

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.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征	沈吉, 曹念文(4743)
2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征	宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)
武汉市PM _{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析	张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)
郑州市某生活区大气PM _{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估	何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)
厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析	王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)
2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征	霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)
太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析	闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)
东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析	陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枳亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)
艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素	陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)
中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素	侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)
石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 刘永桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)
郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估	张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)
典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用	鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)
2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征	侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)
焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险	赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)
中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价	杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)
岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素	原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)
长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送	吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)
望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价	徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)
不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响	陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 宣文怡, 黄亚文(4924)
合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价	陈娜, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)
三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征	杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)
丹江口水库氮磷内源释放对比	王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)
不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性	李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王琨(4962)
纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响	王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)
水生植物生物炭去除水体中氮磷性能	刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)
MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性	王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)
微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响	王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)
基于铁锰泥的除硝颗粒吸附剂制备及其比较	曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)
氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B	张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)
天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估	陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)
废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征	姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)
全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行	印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)
FeCl ₃ -生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀	魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)
污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响	李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)
厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征	宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)
基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响	陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文桦, 倪敏(5066)
太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析	李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)
土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例	王锐, 张风雷, 徐姝姝, 张永文(5082)
半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响	温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)
土壤调理剂对镉污染稻田修复效果	周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)
改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复	韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)
铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应	梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)
温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤	徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)
重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应	王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)
双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响	郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)
不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响	崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)
黄土高原地区两种土地利用方式CO ₂ 和N ₂ O排放特征	韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)
生物炭对华北平原4种典型土壤N ₂ O排放的影响	张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)
优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)
《环境科学》征订启事(4995)	
《环境科学》征稿简则(5039)	
信息(4782, 4979, 5056)	

基于铁锰泥的除砷颗粒吸附剂制备及其比较

曾辉平¹, 于亚萍¹, 吕赛赛², 李冬¹, 张杰^{1,3}

(1. 北京工业大学水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室, 北京 100124; 2. 北京市市政工程设计研究总院有限公司, 北京 100082; 3. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要: 地下水除铁除锰滤池反冲洗铁锰泥具有良好的除砷效果, 但因其粉末形态不易固液分离, 本文采用高温烘焙法和包埋法以铁锰泥为原料制备颗粒吸附剂, 其中包埋法采用烘干和冻干两种干燥方法制粒。结果表明, 3种颗粒吸附剂: 高温烘焙颗粒吸附剂(GA)、包埋烘干吸附剂(H-GA)和包埋冻干吸附剂(D-GA), 表面粗糙, 比表面积分别为43.830、110.30和129.18 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附实验表明, H-GA和D-GA对砷的吸附远大于GA, GA、H-GA和D-GA最大吸附量分别为5.05、14.95和13.45 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Langmuir模型能更好地拟合H-GA和D-GA对砷的吸附, Freundlich模型更好地拟合GA的吸附过程, 准一级动力学和准二级动力学模型均能拟合3种吸附剂的动力学数据。酸性环境更有利于砷的吸附。包埋法制备的颗粒吸附剂H-GA和D-GA保留了铁锰泥原始结构, 比表面积也远大于GA, 因此吸附效果比GA好。两种干燥方式烘干和冻干对吸附没有明显影响。

关键词: 铁锰泥; 壳聚糖; 制粒; 砷; 吸附

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)11-5002-07 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201904232

Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge

ZENG Hui-ping¹, YU Ya-ping¹, LÜ Sai-sai², LI Dong¹, ZHANG Jie^{1,3}

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Beijing General Municipal Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Beijing 100082, China; 3. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Backwashing sludge is an efficient adsorbent for arsenic removal. However, considering the practical application, it is unfavorable for solid-liquid separation. To overcome this disadvantage, a high-temperature baking method was used to prepare a granular adsorbent (GA) with iron-manganese sludge, along with an embedding method with drying (H-GA) and lyophilization (D-GA). The characterization results showed that the surface of the three adsorbents were rough, with specific surface areas of 43.830, 110.30, and 129.18 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The adsorption experiments showed that the adsorption of arsenic by H-GA and D-GA was much higher than that of GA. The maximum adsorption capacities of GA, H-GA, and D-GA were 5.05, 14.95, and 13.45 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The Langmuir model fit the adsorption process of arsenic by H-GA and D-GA better, whereas the Freundlich model fit the adsorption process of GA better. The Pseudo-first order model and Pseudo-second order model were suitable to describe the kinetic curves of the three adsorbents. The acidic environment was more conducive to the adsorption of arsenic. The particle adsorbents prepared by the embedding method, H-GA and D-GA, retained the original structure of iron-manganese sludge, and the specific surface area was much larger than that of GA; thus, the adsorption capacity was greater than that of GA. Drying and lyophilization had no significant effect on the adsorption performance of granular adsorbents prepared by embedding.

