来看,混凝法对直接染料和分散染料的净化效率明显高于活性染料. 因为直接大红和分散染料的结构式具有对称性且溶解性差,实验中也发现,活性黄的溶解性高于直接大红和分散染料的溶解性,混凝剂水解形成的带正电荷的矾花胶体不足以克服活性染料分子间的静电斥力,从而无法使活性染料分子形成紧密聚集态. 由于研究的处理对象为单一的染料废水,染料的脱色率与TOC去除率具有相关性,故PSFM、PSF、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 对染料废水TOC去除率的分析结果与脱色率的分析结果基本一致.

2.3 碱度和浊度对PSFM混凝去除染料影响

碱度对PSFM复配混凝剂混凝脱色效果影响如图6. PSFM混凝过程中,直接大红对碱度适应性范围最广,碱度控制在一定范围内($0 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,直接大红脱色率较高都在97%以上,在碱度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,脱色率和TOC去除率最大分别达99.2%和99.6%. 碱度在一定范围内($0 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,分散蓝保持较高的脱色率,在碱度为

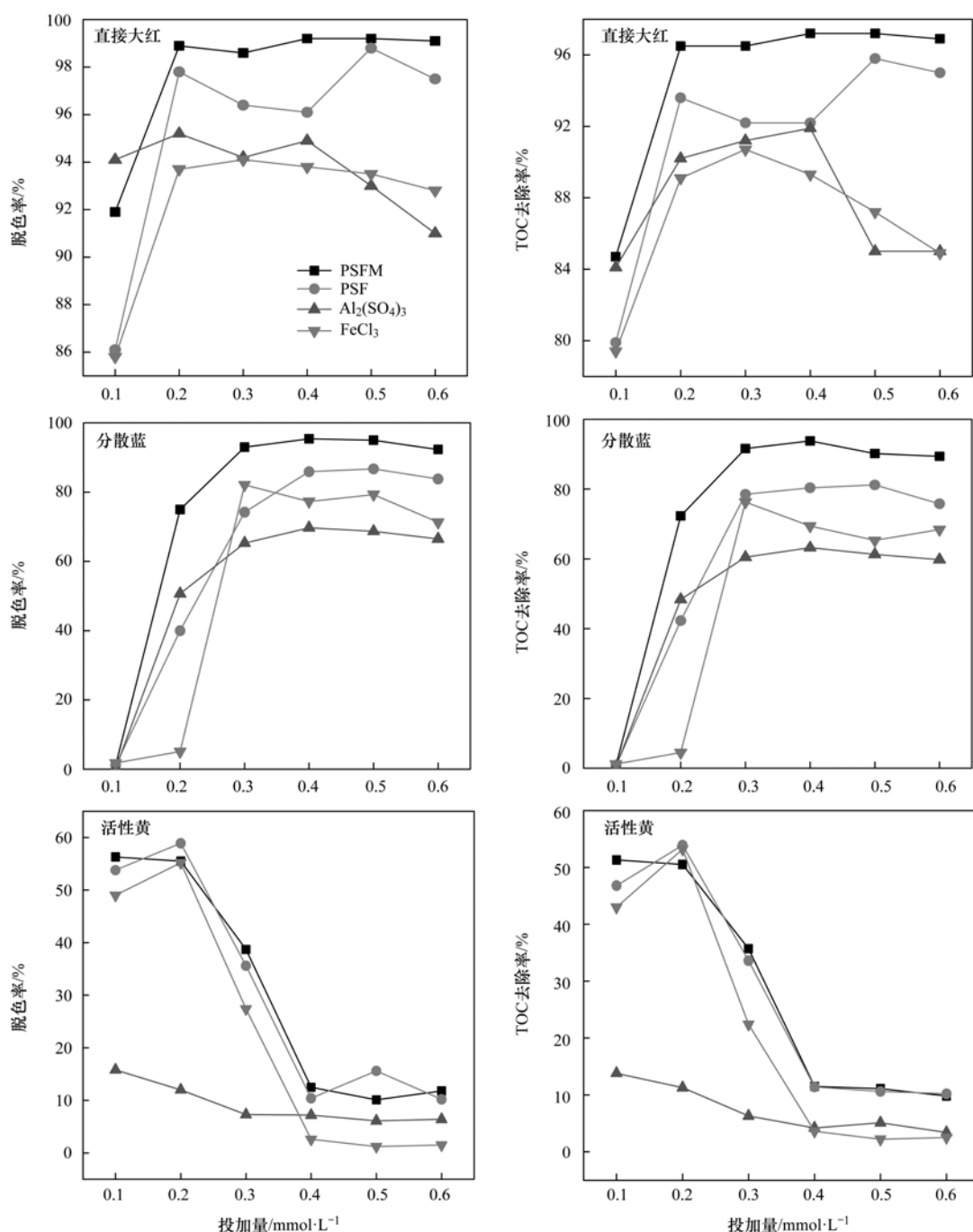


图5 3种染料在不同混凝剂作用下的净化效率

Fig. 5 Purification efficiency for the three types of dyes with the different coagulants

$0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其脱色率和TOC去除率最大分别为90.3%和82.3%。而活性黄的净化效率随着碱度的增大先上升后下降,在碱度为 $75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,色度和TOC去除率最高分别可达55.2%和50.2%。

