

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



2020

Vol.41 No.9
第41卷 第9期

目次

2020年天津市两次重污染天气污染特征分析·····	肖致美,徐虹,蔡子颖,李鹏,刘彬,元洁,郑乃源,唐遨,陈魁,邓小文(3879)
基于高分辨率MARGA分析成都市PM _{2.5} 中水溶性离子污染特征·····	尹寒梅,陈军辉,冯小琼,姜涛,钱骏,刘政(3889)
宿迁市PM _{2.5} 中水溶性无机离子的季节特征和来源分析·····	马红璐,赵欣,陆建刚,王辉,许纯领,欧阳琰,朱新胜,殷堂兵,漆丹,陆亚秋,汪玖阳,陆声兴(3899)
鼎湖山大气颗粒物中OC与EC的浓度特征及粒径分布·····	李安娜,温天雪,华维,杨员,孟泽,胡波,辛金元(3908)
鞍山市道路扬尘碳组分特征及来源解析·····	林孜,姬亚芹,林宇,国纪良,马妍,赵静琦(3918)
西安市冬季PM _{2.5} 中WSOC的光谱特性和来源解析·····	杨毅,张亚楠,刘焕武,田萍萍,李亚飞,雷颖,王一博(3924)
长三角地区气溶胶光学性质与新粒子生成观测·····	杜盈盈,陈军,张家洛,甘桂城,刘瑜存,苏明旭,楼晟荣,周敏,陶士康,乔利平(3932)
连云港市挥发性有机化合物的组分特征及来源解析·····	崔金梦,王体健,李秋潼,董立文,黄丛丞,曹云擎(3941)
成都市城区大气VOCs季节污染特征及来源解析·····	王成辉,陈军辉,韩丽,徐晨曦,王波,李英杰,刘政,钱骏(3951)
德州市夏季臭氧敏感性特征及减排方案·····	严茹莎(3961)
超低改造下中国火电排放清单及分布特征·····	屈加豹,王鹏,伯鑫,薛晓达,董广霞,崔磊,康明雄,王彤,汤铃,朱法华,李时蓓(3969)
浙江省人为源氨排放清单建立及分布特征·····	赵睿东,于兴娜,侯新红,沈丽(3976)
垃圾焚烧烟气中二噁英控制技术的评估与筛选·····	赵思岚,奚鹏飞,郭凤艳,邓双,贾建丽(3985)
兰州市两场典型降水事件稳定同位素特征及其水汽来源·····	韩婷婷,张明军,王圣杰,杜勤勤,马转转,郭蓉,曹晏风(3993)
然乌湖流域地表水水化学特征及控制因素·····	张涛,王明国,张智印,刘廷,何锦(4003)
河套灌区地下水化学演变特征及形成机制·····	崔佳琪,李仙岳,史海滨,孙亚楠,安海军,邢进平(4011)
石期河流域地下水化学特征及物质来源分析·····	李笑,于爽,李亮,郭永丽(4021)
长江中下游湖泊水体氮磷时空变化特征及其影响因素·····	季鹏飞,许海,詹旭,朱广伟,邹伟,朱梦圆,康丽娟(4030)
2016~2017年长荡湖流域湖库系统营养盐时空分布机制分析·····	李新艳,李恒鹏,姜三元,马培,赖锡军,邓建才,陈东强,耿建伟(4042)
菹草对湖泊水质及浮游植物群落结构的影响·····	康丽娟,许海,邹伟,朱广伟,朱梦圆,季鹏飞,陈洁(4053)
金泽水库库区细菌群落构建过程与关键驱动因子分析·····	刘明坤,童俊,朱慧峰,白晓慧(4062)
典型氟工业园周边河流沉积物中全(多)氟化合物的分布特征·····	孙琳婷,赵祯,唐建辉(4069)
微塑料对河水抗生素抗性基因的影响·····	周昕原,王言仔,苏建强,黄福义(4076)
莲花水库水体中抗生素污染特征及生态风险评价·····	廖杰,魏晓琴,肖燕琴,李青松,范洪勇,刘学军,庄马展,刘超翔(4081)
拟柱孢藻生长及碱性磷酸酶活性对不同磷浓度和磷形态响应的株系间差异·····	叶金梅,赵莉,罗旭,彭亮,雷腊梅(4088)
奶水河湿地植物作用及调水水质响应模拟·····	李亚娟,杜彦良,毕二平,王亮,陈翠柏(4095)
浅基质层干植草沟运行效果的现场实验·····	张佳炜,李田,张庭秀(4105)
海绵城市地块汇水区颗粒污染物的传输·····	李佳,谢文霞,姜智绘,单溪环,廖云杰,赵洪涛,李叙勇(4113)
天然黄铁矿吸附去除水中Sb(V):性能与机制·····	石松,吴乾元,李新正,黄满红(4124)
过硫酸盐氧化处理含苯磺酸废水·····	章晋门,卢钧,刘晓琛,陈泉源(4133)
温度对城市污水厌氧生物滤池运行效果与菌群结构的影响·····	刘智斌,刘秀红,周桐,章世勇,李健敏,杨庆(4141)
ABR-MBR耦合工艺启动及优化反硝化除磷性能·····	缪新年,汪倩,郭凯成,刘文如,沈耀良(4150)
低温下全自养脱氮颗粒污泥适应低基质效能·····	刘雨馨,王建芳,钱飞跃,陈倩苗,乔伟,沈聪(4161)
雄安新区土壤重金属地球化学监测关键问题探讨·····	郭志娟,周亚龙,杨峥,赵传冬,成杭新,孔牧,彭敏(4169)
基于土壤重金属及PAHs来源的人体健康风险定量评价:以北京某工业污染场地为例·····	吴志远,张丽娜,夏天翔,贾晓洋,李慧颖,王世杰(4180)
基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价·····	张富贵,彭敏,王惠艳,马宏宏,徐仁廷,成晓梦,侯召雷,陈子万,李括,成杭新(4197)
云南兰坪铅锌矿区优势植物重金属富集特性及应用潜力·····	张龙,张云霞,宋波,吴勇,周子阳(4210)
水培试验下水稻Pb吸收累积关键生育期·····	胡雨丹,周航,辜娇峰,霍洋,邓鹏辉,魏宾纭,刘俊,廖柏寒(4218)
田间条件下养分调控八宝景天Cd修复效率·····	郭俊梅,杨俊兴,杨军,郑国砥,周小勇,陈同斌,卞建林,孟晓飞,李玉峰(4226)
桉树枝条生物炭输入对桂北桉树人工林酸化土壤的作用效果·····	段春燕,沈育伊,徐广平,滕秋梅,张德楠,何成新,张中峰,周龙武,孙英杰(4234)
秸秆直接还田和炭化还田对红壤酸度、养分和交换性能的动态影响·····	杨彩迪,卢升高(4246)
土壤微生物群落结构对生活源和工业源再生水灌溉的差异化响应·····	王燕,程东会,檀文炳,余红,席北斗,姜永海,党秋玲(4253)
粪肥和有机肥施用对稻田土壤微生物群落多样性影响·····	理鹏,吴建强,沙晨燕,叶春梅,黄沈发(4262)
松花江下游沿江湿地土地利用变化对土壤细菌群落多样性的影响·····	张拓,徐飞,怀宝东,杨雪,隋文志(4273)
黄土高原草地土壤细菌群落结构对于降水变化的响应·····	李娜,王宝荣,安韶山,焦峰,黄倩(4284)
土地利用方式对会仙岩溶湿地土壤真菌群落和功能类群的影响·····	程跃扬,靳振江,王晓彤,贾远航,袁武,周军波(4294)
黑土真菌群落互作及其与梯度有机质碳分子结构的关系·····	尚秋彤,黄瑞林,倪浩为,隋跃宇,孙波,梁玉婷(4305)
贵州茂兰喀斯特森林不同演替下土壤真核微生物多样性·····	王显,龙健,李娟,刘灵飞,廖洪凯,李宜蓉,杨睿(4314)
玉米秸秆生物炭固化细菌对镉砷吸附·····	刘玉玲,朱虎成,彭鸥,李丹阳,杨蕊嘉,彭晶,铁柏清(4322)
无机态氮素转化机制及水土体氮源识别方法·····	梁杏,孙立群,张鑫,张洁,付鹏宇(4333)
《环境科学》征订启事(4061)	
《环境科学》征稿简则(4132)	
信息(4233, 4293, 4304)	

