

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.3
第41卷 第3期

目次

长江经济带 PM _{2.5} 分布格局演变及其影响因素	黄小刚, 赵景波, 曹军骥, 辛未冬 (1013)
中国东海近海岛屿冬季与夏季气溶胶中水溶性离子化学组分特征及来源解析	方言, 曹芳, 范美益, 章炎麟 (1025)
阳泉市秋冬季 PM _{2.5} 化学组分及来源分析	王成, 闫雨龙, 谢凯, 李如梅, 徐扬, 彭林 (1036)
泰安市夏季 PM _{2.5} 中正构烷烃和糖类化合物的化学组成及其来源	衣雅男, 侯战方, 杨千才, 刘晓迪, 李政, 孟静静, 燕丽, 魏本杰, 伏梦璇 (1045)
黄山秋季大气颗粒物理化特性	卞逸舒, 银燕, 王红磊, 陈魁 (1056)
北碚区气溶胶光学厚度特征及其与颗粒物浓度的相关性	曾唯, 郝庆菊, 赵仲婧, 熊维霞, 陈俊江, 辛金元, 江长胜 (1067)
淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征	王雨燕, 王秀艳, 杜森, 白瑾丰, 杨文 (1078)
鄂州市大气 VOCs 污染特征及来源解析	付昱萌, 杨红刚, 卢民瑜, 曾颜, 邹迎新 (1085)
浙江省汽车整车制造行业挥发性有机物产排污系数	滕富华, 杨忠平, 董事壁, 付超, 缪孝平, 顾震宇 (1093)
基于工艺过程的金属包装业 VOCs 污染特征	王迪, 聂磊, 赵文娟, 张玮琦, 党鸿雁, 邵霞, 张新民 (1099)
薪柴和经济作物秸秆燃烧 VOCs 排放特征	牛真真, 孔少飞, 严沁, 郑淑睿, 郑煌, 曾昕, 姚立全, 吴剑, 张颖, 吴方琪, 程溢, 覃思, 刘玺, 燕莹莹, 祁士华 (1107)
精细化工园区工艺过程 VOCs 产生量核算方法	叶茵韵, 田金平, 陈吕军 (1116)
2017 年春季常州 HONO 观测及对大气氧化能力影响的评估	施晓雯, 戈逸峰, 张玉婵, 马嫣, 郑军 (1123)
中国工程机械使用特征及其尾气排放趋势	庞凯莉, 张凯山, 马帅, 王帆 (1132)
京津冀机场群飞机 LTO 大气污染物排放清单	韩博, 孔魏凯, 姚婷玮, 王愚 (1143)
在用汽油和柴油车排放颗粒物的粒径分布特征实测	王瑞宁, 胡馨遥, 任洪娟, 马冬, 徐冲, 赵玺乾, 王孟昊, 徐为标, 安静宇, 黄成 (1151)
参数选取对畜禽养殖业大气氨排放的影响: 以长三角地区为例	张琪, 黄凌, 殷司徒, 王倩, 李红丽, 王杨君, 王军, 陈勇航, 李莉 (1158)
乌海市煤矿区及周边春季降尘污染特征及来源分析	吴红璇, 史常青, 张艳, 赵廷宁, 胡平, 刘韵, 陈童 (1167)
长江中下游地区丰水期河、湖水氢氧同位素组成特征	李静, 吴华武, 周永强, 赵中华, 王晓龙, 蔡永久, 贺斌, 陈雯, 孙伟 (1176)
伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素	刘松韬, 张东, 李玉红, 杨锦媚, 邹霜, 王永涛, 黄兴宇, 张忠义, 杨伟, 贾保军 (1184)
城镇化进程中新疆塔城盆地浅层地下水化学演变特征及成因	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 朱亮, 陈坚 (1197)
基于 Sentinel-2 MSI 影像的河湖系统水体悬浮物空间分异遥感监测: 以安徽省升金湖与连接长江段为例	王行行, 王杰, 崔玉环 (1207)
黄土高原高浑浊水体 CDOM 光学特性及影响因素	梁晓文, 郇田田, 王涛 (1217)
人工强制混合充氧及诱导自然混合对水源水库水质改善效果分析	温成成, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 林子深, 李衍庆, 杨尚业, 董亚军 (1227)
滤速与水质对低温含铁锰氨地下水中氨去除的影响	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (1236)
太湖梅梁湾浮游动物群落结构长期变化特征 (1997~2017 年)	杨佳, 周健, 秦伯强, 权秋梅, 黎云祥 (1246)
汤旺河水生硅藻群落及其与环境因子的关系	薛浩, 王业耀, 孟凡生, 郑丙辉, 张铃松, 程佩璋 (1256)
盐龙湖水源生态净化系统 FG 和 MBFG 演替特征及水质响应性评价	王莲, 李璇, 马卫星, 邹立航, 赵强强, 丁成, 刘向阳 (1265)