在低碱度条件下,染料废水中的 OH^- 浓度较低,几乎不会和阴离子直接大红和分散蓝染料分子间存在竞争吸附,从而为PSFM吸附直接大红和分散蓝染料分子提供更多的吸附位点。此时,带正电荷的矾花胶体和铁锰复合物的静电吸附以及聚硅的桥联聚合协同作用,大大提高了有机物去除率。在实验过程中发现,碱度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,直接大红产生的絮状颗

粒物沉降速度快,沉降时间在20 min时,上清液基本清澈。而其他碱度条件下的混凝过程在沉降30 min后上清液才基本清晰,故碱度在 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时,PSFM对直接大红取得最佳混凝效果。

高碱性条件下,混凝剂的水解产物一般为大分子高聚体产物^[27],对直接大红、分散蓝和活性黄染料分子的桥联吸附和网捕卷扫作用可能为混凝过程的主要机制,溶液中的 OH^- 和染料分子间存在竞争吸附关系^[28],削弱正电荷的矾花胶体对染料的吸附能力,导致染料的去除效果降低。混凝前后溶液pH值随碱度变化如图6,由于 HCO_3^- 的水解(产

生 OH^-) 程度大于电离 (产生 H^+) 程度, 其水溶液呈弱碱性. 随碱度增大, 溶液 pH 值都逐渐增大, 但两者并不呈线性关系, 碱度在 $0 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时, 3 种溶液 pH 值均在 $6 \sim 8.5$ 左右, 由于混凝剂显酸性, 发生酸碱中和反应, 故混凝后溶液 pH 值

有所降低. 在碱度分别为 50 、 0 和 $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 直接大红、分散蓝和活性黄染料溶液的 pH 值分别在 8.5 、 6.5 和 8.2 左右, 此时混凝剂分别发挥最佳的桥联聚合和静电吸附协同作用, 染料废水净化效率分别达到最高.