Key words: iron-manganese sludge; chitosan; granulation; arsenic; adsorption

砷是饮用水中毒性最强且致癌的天然污染物之一,长期引用高砷水会引起皮肤损害、肌无力等症状,严重可造成皮肤、内脏器官等的癌变^[1]。在中国,高砷水遍布11个省市和自治区,涉及234多万人,其中饮用水中砷含量大于50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的地区人口已达到52万人^[2]。由于对人类健康的巨大威胁,WHO、中国和日本等已将砷的饮用水标准含量限值由50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 修订为10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,这对除砷工艺提出更为严格的要求。

目前除砷的主要技术有吸附法、离子交换法、混凝沉淀法和膜过滤法等,其中吸附法因其具有经济环保、操作简单和处理效果好等优点,得到广泛

应用。吸附技术的关键是吸附剂的选择。因此,寻找高效、廉价的吸附剂成为当前含砷水处理的热点。

有研究表明,生物除铁锰滤池反冲洗泥(铁锰泥)中,含有大量Fe(III)(氢)氧化物和Mn(IV)氧化物,使用铁锰泥进行吸附除砷实验,得到了很好的除砷效果,As(V)的最大吸附量可高达40.98~77 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[3,4]。由于水厂废弃的铁锰泥为粉末态,应用

收稿日期: 2019-04-25; 修订日期: 2019-06-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51308009); 北京市教委科技计划项目(KM201510005021)

作者简介: 曾辉平(1982~),男,博士,讲师,主要研究方向为水质生物净化理论及工程应用技术, E-mail: zenghuiping@bjut.edu.cn

于水体除砷后泥水分离困难,处理不当又会带来新的环境问题. 将粉末制粒,克服了粉末形态吸附剂在水处理方面操作复杂、不易用于固定床等固有瓶颈. 本课题组采用高温烘焙法和包埋法,其中包埋采用烘干和冻干两种干燥方式以铁锰泥为原料制备颗粒吸附剂,对除砷性能进行比较,并通过表征、静态实验等手段分析其原因并力求找到充分利用铁锰泥的最佳方法.

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

作为原料的铁锰泥由中国哈尔滨松北水处理厂提供. 该水厂的生物除铁除锰滤池稳定运行 5 a 以上,进水铁和锰浓度分别为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.8 \sim 1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5]. 收集除铁除锰滤池的反冲洗废水,静沉数日,将沉积在底部的污泥取出,自然风干,用研钵磨碎后过 100 目筛置于干燥处备用.

本实验所用硼氢化钾、氢氧化钠、硫脲、乙酸均为优级纯; $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、葡萄糖、海藻酸钠、氨水、盐酸均为分析纯. $\text{As}(\text{V})$ 储备液 ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 由 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 制备而成. 根据需要用去离子水或超纯水配制使用溶液. 以上试剂均由天津福晨化学试剂厂提供. 壳聚糖为中等黏度 ($200 \sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$), 购自中国上海麦克林生化公司.

1.1.2 主要仪器

磁力搅拌器,电子分析天平,DHG-9070A 电热鼓风干燥箱,AFS-8230 原子荧光分光光度计,pHSJ-3F 型 pH 计,THZ-82 恒温振荡箱,TL3014 陶瓷纤维马弗炉.

1.2 制备方法

1.2.1 GA 的制备

将适量的铁锰泥粉末、海藻酸钠和葡萄糖均匀混合,其重量比为 $10:0.5:2$,混匀后加入适量水制备成泥状,制成粒径为 $1.0 \sim 2.0 \text{ mm}$ 的颗粒. 将颗粒陈化 24 h 自然风干,然后放入马弗炉中焙烧,在 180°C 下预热 20 min, 350°C 下焙烧 60 min,以速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温. 待焙烧后的颗粒冷却后,使用去离子水冲洗多次后于 100°C 烘干至恒重,得到新型除砷颗粒吸附剂 GA.

1.2.2 H-GA 的制备

称取适量的壳聚糖粉末,溶于 5% 乙酸,搅拌约 6~7 h 至壳聚糖粉末全部溶解. 将铁锰泥粉末加入壳聚糖溶液中搅拌至均匀,其中铁锰泥粉末质量为壳聚糖的 4 倍. 使用分液漏斗将混合溶液均匀分散滴加到 NH_4OH 溶液 (50%, 体积分数) 中剧烈搅拌,

制成粒径 2.0 mm 的凝胶珠,得到的凝胶珠在 NH_4OH 溶液中稳定过夜. 将凝胶珠从 NH_4OH 溶液中分离出来,用去离子水多次洗涤. 在 55°C 下干燥至重量不再发生变化 (约 36 h),得到烘干颗粒吸附剂 (H-GA).

1.2.3 D-GA 的制备

将上述从 NH_4OH 中分离出的凝胶珠多次清洗后放入真空冷冻干燥机中静置 8 h. 待经干燥的颗粒恢复室温后,即可得到冻干颗粒吸附剂 (D-GA).

1.3 吸附实验

等温线吸附实验和 pH 影响实验均在 250 mL 锥形瓶中进行,吸附动力学实验是在 1000 mL 聚乙烯塑料瓶进行. 在 25°C , 等温吸附实验和动力学实验用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸或氢氧化钠调整 pH 值稳定在 6.5 ± 0.1 ,以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡.

1.3.1 等温吸附实验

将颗粒吸附剂 ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 加入 100 mL $\text{As}(\text{V})$ ($0.02 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液中,恒温振荡 24 h,实验结束后测定其残余 $\text{As}(\text{V})$ 浓度.