三峡库区石盘丘小流域氮磷输出形态及流失通量	陈仕奇, 龙翼, 严冬春, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 黄容 (1276)
化肥减量配施生物炭对紫色土坡耕地磷流失的影响	罗东海, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 李娇, 高明 (1286)
利用铁改性方解石作为活性覆盖材料控制水体内源磷的释放	柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 常明玥, 辛慧敏, 吴俊麟 (1296)
茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性	范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 胡红梅, 杨伊宁, 周娜 (1308)
3 种典型多孔高温改性固废材料对磺胺二甲嘧啶的吸附特性	王静, 朱晓丽, 韩自玉, 胡健, 秦之瑞, 焦文涛 (1319)
新制和老化微塑料对多溴联苯醚的吸附	徐鹏程, 郭健, 马东, 葛蔚, 周震峰, 柴超 (1329)
三峡库区支流汝溪河沉积物重金属空间分布及生态风险	方志青, 王永敏, 王训, 谢德体, 王定勇 (1338)
固城湖及出入湖河道表层水体、沉积物和鱼体中有机氯农药分布及风险评估	阚可聪, 谷孝鸿, 李红敏, 陈辉辉, 毛志刚, 曾庆飞 (1346)
衡水湖沉积物中典型持久性有机污染物污染特征与风险评估	张嘉雯, 魏健, 吕一凡, 段亮, 刘利, 王俭, 孟淑锦 (1357)
北京某污水处理厂及接纳水体中典型有机磷酸酯的污染特征和风险评估	张振飞, 吕佳佩, 裴莹莹, 王春英, 郭昌胜, 徐建 (1368)
基于短程反硝化厌氧氨氧化的低碳源城市污水深度脱氮特性	马斌, 许鑫鑫, 高茂鸿, 委燕, 彭永臻 (1377)
PD-DPR 系统处理城市污水与高硝酸盐废水实现稳定亚硝酸盐积累和磷去除的特性	王秋颖, 于德爽, 赵骥, 王晓霞, 袁梦飞, 巩秀珍, 楚光玉, 何彤晖 (1384)
中试 MBBR 反应器启动 CANON 工艺及其短程硝化	付昆明, 杨宗珏, 廖敏辉, 靳怡然, 张晓航 (1393)
抗生素对耐药型反硝化菌反硝化过程及微生物群落结构的影响	代莎, 李彭, 彭五庆, 刘玉学, 王拯, 何义亮, 亮根祥, 胡双庆 (1401)
多次进水-曝气的好氧颗粒污泥系统实验	张杰, 王玉颖, 李冬, 刘志成, 曹思雨 (1409)
剩余污泥碱性发酵产物对硝化过程及性能的影响	邱圣杰, 刘瑾瑾, 李夕耀, 彭永臻 (1418)
硫酸盐对污泥高级厌氧消化过程中甲基汞迁移转化的影响	何湘琳, 刘吉宝, 阴永光, 谭颖锋, 朱爱玲, 左壮, 高山, 解立平, 魏源送 (1425)
工业城市农田土壤重金属时空变异及来源解析	李艳玲, 卢一富, 陈卫平, 杨阳, 蔡斌 (1432)
耕地土壤重金属健康风险空间分布特征	姬超, 侯大伟, 李发志, 包广静, 邓爱萍, 沈红军, 孙华 (1440)
黄河三角洲盐碱土根际微环境的微生物多样性及理化性质分析	赵娇, 谢慧君, 张建 (1449)
不同土地利用方式对土壤细菌分子生态网络的影响	李冰, 李玉双, 魏建兵, 宋雪英, 史荣久, 侯永侠, 刘△瑶 (1456)
红壤丘陵区土壤有机碳组分对土地利用方式的响应特征	章晓芳, 郑生猛, 夏银行, 胡亚军, 苏以荣, 陈香碧 (1466)
有机肥与无机肥配施对潮土 N ₂ O 排放的影响	孙赫阳, 万忠梅, 刘德燕, 廖霞, 丁维新 (1474)
冬小麦吸收重金属特征及与影响因素的定量关系	王怡雯, 芮玉奎, 李中阳, 苏德纯 (1482)
钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响	鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 冉洪珍, 张鹏 (1491)
桉树遗态磷灰石材料对铅污染土壤的钝化修复效应	方雅莉, 朱宗强, 赵宁宁, 朱义年, 李超, 张立浩 (1498)
外源亚精胺对 As ⁵⁺ 胁迫下水稻种子萌发和 As 吸收积累的影响	刘书锦, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠, 韩廿, 刘玉荣, 胡红青 (1505)
《环境科学》征订启事 (1024) 《环境科学》征稿简则 (1092) 信息 (1226, 1264, 1417)	