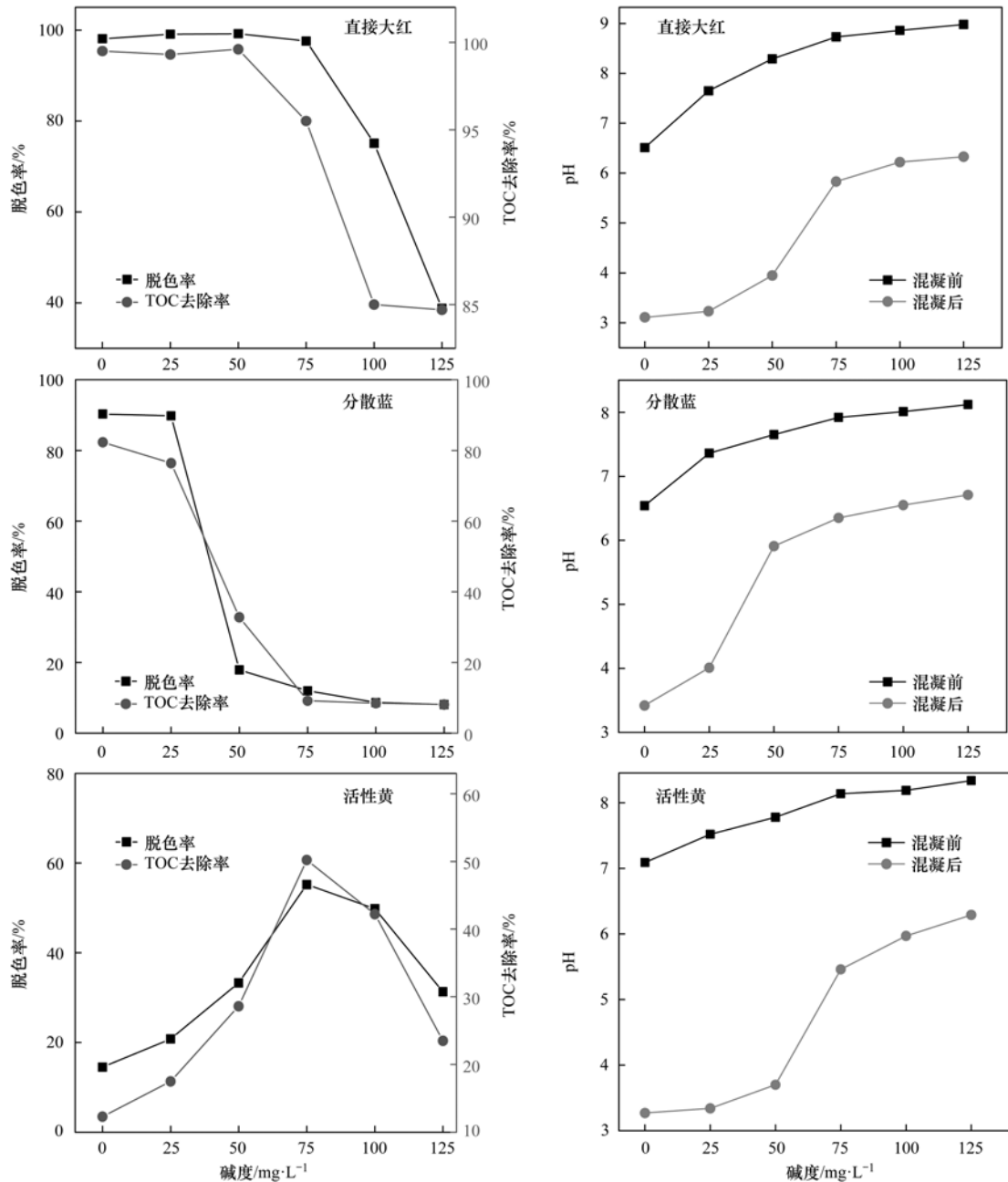


图6 碱度对 PSFM 混凝效果影响

Fig. 6 Effects of the alkalinity on the coagulation performance of PSFM

以高岭土悬浊液模拟染料废水浊度, 向染料溶液中加入一定的高岭土悬浊液, 得不同浊度染料废水, 考察浊度对 PSFM 混凝净化不同染料废水的效果, 结果如图 7. 不同浊度条件下, 直接大红、分散蓝和活性黄脱色率和 TOC 去除率相差不大. 活性黄染料去除率先随浊度增加而略有上升趋势, 在浊度达到 60 NTU 后又略有下降趋势, 总体而言, 活

性黄染料废水净化效率受浊度影响较小. 从图 7 明显看出, PSFM 对直接大红、分散蓝和活性黄的净化效率依次为直接大红 > 分散蓝 > 活性黄, 与 2.2 节的实验结果保持一致.