1.3.2 吸附动力学实验

称取 0.7 g 吸附剂置于 700 mL 初始为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{As}(\text{V})$ 溶液,恒温振荡 0~50 h 内设置时间间隔取样,测定砷浓度.

1.3.3 pH 影响实验

称取 0.1 g 吸附剂加入 100 mL 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{As}(\text{V})$ 溶液,用 HCl 和 NaOH 调节初始 pH ($1.0 \sim 13.0$),恒温振荡 24 h,测定砷浓度,考察不同 pH 对 $\text{As}(\text{V})$ 吸附效果的影响.

1.4 测砷方法

$\text{As}(\text{V})$ 浓度采用原子分光光度计测定,所有样品测定前都过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤和加酸预处理. 颗粒吸附剂对 $\text{As}(\text{V})$ 的吸附量计算公式如下:

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

式中, q_e 为吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_0 和 c_e 分别为初始时和平衡时砷的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为反应溶液的体积 (L), m 为颗粒吸附剂的投加量 (g).

1.5 表征方法

采用扫描电镜 (Hitachi S-4800, 日本) 和能量色散光谱分析仪对颗粒吸附剂表面形貌进行表征. 采用 X 射线衍射仪 (BRUCKER D8, 德国) 对颗粒吸附剂物相组成进行分析. 采用物理吸附分析仪 (ASAP 2460, 美国) 进行氮气吸附/解吸等温线测定, BET 法测定比表面积.

1.6 pH_{pzc} 的测定方法

将 0.05 g 颗粒吸附剂加到 100 mL 的 0.1

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液中, 初始 pH 在 4.0 ~ 10.0 之间, 振荡 24 h, 测量溶液最终 pH, 并绘制初始 pH 所对应的 ΔpH 的线形图. 曲线与 ΔpH 为 0 的交叉点处的 pH 是颗粒吸附剂的 pH_{pzc} .

2 结果与讨论

2.1 颗粒吸附剂表面特性对比

2.1.1 表面宏观特征

所制备的 3 种颗粒吸附剂及其原料铁锰泥如图 1 所示. 原始的反冲洗泥因含有铁而呈现出棕

黄色, 其本身为粉末状. GA 为红棕色颗粒, 粒径分布不均, 在 1 ~ 2 mm 之间, 焙烧之后机械强度增加. H-GA 为颜色接近于原始铁锰泥的球型颗粒, 机械强度良好, 粒径为 1.6 ~ 1.8 mm. D-GA 与 H-GA 颜色类似, 但形状不规则, 较为扁平. 如图 1 所示, 3 种颗粒相较于原始的铁锰泥, 均克服了粉末难以从处理后的水中分离的缺点, 但从颜色上相比, GA 与原始铁锰泥相差较大, 可能是高温制备过程中铁氧化物物质结构发生变化, 导致宏观颜色的改变.



图 1 铁锰泥、GA、H-GA 和 D-GA 的颗粒形态

Fig. 1 Granule morphology of iron and manganese sludge, GA, H-GA, and D-GA

2.1.2 表面微观形貌

图 2 显示了铁锰泥、GA、H-GA 和 D-GA 的扫描电镜 SEM 照片. 由图 2 铁锰泥的 SEM 图可知, 铁锰泥结构比较松散, 周围有很多细小的碎片颗粒. 上述由铁锰泥制备的 3 种颗粒表面均有凸起的大小颗粒, 使得表面粗糙不平. 由图 2 中 GA 的 SEM 所示, GA 表面有众多大小不一的颗粒团聚, 由于颗粒团聚而形成了众多通道, 这些通道之间互相贯通相连, 增加了颗粒表面利用率, 有利于砷的去除, 而在 H-GA 和 D-GA 表面颗粒团聚较少, 但也可以发现存在孔径, 这是因为加入的壳聚糖作为粘结剂将粉末铁锰泥小颗粒粘结在一起, 在干燥过程中形成了大部分的孔隙, 这些孔隙使颗粒比表面积增大, 并且使砷离子很容易扩散到吸附剂内部.

2.1.3 表面成分对比

图 3 为铁锰泥及 3 种新型颗粒吸附剂的 XRD 图谱. 铁锰泥的 XRD 图谱没有明显的晶体衍射峰, 表明铁锰泥以非晶的无定型形式存在. 3 种颗粒吸附剂则都存在尖锐的衍射峰是由于石英引起的, 在反冲洗过程中会不可避免地冲出滤料碎片, 而石英砂是滤池的滤料主要组成成分, 3 种颗粒在制备过程中, 结晶程度增强, 图谱中出现了石英结晶体, 铁锰泥的图谱在该位置宽峰明显, 但结晶程度不高. 除石英晶体外, H-GA 和 D-GA 的 XRD 图谱未显示明显峰值, 说明二者均具有非晶质的特性. 作为主要原料的铁锰泥主要成分是无定型结构的 γ -