精细化工园区工艺过程 VOCs 产生量核算方法

叶菡韵¹, 田金平^{1,2,*}, 陈吕军^{1,2,3}

(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 清华大学生态文明研究中心, 北京 100084; 3. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 浙江省水质科学与技术重点实验室, 嘉兴 314006)

摘要: 挥发性有机物(VOCs)是目前影响我国大气环境质量的关键污染物之一. 工业源已成为中国最主要的 VOCs 排放源, 其中化工行业的 VOCs 排放贡献尤为突出. 化工企业已经大量集聚于化工园区内, 因此化工园区的 VOCs 控制至关重要. 本研究以典型精细化工园区——杭州湾上虞经济技术开发区为例, 通过分析精细化工生产模式及 VOCs 产生原理, 建立了基于工艺过程的 VOCs 产生量核算方法, 对投料、升温、化学反应产生气体带出、清洗吹扫、真空抽气、泄压释放和蒸发逸散等生产过程的 VOCs 产生量进行了核算; 同时运用化工流程模拟软件 Aspen 进行了前述生产过程 VOCs 产生量估算; 运用 2 种方法对案例园区 14 种典型产品各工艺过程的 VOCs 产生特征进行了分析, 并对两种方法的核算结果进行了比较. 结果发现, 除泄压释放环节外, 两种方法的结果差异在 $\pm 22\%$ 以内. 进而对该园区典型企业的代表性产品进行计算方法应用, 可得到精准的 VOCs 产生关键环节和组分. 案例研究表明这一方法在定量的化工生产参数支持下估算精细化工工艺过程的 VOCs 产生量具有较好的精准性、简便性和可靠性.

关键词: 精细化工; 化工园区; 工艺过程; VOC 产生量; 化工流程模拟

中图分类号: X196 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)03-1116-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201909088

Accounting Methods of VOCs Emission Associated with Production Processes in a Fine Chemical Industrial Park

