

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第11期

Vol.38 No.11

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

天津市非道路移动源污染物排放清单开发 张意, Andre Michel, 李东, 张欣, 吴琳, 张衍杰, 马超, 邹超, 毛洪钧 (4447)
基于移动监测和土地利用回归模型的上海市近地面黑碳浓度空间模拟 彭霞, 余倩楠, 龙凌波, 刘敏, 徐茜, 魏宁, 周陶冶 (4454)
鄂东典型工业城市大气 PM₁₀ 中元素浓度特征和来源分析 占长林, 张家泉, 郑敬茹, 姚瑞珍, 刘红霞, 肖文胜, 刘先利, 曹军骥 (4463)
常州夏秋季 PM_{2.5} 中碳质气溶胶特征及来源 叶招莲, 刘佳澍, 李清, 马帅帅, 许澎 (4469)
徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析 范美益, 曹芳, 张园园, 鲍孟盈, 刘晓妍, 张雯淇, 高嵩, 章炎麟 (4478)
南宁市一次污染过程大气颗粒物理化特性及来源 刘慧琳, 陈志明, 李宏姣, 蒋靖坤, 张强, 黄炯丽, 毛敬英, 梁桂云, 杨俊超, 张达标, 莫招育 (4486)
西安市秋冬季不同空气质量下可培养微生物气溶胶浓度和粒径分布 李婉欣, 路瑞, 谢铮胜, 王金龙, 范春兰, 刘鹏霞, 李彦鹏 (4494)
黄渤海海域秋季营养盐及有色溶解有机物分布特征 唐永, 孙语嫣, 石晓勇, 韩秀荣, 苏荣国 (4501)
华东沿海滩涂区表层沉积物重金属含量特征及风险评价 张明, 鲍征宇, 陈国光, 雍太健, 朱意萍, 梁晓红 (4513)
基于地球化学特性的海州湾海洋牧场沉积物重金属研究 李大鹏, 张硕, 张中发, 罗娜, 魏青青, 张瑞, 黄宏 (4525)
尼洋河流域水化学特征及其控制因素 张涛, 蔡五田, 李颖智, 张智印, 耿婷婷, 边超, 赵森, 蔡月梅 (4537)
南亚热带地区水库夏季铁、锰垂直分布特征 杨思远, 赵剑, 余华章, 彭亮, 肖利娟 (4546)
辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 马淑芹, 郭昌胜, 张莉 (4553)
东太湖渔业养殖对沉积物营养盐的影响 何肖微, 储瑜, 曾巾, 赵大勇, 陆建明, 曹萍, 吴庆龙 (4562)
浑太河不同水生态区营养盐对底栖硅藻的影响及阈值 张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 臧小苗, 张晓娇 (4570)
水环境条件对三峡库区消落带狗牙根根磷养分淹水浸泡释放的影响 肖丽微, 朱波 (4580)
野鸭湖湿地芦苇根际微生物多样性与磷素形态关系 滕泽栋, 李敏, 朱静, 宋明阳 (4589)
人为扰动背景下城市边缘溪流底质硝化-反硝化潜力分析 李如忠, 郑侠, 高苏蒂, 叶舟 (4598)
不同扰动下外源磷在形态磷间的分布规律 蔡顺智, 李大鹏, 唐鑫煜, 李浩冉, 朱伟, 黄勇 (4607)
伊乐藻-高效脱氮微生物协同作用对污染水体氮素脱除机制的影响 王浩, 李正魁, 张一品, 丁帮璟 (4617)
零价铁活化过硫酸钠去除废水中的砷(V) 周孜迈, 邓文娜, 杨艺琳, 孙艳秋, 王悦, 柳听义, 王中良 (4623)
nZVI/AC 复合材料对水中锑的去除 蒋婷, 鲍玥, 李威, 方荣业, 史惠祥 (4632)
流态对生物添加强化硝化效果的影响 于莉芳, 杜倩倩, 张茹, 杨秀玲, 李初, 滑思思, 冯云堂 (4641)
温度对 SBR 生物脱氮效能及胞外聚合物的影响 孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (4648)
温度对间歇曝气 SBR 短程硝化及硝化活性的影响 刘宏, 彭永臻, 卢炯元, 李慧, 南彦斌, 王瑾, 陈永志 (4656)
不同诱导模式下 CAST 工艺的亚硝酸盐型反硝化除磷能力 马娟, 王谨, 俞小军, 张伟, 魏雪芬, 陈永志, 田文清 (4664)
污水处理厂 CANON 工艺小试 李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (4673)
SBR 加载不同粒径活性炭对其污泥颗粒化进程的影响机制 信欣, 管蕾, 郭俊元, 刘洁, 冯梅, 余婷婷 (4679)
常温下厌氧氨氧化污泥的储存及活性恢复 黄佳路, 王小龙, 高大文 (4687)
同步脱氮除磷好氧颗粒污泥培养过程微生物群落变化 高景峰, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲, 张丽芳, 张树军, 高永青, 张帅 (4696)
硫酸盐和 Fe(II) EDTA-NO₃⁻/Fe(III) EDTA 厌氧还原过程特性及微生物群落分析 张玉, 万方, 周集体 (4706)
SBR 系统外加磁场对微生物群落多样性和处理效果的影响 耿淑英, 付伟章, 王静, 郑书联 (4715)
安徽某铁矿排土场废矿石中产酸微生物群落 杜泽瑞, 郝春博, 裴理鑫, 卫朋飞, 张鑫, 鲁艳春 (4725)
典型集雨人饮地区窖水微生物群落多样性及差异解析 杨浩, 张国珍, 杨晓妮, 武福平, 赵炜, 张洪伟, 张翔 (4733)
表层沉积物中 6:2 氟调醇生物降解对细菌群落结构的影响 王丹, 侯珍, 张琪, 周莹, 卢晓霞 (4747)
外源环烷酸在土壤中的降解过程及对微生物群落结构的影响 刘艳秋, 赵嫣然, 刘梦娇, 樊灏, 黄艺 (4756)
1 株异养硝化-好氧反硝化细菌 DK1 的分离鉴定及其脱氮特性 牟东阳, 靳鹏飞, 彭永臻, 李夕耀, 张琼, 何建中 (4763)
重庆缙云山 4 种典型植被覆盖下汞的释放通量及影响因素 杨光, 孙涛, 安思危, 马明 (4774)
模拟氮沉降对闽江口淡水感潮沼泽湿地 CO₂、CH₄ 排放通量的短期影响 李冬冬, 仝川, 谭立山, 陈坤龙, 孙东耀, 黄佳芳 (4782)
地膜覆盖对稻-油轮作农田 CH₄ 和 N₂O 排放的影响 石将来, 郝庆菊, 冯迪, 张凯莉, 石孝均, 江长胜 (4790)
西安市公园土壤多环芳烃污染特征、来源及风险评价 周燕, 卢新卫 (4800)
不同沙生灌木下土壤颗粒及重金属空间分布特征 代豫杰, 郭建英, 董智, 李锦荣, 李红丽 (4809)
不同水分梯度下 UV-B 辐射对 2 个稻田土壤碳氮转化的影响 蒋梦蝶, 王秋敏, 徐鹏, 周维, 邱磊, 胡荣桂 (4819)
喀斯特灌丛土壤丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响因素 梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧, 胡亚军 (4828)
生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果 段然, 胡红青, 付庆灵, 寇长林 (4836)
反复冻融与高温老化对砷污染土壤固化稳定化效果的影响 杨洁, 钱赵秋, 王旌 (4844)
皂角苷和柠檬酸联合对污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的去除及其稳定性特征 叶涛, 黄丽, 张克强, 张斌, 常红, 刘智杰, 杜连柱 (4850)
针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性 王锐, 朱朝菊, 向文军, 方敦, 杨小洪, 吴少尉, 魏世勇 (4860)
塑胶跑道中有机磷酸酯的含量及健康风险 印红玲, 刘琴, 廖林群, 王震, 罗怡, 邓旭, 丁浚刚, 唐铭 (4868)
农业废物堆肥中理化参数对 GH6 家族基因影响 陈耀宁, 苟宇, 黎媛萍, 伍艳馨, 陈艳容, 李辉, 刘耀, 汪元南, 张道利, 朱福造, 曾光明 (4874)
F/M 及 HRT 对果蔬垃圾厌氧发酵产氢的影响 李标, 孔晓英, 李连华, 李颖, 袁振宏, 孙永明, 吕鹏梅 (4882)
环境模型中敏感性分析方法评述 陈卫平, 涂宏志, 彭驰, 侯鹰 (4889)
《环境科学》征稿简则(4462) 《环境科学》征订启事(4672) 信息(4647, 4705, 4789)

nZVI/AC 复合材料对水中锑的去除

蒋婷¹, 鲍玥², 李威¹, 方荣业¹, 史惠祥^{1*}

(1. 浙江大学环境工程系, 杭州 310058; 2. 浙江环科环境咨询有限公司, 杭州 310000)