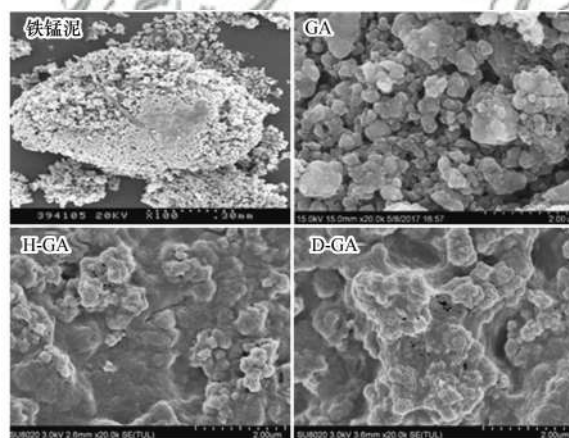


图 2 铁锰泥、GA、H-GA 和 D-GA 的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM of iron and manganese sludge, GA, H-GA, and D-GA

FeOOH ^[6], H-GA 和 D-GA 的 XRD 图谱与铁锰泥类似, 可推测其组成成分为 γ - FeOOH . GA 的 XRD 图谱在 2θ 为 $35^\circ \sim 45^\circ$ 的范围内出现了赤铁矿的峰值, 说明 GA 在制备过程中伴随着晶体的转换, 无定形的 γ - FeOOH 部分转换为具有晶型结构的赤铁矿. 曾辉平等^[7]的研究也表明, 高温条件下, 羟基铁通过脱羟基等一系列反应转化为赤铁矿, 但这种转变并不利于吸附, 有研究表明赤铁矿对 As(V) 的吸附效果远不如 γ - FeOOH ^[8]. 外界条件如温度、pH 和湿度发生改变时, 不同形态结构的铁氧化物之间可能会发生转化^[9]. 吴腾^[10]发现当温度较低 (60°C) 时, 铁氧化物主要由无定形铁组成, 而当温度高于 300°C 时, 铁氧化物则由无定形转变为具有晶型结

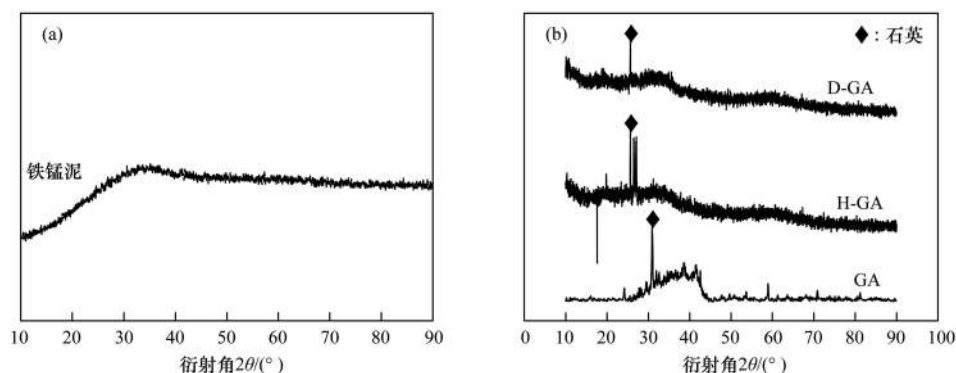


图3 铁锰泥、GA、H-GA 和 D-GA 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of iron and manganese sludge, GA, H-GA, and D-GA

构的赤铁矿。

2.1.4 比表面积分析

比表面积是影响吸附材料性能的一个重要因素,因为高比表面积为吸附过程提供了更多吸附位点,吸附效率得到提高,从而吸附容量增大。有研究表明制备方法、干燥方式等对天然的以及合成的铁锰氧化吸附剂比表面积会产生明显影响^[11]。表1是铁锰泥及3种颗粒吸附剂的BET分析结果,铁锰泥因其粉末形态和其非晶的无定型形式,具有较高的比表面积。H-GA与D-GA的孔结构分析比较相似,相较于GA,比表面积明显升高,这表明包埋法比高温焙烧法显著提高了吸附剂的比较面积,这也暗示了H-GA与D-GA可能吸附效果优于GA。

表1 铁锰泥、GA、H-GA 和 D-GA 孔结构分析

Table 1 Analysis of pore structure for iron and manganese sludge, GA, H-GA, and D-GA

吸附剂	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔容 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 / nm
铁锰泥	253.150	0.184	2.901
GA	43.830	0.103	8.573
H-GA	110.30	0.113	5.135
D-GA	129.18	0.132	5.690

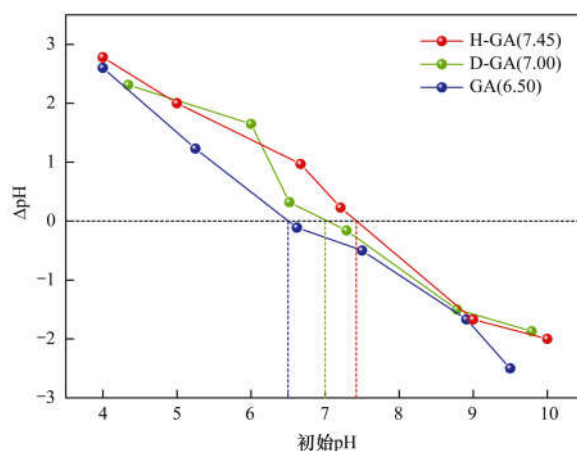
2.1.5 表面电性分析

pH_{pzc} 是吸附剂的一个重要参数,图4显示了颗粒吸附剂在不同初始pH中充分反应后,溶液pH的变化情况。其中可以确定H-GA、D-GA和GA吸附剂的 pH_{pzc} 分别为7.45、7.00和6.50。