理论上讲, 高岭土悬浮颗粒与染料分子之间存在竞争吸附, 从而降低混凝效果, 但最终的结果显示, 浊度对混凝效果无明显影响. 可能在混凝之前

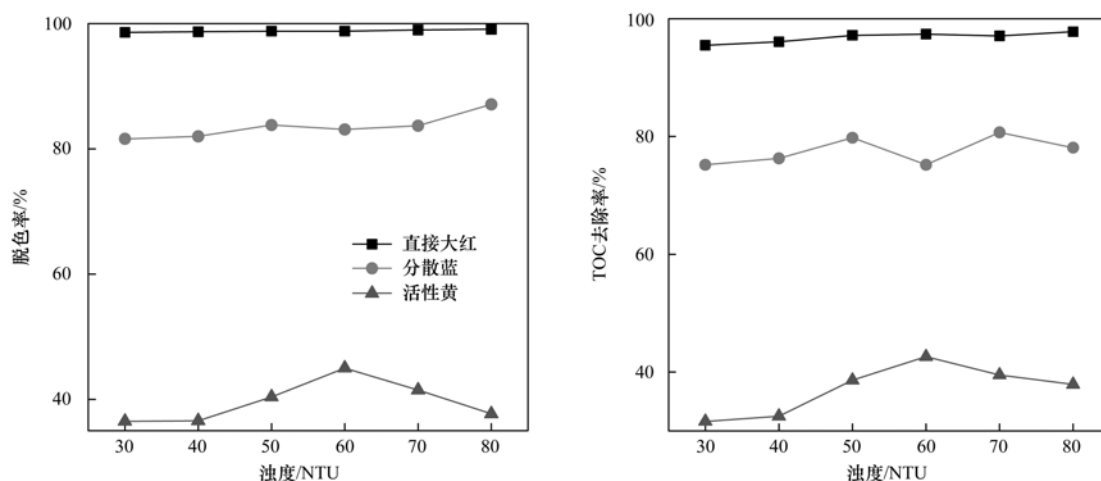


图7 浊度对 PSFM 混凝效果影响

Fig. 7 Effects of the turbidity on the coagulation performance of PSFM

存在高岭土悬浮颗粒通过范德华力或氢键作用吸附部分染料分子, 混凝过程中, 在去除悬浮颗粒的同时去除了部分染料分子.

2.4 混凝前后 Zeta 电位分析

图 8 分别为直接大红、分散蓝和活性黄这 3 种染料废水在不同 PSFM 投加量下的 Zeta 电位, 每个 Zeta 电位点都重复实验 3 次, 最后取平均值. 直接大红、分散蓝和活性黄原始溶液 Zeta 电位分别为 -41.8 、 -32.7 和 -12.9 mV. 随着 PSFM 投加量的增大, 直接大红、分散蓝和活性黄溶液 Zeta 电位均不断上升, 而活性黄溶液在 PSFM 投加量为 0.2 mmol·L⁻¹ 时, 其 Zeta 电位几乎达到最高值. 可能是因为随着投量的增大, PSFM 的静电吸附能力得到了更充分地发挥. PSFM 投加量分别为 0.45 、 0.35 和 0.1 mmol·L⁻¹ 时, 直接大红、分散蓝和活性黄溶液 Zeta 电位接近 0 mV, 此时静电吸附能力最强. 由图 5 可知, 在 PSFM 投加量分别为 0.2 、 0.3 和 0.1 mmol·L⁻¹ 时, 直接大红、分散蓝和活性黄溶液的净化效率最高, 而此时的静电吸附作用并不是最强, 这就表明仅仅依靠电中和机制是无法完全解释 PSFM 混凝作用过程的. PSFM 在合适的投加量下通过对染料的静电吸附、桥联聚合和铁锰复合物的吸附助凝等综合作用得到最佳的混凝效果.

2.5 不同混凝条件下絮体粒径

由图 9 可以看出, 对于直接大红和分散蓝的处理, PSFM 混凝剂平衡时所形成的絮体粒径远大于其它 3 种混凝剂. PSFM、PSF、Al₂(SO₄)₃ 和 FeCl₃ 这 4 种混凝剂分别处理直接大红和分散蓝时, 形成的絮体平衡时粒径分别可达 620 、 420 、 400 、 230 μm 和 240 、 200 、 180 、 145 μm. 分析原因在于以静电吸附为主要作用机制的传统混凝剂难以克服溶解性差、表面带有大量负电荷的大颗粒直接染料和分