过硫酸盐氧化处理含萘磺酸废水

章晋门^{1,2}, 卢钧^{1,2}, 刘晓琛^{1,2}, 陈泉源^{1,2*}

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; 2. 上海市污染防治与生态安全研究院, 上海 200092)

摘要: 萘磺酸在工业上应用广泛. 本文选取 H 酸(1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸)为特征污染物, 比较了碱活化、热活化以及碱热复合活化过硫酸盐(PS)降解 H 酸的效果并讨论了其他因素对复合活化的影响. 结果表明, 碱活化中氧化钙投加量从 0 增加至 1 250 mg·L⁻¹, 反应 100 min 后 H 酸的去除率由 42.5% 升至 82.8%. 热活化中 H 酸的去除率与温度正相关, 在 65℃ 时 H 酸去除率为 77.5%, 反应的活化能为 37.85 kJ·mol⁻¹. 复合活化虽然加快了反应速率, 但高温下 PS 迅速分解导致对 H 酸的降解效果不如单一热活化, PS 浓度的改变并未显著提高 H 酸的去除率, 无机阴离子 CO₃²⁻ 不利于 H 酸的去除. 复合活化对 H 酸的矿化效果不理想, TOC 去除率仅为 16%. 利用 GC-MS 鉴定出 H 酸的降解中间产物主要是对-苯二甲酸, 表明萘环打开后可能生成了邻-苯二甲酸酐.

关键词: H 酸; 过硫酸盐; 碱活化; 热活化; 氧化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)09-4133-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202003141

Treatment of Wastewater Containing Naphthalene Sulfonic Acid by Persulfate Oxidation

ZHANG Jin-men^{1,2}, LU Jun^{1,2}, LIU Xiao-chen^{1,2}, CHEN Quan-yuan^{1,2*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Safety, Shanghai 200092, China)

Abstract: Naphthalene sulfonic acid is widely used in the industry. In this study, H acid (1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonic acid) was selected as the characteristic pollutant, and the alkali-activated, thermally-activated, and alkali-heat-complex activated persulfate (PS) degradation of H acid was analyzed. The effects of other factors on complex activation were discussed. The experimental results showed that with the addition of calcium oxide from 0 to 1250 mg·L⁻¹, the H acid removal rate increased from 42.5% to 82.8% after 100 min of reaction. The removal rate of H acid in thermal activation is positively correlated with temperature. The removal rate of H acid at 65℃ is 77.5%, and the apparent activation energy is 37.85 kJ·mol⁻¹. Although composite activation speeds up the reaction rate, rapid degradation of PS at high temperatures caused the degradation of H acid to be worse than single thermal activation. The change in PS concentration did not significantly improve the removal rate of H acid, and the inorganic anion CO₃²⁻ was not conducive to the removal of H acid. Compound activation is not ideal for the mineralization of H acid, and the removal rate of TOC is only 16%. GC-MS identified the degradation product of H acid as terephthalic acid, indicating that phthalic anhydride may be formed after the naphthalene ring is opened.

Key words: H acid; persulfate; alkali activation; thermal activation; oxidation

萘系磺酸化合物是指以萘环为母核, 含有一个或多个磺酸基团(—SO₃H)的化合物, 芳环上还可能含有其他取代基如氨基和羟基等^[1]. 这类有机化合物在工业上应用广泛, 尤其用于合成直接、活性染料, 但同时导致了 15% 的染料转移至废水中^[2]. 从结构上看, 磺酸基团的存在使这类化合物在水中具有高度流动性, 同时萘环和碳硫键的稳定结构导致了顽固性, 这意味着萘磺酸化合物能够在环境中累积并最终可能导致生态毒理学风险.

用物理法处理废水方便快捷, 非常灵活. 实际应用中常用的物理手段是活性炭^[3]. 多孔碳材料能在水溶液中快速地吸附萘^[4], 但对含萘磺酸的废水, 有研究发现活性炭柱对 H 酸的吸附容量较低^[5]. 这是由于活性炭表层含有大量碱性基团, 与吸电子的磺酸基团相排斥, 降低了吸附亲和力, 并且排斥作用

随着磺酸基团的增加而增强, 因此活性炭不适用于吸附萘磺酸. Jia 等^[6]用碱性树脂吸附去除水中的 2-萘磺酸, 也发现磺酸基团的存在可能不利于树脂的吸附作用. 石墨烯^[7]以及合成的聚丙烯酯聚合物^[8]等也能用于萘磺酸的去除. 为了资源回收, 综合萃取法也较为常见^[1]. 物理手段的有效性毋庸置疑, 但吸附剂相对昂贵、再生耗能较大以及潜在的二次污染问题是其缺陷^[9]. 生物法处理萘磺酸废水的研究较少, 早期的文献已经指出萘磺酸几乎不能被微生物降解^[10]. 这不仅表现在极端的酸性以及高盐条件, 更重要的是萘磺酸进入细胞后通过氮化碱基的取代

收稿日期: 2020-03-12; 修订日期: 2020-04-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0400502); 中央高校基本科研专项(2232018D3-43); 中央高校基本科研业务费专项(19D111321, 19D311306, 20D111318)

作者简介: 章晋门(1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: 18279185306@163.com

* 通信作者, E-mail: qychen@dh. edu. cn

作用造成 DNA 损伤,抑制了微生物的生长繁殖^[11]. 同时也说明环境介质中累积的萘磺酸无法依靠自然条件进行降解^[12]. 化学法特殊优势在于反应速度快,去除效率高,反应彻底. 臭氧法^[13]和芬顿法^[14]已经被用于氧化降解萘磺酸,而且 COD 均得到有效去除,可生化性显著升高,因此氧化降解值得研究.

过硫酸盐(PS, $E^0 = 2.01 \text{ V}$)是当前环境领域研究的热点. 迄今为止 PS 的研究大多偏向于新材料开发,很少考虑实际应用性^[15]. 据笔者所知,目前还没有研究用 PS 氧化降解萘磺酸的文献. 相对传统芬顿,虽然 PS 的反应性略差,但 PS 不仅价格便宜,性质稳定利于储存运输,而且可以在较宽的 pH 范围内使用,最关键的是可灵活使用不同方式活化 PS 获得氧化性更强的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E^0 = 2.6 \text{ V}$),其半衰期较长,反应速率可控^[15,16]. 笔者之前的研究表明,碱性条件下 PS 氧化降解 H 酸的效果更好,这与其他研究一致^[17],归因于碱性条件下羟基自由基($\cdot\text{OH}$, $E^0 = 2.7 \text{ V}$)大量产生^[18]. 相比 NaOH 溶液, CaO 用作活化剂的原因一方面在于价格便宜,萘磺酸废水的酸性条件利于其溶解,产生的热量也能加速氧化,另一方面 Ca^{2+} 的存在可产生部分硫酸钙、硫酸钙降低生物毒性,为后续生化创造了可能性. 本文以 H 酸为特征污染物,对比了碱活化、热活化以及碱热复合活化 PS 对 H 酸的降解效果,并探讨了复合活化中的影响因素及 H 酸降解机制,旨在为活化 PS 技术用于含萘磺酸废水的实际处理提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

H 酸—钠盐,即 1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸单钠盐($\geq 95\%$)购于 Shanghai yuanye Bio-Technology 公司,分子结构见图 1; 过硫酸钠($\geq 98\%$)购于 sinopharm chemical reagent 公司; 氧化钙($\geq 98\%$)购于 Macklin 公司; 甲醇(色谱纯)购于 Aladdin 公司,氢氧化钠,硫酸,氯化钠,硫酸钠均为分析纯,实验用水为去离子水.