2.2 颗粒吸附剂除砷性能对比

2.2.1 吸附等温线

图5为3种新型颗粒吸附剂对As(V)的吸附等温线。总体来说,三者的吸附等温线具有相似的特点,吸附容量随平衡浓度升高而逐渐增加,在低浓度时,吸附容量增加较为迅速,随着浓度逐渐升高,吸附反应速度逐渐减缓直至趋于平衡。从图5中可看出,使用3种颗粒吸附剂分别对As(V)进行去除

图4 pH_{pzc} 测定曲线Fig. 4 The pH_{pzc} determination curve

时,对于GA,平衡浓度为 $23.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时所对应的砷吸附量为 $1.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;对于H-GA,平衡浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,砷吸附量为 $10.162 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;对于D-GA,当平衡浓度达到 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,砷吸附量可以达到 $6.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。以上数据比较表明H-GA对砷的吸附能力最强,其次是D-GA,而GA吸附能力最弱。

为了确定3种颗粒吸附剂最适的等温线模型,采用Langmuir和Freundlich模型对吸附等温线数据进行拟合。Langmuir模型[式(2)]适用于均匀表面的单层吸附。

$$q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (2)$$

式中, q_m 为吸附剂的最大吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_e 为吸附平衡时吸附剂对砷的吸附容量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e 为吸附平衡时的溶液砷浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K_L 为与吸附能力相关的常数($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)。

Freundlich模型[式(3)]主要用于描述吸附剂表面的非均质性的多分子层吸附:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (3)$$

式中, K_F 为吸附容量常数, $1/n$ 为吸附强度常数。

本研究的吸附等温线数据拟合计算得到相关参数列于表2中。其中的相关系数(R^2)比较可知,

H-GA 和 D-GA 的实验数据用 Langmuir 模型拟合更合适,GA 的实验数据用 Freundlich 模型拟合更合适. 根据 Langmuir 模型可计算得 GA、H-GA 和 D-GA 对 As(V) 的最大吸附量理论值分别为 5.05、14.95 和 13.45 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 此外, Freundlich 模型的反应常数 $1/n$ 小于 1,说明反应易发生,若 $1/n$ 大于 2,则说明反应难以发生. 表 2 中 3 种颗粒吸附剂的 $1/n$ 数据均小于 1,说明 As(V) 在颗粒表面的吸附反应容易进行. Freundlich 模型的 K_F 值能够间接说明吸附剂的吸附能力,从表 2 中三者的比较来说, H-GA、D-GA 和 GA 吸附能力逐次降低,这与 Langmuir 模型推算出的最大吸附容量也是一致的. 3 种新型颗粒吸附剂同文献中报道的其他种类颗粒吸附剂相比(表 3),也均具有较高的吸附量,表明铁锰泥制粒有较强的应用前景.

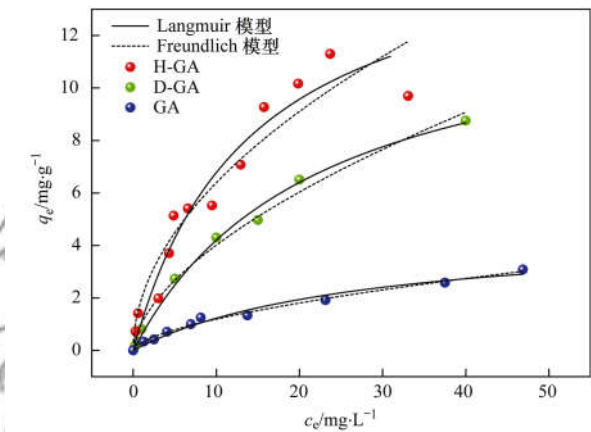


图5 GA、H-GA 和 D-GA 去除 As(V) 的吸附等温曲线
Fig. 5 Adsorption isotherms of As(V) onto GA, H-GA, and D-GA

表 2 GA、H-GA 和 D-GA 去除 As(V) 的吸附等温线模型参数

吸附剂种类	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
GA	5.05	0.032	0.984	0.279	0.630	0.994
H-GA	14.95	0.082 69	0.919	1.956	0.212	0.894
D-GA	13.45	0.045 36	0.995 9	1.036	0.588	0.991

2.2.2 吸附动力学

图 6 显示了 3 种颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附动力学特征. 从中可知,GA、H-GA 和 D-GA 分别在 10、20 和 20 h 后达到吸附平衡. 实验初始阶段,颗粒吸附剂吸附量随时间显著增加,这是因为前期吸附剂表面吸附位点数量远大于溶液中砷离子数量,砷离子容易与吸附位点结合被吸附去除. 随着吸附进一步进行,吸附速率减缓直至达到平衡,此时吸附位点也接近饱和.