摘要: 利用液相化学沉淀法制备纳米零价铁/活性炭(nZVI/AC)复合材料,通过 XRD、XPS、SEM、BET 等表征手段对复合材料的结构、形貌、理化特征等进行分析,进一步考察了反应体系、nZVI 负载量、初始 pH、投加量等对除锑效果的影响,并对其去除机制进行了探讨。结果表明,液相化学沉淀法可成功制备 nZVI/AC 复合材料;在 N₂ 氛围下,15% nZVI/AC 投加量为 0.2 g·L⁻¹,初始 pH 为 7.5(原水 pH),反应 2 h 后,Sb(V) 的去除率达到 76.2%,出水浓度仅为 23.8 μg·L⁻¹;去除机制研究结果表明,Fe²⁺ 在该体系去除 Sb(V) 中起着主要的作用,是反应过程中的主要活性物质,结合反应前后 nZVI/AC 表面 Sb 元素分析,去除过程主要依靠 Fe(0) 和 Fe²⁺ 的还原作用,将 Sb(V) 还原成 Sb(III),并通过吸附作用去除。

关键词: 印染废水; 纳米铁; 活性炭; 锑; 去除机制

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)11-4632-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201704249

Removal of Antimony from Water by Nano Zero-Valent Iron/Activated Carbon Composites

JIANG Ting¹, BAO Yue², LI Wei¹, FANG Rong-ye¹, SHI Hui-xiang^{1*}

(1. Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Zhejiang Huanke Environment Consultancy Company, Hangzhou 310000, China)

Abstract: Nano zero-valent iron/activated carbon (nZVI/AC) composites were prepared via liquid phase chemical precipitation and then characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and Brunauer-Emmett-Teller theoretical methods for an analysis of the structure, morphology, physical and chemical characteristics of the composites. The effects of the reaction system, nZVI loading, initial pH, and dosage on antimony removal were investigated and the removal mechanisms were discussed. These results indicate that nZVI/AC can be successfully prepared via liquid phase chemical precipitation. In an N₂ atmosphere, a dosage of 0.2 g·L⁻¹, 15% nZVI/AC with an initial pH of 7.5 (the pH of raw water) was prepared. After a reaction duration of 2 h, the removal rate of Sb(V) had reached 76.2% and the effluent concentration had decreased to only 23.8 μg·L⁻¹. These results show that Fe²⁺ plays a major mechanistic role in the removal of Sb(V) from the system and is the major active substance in the reaction process. In combination with an analysis of elemental Sb on the surface of the nZVI/AC before and after reaction, the removal process relies on the reduction of Fe(0) and Fe²⁺, Sb(V) reduced into Sb(III) and through adsorption removal.

Key words: dyeing wastewater; nZVI; activated carbon; antimony; removal mechanism

印染工业是我国国民经济基础产业之一,其耗水量大,排污情况严重,产生的印染废水中包含大量稳定且复杂的化学物质,如:染料、助剂、重金属等,对我国水环境造成巨大威胁,成为工业废水处理的一大难题^[1,2]。金属锑(antimony, Sb)污染是近年来印染工业污染防治中面临的新挑战。其主要来源于纺织印染原料聚酯纤维的生产和织造印染过程中含锑染料^[3]、助剂^[4]等添加剂的使用。

锑为 VA 族元素,性质与砷相似,是一种典型的有毒有害重金属元素。研究表明:Sb 在水环境中的存在形态主要受氧化还原电位和 pH 影响,在氧化环境下主要以五价形式存在,还原环境下主要以三价形式存在,Sb(III) 在水环境 pH 为 2~10 时,主要以 Sb(OH)₃ 形式存在;而在强酸、强碱环境中,分别以 Sb(OH)₂⁺ 和 Sb(OH)₄⁻ 形式存在;游离态

Sb³⁺ 存在于极端酸性环境中^[5-7]。相较而言,Sb(V) 的存在形式较为单一,在弱酸、中性和碱性环境中,均以 Sb(OH)₆⁻ 形式存在;而在强酸条件下,则以 SbO₂⁺ 形式存在^[8]。而不同价态锑的毒性不同,其毒性大小分别为 Sb(0) > Sb(III) > Sb(V),溶解态中三价锑的急性毒性是五价锑的 10 倍左右,Sb(III) 对红细胞和细胞组分中的巯基有很强的亲和性,而 Sb(V) 几乎不渗透进入红细胞,而且三价锑被认为对人体具有致癌性^[9-11]。锑及其化合物会对植物健康生长产生严重影响,并通过水环境、食物链等严重威胁人类及整个生态系统的健

收稿日期: 2017-04-25; 修订日期: 2017-06-01

基金项目: 浙江省重大科技专项重大社会发展项目(2014C03002)

作者简介: 蒋婷(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制与治理,E-mail: j722614@126.com

* 通信作者,E-mail: huixiang_shi@163.com

康^[12,13]. Sb 因其生物毒性大,被美国环保署 (USEPA) 及欧盟 (EU) 列入优先控制污染物范畴^[14]. 国家和各地政府高度重视印染工业的 Sb 污染防治工作. 2012 年,《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287-2012)^[15]中规定总锑的排放限值为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 2015 年,《城镇污水处理厂污染物排放标准(征求意见稿)》(GB 18918-2002)^[16]中规定总锑的排放限值为 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 因此开发经济、高效、稳定的 Sb 污染防治技术是摆在印染工业健康发展路上的现实选择.

目前,废水中的锑污染物主要通过化学沉淀^[17,18]、电化学^[19,20]、吸附^[21~23]、膜分离技术^[24,25]和离子交换^[26~28]等方法得以去除. 零价铁具有强还原能力,其标准电极电位 $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ 为 -0.440 V ,能够处理多种有毒有害污染物,常被用于地下水资源修复和废水处理工业. 纳米级零价铁 (nZVI) 粒径小、比表面积大^[29,30],在与重金属污染物反应中表现出更高的还原效率及反应活性^[31,32]. 活性炭具有无数细小孔隙,比表面积巨大,常用作固体吸附材料,对难降解有机物和重金属离子等具有较高的处理效率^[33]. 结合纳米零价铁的强还原性、表面效应和活性炭的多孔、比表面大等特性,制备纳米零价铁/活性炭复合材料用于去除金属锑,以期达到高效吸附去除锑污染的目的,为印染行业废水 Sb 污染治理技术的发展提供新思路.

本文采用液相化学沉淀法制备纳米零价铁/活性炭复合材料 (nZVI/AC),通过 XRD、XPS、SEM、BET 等表征手段分别对复合材料的结构、元素化学组成、形貌、理化特征、比表面积及孔径分布等进行分析,考察反应体系、nZVI 负载量、初始 pH、吸附剂投加量等对除锑效果的影响,并对其去除机制进行了探讨.

1 材料与方 法

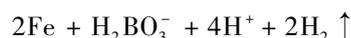
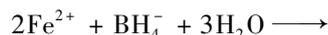
1.1 实验材料

焦锑酸钾 (KSbO_6H_6)、聚乙二醇 4000,阿拉丁试剂(上海)有限公司;硼氢化钾 (KBH_4)、硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、盐酸 (HCl)、乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、活性炭、邻菲罗啉、抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、硫脲 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$),国药集团化学试剂有限公司,以上试剂均为分析纯;氮气 ($\text{N}_2 \geq 99.999\%$),杭州今工特种气体有限公司.