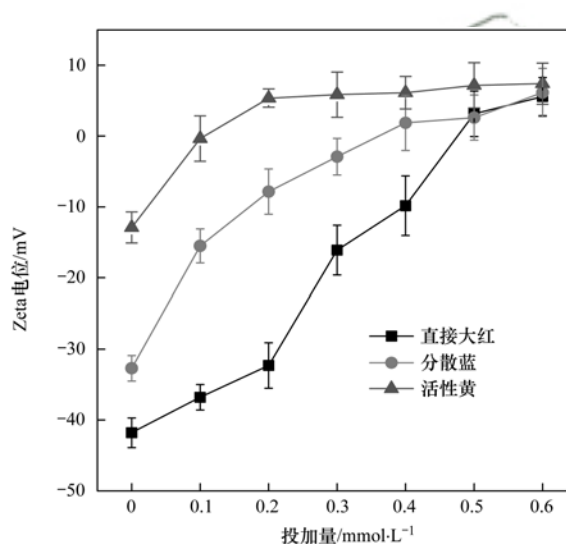


图8 3 种染液在不同 PSFM 投加量下的 Zeta 电位

Fig. 8 Zeta potential of three types of dyes under different PSFM dosage

散染料, 而 PSFM 除了传统的混凝机制外, 铁锰复合物的吸附助凝协同作用使得染料分子进一步接触絮凝形成更大粒径的絮状物, 快速形成肉眼可见的絮体. 以溶解性较好的活性黄为目标污染物时, PSFM 混凝所形成的絮体平衡粒径为 80 μm, 而 FeCl₃ 混凝所形成的絮体平衡粒径为 160 μm. 对于活性黄的处理, PSFM 中的 Fe³⁺ 水解产生的带正电的多核配合物、铁锰复合物的吸附助凝和聚硅的桥联吸附协同作用不足以克服活性黄染料分子之间的静电斥力, 反而单独的 FeCl₃ 水解产生的带正电的多核配合物的静电吸附作用更易使小分子活性黄染料凝聚成大颗粒.

3 结论

(1) 首次以硅酸钠、硫酸亚铁和高锰酸钾为原料合成了新型复配混凝剂聚硅酸铁锰 (PSFM), 其

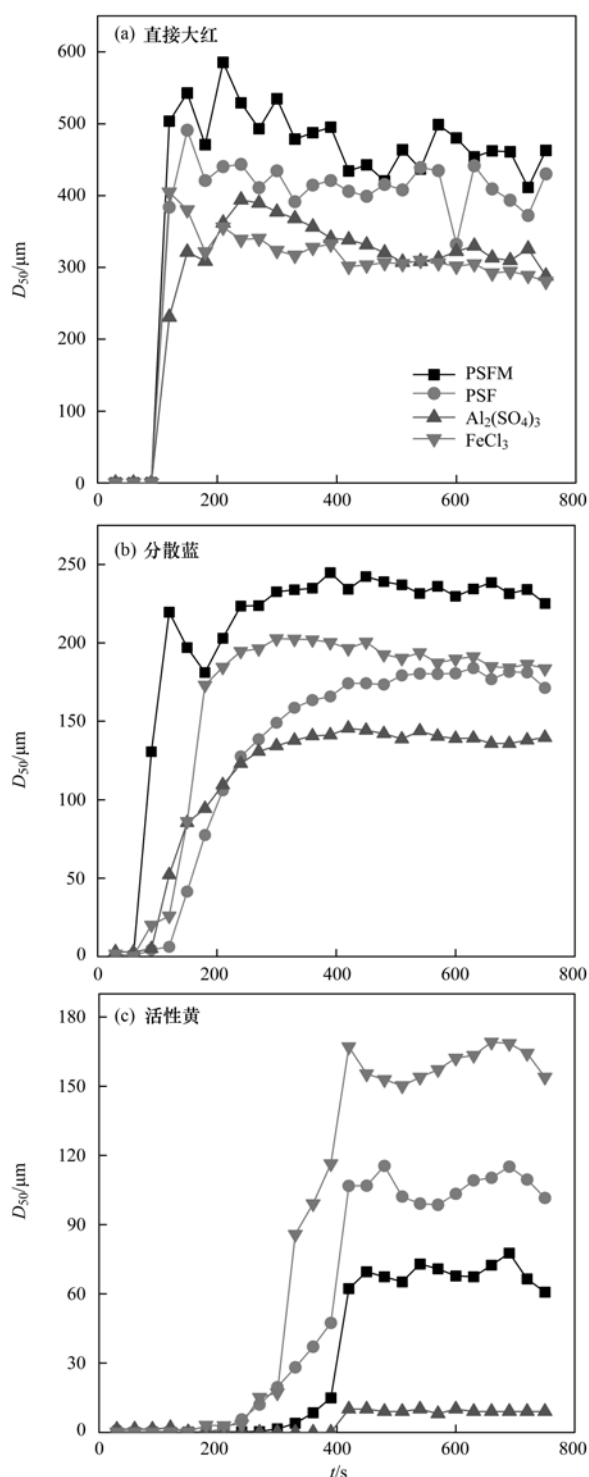


图9 3种染料在不同混凝剂作用下形成的絮体粒径变化

Fig. 9 Floc size of the three types of dyes using the different coagulants

对直接大红和分散蓝溶液具有较好的混凝净化效能, 色度和 TOC 去除率分别可达 99.2%、95.4% 和 98.5%、93.8%, 效果优于聚硅酸铁 (PSF)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 等常规混凝剂。在最佳投加量 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 4 种混凝剂对活性黄的混凝效能依次为: PSF (58.9%) > FeCl_3 (55.5%) = PSFM (55.5%) > $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (12.1%), 故相比于传统混