表 3 本研究与已有报道的吸附剂除砷性能比较
Table 3 Comparison of adsorption capacity of adsorbents in this study and others reported in the literature

吸附剂种类	pH	$q_{\max}$ / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
GA	6.5	5.05	本研究
H-GA	6.5	14.95	本研究
D-GA	6.5	13.45	本研究
铁锰泥	7.0	40.98	[4]
TiO ₂ -impregnated chitosan bead	7.0	4.9	[12]
Iron impregnated charred GAP	7.0	5.09	[13]
Magnetic gelatin-modified biochar	4.0	45.8	[14]
Al-based nanoparticle-impregnated sawdust	6.0	17.76	[15]
iron chitosan granules	7.0	2.24	[16]
改性天然磁铁矿	7.0	1.01	[17]

为研究 3 种吸附材料在除砷过程中的动力学特征,分别用准一级动力学、准二级动力学模型对动力学实验数据进行拟合. 两种模型的数学形式分别为式(5)和式(6).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t}) \tag{5}$$

$$q_t = \frac{tk_2q_e^2}{1 + k_2q_e t} \tag{6}$$

式中, q_e 和 q_t 分别为平衡状态下每单位质量吸附剂吸附的 As(V) 量和时刻 t 吸附的 As(V) 量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 和 k_2 分别为吸附过程的准一级速率常数(h^{-1})和准二级速率常数 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$], t 为吸附反应时间(h).

3 种颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附动力学拟合参数见表 4. 准一级动力学与准二级动力学模型的相关系数 R^2 均大于 0.99,说明两种模型都适合描述颗粒吸附剂对砷的吸附过程. 由于准一级动力学模型基于扩散速率为决定反应速度的控制步骤,准二级动力学模型基于化学反应为决定反应速度的控制步骤,因此,可推测,颗粒吸附剂表面砷吸附反应速度受化学吸附和扩散的双重影响.

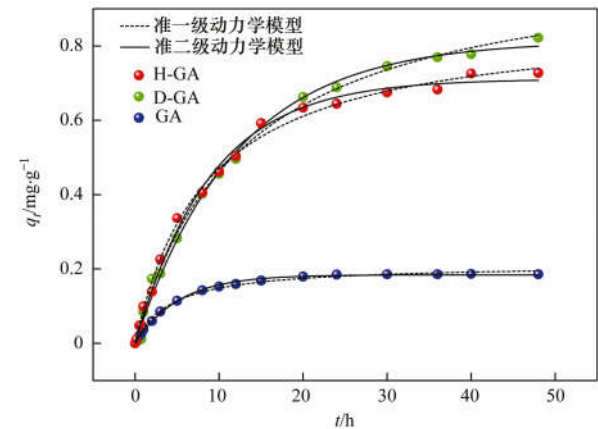


图6 GA、H-GA 和 D-GA 去除 As(V) 的吸附动力学模型曲线
Fig. 6 Kinetics of arsenic adsorption on the GA, H-GA, and D-GA

表4 GA、H-GA 和 D-GA 去除 As(V) 的吸附动力学参数

吸附剂种类	As(V) by GA, H-GA, and D-GA					
	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
GA	0.193	0.187	0.990	0.989	0.221	0.995
H-GA	0.117	0.7109	0.995	0.134	0.871	0.996
D-GA	0.083	0.813	0.995	0.075	1.047	0.995

2.3 pH 对颗粒吸附剂的影响

溶液的 pH 值是影响砷去除效率的关键因素, 因为溶液的 pH 值会影响官能团的离子化程度、金属离子的化学形态和一些化学反应等^[18]. 溶液 pH 值对 3 种颗粒吸附剂除砷效率的影响如图 7 所示. 3 种颗粒吸附剂在不同 pH 溶液环境中, 呈现相同的趋势, 在酸性条件下, 砷去除率最高, H-GA 和 D-GA 的砷去除率高达 90% 以上; 随着 pH 值的增加, 去除率逐渐降低直至吸附过程几乎不再进行. As(V) 在水环境中主要以 H_3AsO_4 和 $H_2AsO_4^-$ 的形式存在^[19,20]. 在酸性范围内, 颗粒吸附剂的表面带正电, 这增强了静电吸引力. 在高碱性 pH 下, 吸附剂被去质子化并带负电, 这增强了吸附剂和砷离子之间的排斥力. 因此, As(V) 吸附容量随 pH 的升高而降低. 虽然酸性条件有利于砷的吸附, 但由壳聚糖作为黏合剂组成的 H-GA 和 D-GA 在 pH 小于 3.5 时会解体, GA 虽吸附能力远远不如前两者, 但它在强酸条件下不会发生解体. 含砷的地下水的正常 pH 值在 6.0~7.5 之间^[21], 因此 H-GA 和 D-GA 完全可以满足实际工程应用的需要.