1.2 材料的制备

液相化学沉淀法制备 nZVI. 准确称取 1.986 g

$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 30% 乙醇水溶液,超声振荡 10 min 后转入 250 mL 三口烧瓶中,通氮 15 min 除氧. 搅拌下,将 50 mL $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KBH_4 溶液通过恒压漏斗以 $1 \text{ 滴}\cdot\text{s}^{-1}$ 滴入三口烧瓶,滴加完毕后继续搅拌反应 40 min ,整个过程持续通 N_2 ,装置见图 1. 反应结束后, $10\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心,去上清液,用去离子水、乙醇交替洗涤多次,置于 70°C 真空干燥箱中干燥 24 h ,得 nZVI 固体,冷却研磨保存于充满 N_2 的棕色小瓶内. 反应如下:



nZVI/AC 的制备. 在硫酸亚铁乙醇水溶液中加入活性炭,超声分散 5 min 后,转入 250 mL 三口烧瓶中,通氮 15 min 除氧. 加入 0.5 g 聚乙二醇-4000,搅拌 30 min ,并用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 调至 $\text{pH} = 6$. 将 50 mL $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KBH_4 溶液通过恒压漏斗以 $1 \text{ 滴}\cdot\text{s}^{-1}$ 滴入三口烧瓶中,滴加完毕后继续搅拌反应 40 min ,整个过程持续通 N_2 ,反应结束后, $10\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心,去上清液,用去离子水、乙醇交替洗涤多次,置于 70°C 真空干燥箱中干燥 24 h ,得 nZVI/AC 固体,冷却研磨保存于充满 N_2 的棕色小瓶内.

通过改变活性炭的投加量,制备 nZVI 占总质量比为 5%、10%、15%、20% 的 nZVI/AC 吸附剂,分别标记为 5%、10%、15%、20% nZVI/AC.

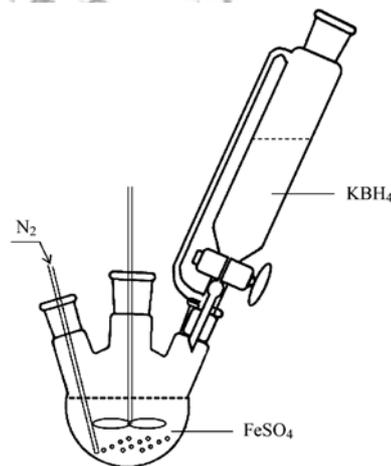


图 1 反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of reaction apparatus

1.3 吸附实验

在 N_2 氛围下,将 nZVI/AC 投入 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Sb(V) 模拟废水中进行吸附实验,每隔一定时间取样过膜,采用原子荧光光度计 (AFS-9760,北京海光仪器有限公司)检测 Sb 浓度. (光电倍增管负高压为 290 V ,总灯电流为 70 mA ,辅阴极灯(高性能双

阴极元素灯)电流 30 mA,原子化器高度为 10 mm,载气流量为 300 mL·min⁻¹,屏蔽其流量为 900 mL·min⁻¹.)

1.4 材料表征

采用日本理学电机生产的 RIGAKU D/MAX 2550/PC 型 X 射线衍射仪(XRD)对复合材料进行晶体结构分析;采用赛默飞世尔公司 Escalab250Xi 型 X 射线光电电子能谱仪(XPS)分析复合材料元素的化学组分及存在形态;采用 FEI SIRION-100 型热场发射扫描电子显微镜(FSEM)观察复合材料的形态特征;采用 SENESIS 型 X 射线能量色散谱仪(EDS)对复合材料的化学元素组成进行定性及定量分析;采用美国 BECKMAN COULTER 公司 OMNISORP100CX 型全自动比表面积和孔隙分析仪对复合材料进行 N₂ 吸附-脱附测试,通过 Barren-Emmett-Teller(BET)模型求得材料的比表面积.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

采用 XRD 技术对 AC、nZVI、nZVI/AC 进行物相分析,结果见图 2. 从中可知,AC 在 2 θ 为 24.0° 和 43.0° 处出现典型的活性炭吸收峰,分别对应活性炭的(002)和(100)晶面^[34]. 纯 nZVI 在 2 θ 为 44.8° 和 64.76° 处出现纳米铁特征吸收峰,分别对应纳米铁的(110)和(200)晶面. 负载后的 nZVI/AC 均出现活性炭和纳米铁的特征吸收峰,对应活性炭的(002)晶面和纳米铁的(110)晶面,表明 nZVI 已成功负载在活性炭表面. nZVI 在 2 θ = 44.8° 处的衍射峰尖锐且强度高,而 nZVI/AC 衍射峰相对较弱且宽化弥散,表明负载到活性炭上的纳米零价铁颗粒尺寸较单纯纳米铁小. nZVI 在 2 θ = 35.4° 出现了

Fe₂O₃ 的特征吸收峰,表明 nZVI 的外壳部分被氧化,而 nZVI/AC 在 2 θ = 35.4° 没有出现明显的特征吸收峰,可能是由于 nZVI 的负载使得其被氧化生成的 Fe₂O₃ 量也相对较少,已有实验研究表明纳米零价铁负载到活性炭表面可大大提高其抗氧化的能力^[35].

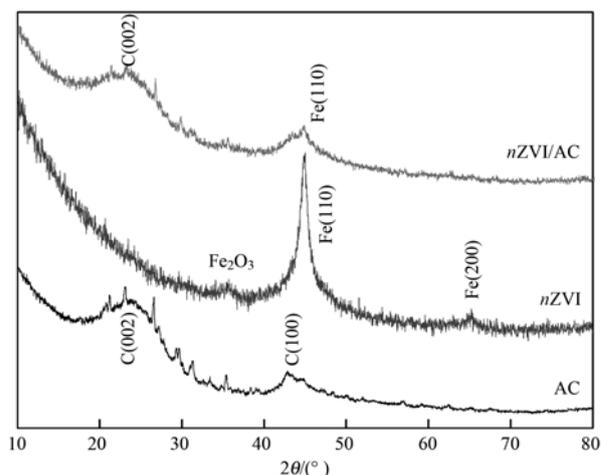


图 2 各吸附材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of adsorption materials

2.2 XPS 分析

通过 XPS 测试,分析 AC、nZVI、nZVI/AC 中的元素化学组分,确定表面 Fe 的化合状态,结果见图 3. 全谱图表明 nZVI/AC 表面存在 C、O、Fe 元素,表明 nZVI 已成功负载到 AC 上,且 Fe 元素处于不同的价态. Fe2p 分谱图展示了 710 eV 和 724 eV 两个主峰,分别对应 FeO 和 Fe₂O₃,可能是因为纳米铁在转移或贮存的过程中被氧化,与 XRD 结果一致.

2.3 SEM 分析

利用扫描电子显微镜(SEM)观察 AC、nZVI 和 nZVI/AC 的微观形貌,结果见图 4. 图 4(a) 和 4(b)