1.2 实验过程

氧化反应均在 250 mL 锥形瓶中进行, H 酸的初始质量浓度为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 150 mL. 溶液 pH 通过 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 或 NaOH 进行调节. 氧化钙加入锥形瓶后使用磁力搅拌器搅拌数分钟,溶解后放入摇床中,转速为 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 设置不同的温度并预热数分钟后再加入 PS 进行反应. 分别在 0、5、10、20、40、60、80 和 100 min 取 2.5 mL 反应液过滤后与 0.1 mL 甲醇混合,再将样品置于冰水浴中淬灭,用分光光

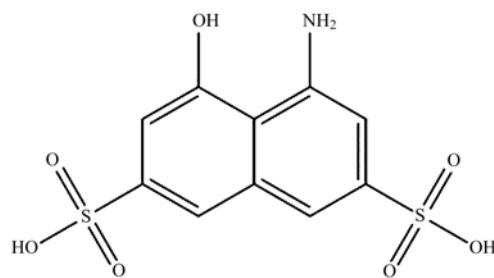


图 1 H 酸分子结构示意图

Fig. 1 H acid molecular structure

度计分析样品中的 H 酸质量浓度. H 酸质量浓度 $0 \sim 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内线性关系良好,该范围内回归方程为: $y = 0.019x + 0.032$, $R^2 = 0.996$,见图 2.

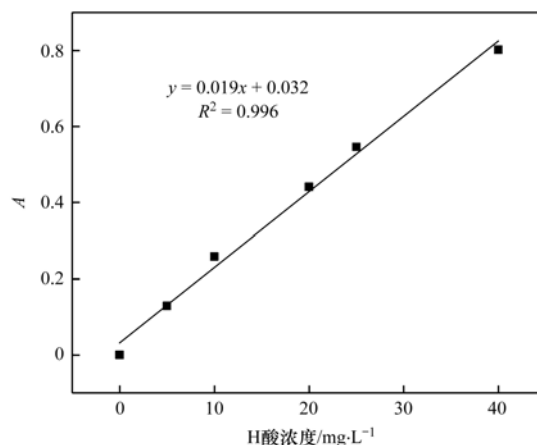


图 2 H 酸在 358 nm 处吸收光谱标准曲线

Fig. 2 Standard curve of absorption spectrum of H acid at 358 nm

在上述体系中分别考察了氧化钙质量浓度 (500 、 750 、 1000 和 $1250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 温度 (35 、 45 、 55 和 65°C), PS 浓度 (3 、 6 、 9 和 $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 无机阴离子 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-}), CaCl_2 质量浓度 (1000 、 1500 、 2000 和 $2500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 以及溶液初始 pH (3 、 5 、 7 、 9 和 11) 对 H 酸降解影响. 测定 H 酸溶液及实际废水中的 TOC 时,样品在过滤后仅采用冰水浴以终止反应. 进行了动力学研究,用式 (1) 对 H 酸的降解进行伪一级拟合.

$$\ln(c_0/c_t) = k_{\text{obs}} t \quad (1)$$

式中, c_0 与 c_t 分别是 H 酸在溶液中的初始质量浓度及 t 时刻的残留质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); k_{obs} 为伪一级反应速率常数 (min^{-1}); t 为反应时间 (min).

在热活化体系中还通过 Arrhenius 方程研究计算了 H 酸表观活化能,见式 (2):

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, A 为指前因子 (min^{-1}), E_a 为反应的表观活化能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R 为气体常数 [$8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$], T 为绝对温度 (K).

1.3 分析方法

溶液中的 H 酸残留质量浓度经过滤后采用分光光度计测定, 分析波长为 358 nm^[14]. 耶拿 multi N/C 3100 TOC 仪测定反应液中残余的 TOC 质量浓度. GC-MS (Agilent 7890A-5975C, USA) 对 H 酸的降解中间产物进行分析鉴定, 配置 HP-5MS (Agilent 19091S-433, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 色谱柱, 进样口温度为 250℃, 氦气载气, 流量为 1.00 mL·min⁻¹, 柱箱初始温度为 80℃, 保持 4 min, 以 2℃·min⁻¹ 升至 200℃, 保持 20 min, 再以 5℃·min⁻¹ 升至 280℃, 保持 6 min.

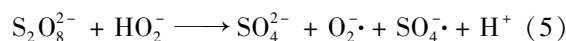
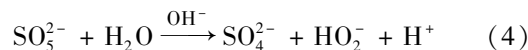
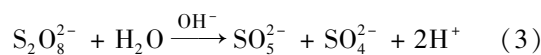
2 结果与讨论

2.1 碱活化

在 H 酸质量浓度 = 500 mg·L⁻¹, T = 25℃, PS = 6 mmol·L⁻¹ 条件下, 考察了 CaO 投加量对 H 酸降解的影响. 如图 3(a) 所示, 空白条件下, H 酸去除率仅有 42.5%, 随着 CaO 投加量从 500 增加至 1250 mg·L⁻¹ 时, H 酸降解率也由 69.4% 提升至 82.8%, 反应后溶液 pH 维持在 12 左右, 见图 3(b). H 酸的去除率提升可能与溶液 pH 改变有关.

随着 CaO 的溶解, 反应体系迅速由酸性变为强碱性. PS 在碱性条件下水解为 SO₅²⁻ 和 SO₄²⁻, 不稳定的 SO₅²⁻ 裂解产生的 HO₂⁻ 与 PS 反应使得溶液中 SO₄^{·-} 以及 O₂^{·-} 迅速增加, 并通过电子传递作用生成

氧化性更强的·OH, 见式 (3) ~ (6), 最终促进了污染物的降解^[19,20].



在 H 酸降解过程中, CaO 既能调节反应液 pH 又能产生钙盐沉淀, 均可能影响 H 酸的降解, 因此研究了初始 pH 以及 Ca²⁺ 对降解的影响, 图 4 显示当初始 pH 由酸性增加至中性时, H 酸的降解被抑制, 在 pH 为 7 时抑制程度最大, 但随着溶液 pH 值继续增加, 反而促进了 H 酸的降解. 这可能是因为 pH 的改变影响了自由基的种类及产生速率^[21]. Liang 等^[22] 的研究证明, 当 pH < 7 时, SO₄^{·-} 占主导地位, 同时·OH 随 pH 增大而增加, 当 pH > 12 时, ·OH 占主导. 这解释了 PS 降解有机污染物与溶液 pH 之间的依赖性, 也能用于解释 H 酸降解与 pH 之间的联系. 磺酸钙和硫酸钙可能吸附 H 酸, 为了研究这一作用, 往反应液中加入一定量的 CaCl₂ 探讨 Ca²⁺ 对 H 酸的降解影响, 反应条件为 H 酸质量浓度为 500 mg·L⁻¹, 温度为 25℃, PS 浓度为 6 mmol·L⁻¹, CaCl₂ 质量浓度为 1 000 ~ 2 500 mg·L⁻¹, 但图 (5) 的结果说明钙盐沉淀的影响有限.