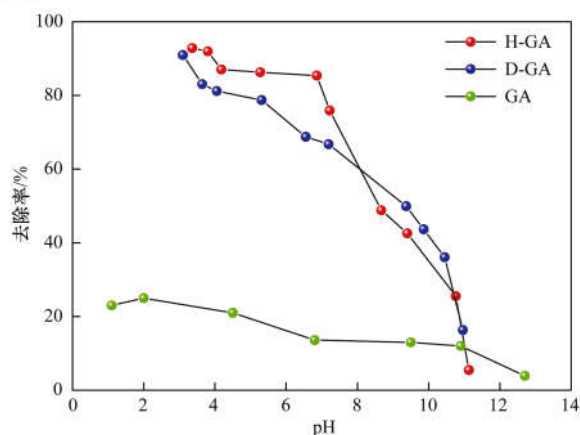


图7 溶液 pH 对吸附剂除砷效率的影响

Fig. 7 Effect of pH on arsenic adsorption

2.4 吸附剂除砷性能对比分析与讨论

粉末状铁锰泥不易从水中分离, 增加了水处理成本, 本实验采用高温烘焙制粒的方法制备 GA, 但与原始铁锰泥的除砷效果相差甚远, 杨宏等^[6]的研究表明高温让铁锰泥内部的大部分结晶水被去除, 孔容和比表面积均有所下降, 物相结构也发生了变

化. 因此, 改变制粒条件, 选用温和的方式制粒是提高吸附剂吸附效果的最直接的方式. 包埋法制粒条件温和, 使用液体黏合剂将微粒相连接形成复合结构, 黏合剂通常采用干燥冷却或颗粒基质与黏合剂发生反应而转化为稳定固相. 本实验采用烘干和冻干的干燥稳定方式, H-GA 是在较为低温条件 (55℃) 下采用壳聚糖包埋制粒, 避免了高温对原材料的影响, 吸附效果相比于 GA 有所提升, 但从吸附效果来看, 最大吸附容量仅达到了铁锰泥的二分之一, BET 分析表明制粒后比表面积 ($110.30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 相比于粉末形态 ($253.150 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 大大减少. D-GA 是选用另一种干燥稳定的方式, 在冻干过程中将孔内水冻结并通过升华的方式去除, 但从实验数据来看, 两种颗粒吸附剂吸附效果相差不大. 张艺钟^[22]采用热烘干和真空冷冻干燥将粉末水合氧化铁进行制粒, 真空冷冻材料的饱和吸附容量为 $61.80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 仅比热烘干材料的吸附容量 ($56.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 高 $5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右.

壳聚糖虽然有诸多优点, 材料本身较密实^[23~25], 作为黏合剂制粒时, H-GA 和 D-GA 表面的孔隙不够丰富, 并且制粒过程中需要采用碱性溶液, 易造成污染. 而海藻酸钠是从海带或海藻中提取的天然高分子物质, 可以和溶液中 Ca^{2+} 产生凝胶, 制粒过程简便, 但其凝胶强度较低, 需要进一步加强吸附剂稳定性^[26~28]. 因此下一步可以考虑制备基于铁锰泥的壳聚糖/海藻酸钠复合凝胶颗粒吸附剂.

3 结论

(1) 采用高温焙烧和包埋两种方法将铁锰泥粉末制备为颗粒吸附剂, 其中包埋法制备的 H-GA 和 D-GA 吸附容量分别达到 $14.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $13.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 大于高温烘焙制备的 GA 的吸附容量 $5.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 包埋法制备条件温和, 避免了高温改变铁氧化物物质结构, 提高了高温制粒的比表面积, 从而具备较高吸附容量.

(2) 包埋法选用烘干和冻干两种干燥方式制粒, 所制备的 H-GA 和 D-GA, 从物化特征到吸附特性, 均无较大差别.

参考文献:

- [1] 李昱秀, 张焕祯, 李海燕. 负载铁氧化物吸附剂水处理除砷研究进展[J]. 水处理技术, 2017, 43(7): 5-11.
- [2] 郭华明, 倪萍, 贾永锋, 等. 原生高砷地下水的类型、化学特征及成因[J]. 地学前缘, 2014, 21(4): 1-12.
- [3] Guo H M, Ni P, Jia Y F, et al. Types, chemical characteristics and genesis of geogenic high-arsenic groundwater in the world [J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(4): 1-12.
- [4] Ociński D, Jacukowicz-Sobala I, Mazur P, et al. Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for