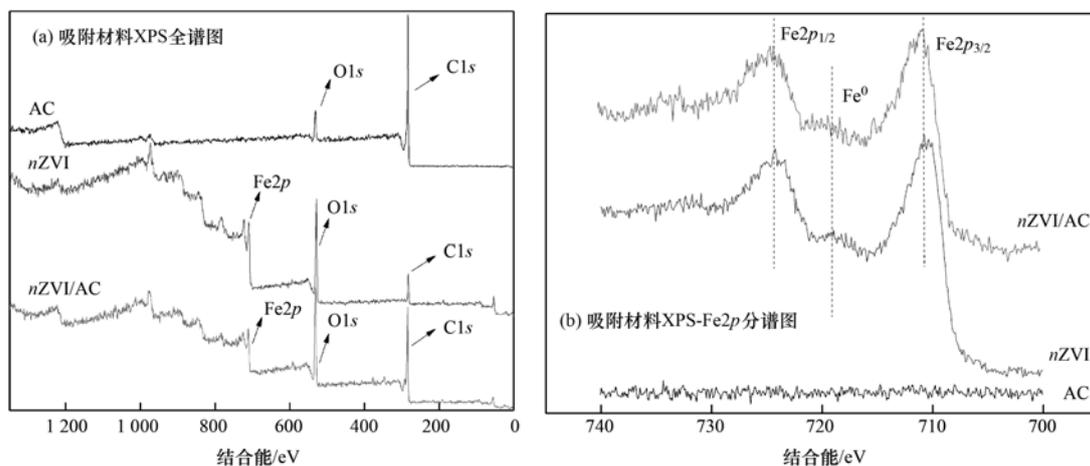


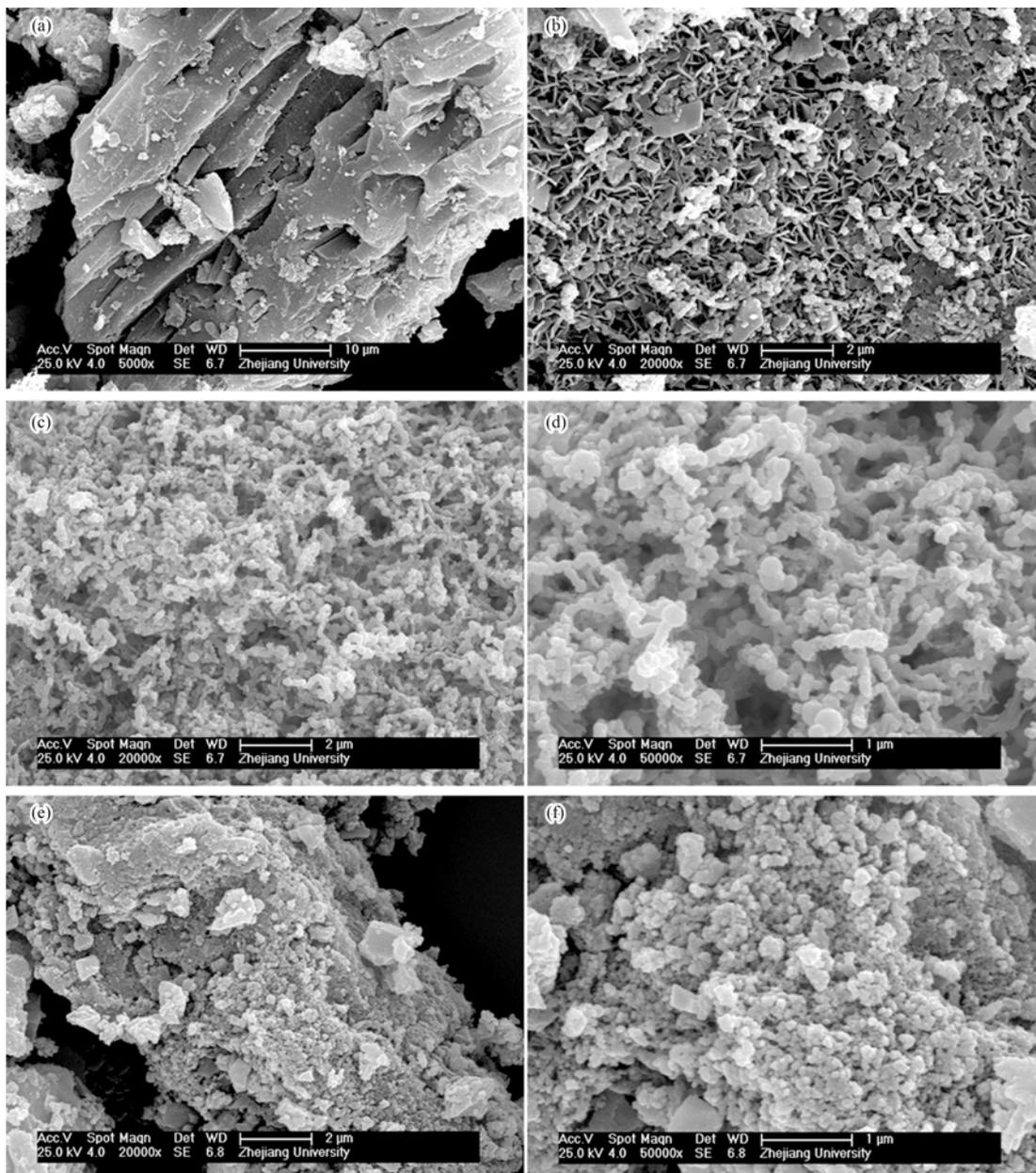
图 3 各吸附材料的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of adsorption materials

可知,活性炭表面光滑,具有无数细小孔隙,孔隙发达. 图 4(c)和 4(d)发现未负载的纳米铁颗粒为球状且首尾相连聚集在一起呈现链状结构,因为纳米铁颗粒具有磁性,在颗粒间静磁力的相互作用下,纳米铁颗粒聚集起来形成链状结构. 从图 4(e)和 4(f)中发现,活性炭表面粗糙蓬松,活性炭部分孔道被纳米铁占据,说明活性炭已成功负载上纳米铁颗粒,且负载后的纳米铁颗粒仍呈小球状. 对比图 4(d)和 4(f),发现未负载的单独纳米铁颗粒有明显的团聚现象,表明活性炭载体的使用阻止了纳米铁颗粒的团聚.

2.4 BET 与孔径分布分析

通过氮气吸附-脱附实验,分析 AC、nZVI、不同质量比的 nZVI/AC 的比表面积和孔径分布,氮气吸附-脱附曲线和孔径分布见图 5,比表面积见表 1. 从图 5(a)中可知,3 种材料均表现为 IV 类等温线,出现明显的 H4 型滞后环,说明具有介孔结构. 图 5(b)也表明了 AC 材料的孔径主要分布在 2~10 nm 处,nZVI 孔径主要分布在 2~5 nm 处,负载后的 nZVI/AC 孔径分布与 AC 类似. 从表 1 可知,nZVI 的比表面积为 $26.76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,与其他研究数据相似,活性炭具有最大的比表面积. 在不同比例的 nZVI/



(a)和(b) AC 的扫描电镜图; (c)和(d) nZVI 的扫描电镜图; (e)和(f) nZVI/AC 的扫描电镜图

图 4 各吸附材料的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of adsorption materials

AC 中,随着 nZVI 负载量上升,比表面积和孔容都不断降低,说明有的纳米铁颗粒进入了活性炭的部分

孔道,有的颗粒负载到了活性炭表面,结果与 SEM 结果相一致.

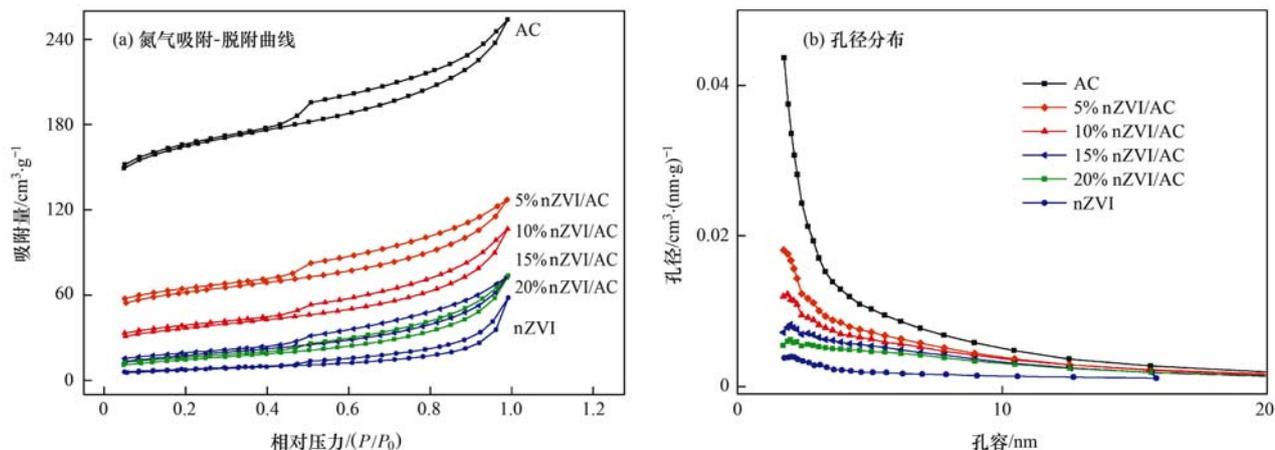


图 5 各吸附材料的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布

Fig. 5 Nitrogen absorption-desorption isotherms and the corresponding pore size distribution curves for adsorption materials

表 1 各吸附材料的比表面积

Table 1 Specific surface area of adsorption materials

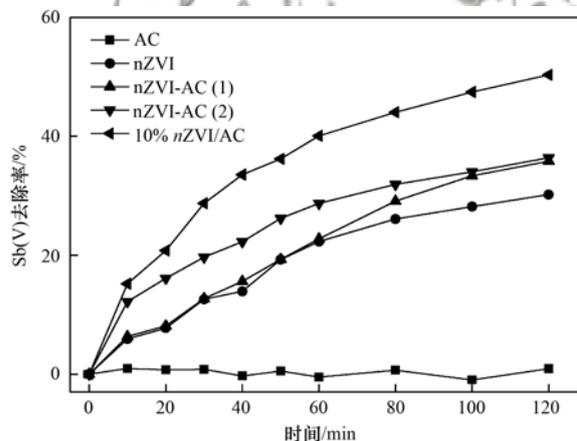
吸附剂	AC	nZVI	5% nZVI/AC	10% nZVI/AC	15% nZVI/AC	20% nZVI/AC
BET/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	520.47	26.76	199.91	122.10	61.96	51.76