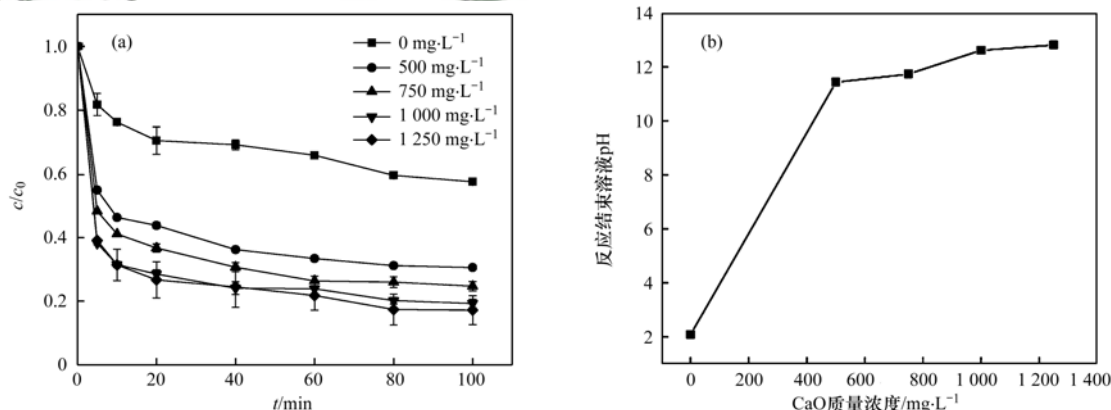


图3 CaO 投加量对 H 酸降解及溶液 pH 影响

Fig. 3 Effect of CaO dosage on H acid degradation and pH of solution

2.2 热活化

温度对活化 PS 产生 SO₄^{·-} 和·OH 具有重要的影响. 研究了不同温度对 H 酸的降解影响, 如图 6 (a). 结果表明, 当 PS 浓度为 6 mmol·L⁻¹, 反应 100 min 时, 观察到 25、35、45、55 和 65℃ 对应的 H 酸去除率依次为 42.5%、51.4%、63.3%、73.5% 和 77.5%, 图 6(b) 中反应速率常数分别为 4.92×10^{-3} ($R^2 = 0.855$)、 6.99×10^{-3} ($R^2 = 0.91$)、 $8.97 \times$

10^{-3} ($R^2 = 0.855$)、 1.46×10^{-2} ($R^2 = 0.818$) 和 2.20×10^{-2} ($R^2 = 0.884$). H 酸的去除率与温度正相关, 这与其他报道一致^[23, 24]. 由于加热使 O—O 间成键电子对均裂, 理论上 1 mol PS 可产生 2 mol 的 SO₄^{·-}, 见式 (7), 并且随着温度升高, 分解速率加快, SO₄^{·-} 和·OH 的产生速率也加快, 最终提高污染物的降解速率^[18]. Johnson 等^[25] 评估了不同温度下 PS 的持久性, 认为温度上升 (> 50℃) 导致 PS 分解

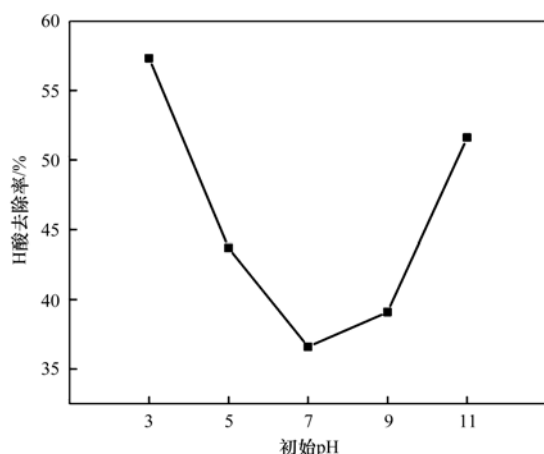
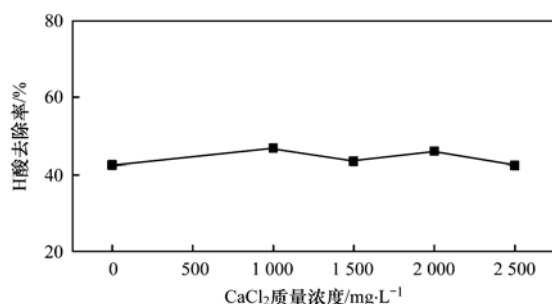


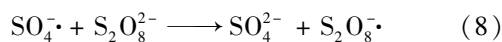
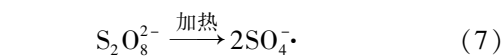
图4 初始 pH 对 H 酸降解影响

Fig. 4 Effect of initial pH on H acid degradation

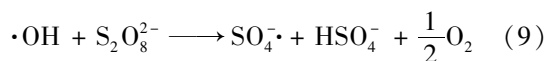
图5 Ca^{2+} 对 H 酸降解影响Fig. 5 Effect of Ca^{2+} on H acid degradation

速率明显加快,但不利于 PS 在环境介质中的扩散.从降解污染物和经济性角度考虑,合适的活化温度应在 50 ~ 60℃.

通过阿伦尼乌斯模型,图 6(c),计算出降解 H 酸的表观活化能为 37.85 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,温度升高对其降解有很大的促进作用.



$$[k = 2.1 \times 10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}]$$



$$[k = 1.2 \times 10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}]$$

2.3 碱热复合活化

2.3.1 碱热复合与单一热活化对比

上述实验证明碱和热均能活化 PS 并对 H 酸的氧化降解有着良好的效果. Huang 等^[26]的研究发现碱热协同可以快速实现污染物的降解.为了进一步提高 H 酸去除效果,对碱热复合活化进行探讨.在 CaO 投加量为 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,PS 浓度为 6 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下研究了不同温度(25、45 和 65℃)下 H 酸的降解行为.图 7 显示,在 CaO 质量浓度一定时,温度升高 40℃ H 酸去除率仅提高 3.1%,说明在复合活化中温度可能影响较小.图 8 进一步对比发现,当复合活化

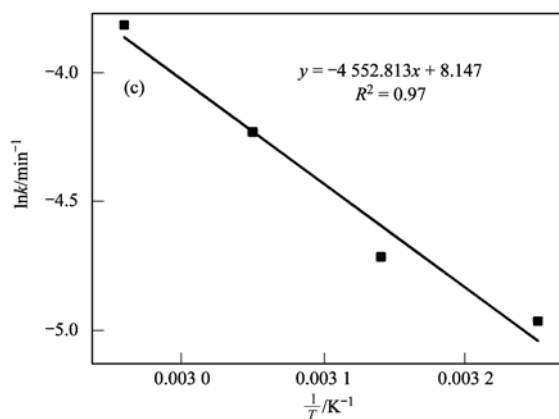
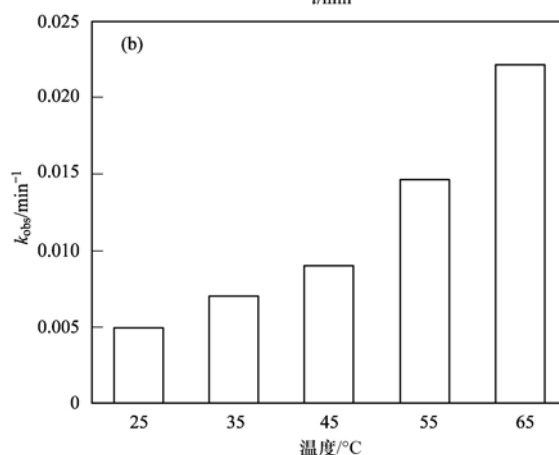
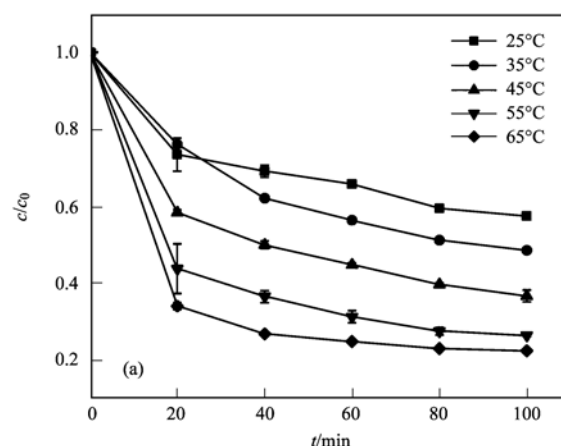


图6 温度对 H 酸降解影响

Fig. 6 Effect of temperature on H acid degradation

中温度低于 50℃时对 H 酸去除效果优于热活化,但随着温度高于 50℃时复合活化对 H 酸的去除效果不如热活化.复合活化中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 来源于碱水解以及热活化,同时碱活化中会产生其他活性物种如 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$.热活化中由于反应液呈酸性,可认为活性物种仅为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$.同温度下,复合活化产生的活性物种浓度应高于热活化,但复合活化在高温下对 H 酸的去除效果不如热活化.这可能是碱热共同作用下 PS 分解过快,加剧了副反应^[27].可以考虑改变 PS 的浓度.