- arsenic removal from water-Characterization of physicochemical properties and adsorption studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **294**: 210-221.
- [4] 赵运新, 曾辉平, 吕育锋, 等. 生物除铁除锰滤池反冲洗铁锰泥除 As(V) 研究[J]. *中国给水排水*, 2017, **33**(11): 1-6.
- Zhao Y X, Zeng H P, Lyu Y F, *et al.* As(V) Removal with iron and manganese oxide sludge from biological iron and manganese removal filter[J]. *China Water & Wastewater*, 2017, **33**(11): 1-6.
- [5] Li X K, Chu Z R, Liu Y J, *et al.* Molecular characterization of microbial populations in full-scale biofilters treating iron, manganese and ammonia containing groundwater in Harbin, China[J]. *Bioresource Technology*, 2013, **147**: 234-239.
- [6] 杨宏, 李冬, 张杰, 等. 生物固锰除锰机理与生物除铁除锰技术[J]. *中国给水排水*, 2003, **19**(6): 1-5.
- Yang H, Li D, Zhang J, *et al.* Mechanism of Biological Manganese Fixation and Removal and Biological Iron and Manganese Removal Technology from Ground Water[J]. *China Water & Wastewater*, 2003, **19**(6): 1-5.
- [7] 曾辉平, 赵运新, 吕育锋, 等. 水厂反冲洗铁锰泥热处理产物结构及除砷变化[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(8): 2986-2993.
- Zeng H P, Zhao Y X, Lü Y F, *et al.* Adsorption behaviors towards As and structural change of iron and manganese oxide sludge by thermal treatment[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(8): 2986-2993.
- [8] Wang J, Zhang S J, Pan B C, *et al.* Hydrous ferric oxide-resin nanocomposites of tunable structure for arsenite removal: Effect of the host pore structure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **198**: 241-246.
- [9] Sharma S K, Petrushevski B, Schippers J C. Characterisation of coated sand from iron removal plants[J]. *Water Supply*, 2002, **2**(2): 247-257.
- [10] 吴聘. 吸附凝聚除砷的中试与工程应用研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011.
- [11] Crosby S A, Glasson D R, Cuttler A H, *et al.* Surface areas and porosities of iron(III)-and iron(II)-derived oxyhydroxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 1983, **17**(12): 709-713.
- [12] Miller S M, Zimmerman J B. Novel, bio-based, photoactive arsenic sorbent; TiO₂-impregnated chitosan bead [J]. *Water Research*, 2010, **44**(19): 5722-5729.
- [13] Yin H B, Kong M, Gu X H, *et al.* Removal of arsenic from water by porous charred granulated attapulgite-supported hydrated iron oxide in batch and column modes [J]. *Journal of cleaner Production*, 2017, **166**: 88-97.
- [14] Zhou Z, Liu Y G, Liu S B, *et al.* Sorption performance and mechanisms of arsenic(V) removal by magnetic gelatin-modified biochar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **314**: 223-231.
- [15] Wu K, Liu T, Lei C, *et al.* Evaluation of Al³⁺-based nanoparticle-impregnated sawdust as an adsorbent from byproduct for the removal of arsenic(V) from aqueous solutions [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2017, **36**(5): 1314-1322.
- [16] Gupta A, Chauhan V S, Sankararamakrishnan N. Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater[J]. *Water Research*, 2009, **43**(15): 3862-3870.
- [17] 吴昆明, 郭华明, 魏朝俊. 天然磁铁矿化学改性及其在水体除砷中的应用[J]. *岩矿测试*, 2017, **36**(1): 32-39.
- Wu K M, Guo H M, Wei C J. Chemical modification of natural magnetite and its application in arsenic removal from a water environment[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, **36**(1): 32-39.
- [18] Lee C G, Alvarez P J J, Nam A, *et al.* Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: kinetic, equilibrium, and regeneration studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **325**: 223-229.
- [19] Ma M D, Wu H, Deng Z Y, *et al.* Arsenic removal from water by nanometer iron oxide coated single-wall carbon nanotubes[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, **259**: 369-375.
- [20] Veličković Z, Vuković G D, Marinković A D, *et al.* Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **181-182**: 174-181.
- [21] 李冬, 曾辉平, 张杰. 饮用水除铁除锰科学技术进展[J]. *给水排水*, 2011, **37**(6): 7-13.
- Li, D, Zeng H P, Zhang J. Review of iron and manganese removal technology in drinking water[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2011, **37**(6): 7-13.
- [22] 张艺钟. 壳聚糖负载水合氧化铁凝胶球的制备及其吸附 As(III) 研究[D]. 西安: 长安大学, 2017.
- [23] 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.
- [24] 陶虎春, 李硕, 张丽娟, 等. 一种新型磁性壳聚糖/海藻酸钠复合凝胶球的制备与性能研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2018, **54**(4): 899-906.
- Tao H C, Li S, Zhang L J, *et al.* Preparation and optimization of a novel magnetic chitosan/sodium alginate composite gel bead [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2018, **54**(4): 899-906.
- [25] Pandey S, Tiwari S. Facile approach to synthesize chitosan based composite: characterization and cadmium(II) ion adsorption studies[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, **134**: 646-656.
- [26] 吴洁, 丁师杰, 陈静, 等. 凹凸棒黏土对壳聚糖/海藻酸钠微球释放性能的影响[J]. *高校化学工程学报*, 2014, **28**(3): 648-653.
- Wu J, Ding S J, Chen J, *et al.* Effects of attapulgite on sustained release performance of chitosan/sodium alginate microspheres[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2014, **28**(3): 648-653.
- [27] Vijaya Y, Popuri S R, Boddu V M, *et al.* Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel(II) through adsorption[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, **72**(2): 261-271.
- [28] Papageorgiou S K, Kouvelos E P, Katsaros F K. Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu⁺² and Cd⁺² from dilute aqueous metal solutions[J]. *Desalination*, 2008, **224**(1-3): 293-306.

CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM _{2.5} in Wuhan	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM _{2.5} in a Living Area of Zhengzhou City	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl ₃ Coupled with Biochemical Methods	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO ₂ and N ₂ O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N ₂ O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N ₂ O and CH ₄ Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)