2.5 反应体系对 Sb 去除影响

考察不同反应体系对 Sb(V) 模拟废水的去除情况,各体系对 Sb(V) 的去除效果见图 6. 只存在 AC 时,体系对 Sb(V) 几乎不存在去除效果;只存在 nZVI 时, Sb(V) 去除效率在 120 min 时达到 30.21%,表明 nZVI 对 Sb(V) 存在一定的去除效果. 对比 nZVI-AC(1) 与 nZVI-AC(2) 两个体系, nZVI-AC(2) 的去除率优于 nZVI-AC(1),且于 100 min 后趋于一致,表明 nZVI-AC(2) 一开始就投加活性炭能够加快 Sb(V) 的去除,但对最终的去除效果影响不大. 对比 nZVI-AC(1) 与 nZVI 两个体系,在 60 min 后 nZVI-AC(1) 存在明显的上升趋势,因为体系中可能存在 Sb(III),在 60 min 后 nZVI-AC(1) 体系加入活性炭,活性炭吸附 Sb(III),进而去除 Sb,因而 nZVI-AC(1) 去除效率比 nZVI 好. 对比 10% nZVI/AC 与 nZVI-AC(2),结果表明通过负载后, nZVI/AC 对 Sb(V) 去除效果有明显地提升,结合 SEM 和 BET 结果推测,可能是因为负载在活性炭上的纳米铁颗粒较纯 nZVI 小,分散性更优,增加了 Sb(V) 与纳米铁表面活性位点的接触,且整个体系比表面积更大,吸附效果更强,对 Sb(V) 的去除效果更佳.

2.6 负载量对 Sb 去除影响

考察不同质量比 nZVI/AC 复合材料对 Sb(V)



初始 Sb(V) = $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 7.5, N_2 氛围,

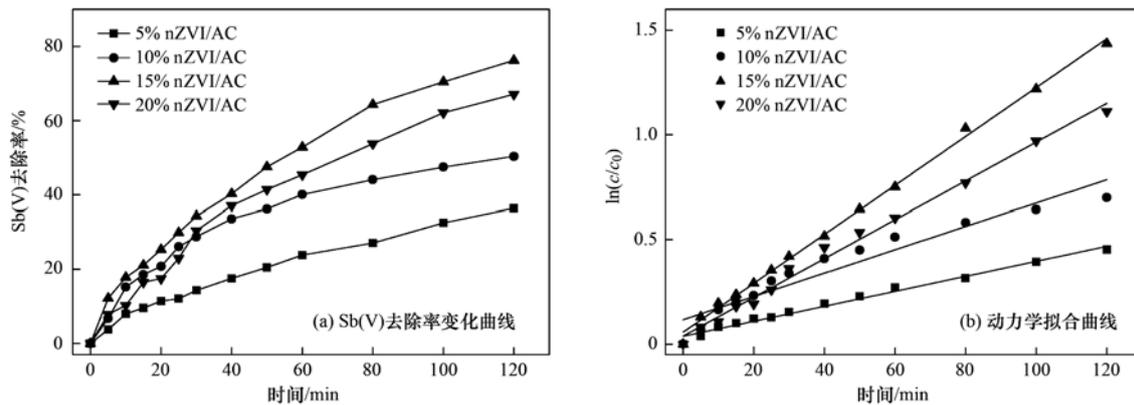
$w = 300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, nZVI-AC(1): 先投加 nZVI,

1 h 后投加 AC, nZVI-AC(2): 同时投加 nZVI 和 AC

图 6 不同体系下 Sb(V) 的去除效果

Fig. 6 Removal of Sb(V) under different systems

模拟废水的去除情况,结果见图 7. 当 nZVI 负载量从 5% 上升到 15% 时,反应动力学常数从 0.00358 min^{-1} 升高到 0.01168 min^{-1} ,反应速率提高了 2.26 倍,去除效率从 36.4% 上升到了 76.2%,提高了 1.09 倍,这是因为随着 nZVI 负载量上升,零价铁的活性位点增多,与 Sb(V) 的接触几率增大,去除效率高. 但是,当 nZVI 含量进一步上升至 20% 时,对 Sb(V) 的去除率和反应速率都有所下降,可能是因



初始 $Sb(V) = 100 \mu g \cdot L^{-1}$, $pH = 7.5$, 投加量 $= 0.2 g \cdot L^{-1}$, N_2 氛围, $w = 300 r \cdot min^{-1}$

图7 不同质量比 nZVI/AC 对 Sb(V) 的去除率的影响

Fig. 7 Effect of the nZVI/AC mass ratio on the removal of Sb(V)

为 nZVI 含量过高, 占据了活性炭的大部分孔道, 比表面积下降, 活性位点减少, 降低了对 Sb 的吸附效率. 因此, 在本反应体系中, 15% nZVI/AC 对 Sb(V) 的去除效果最佳, 在 120min 时去除率可达 76.2%.

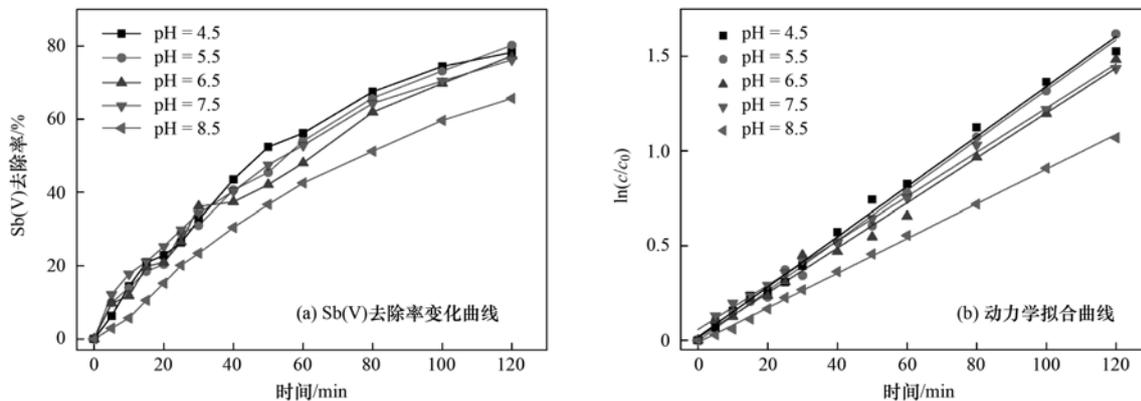
2.7 初始 pH 对 Sb 去除影响

初始 pH 条件下 nZVI/AC 对 Sb(V) 模拟废水的去除情况见图 8. 碱性条件对 nZVI/AC 去除 Sb(V) 效果存在较为明显的抑制作用, 而在中酸性条件下, 初始 pH 对 Sb(V) 的去除效果影响较小, 其中以酸性条件更有利于对 Sb(V) 的去除. 当初始 pH 为 4.5 ~ 7.5 范围内, Sb(V) 的去除效果差别不明显, 且反应动力学常数也较为相近. 当初始 pH 为 8.5 时, 对 Sb(V) 的去除率较中酸性条件下降低了 18.75%, 反应动力学常数下降 26.88%, 可能是因为碱性条件下, 纳米铁发生钝化, 活性位点减少, 影响了对 Sb(V) 的去除效果; 也可能因为 Sb(V) 的存在形式在弱酸、中性和碱性环境中, 均以

$Sb(OH)_6^-$ 形式存在, 而在碱性条件下, 产生负电排斥, Sb(V) 的去除效果不好. 在 pH 为 4.5 ~ 7.5 范围内, Sb(V) 的去除效果差别不明显, 且反应动力学常数也较为相近, 从经济性角度考虑, 最终确定该反应体系 pH 为 7.5 (原水 pH).