2.3.2 PS 浓度影响

PS 浓度是复合活化中重要的影响因素,在 CaO

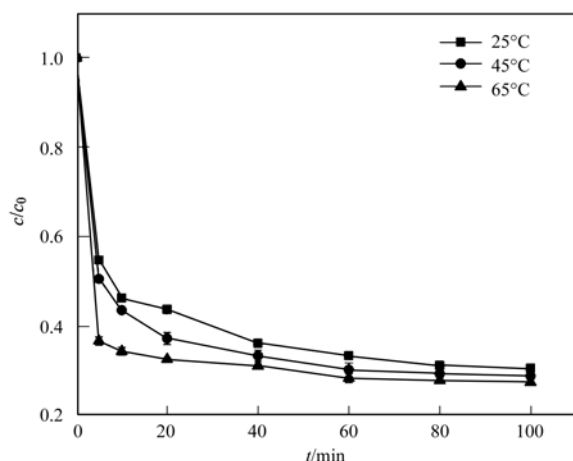


图7 碱热复合活化对H酸降解效果

Fig. 7 Effect of alkali thermal complex activation on H acid degradation

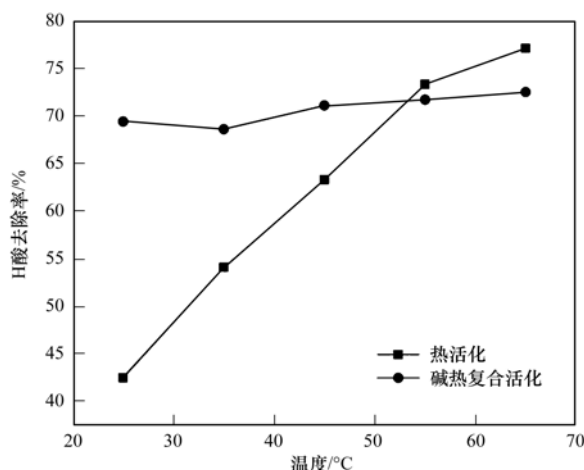


图8 碱热复合活化与热活化对比

Fig. 8 Comparison of alkali thermal complex activation and thermal activation

投加量为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度为 45°C 条件下, 如图9, PS 初始浓度为 3 、 6 、 9 和 $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 反应 100 min 时 H 酸的去除率依次为 68.7% 、 69.4% 、 71.5% 以及 73.8% . 在前 10 min , 高浓度下 PS 对 H 酸的降解速率更快, 证明该条件下高浓度的 PS 能够迅速分解, 但并未大幅提高 H 酸的降解效果, 这可能是中间产物或副产物等非目标污染物的影响^[28].

2.3.3 无机阴离子影响

实际废水成分复杂, 其中一些有机或无机化合物可作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂^[29]. 复合活化 PS 体系中, 在 CaO 投加量为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度为 45°C , PS 初始浓度为 $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下研究了浓度均为 $60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 对 H 酸降解行为的影响, 结果见图10. 从中可知, CO_3^{2-} 存在下, 反应 100 min 时 H 酸去除率从 69.4% 降至 62.1% . 在活化 PS 体系中, 由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 与 CO_3^{2-} 均具有较大的反应速率, 能被 CO_3^{2-} 消耗, 因

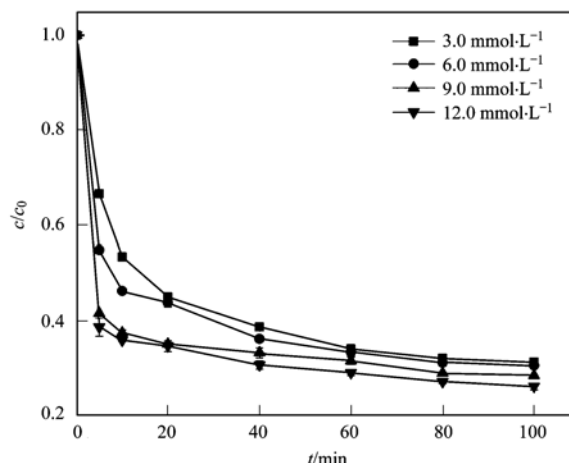
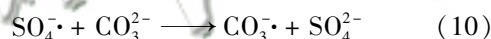


图9 PS浓度对H酸降解影响

Fig. 9 Effect of PS concentration on the degradation of H acid

此影响了 H 酸的降解, 见式(10) ~ (11)^[18]. Wang 等^[30]的研究发现在 Fe^{2+}/PS 体系中, Cl^- 的存在对醋氨酚的降解表现出双重作用, 高浓度 Cl^- ($10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 促进醋氨酚的降解, 此时体系中主要的活性物种是 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 而不是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$. 有研究也报道了 Cl^- 的双重作用^[31,32]. 但本研究中没有观察到 Cl^- 抑制 H 酸降解. H 酸上含有亲水性的磺酸基团, 在反应溶液中易脱落, 为了研究活化 PS 体系中 SO_4^{2-} 对 H 酸降解行为影响, 往碱热体系中加入 $60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SO_4^{2-} , 结果发现 SO_4^{2-} 不影响 H 酸的降解.



$$[k = 6.1 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$$



$$[k = 6.1 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$$

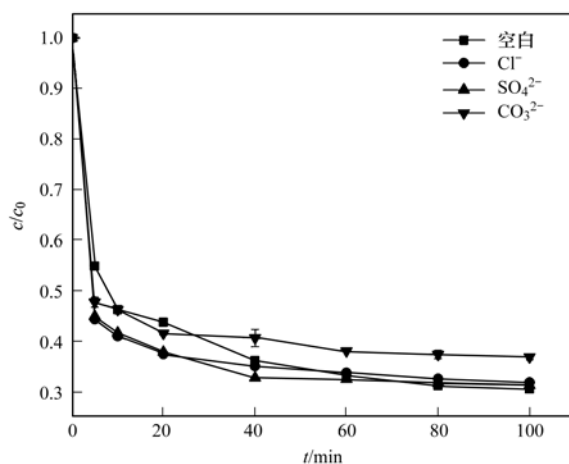


图10 无机阴离子对H酸降解影响

Fig. 10 Effect of inorganic anions on the degradation of H acid

2.3.4 TOC 去除

利用复合活化 PS 探究 H 酸的矿化情况. 图11说明随着时间推移, 矿化度逐渐提高, 反应 100 min 时, TOC 去除率达到 16% , 此时体系中 CaO 投加量为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度为 45°C , PS 浓度为 6.0

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 相比 H 酸去除率, 矿化率并不理想. 这可能是由于主要的反应发生在侧链, 并未实现苯环开环^[33]. Zhu 等^[34]用芬顿法 ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} = 20:1$) 氧化降解染料中间体 1-偶氮-2-萘酚-4-磺酸 ($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 发现即使 H_2O_2 浓度高达 $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理 200 min, TOC 仅仅从 $110 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 矿化率为 25.4%. 相比之下, H_2O_2 投加量是 PS 的 5 倍, 但对萘磺酸的矿化率仅增加了 9.4%.