凝剂, PSFM 仅对活性染料的净化效率没有明显的优越性, 内在机制有待进一步研究。

(2) 从 4 种混凝剂分别对直接染料、分散染料和活性染料来看, 混凝法对直接染料和分散染料的净化效率明显高于活性染料。直接大红和分散染料的结构式具有对称性且溶解性差, 实验中也发现, 活性黄的溶解性高于直接大红和分散染料的溶解性, 带正电的矾花胶体很难克服活性染料分子间的静电斥力, 从而无法使活性染料分子形成紧密聚集态。

(3) 浊度对 PSFM 混凝效能无明显影响。在碱度分别为 50、0 和 $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PSFM 对直接大红、分散蓝和活性黄溶液净化效率分别达到最高。在最优条件下, PSFM 对三者的净化效率依次为直接大红 > 分散蓝 > 活性黄。

(4) 通过 SEM 分析可知, PSFM 主体部分呈现长链状, 周围还分布类似于枝杈短链, 该结构能有效增强 PSFM 复配混凝剂的吸附架桥和网捕卷扫作用。红外光谱 (FTIR) 图显示 PSFM 具有 $\text{Si}-\text{OH}-\text{Fe}(\text{Mn})$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}(\text{Mn})$ 等特征峰, 说明在反应中铁、锰与硅酸发生了络合反应生成新的共聚物, 而不是原料的简单吸附混合。XRD 图谱表明 PSFM 的主要晶型有聚硅酸铁锰、水合二氧化锰和羟基氧化铁。随着 PSFM 投加量的增大, 3 种染料溶液的 Zeta 电位开始都快速上升。探索得 PSFM 混凝主要机制为 Fe^{3+} 与 Mn^{2+} 水解产生的带正电的多核配合物和聚硅的桥联聚合, 同时还包括新生态水合二氧化锰和羟基氧化铁的吸附助凝作用。

参考文献:

- [1] 张聪璐, 胡筱敏, 英诗颖, 等. 壳聚糖季铵盐磁性颗粒的制备及其对甲基橙的吸附效果[J]. 环境科学, 2013, 34(5): 1815-1821.
Zhang C L, Hu X M, Ying S Y, et al. Preparation of magnetic quaternary chitosan salt and its adsorption of methyl orange from water[J]. Environmental Science, 2013, 34(5): 1815-1821.
- [2] 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 等. 铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果研究[J]. 环境科学, 2016, 37(7): 2618-2624.
Shu X M, Xu C C, Wen X G, et al. Removal of AOX, chroma and TOC in chemical dyestuff wastewater with iron Scraps-Fenton-Coagulation combined process [J]. Environmental Science, 2016, 37(7): 2618-2624.
- [3] Lopez-Lopez C, Martín-Pascual J, Martínez-Toledo M V, et al. Kinetic modelling of TOC removal by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis processes to treat dye-containing wastewater[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, 12(10): 3255-3262.
- [4] Pourjavadi A, Nazari M, Kabiri B, et al. Preparation of porous graphene oxide/hydrogel nanocomposites and their ability for efficient adsorption of methylene blue [J]. RSC Advances, 2016, 6(13): 10430-10437.