2.8 投加量对 Sb 去除影响

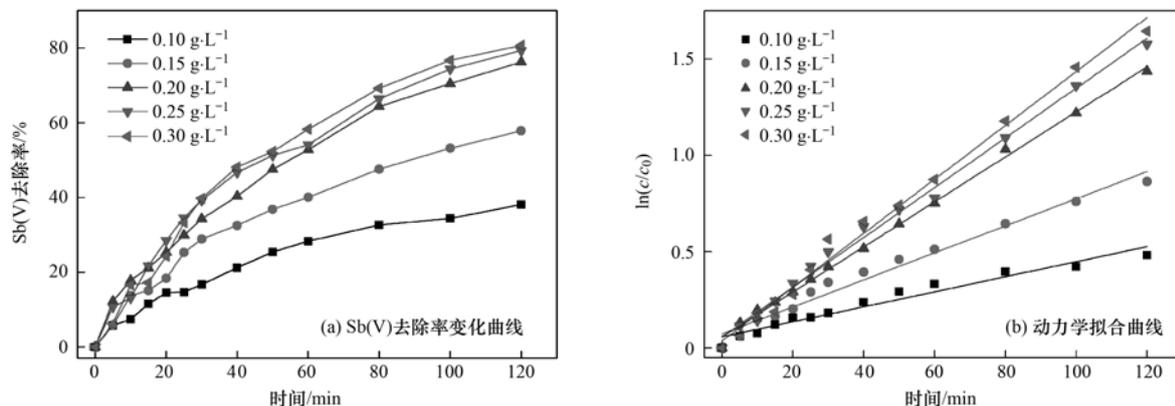
考察不同投加量对 Sb(V) 模拟废水的去除情况, 结果见图 9. 随着投加量的增加, nZVI/AC 去除 Sb(V) 效率有较为明显的上升, 这是因为随着体系中 nZVI/AC 的增加, 会导致反应的活性位点增加, 同时也增加了 Sb(V) 与零价铁活性位点的碰撞几率, 促进了 nZVI/AC 对 Sb(V) 的吸附. 当投加量从 $0.10 g \cdot L^{-1}$ 上升到 $0.25 g \cdot L^{-1}$ 时, 反应动力学常数从 $0.00389 min^{-1}$ 上升到了 $0.01398 min^{-1}$, 对 Sb(V) 的去除率增加了 1.11 倍. 但是, 当投加量从 $0.20 g \cdot L^{-1}$ 上升到 $0.25 g \cdot L^{-1}$ 时, 去除效率仅存在小幅上升, 反应动力学常数也较为相近 ($0.01168 min^{-1}$ 上升到 $0.01291 min^{-1}$). 结合经济因素考虑,



初始 $Sb(V) = 100 \mu g \cdot L^{-1}$, 15% nZVI/AC 投加量 $= 0.2 g \cdot L^{-1}$, N_2 氛围, $w = 300 r \cdot min^{-1}$

图8 初始 pH 对 Sb(V) 去除率的影响

Fig. 8 Effect of initial pH on removal of Sb(V)



初始 $Sb(V) = 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.5$, N_2 氛围, $w = 300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

图 9 nZVI/AC 投加量对 $Sb(V)$ 去除率的影响

Fig. 9 Effect of nZVI/AC dosage on removal of $Sb(V)$

确定该体系中 15% nZVI/AC 的最佳投加量为 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.9 Fe^{2+} 对 Sb 吸附影响及其机制研究

不少研究结果讨论了 Fe^{2+} 在 nZVI 腐蚀与重金属离子去除中的关系, 并认为 Fe^{2+} 能够促进重金属的去除, 并在其中扮演者重要的角色^[36]. 通过投加邻菲罗啉, 考察体系中 Fe^{2+} 对 $Sb(V)$ 去除效果的影响, 结果见图 10. 反应体系中添加邻菲罗啉后, 对 $Sb(V)$ 的去除率明显下降, 表明 Fe^{2+} 对 nZVI/AC 去除 $Sb(V)$ 效率具有显著的影响, 在去除反应过程中起着重要的作用. 但是添加邻菲罗啉后, 体系对 $Sb(V)$ 仍有去除效果, 认为是 $\text{Fe}(0)$ 本身对 $Sb(V)$ 的去除作用.

为进一步了解 nZVI/AC 对 $Sb(V)$ 去除机制的影响, 利用 XPS 对反应前、不投加邻菲罗啉反应后、投加邻菲罗啉反应后 Sb 在固体吸附剂上的形态进行分析, XPS 结果见图 11. 从中可知, 反应后固体表

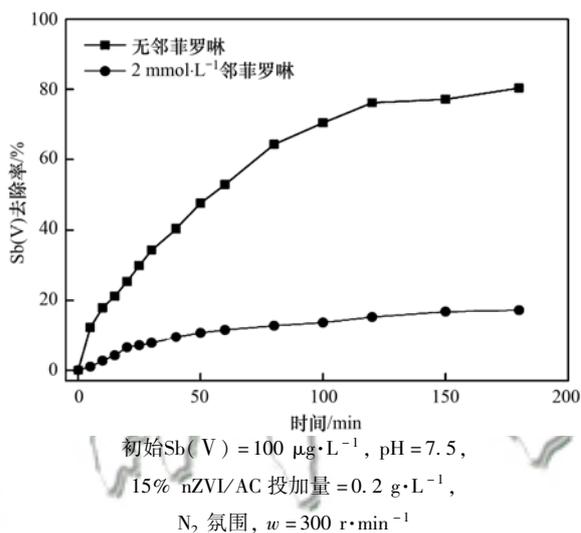


图 10 邻菲罗啉对 $Sb(V)$ 去除率的影响

Fig. 10 Effect of 1,10-phenanthroline on removal of $Sb(V)$

面出现 $Sb(III)$ 和 $Sb(V)$ 特征峰, 表明在去除 $Sb(V)$ 过程中发生了氧化还原反应, $Sb(V)$ 被还原

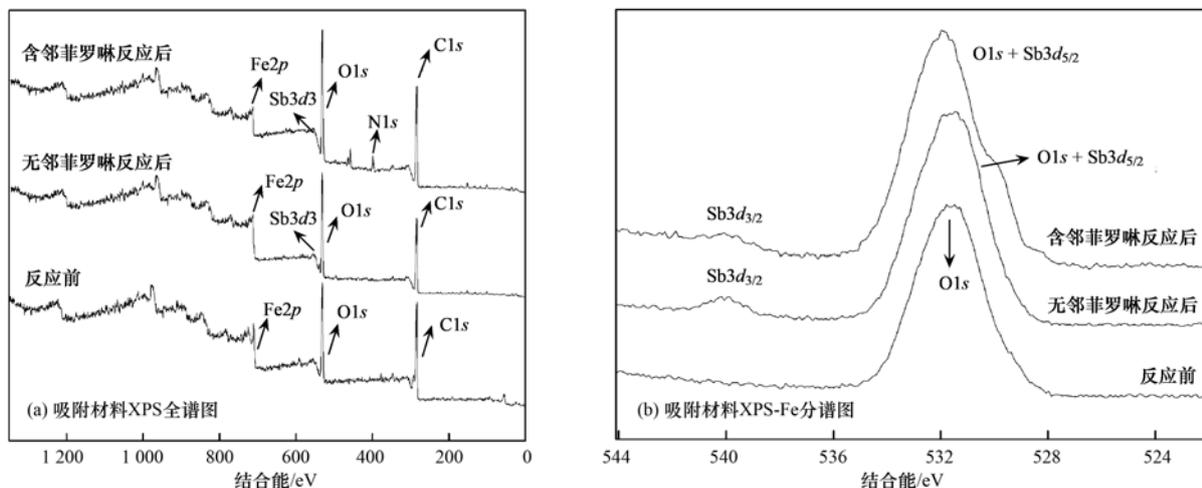
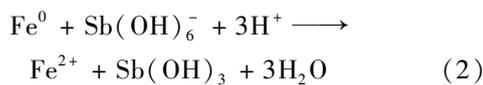
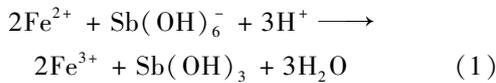


图 11 去除反应前后 nZVI/AC 表面 XPS 图谱

Fig. 11 XPS spectra of nZVI/AC before and after $Sb(V)$ adsorption

成Sb(Ⅲ),进而被吸附剂表面吸附去除.对比投加和不投加邻菲罗啉 XPS 图谱,发现投加后 nZVI/AC 表面Sb(Ⅲ)含量较低,结合 2.5 节的结果,推测反应中可能存在以下氧化还原反应,其中式(1)为主反应方程式,式(2)为次反应方程式.



因此,可以解释在 2.7 节中,初始 pH 为酸性条件下对反应有促进作用,而碱性条件对Sb(V)的去除有抑制作用.