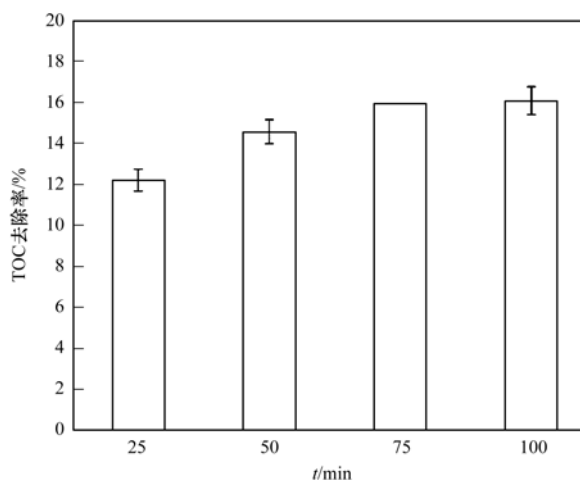


图 11 降解过程中 H 酸的矿化度

Fig. 11 Mineralization degree of H acid during degradation

2.3.5 H 酸降解机制

碱热复合活化体系下, 分别在 0、2、10、30、60 和 100 min 时对 H 酸反应液进行扫描. 图 12 中 0 min 吸收曲线在 200 ~ 250 nm 处出现末端吸收, 吸收峰 1 对应的吸收波长 λ 为 358 nm, 这是 H 酸结构中的萘环^[14]. PS 加入仅 2 min 后该特征峰即消失, 表明 H 酸中的萘环迅速裂解, 同时可见光 400 ~ 700 nm 范围内的吸收首先大幅增加, 随着反应进行又逐渐减弱. 溶液颜色由浅黄色变为血红色, 最终变为黑红色, 这种现象表明降解过程中产生了生色团. 这与 Liu 等^[14]和 Zhu 等^[35]的研究结果一致.

取 t 为 5、30 和 100 min 的降解样品, 利用 GC-MS 对复合活化 PS 降解 H 酸的中间产物进行初步

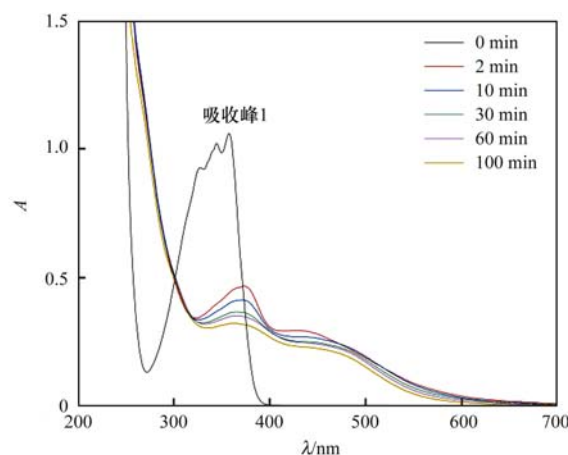


图 12 H 酸降解中间产物 UV-vis 光谱扫描

Fig. 12 UV-vis spectral scan of H acid degradation intermediates

鉴定发现了较多的中间体. 由于缺乏挥发性, 磺酸基团可能难以通过气相检测, 但是将产物硅烷化后仍鉴定出碳酸、1,4-苯二甲酸和 3,4-二甲基苯甲酸等产物, 相应的保留时间分别为 8.114、47.059 和 104.331 min, 见图 13. 萘环化学性质比苯活泼, 其 α 位的电子云密度较大, 容易发生羟基化. 同理, H 酸中富含电子及大量不饱和键, 易被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 及 $\cdot\text{OH}$ 通过不同的形式破坏, 例如直接攻击烯烃双键形成羧酸衍生物等^[14], 或萘醌化^[36], 但本研究中由于萘磺酸

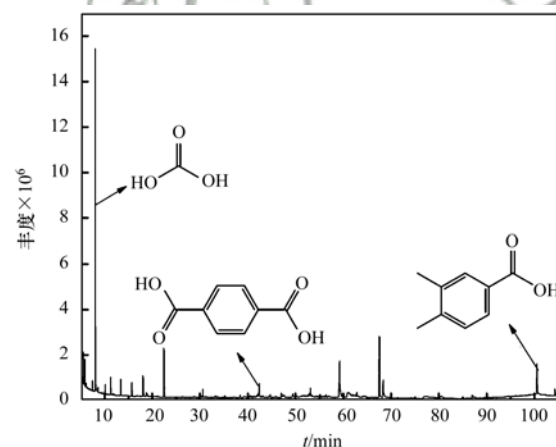


图 13 H 酸降解产物硅烷化后总离子色谱图

Fig. 13 Total ion chromatogram of alkylated H acid degradation product

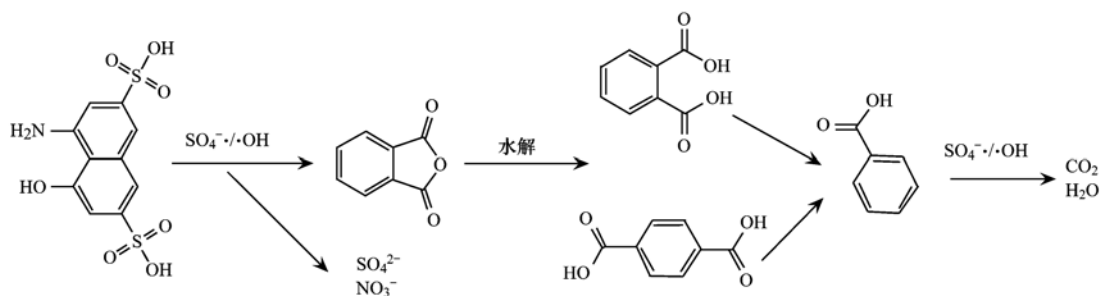


图 14 H 酸可能的降解途径

Fig. 14 Possible degradation pathway of H acid

较弱的挥发性以及样品处理过程的不确定性并未找到萘醌。与 Liu 等^[14]的研究不同的是,本研究在产物中发现了对-苯二甲酸。Zhu 等^[34]在芬顿氧化萘磺酸研究中也发现了邻-苯二甲酸酐的存在,这最可能来源于邻-苯二甲酸酐,相比萘醌,前者氧化更为彻底,这可能也说明 PS 的氧化体系相比芬顿更彻底。H 酸降解路径见图 14, H 酸在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 攻击下迅速被氧化为中间产物邻-苯二甲酸酐,同时由于水解和异构等作用转化为更为稳定的 1,4-苯二甲酸,这可能是矿化度不高的原因。

3 结论

(1) 氧化钙可以用于活化 PS 处理萘系磺酸盐废水,投加量与 H 酸的去除率正相关。碱活化 H 酸去除效率、反应速率均优于热活化。

(2) 碱热复合活化大幅提高了反应速率,但 PS 迅速分解导致副反应增加,即使提高 PS 浓度对 H 酸去除率提升仍不明显。无机离子中 CO_3^{2-} 离子的存在抑制了 H 酸降解,同浓度下 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的影响不大。

(3) H 酸降解过程中颜色变化明显,产生了大量的生色团,中间产物中发现了较稳定的对-苯二甲酸。

参考文献:

- [1] 孙培志. 萘磺酸废水的处理研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
Sun P Z. Study on treatment of naphthalene sulfonic acid wastewater [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [2] Khataee A R, Kasiri M B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: influence of the chemical structure of dyes [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, **328**(1-2): 8-26.
- [3] Rocha L S, Pereira D, Sousa é, *et al.* Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **718**: 137272.
- [4] Yuan J, Feng L, Wang J X. Rapid adsorption of naphthalene from aqueous solution by naphthylmethyl derived porous carbon materials [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, **304**: 112768.
- [5] Rivera-utrilla J, Sánchez-polo M. Degradation and removal of naphthalenesulphonic acids by means of adsorption and ozonation catalyzed by activated carbon in water [J]. *Water Resources Research*, 2003, **39**(9): 1232.
- [6] Jia D M, Li C H, Zhao B L, *et al.* Studies on the adsorption of 2-naphthalenesulfonic acid on basic resin from effluents [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, **55**(12): 5801-5806.
- [7] Wu T, Cai X, Tan S Z, *et al.* Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **173**(1): 144-149.
- [8] Pan B J, Zhang W M, Pan B C, *et al.* Efficient removal of aromatic sulfonates from wastewater by a recyclable polymer: 2-naphthalene sulfonate as a representative pollutant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(19): 7411-7416.
- [9] Li F, Chen J J, Hu X, *et al.* Applications of carbonaceous adsorbents in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated sediments: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **255**: 120263.
- [10] Kneifel H, Elmendorff K, Hegewald E, *et al.* Biotransformation of 1-naphthalenesulfonic acid by the green alga *Scenedesmus obliquus* [J]. *Archives of Microbiology*, 1997, **167**(1): 32-37.
- [11] Rivera-utrilla J, Sánchez-polo M, Mondaca M A, *et al.* Effect of ozone and ozone/activated carbon treatments on genotoxic activity of naphthalenesulfonic acids [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2002, **77**(8): 883-890.
- [12] Qin J X, Dai X G, Zhou Y, *et al.* Desalting and recovering naphthalenesulfonic acid from wastewater with concentrated bivalent salt by nanofiltration process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, **468**: 242-249.
- [13] Zhu S Y, Zheng X S, Li D T. Ozonation of naphthalene sulfonic acids in aqueous solutions. Part I: elimination of COD, TOC and increase of their biodegradability [J]. *Water Research*, 2002, **36**(5): 1237-1243.
- [14] Liu H H, Chen Q Y, Yu Y, *et al.* Influence of fenton's reagent doses on the degradation and mineralization of H-acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **263**: 593-599.
- [15] Lee J, Von Gunten U, Kim J H. Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(6): 3064-3081.
- [16] Yang L, Xue J M, He L Y, *et al.* Review on ultrasound assisted persulfate degradation of organic contaminants in wastewater: influences, mechanisms and prospective [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **378**: 122146.
- [17] Pan X X, Yan L Q, Qu R J, *et al.* Degradation of the UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate activated by heat, metal ions and light [J]. *Chemosphere*, 2018, **196**: 95-104.
- [18] 章晋门, 陈泉源, 杨慧敏. 过硫酸盐活化方式与氧化降解有机物效能及其在污染场地修复中的应用 [J]. *化工进展*, 2020, **39**(1): 1-13.
Zhang J M, Chen Q Y, Yang H M. Influence of persulfate activation on organic pollutant degradation and application in remediation of contaminated land [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, **39**(1): 1-13.
- [19] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(16): 6423-6428.
- [20] Dominguez C M, Rodriguez V, Montero E, *et al.* Abatement of dichloromethane using persulfate activated by alkali: a kinetic study [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, **241**: 116679.
- [21] Norzaee S, Taghavi M, Djahed B, *et al.* Degradation of penicillin G by heat activated persulfate in aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **215**: 316-323.
- [22] Liang C J, Su H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(11): 5558-5562.
- [23] Hu C Y, Hou Y Z, Lin Y L, *et al.* Investigation of iohexol

- degradation kinetics by using heat-activated persulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **379**: 122403.
- [24] Milh H, Schoenaers B, Stesmans A, *et al.* Degradation of sulfamethoxazole by heat-activated persulfate oxidation: elucidation of the degradation mechanism and influence of process parameters [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **379**: 122234.
- [25] Johnson R L, Tratnyek P G, Johnson R O. Persulfate persistence under thermal activation conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(24): 9350-9356.
- [26] Huang Z H, Ji Z Y, Zhao Y Y, *et al.* Treatment of wastewater containing 2-methoxyphenol by persulfate with thermal and alkali synergistic activation: kinetics and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **380**: 122411.
- [27] Angkaew A, Sakulthaew C, Satapanajaru T, *et al.* UV-activated persulfate oxidation of 17 β -estradiol: implications for discharge water remediation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, **7**(2): 102858.
- [28] Crincoli K R, Green C, Huling S G. Sulfate radical scavenging by mineral surfaces in persulfate-driven oxidation systems: reaction rate constants and implications [J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(3): 1955-1962.
- [29] Niu L J, Xian G, Long Z Q, *et al.* MnCeO_x/diatomite catalyst for persulfate activation to degrade organic pollutants [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, **89**: 206-217.
- [30] Wang S L, Wu J F, Lu X Q, *et al.* Removal of acetaminophen in the Fe²⁺/persulfate system: kinetic model and degradation pathways [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **358**: 1091-1100.
- [31] Lu X, Shao Y S, Gao N Y, *et al.* Investigation of clofibric acid removal by UV/persulfate and UV/chlorine processes: kinetics and formation of disinfection byproducts during subsequent chlorination [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **331**: 364-371.
- [32] Wang Q, Lu X H, Cao Y, *et al.* Degradation of bisphenol S by heat activated persulfate: kinetics study, transformation pathways and influences of co-existing chemicals [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **328**: 236-245.
- [33] 王晓晓, 王兆慧, 柳建设. 热活化过硫酸盐氧化降解水体中泛影酸钠的研究 [J]. 环境科学学报, 2019, **39**(5): 1519-1526.
- Wang X X, Wang Z H, Liu J S. Degradation of sodium diatrizoate by thermally activated persulfate oxidation process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(5): 1519-1526.
- [34] Zhu N W, Gu L, Yuan H P, *et al.* Degradation pathway of the naphthalene azo dye intermediate 1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid using fenton's reagent [J]. Water Research, 2012, **46**(12): 3859-3867.
- [35] Zhu W P, Yang Z H, Wang L. Application of ferrous-hydrogen peroxide for the treatment of H-acid manufacturing process wastewater [J]. Water Research, 1996, **30**(12): 2949-2954.
- [36] Sun L Y, Lu H, Zhou J T. Degradation of H-acid by combined photocatalysis and ozonation processes [J]. Dyes and Pigments, 2008, **76**(3): 604-609.