- [5] Mokhtar N M, Lau W J, Ng B C, *et al.* Preparation and characterization of PVDF membranes incorporated with different additives for dyeing solution treatment using membrane distillation [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, **56**(8): 1999-2012.
- [6] 郭玥, 杜磊, 李庆, 等. 不同铝系混凝剂处理印染废水[J]. *环境工程学报*, 2016, **10**(4): 1847-1852.
Guo Y, Du L, Li Q, *et al.* Coagulation process using different Al-based coagulants in treatment of dyeing wastewater [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, **10**(4): 1847-1852.
- [7] 羊小玉, 周律, 王倩. 复合混凝剂的制备及活性染料的去除[J]. *化工环保*, 2017, **37**(1): 43-48.
Yang X Y, Zhou L, Wang Q. Preparation of composite coagulant and removal of reactive dye [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2017, **37**(1): 43-48.
- [8] 隋智慧, 刘安军. 复合混凝剂的制备及其对印染废水的处理[J]. *纺织学报*, 2007, **28**(11): 69-72.
Sui Z H, Liu A J. Preparation of inorganic compound coagulant and its application in the treatment of dyeing effluent [J]. *Journal of Textile Research*, 2007, **28**(11): 69-72.
- [9] Tang S F, Yuan D L, Zhang Q, *et al.* Fe-Mn bi-metallic oxides loaded on granular activated carbon to enhance dye removal by catalytic ozonation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(18): 18800-18808.
- [10] 李天舒, 马燕, 郭睿, 等. 铁锰复合氧化物吸附活性黑染料的性能研究[J]. *环境工程*, 2014, **32**(S1): 44-47.
Li T S, Ma Y, Guo R, *et al.* The research on efficiency of reactive black adsorbed by Fe-Mn binary oxide [J]. *Environmental Engineering*, 2014, **32**(S1): 44-47.
- [11] 刘可, 马军, 关小红, 等. 新生态铁锰氧化物混凝除磷效果研究[J]. *中国给水排水*, 2009, **25**(21): 89-90, 94.
Liu K, Ma J, Guan X H, *et al.* Study on phosphorus removal by freshly formed Fe/Mn oxide coagulation [J]. *China Water & Wastewater*, 2009, **25**(21): 89-90, 94.
- [12] 付军, 范芳, 李海宁, 等. 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠: 一种环境友好型除磷吸附剂[J]. *环境科学*, 2016, **37**(12): 4882-4890.
Fu J, Fan F, Li H N, *et al.* Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead (FMCB): An environmental friendly sorbent for phosphate removal [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4882-4890.
- [13] 张大为, 徐慧, 王希, 等. 藻形态及混凝剂组成对混凝-超滤过程的影响[J]. *环境科学*, 2017, **38**(8): 3281-3289.
Zhang D W, Xu H, Wang X, *et al.* Effects of algal morphology and Al species distribution on the coagulation-ultrafiltration process [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3281-3289.
- [14] Xu H, Jiao R Y, Xiao F, *et al.* Effects of different coagulants in treatment of TiO₂-humic acid (HA) water and the aggregate characterization in different coagulation conditions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **446**: 213-223.
- [15] Xu H, Jiang W, Xiao F, *et al.* The characteristics of flocs and zeta potential in nano-TiO₂ system under different coagulation conditions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **452**: 181-188.
- [16] 王元宏, 魏群山, 季有知, 等. 聚硅酸铝铁复合絮凝剂的制备及去除抗生素性能和机理初探[J]. *安全与环境学报*, 2017, **17**(3): 1057-1063.
Wang Y H, Wei Q S, Ji Y Z, *et al.* Preparation of inorganic polymer coagulant—PSAMZ and the mechanism for its antibiotics removing performance [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, **17**(3): 1057-1063.
- [17] Liao Y, Tang X M, Yang Q Q, *et al.* Characterization of an inorganic polymer coagulant and coagulation behavior for humic acid/algae-polluted water treatment: polymeric zinc-ferric-silicate-sulfate coagulant [J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(32): 19856-19862.
- [18] Li H S, Chen Y H, Long J Y, *et al.* Removal of thallium from aqueous solutions using Fe-Mn binary oxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **338**: 296-305.
- [19] 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 等. 铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性[J]. *环境科学*, 2018, **39**(3): 1220-1232.
Zheng X Q, Wei A L, Zhang Y X, *et al.* Characteristic of nitrate adsorption in aqueous solution by iron and manganese oxide/biochar composites [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(3): 1220-1232.
- [20] Wu K, Wang H J, Liu R P, *et al.* Arsenic removal from a high-arsenic wastewater using *in situ* formed Fe-Mn binary oxide combined with coagulation by poly-aluminum chloride [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(2-3): 990-995.
- [21] Xu X, Yu S L, Shi W X, *et al.* Effect of acid medium on the coagulation efficiency of polysilicate-ferric (PSF)—A new kind of inorganic polymer coagulant [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, **66**(3): 486-491.
- [22] Zhu G C, Zheng H L, Zhang Z, *et al.* Characterization and coagulation-flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **178**: 50-59.
- [23] 杨雪, 张景成, 关小红. 新生态铁的混凝作用探索[J]. *环境科学*, 2012, **33**(4): 1221-1226.
Yang X, Zhang J C, Guan X H, *et al.* Exploration of newly-formed ferric as the coagulant [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(4): 1221-1226.
- [24] Lan W, Qiu H Q, Zhang J, *et al.* Characteristic of a novel composite inorganic polymer coagulant-PFAC prepared by hydrochloric pickle liquor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**(1): 174-179.
- [25] 张钢, 范先媛, 朱小丽, 等. 聚硅酸铝铁复合絮凝剂性能的研究[J]. *环境科学与技术*, 2012, **35**(8): 185-188.
Zhang G, Fan X Y, Zhu X L, *et al.* Coagulation behavior of polysilicate aluminum ferric sulfate composite flocculant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **35**(8): 185-188.
- [26] Moussas P A, Zouboulis A I. A study on the properties and coagulation behaviour of modified inorganic polymeric coagulant—Polyferric silicate sulphate (PFSiS) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, **63**(2): 475-483.
- [27] Julien F, G  rroux B, Mazet M. Comparison of organic compounds removal by coagulation-flocculation and by adsorption onto preformed hydroxide flocs [J]. *Water Research*, 1994, **28**(12): 2567-2574.
- [28] 张伟超, 魏群山, 罗专溪, 等. 碱度和浊度对混凝去除磺胺甲唑与土霉素的影响[J]. *环境科学研究*, 2015, **28**(5): 802-807.
Zhang W C, Wei Q S, Luo Z X, *et al.* Effects of alkalinity and turbidity on SMZ and OTC removal by coagulation [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, **28**(5): 802-807.

CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of PM _{2.5} During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016	LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, <i>et al.</i>	(1)
Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM _{2.5} Concentrations in the Yangtze River Delta	YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, <i>et al.</i>	(11)
Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai	DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, <i>et al.</i>	(24)
Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM _{2.5} Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing	CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, <i>et al.</i>	(33)
Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i>	(44)
Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong	ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, <i>et al.</i>	(55)
Transport Characteristics of PAN and O ₃ in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer	YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i>	(67)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} Chemical Components in Chengdu in Winter	WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, <i>et al.</i>	(76)
Transport Pathways and Potential Sources of PM _{2.5} During the Winter in Zhengzhou	DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, <i>et al.</i>	(86)
Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM _{2.5} During Spring in Changzhou	LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i>	(94)
Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel	SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i>	(104)
Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles	MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, <i>et al.</i>	(114)
Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP	YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, <i>et al.</i>	(121)
Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant	RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, <i>et al.</i>	(126)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing	ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i>	(135)
Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment	REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, <i>et al.</i>	(143)
Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin	GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i>	(149)
Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer	CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, <i>et al.</i>	(157)
Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary	ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, <i>et al.</i>	(164)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs	ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(172)
Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir	LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(185)
Water-Air Interface CO ₂ Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors	LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue	(192)
Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application	LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, <i>et al.</i>	(200)
Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiuli Stream, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, <i>et al.</i>	(211)
Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu	DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, <i>et al.</i>	(219)
Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section)	LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, <i>et al.</i>	(228)
Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan	(239)
Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin	ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, <i>et al.</i>	(248)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing	FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, <i>et al.</i>	(256)
Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics	QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, <i>et al.</i>	(263)
Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water	LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, <i>et al.</i>	(273)
Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS ₂ /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities	ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, <i>et al.</i>	(281)
Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water	NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, <i>et al.</i>	(293)
Adsorption of Cr(VI) in Water by Malfanite Modified with Different LDHs Coatings	ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, <i>et al.</i>	(300)
Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water	XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, <i>et al.</i>	(310)
Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese	TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i>	(318)
Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage	HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i>	(327)
Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitrification in the O/A-F/F Mode	CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, <i>et al.</i>	(336)
Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System	ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i>	(343)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System	WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, <i>et al.</i>	(352)
Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process	GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, <i>et al.</i>	(360)
Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, <i>et al.</i>	(369)
Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i>	(376)
Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest	YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, <i>et al.</i>	(383)
Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields	FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, <i>et al.</i>	(392)
Response of the Soil N ₂ O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil	HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, <i>et al.</i>	(401)
Community Structure of CO ₂ -fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas	ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, <i>et al.</i>	(412)
Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China	SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, <i>et al.</i>	(421)
Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria	JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i>	(430)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter	WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, <i>et al.</i>	(437)
Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang	YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping	(445)
Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin	LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(453)
Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake	XU Yi-yuan, HE Tian-rong	(461)
Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in <i>Sedum aizoon</i>	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(470)
Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress	WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, <i>et al.</i>	(480)
Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region	WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, <i>et al.</i>	(488)
Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity	ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, <i>et al.</i>	(496)
Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation	FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i>	(504)