3 结论

(1)优化去除Sb(V)体系工艺参数,确定最佳反应条件:15% nZVI/AC 为吸附剂,初始 pH 为 7.5,投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,在 N_2 氛围下对 150 mL $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Sb(V)模拟废水处理,反应 2 h 后,Sb(V)的去除率达到 76.2%,出水浓度仅为 $23.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

(2)通过体系中 Fe^{2+} 影响的研究,表明 Fe^{2+} 在该体系去除Sb(V)中起着主要的作用,是反应过程中的主要活性物质.结合反应前后 nZVI/AC 表面 Sb 元素的分析,推测 nZVI/AC 主要依靠 Fe^0 和 Fe^{2+} 的还原作用,将Sb(V)还原成Sb(Ⅲ),并通过吸附作用去除.

参考文献:

- [1] Han F, Kambala V S R, Srinivasan M, *et al.* Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: a review [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **359**(1-2): 25-40.
- [2] Nguyen T A, Juang R S. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **219**: 109-117.
- [3] 宋伟华,胡贝贞,吴政伟,等.微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定染料中 10 种重金属元素[J].*分析科学学报*, 2012, **28**(1): 142-144.
Song W H, Hu B Z, Wu Z W, *et al.* Determination of ten heavy-metal elements in dyestuffs by ICP-AES with microwave digestion [J]. *Journal of Analytical Science*, 2012, **28**(1): 142-144.
- [4] 刘婷. ICP-AES 法测定纺织染整助剂中 8 种重金属元素 [D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
Liu T. The Determination of 8 heavy metals in textile dyeing and finishing auxiliaries with ICP-AES [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [5] Buschmann J, Sigg L. Antimony (Ⅲ) binding to humic substances: influence of pH and type of humic acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(17): 4535-4541.
- [6] Leuz A K, Johnson C A. Oxidation of Sb(Ⅲ) to Sb(V) by O_2 and H_2O_2 in aqueous solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, **69**(5): 1165-1172.
- [7] Quental F, Filella M, Ellecourt C, *et al.* Kinetic studies on Sb(Ⅲ) oxidation by hydrogen peroxide in aqueous solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(10): 2843-2848.
- [8] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry[J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, **59**(1-4): 265-285.
- [9] Krachler M, Emons H, Zheng J. Speciation of antimony for the 21st century: promises and pitfalls [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2001, **20**(2): 79-90.
- [10] Saracoglu S, Soylak M, Elci L. Separation/preconcentration of trace heavy metals in urine, sediment and dialysis concentrates by coprecipitation with samarium hydroxide for atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2003, **59**(2): 287-293.
- [11] Wu F C, Sun F H, Wu S, *et al.* Removal of antimony(Ⅲ) from aqueous solution by freshwater cyanobacteria *Microcystis* biomass [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **183**: 172-179.
- [12] Wu F C, Fu Z Y, Liu B J, *et al.* Health risk associated with dietary co-exposure to high levels of antimony and arsenic in the world's largest antimony mine area [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(18): 3344-3351.
- [13] He M C, Wang X Q, Wu F C, *et al.* Antimony pollution in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **421-422**: 41-50.
- [14] Ungureanu G, Santos S, Boaventura R, *et al.* Arsenic and antimony in water and wastewater: overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, **151**: 326-342.
- [15] GB 4287-2012, 纺织染整工业水污染物排放标准[S].
- [16] GB 18918-2002, 城镇污水处理厂污染物排放标准[S].
- [17] Wu Z J, He M C, Guo X J, *et al.* Removal of antimony(Ⅲ) and antimony(V) from drinking water by ferric chloride coagulation: competing ion effect and the mechanism analysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, **76**(2): 184-190.
- [18] 高源,贺维鹏,施周,等.聚硫酸铁强化混凝除锑(V)作用机制探讨[J].*中国环境科学*, 2015, **35**(11): 3346-3351.
Gao Y, He W P, Shi Z, *et al.* Discussion on action mechanisms of antimony(V) removal by enhanced coagulation with polymeric ferric sulphate [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(11): 3346-3351.
- [19] Zhu J, Wu F C, Pan X L, *et al.* Removal of antimony from antimony mine flotation wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, **23**(7): 1066-1071.
- [20] 陈京晶,张国平,李海霞,等.电化学氢化物发生法处理含锑废水及对锑的回收[J].*环境科学*, 2015, **36**(4): 1338-1344.
Chen J J, Zhang G P, Li H X, *et al.* Removal of antimony in wastewater by electrochemical hydride generation and the recovery of antimony[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(4): 1338-1344.

- [21] Xu W, Wang H J, Liu R P, *et al.* The mechanism of antimony (III) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn binary oxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **363** (1): 320-326.
- [22] Leng Y Q, Guo W L, Su S N, *et al.* Removal of antimony(III) from aqueous solution by graphene as an adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **211-212**: 406-411.
- [23] Salam M A, Mohamed R M. Removal of antimony(III) by multi-walled carbon nanotubes from model solution and environmental samples[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, **91**(7): 1352-1360.
- [24] Kang M, Kamei T, Magara Y. Comparing polyaluminum chloride and ferric chloride for antimony removal[J]. *Water Research*, 2003, **37**(17): 4171-4179.
- [25] Du X, Qu F S, Liang H, *et al.* Removal of antimony(III) from polluted surface water using a hybrid coagulation-flocculation-ultrafiltration (CF-UF) process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **254**: 293-301.
- [26] Riveros P A. The removal of antimony from copper electrolytes using amino-phosphonic resins; improving the elution of pentavalent antimony[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, **105**(1-2): 110-114.
- [27] Miao Y Y, Han F C, Pan B C, *et al.* Antimony(V) removal from water by hydrated ferric oxides supported by calcite sand and polymeric anion exchanger [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(2): 307-314.
- [28] 李佳佳. 离子交换树脂去除原水中锑的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
Li J J. Ion exchange removal of antimony in raw water[D]. Kunming: Kunming University of Science & Technology, 2014.
- [29] 陈华. 改性纳米零价铁处理水中四环素研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
Chen H. Removal of tetracycline from aqueous solutions using modified nanoscale zero valent iron [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [30] Wang C B, Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(7): 2154-2156.
- [31] Ponder S M, Darab J G, Mallouk T E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(12): 2564-2569.
- [32] 何陈. 稳定纳米零价铁的制备与修复土壤中六价铬的研究[D]. 上海: 上海大学, 2015.
He C. Preparation of stabilized Fe⁰ nanoparticles nanometer for hexavalent chromium removal from soil[D]. Shanghai: Shanghai University, 2015.
- [33] 何晶晶. 改性活性炭去除原水中锑的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
He J J. The study of antimony removal in raw water with modified activated carbon[D]. Kunming: Kunming University of Science & Technology, 2014.
- [34] Li X Q, Elliott D W, Zhang W X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2006, **31**(4): 111-122.
- [35] 吴丽梅, 吕国诚, 廖立兵. 活性炭负载纳米零价铁去除污水中六价铬的研究[J]. *矿物学报*, 2012, (S1): 181-182.
- [36] Xie Y, Cwiertny D M. Influence of anionic cosolutes and pH on nanoscale zerovalent iron longevity: time scales and mechanisms of reactivity loss toward 1,1,1,2-tetrachloroethane and Cr(VI) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(15): 8365-8373.