CONTENTS

Characterization of Two Heavy Pollution Episodes in Tianjin in 2020	XIAO Zhi-mei, XU Hong, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (3879)
Analysis of Characteristics of Water-soluble Ions in PM _{2.5} in Chengdu Based on the MARGA	YIN Han-mei, CHEN Jun-hui, FENG Xiao-qiong, <i>et al.</i> (3889)
Seasonal Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} in Suqian City	MA Hong-lu, ZHAO Xin, LU Jian-gang, <i>et al.</i> (3899)
Characterization and Size Distribution of Carbonaceous Aerosols at Mountain Dinghu	LI An-na, WEN Tian-xue, HUA Wei, <i>et al.</i> (3908)
Characteristics and Source Apportionment of Carbon Components in Road Dust in Anshan	LIN Zi, JI Ya-qin, LIN Yu, <i>et al.</i> (3918)
Spectral Characteristics and Source Analysis of WSOC of PM _{2.5} in Winter of Xi'an	YANG Yi, ZHANG Ya-nan, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (3924)
Observation of Aerosol Optical Properties and New Particle Formation in the Yangtze River Delta	DU Ying-ying, CHEN Jun, ZHANG Jia-luo, <i>et al.</i> (3932)
Component Characteristics and Source Appointment of Volatile Organic Compounds in Lianyungang City	CUI Jin-meng, WANG Ti-jian, LI Qiu-tong, <i>et al.</i> (3941)
Seasonal Pollution Characteristics and Analysis of the Sources of Atmospheric VOCs in Chengdu Urban Area	WANG Cheng-hui, CHEN Jun-hui, HAN Li, <i>et al.</i> (3951)
Ozone Sensitivity Analysis and Emission Controls in Dezhou in Summer	YAN Ru-sha (3961)
Inventory and Distribution Characteristics of China's Thermal Power Emissions Under Ultra-Low Reconstruction	QU Jia-bao, WANG Peng, BO Xin, <i>et al.</i> (3969)
Establishment and Spatial Distribution of Anthropogenic Ammonia Emission Inventory in Zhejiang Province	ZHAO Rui-dong, YU Xing-na, HOU Xin-hong, <i>et al.</i> (3976)
Evaluation and Screening of Dioxin Control Technology in Waste Incineration Flue Gas	ZHAO Si-lan, XI Peng-fei, GUO Feng-yan, <i>et al.</i> (3985)
Characteristics of Stable Isotopes and Moisture Sources of Two Typical Precipitation Events in Lanzhou City	HAN Ting-ting, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, <i>et al.</i> (3993)
Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of the Surface Water in Ranwu Lake Basin	ZHANG Tao, WANG Ming-guo, ZHANG Zhi-yin, <i>et al.</i> (4003)
Chemical Evolution and Formation Mechanism of Groundwater in Hetao Irrigation Area	CUI Jia-qi, LI Xian-yue, SHI Hai-bin, <i>et al.</i> (4011)
Chemical Characteristics of Groundwater and Material Sources Analysis in Shiqi River Basin	LI Xiao, YU Shi, LI Liang, <i>et al.</i> (4021)
Spatial-temporal Variations and Driving of Nitrogen and Phosphorus Ratios in Lakes in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	JI Peng-fei, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (4030)
Spatiotemporal Variations in Nutrient Loads in River-lake System of Changdang Lake Catchment in 2016-2017	LI Xin-yan, LI Heng-peng, JIANG San-yuan, <i>et al.</i> (4042)
Influence of <i>Potamogeton crispus</i> on Lake Water Environment and Phytoplankton Community Structure	KANG Li-juan, XU Hai, ZOU Wei, <i>et al.</i> (4053)
Phylogenetic Processes and Key Driving Factors of Bacterial Communities in Jinze Reservoir	LIU Ming-kun, TONG Jun, ZHU Hui-feng, <i>et al.</i> (4062)
Distribution Characteristics of Per-/polyfluoralkyl Substances in River Sediments Around Typical Fluorine Industrial Parks	SUN Lin-ting, ZHAO Zhen, TANG Jian-hui (4069)
Microplastics-Induced Shifts of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in River Water	ZHOU Xin-yuan, WANG Yan-zi, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4076)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Lianhua Reservoir	LIAO Jie, WEI Xiao-qin, XIAO Yan-qin, <i>et al.</i> (4081)
Intraspecific Variation in Growth and Alkaline Phosphatase Activity of <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> Strains in Response to Different Phosphorus Concentrations and Sources	YE Jin-mei, ZHAO Li, LUO Xu, <i>et al.</i> (4088)
Simulation of Water Quality Response of Guishui River Wetland Plants and Water Diversion	LI Ya-juan, DU Yan-liang, BI Er-ping, <i>et al.</i> (4095)
Performance Assessment of Field-scale Dry Grass Swale with Shallow Substrate Layer	ZHANG Jia-wei, LI Tian, ZHANG Ting-xiu (4105)
Transition of Particulate Pollutant in the Parcel-based Catchment of Sponge City	LI Jia, XIE Wen-xia, JIANG Zhi-hui, <i>et al.</i> (4113)
Adsorption of Sb(V) in Water by Natural Pyrite: Performance and Mechanism	SHI Song, WU Qian-yuan, LI Xin-zheng, <i>et al.</i> (4124)
Treatment of Wastewater Containing Naphthalene Sulfonic Acid by Persulfate Oxidation	ZHANG Jin-men, LU Jun, LIU Xiao-chen, <i>et al.</i> (4133)
Effect of Temperature on Performance and Microbial Community Structure of Anaerobic Biofilter-Treated Domestic Wastewater	LIU Zhi-bin, LIU Xiu-hong, ZHOU Tong, <i>et al.</i> (4141)
Start-up and Optimization of Denitrifying Phosphorus Removal in ABR-MBR Coupling Process	MIAO Xin-nian, WANG Qian, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (4150)
Adaptability of Completely Autotrophic Nitrogen Removal over Granular Sludge to Low-Strength at Low Temperature	LIU Yu-xin, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4161)
Discussion on Key Issues of Geochemical Monitoring of Soil Heavy Metal in Xiongan New District	GUO Zhi-juan, ZHOU Ya-long, YANG Zheng, <i>et al.</i> (4169)
Quantitative Assessment of Human Health Risks Based on Soil Heavy Metals and PAHs Sources: Take a Polluted Industrial Site of Beijing As an Example	WU Zhi-yuan, ZHANG Li-na, XIA Tian-xiang, <i>et al.</i> (4180)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals at Township Scale in the High Background of Heavy Metals, Southwestern, China	ZHANG Fu-gui, PENG Min, WANG Hui-yan, <i>et al.</i> (4197)
Potential of Accumulation and Application of Dominant Plants in Lanping Lead-zinc Mine, Yunnan Province	ZHANG Long, ZHANG Yun-xia, SONG Bo, <i>et al.</i> (4210)
Key Growth Stage of Pb Accumulation in Rice Through a Hydroponic Experiment with Pb Stress	HU Yu-dan, ZHOU Hang, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (4218)
Effect of Nutrient Regulation and Control on Cd Accumulation Efficiency of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Field Conditions	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i> (4226)
Effects of <i>Eucalyptus</i> Branches Biochar Application on Soil Physicochemical Properties of Acidified Soil in a <i>Eucalyptus</i> plantation in Northern Guangxi	DAUN Chun-yan, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, <i>et al.</i> (4234)
Dynamic Effects of Direct Returning of Straw and Corresponding Biochar on Acidity, Nutrients, and Exchangeable Properties of Red Soil	YANG Cai-di, LU Sheng-gao (4246)
Different Responses of Soil Microbial Community Structure to Irrigation with Treated Wastewater from Domestic and Industrial Sources	WANG Yan, CHENG Dong-hui, TAN Wen-bing, <i>et al.</i> (4253)
Effects of Manure and Organic Fertilizer Application on Soil Microbial Community Diversity in Paddy Fields	LI Peng, WU Jian-qiang, SHA Chen-yan, <i>et al.</i> (4262)
Effects of Land Use Changes on Soil Bacterial Community Diversity in the Riparian Wetland Along the Downstream of Songhua River	ZHANG Tuo, XU Fei, HUAI Bao-dong, <i>et al.</i> (4273)
Response of Soil Bacterial Community Structure to Precipitation Change in Grassland of Loess Plateau	LI Na, WANG Bao-rong, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (4284)
Effect of Land-use on Soil Fungal Community Structure and Associated Functional Group in Huixian Karst Wetland	CHENG Yue-yang, JIN Zhen-jiang, WANG Xiao-tong, <i>et al.</i> (4294)
Interactions of Fungi Community and Relationship with the Carbon Structure in Arable Mollisols with Gradient Organic Matter Content	SHANG Qiu-tong, HUANG Rui-lin, NI Hao-wei, <i>et al.</i> (4305)
Diversity of Soil Eukaryotic Microbes in Different Succession Stages in Maolan Karst Forest of Guizhou	WANG Xian, LONG Jian, LI Juan, <i>et al.</i> (4314)
Adsorption of Cadmium and Arsenic by Corn Stalk Biochar Solidified Microorganism	LIU Yu-ling, ZHU Hu-cheng, PENG Ou, <i>et al.</i> (4322)
Mechanism of Inorganic Nitrogen Transformation and Identification of Nitrogen Sources in Water and Soil	LIANG Xing, SUN Li-qun, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4333)