CONTENTS

Development of a Non-Road Mobile Source Emissions Inventory for Tianjin	ZHANG Yi, Andre Michel, LI Dong, <i>et al.</i> (4447)
Spatial Simulation of Black Carbon Concentrations Based on a Land Use Regression Model and Mobile Monitoring over Shanghai, China	PENG Xia, SHE Qian-nan, LONG Ling-bo, <i>et al.</i> (4454)
Characteristics and Sources of Elements of a PM ₁₀ Measurements from a Typical Industrial City in Eastern Hubei Province	ZHAN Chang-lin, ZHANG Jia-quan, ZHENG Jing-ru, <i>et al.</i> (4463)
Characteristics and Source Identification of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} Measurements During Summer and Fall in Changzhou	YE Zhao-lian, LIU Jia-shu, LI Qing, <i>et al.</i> (4469)
Characteristics and Sources of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter During Winter in Xuzhou	FAN Mei-yi, CAO Fang, ZHANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (4478)
Physicochemical Properties and Sources of Atmospheric Particulate Matter During Pollution Monitoring in Nanning, China	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, LI Hong-jiao, <i>et al.</i> (4486)
Concentration and Size Distribution Characteristics of Culturable Bioaerosols at Various Air Quality Levels During Fall and Winter in Xi'an, China	LI Wan-xin, LU Rui, XIE Zheng-sheng, <i>et al.</i> (4494)
Distribution Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter and Nutrients from the Yellow Sea and Bohai Sea in Autumn	TANG Yong, SUN Yu-yan, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (4501)
Characteristics and Risks of Heavy Metals Content in Surface Sediment of Tidal Flat Areas in Eastern China	ZHANG Ming, BAO Zhen-yu, CHEN Guo-guang, <i>et al.</i> (4513)
Heavy Metals in Sediments from the Haizhou Bay Marine Ranching Based on Geochemical Characteristics	LI Da-peng, ZHANG Shuo, ZHANG Zhong-fa, <i>et al.</i> (4525)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Water of the Niyang River Basin	ZHANG Tao, CAI Wu-tian, LI Ying-zhi, <i>et al.</i> (4537)
Vertical Distribution Characteristics of Fe and Mn in Subtropical Reservoirs During Summer	YANG Si-yuan, ZHAO Jian, YU Hua-zhang, <i>et al.</i> (4546)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water in the Liaohe River Basin, China	ZHANG Xiao-jiao, BAI Yang-wei, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4553)
Effects of Optimized Fish Farming on the Sediment Nutrients of Eastern Lake Taihu	HE Xiao-wei, CHU Yu, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4562)
Responses of the Benthic Diatom Community to Nutrients and the Identification of Nutrient Thresholds in Three Aquatic Ecoregions of the Huntai River, Northeast China	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4570)
Impacts of Environmental Conditions on the Soaking Release of Nitrogen and Phosphorus from <i>Cynodon dactylon</i> (Linn.) Pers. in the Water-level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	XIAO Li-wei, ZHU Bo (4580)
Effects of Soil Microbial Diversity on the Phosphate Fraction in the Rhizosphere of <i>Phragmites communis</i> in the Yeyahu Wetland in Beijing, China	TENG Ze-dong, LI Min, ZHU Jing, <i>et al.</i> (4589)
Nitrification and Denitrification Potential of Benthic Sediments in a Suburban Stream under Intense Human Disturbance Scenarios	LI Ru-zhong, ZHENG Xia, GAO Su-di, <i>et al.</i> (4598)
Distribution of External Phosphorus in the Sedimentary Phosphorus forms Under Different Disturbances	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, TANG Xin-yu, <i>et al.</i> (4607)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on the Mechanism of Nitrogen Removal in Polluted River Water	WANG Hao, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (4617)
Zero-Valent Iron (ZVI) Activation of Persulfate (PS) for Oxidation of Arsenic (V) Form Aqueous Solutions	ZHOU Zi-mai, DENG Wen-na, YANG Yi-lin, <i>et al.</i> (4623)
Removal of Antimony from Water by Nano Zero-Valent Iron/Activated Carbon Composites	JIANG Ting, BAO Yue, LI Wei, <i>et al.</i> (4632)
Effect of the Flow Patterns of Main-stream Reactors on the Efficiency of Nitrification Enhancement with Bioaugmentation	YU Li-fang, DU Qian-qian, ZHANG Ru, <i>et al.</i> (4641)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance and the Extracellular Polymeric Substance (EPS) in a Sequencing Batch Reactor (SBR)	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (4648)
Effects of Temperature on Shortcut Nitrification and Nitrification Activity of Nitrification in an Intermittent Aeration Sequencing Batch Reactor	LIU Hong, PENG Yong-zhen, LU Jiong-yuan, <i>et al.</i> (4656)
Nitrite Type Denitrifying Phosphorus Removal Capacity of Cycle Activated Sludge Technology Processes Under Different Inducing Patterns	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (4664)
Laboratory-scale CANON Processes Applied to Wastewater Treatment Plants	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (4673)
Effects of Magnetic Activated Carbon with Different Particle Sizes on Sludge Granulation in a SBR System	XIN Xin, GUAN Lei, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (4679)
Storage and Reactivation of Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) Sludge at Room Temperature	HUANG Jia-lu, WANG Xiao-long, GAO Da-wen (4687)
Microbial Population Dynamics During Sludge Granulation in a Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal System	GAO Jing-feng, WANG Shi-jie, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (4696)
Anaerobic Reduction Process Characteristics and Microbial Community Analysis for Sulfate and Fe(II)/EDTA-NO ₃ ⁻ /Fe(III) EDTA	ZHANG Yu, WAN Fang, ZHOU Ji-ti (4706)
Treatment Efficiency and Microbial Community Diversity in a Magnetic Field Enhanced Sequencing Batch Reactor (SBR)	GENG Shu-ying, FU Wei-zhang, WANG Jing, <i>et al.</i> (4715)
Molecular Research of Acid-Generating Microbial Communities in Abandoned Ores in the Waste Dump of an Iron Mine in Anhui Province	DU Ze-rui, HAO Chun-bo, PEI Li-xin, <i>et al.</i> (4725)
Microbial Community Diversity and Differences in Cellar water of Typical Rainwater Harvesting Area	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (4733)
Impact of the Biodegradation of 6:2 Fluorotelomer Alcohol on the Bacterial Community Structure of Surface Sediment	WANG Dan, HOU Zhen, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4747)
Degradation Process of Exogenous Naphthenic Acids and Their Effects on Microbial Community Structure in Soil	LIU Yan-qiu, ZHAO Yan-ran, LIU Meng-jiao, <i>et al.</i> (4756)
Identification and Nitrogen Removal Characteristics of the Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacterial Strain DK1	MU Dong-yang, JIN Peng-fei, PENG Yong-zhen, <i>et al.</i> (4763)
Mercury Release Flux and Its Influencing Factors Under Four Typical Vegetation Covers at Jinyun Mountain, Chongqing	YANG Guang, SUN Tao, AN Si-wei, <i>et al.</i> (4774)
Short-term Effects of Nitrogen Deposition on CO ₂ and CH ₄ Fluxes from Wetlands in the Minjiang River Estuary	LI Dong-dong, TONG Chuan, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (4782)
Effects of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from a Rice-Rapeseed Crop Rotation	SHI Jiang-lai, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i> (4790)
Assessment of Pollution, Sources, and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil from Urban Parks in Xi'an City, China	ZHOU Yan, LU Xin-wei (4800)
Spatial Distribution of Soil Particles and Heavy Metals Under Different Psammophilic Shrubs in the Ulan Buh Desert	DAI Yu-jie, GUO Jian-ying, DONG Zhi, <i>et al.</i> (4809)
Effects of UV-B Radiation on Soil Carbon and Nitrogen Transformation under Different Soil Moisture Contents from Two Paddy Fields	JIANG Meng-die, WANG Qiu-min, XU Peng, <i>et al.</i> (4819)
Various effects on the Abundance and Composition of Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Soils in Karst Shrub Ecosystems	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (4828)
Remediation of Cd/Ni Contaminated Soil by Biochar and Oxalic Acid Activated Phosphate Rock	DUAN Ran, HU Hong-qing, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (4836)
Effects of Repeated Freezing and Thawing and High Temperature Aging on the Solidification and Stabilization of Arsenic Contaminated Soil	YANG Jie, QIAN Zhao-qiu, WANG Jing (4844)
Evaluation of the Combined Removal of Heavy Metals by Saponin and Citric Acid from Municipal Sewage Sludges and Metal Stability Features	YE Tao, HUANG Li, ZHANG Ke-qiang, <i>et al.</i> (4850)
Interactions between Goethite and Humic Acid and the Stability of Goethite-Humic Acid Complex	WANG Rui, ZHU Chao-ju, XIANG Wen-jun, <i>et al.</i> (4860)
Contents and Health Risks of Organic Phosphorus Esters in Plastic Runway Products	YIN Hong-ling, LIU Qin, LIAO Lin-qun, <i>et al.</i> (4868)
Effects on Physico-chemical Parameters of Glycoside Hydrolase Family 6 Genes During Composting of Agricultural Waste	CHEN Yao-ning, GOU Yu, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4874)
Effect of the Food to Mass Ratio and Hydraulic Retention Time on Hydrogen Production from Fruit and Vegetable Waste	LI Biao, KONG Xiao-ying, LI Lian-hua, <i>et al.</i> (4882)
Comment on Sensitivity Analysis Methods for Environmental Models	CHEN Wei-ping, TU Hong-zhi, PENG Chi, <i>et al.</i> (4889)