YE Han-yun¹, TIAN Jin-ping^{1,2,*}, CHEN Lü-jun^{1,2,3}

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Center for Ecological Civilization, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Water Science and Technology, Department of Environment, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) are one of the key atmospheric pollutants associated with great impact on air quality. Industrial sources have become the most important source of VOCs emissions in China, of which the chemical industry accounts for a large part. At present, more than half of chemical manufacturers are clustered in chemical industrial parks (CIPs), thus the control of VOCs in CIPs is crucial. This study analyzed the production processes of the fine chemical industry and the principle of VOCs production, and then proposed an accounting model of VOCs emissions associated with production processes, based on a typical fine chemical industrial park: Hangzhou Bay Shangyu Economic and Technological Development Area (HSEDA). The quantity of VOCs generation in the main production processes, such as feeding, heating, chemical reaction gas take-off, cleaning, vacuum pumping, pressure release, and evaporating, were calculated. Meanwhile, the chemical process simulation software Aspen was also employed to simulate the VOCs generation in these processes. The methods were applied to 14 representative products in HSEDA and the feature of VOCs generation in the chemical processes mentioned above, and components were revealed. The results of the two methods were compared, and the difference between the two methods was within $\pm 22\%$ except for the pressure release process. The model and accounting methods proposed in this study will have sound applicability in accounting for VOCs emissions in fine chemical industrial parks underpinned by quantitative chemical industry production parameters.

Key words: fine chemical industry; chemical industrial park; chemical production process; VOC generation; process simulation

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是我国现阶段亟待解决的重要大气污染问题之一. VOCs 中普遍存在对人体健康有明显损害的组分, 如苯和 1,3-丁二烯等具有致癌性^[1]. VOCs 中也存在诸多能引起异味的组分, 且人体对某些 VOCs 组分非常敏感, 研究发现较强烈的感官刺激性在工业园区废气排放口普遍存在^[2]. 此外, VOCs 是细颗粒物 (PM_{2.5}) 和臭氧的重要前体物质, 因此 VOCs 污染防治对改善当前中国空气质量至关重要.

近年来, 工业源已经成为中国最主要的 VOCs 排放源^[1]. 2013 年, 中国工业 VOCs 排放量达到

29.36 Tg^[3]. 化工企业, 尤其是石油化工, 大部分均存在使用或生产挥发性较强的有机物质的情况, 因此化工行业的排放对 VOCs 总排放量贡献较大^[4-6]. 而化工企业大量集聚于化工园区中已经成为化工行业发展的趋势. 2018 年, 中国已有 676 家化工园区, 总产值占石油化学工业的 60%.

国内针对化工园区 VOCs 排放特征研究较多以

收稿日期: 2019-09-09; 修订日期: 2019-10-18

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC0214105)

作者简介: 叶菡韵 (1997~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为产业生态学, E-mail: syxyehanyun@126.com

* 通信作者, E-mail: tianjp@tsinghua.edu.cn

石油化工园区为对象,结果发现生产所用溶剂的挥发对 VOCs 排放总量有重要贡献^[7,8]. 对医药制造过程 VOCs 排放的研究发现含氧 VOCs 为主要组分^[9]. 化学合成类制药工业的主要 VOCs 组分有异丙醇和丙酮等^[10]. 郭凤艳等^[11]基于采样分析研究表明装置区无组织排放对周围环境 VOCs 浓度的影响最大,其次为储罐区排放,但这一结论并不具有普适性^[12~14]. 这一领域的国外文献主要分析了工业园区的排放对整个城市的影响^[15,16]. 园区内部各 VOCs 排放源的研究发现无组织排放和储罐排放之和接近排放总量的 80%^[17]. 交通源可能会对园区 VOCs 有较大贡献^[18,19]. 此外,还有少量研究涉及了各生产环节的排放. 沈伯雄等^[20]指出在维生素 C 的生产过程中,甲醇的排放主要集中于酯化反应和离心操作排气,两者分别占总排放量的 50% 和 39%. 其他还有分析生产温度与 VOCs 排放量关系的研

究,如 Badol 等^[21]通过对石化生产工艺的研究,发现生产温度较高时,工业源对下风向城市的污染贡献较高.

有研究表明设备管线泄漏、储罐排放和化学反应过程排放对化工园区 VOCs 产生量具有重要贡献. 然而,现有研究对精细化工园区的研究仍较少,特别是与化工生产工艺过程关联的 VOCs 产生量尚需深入揭示. 在研究方法上,现有研究多使用排放系数法或反向估算法(根据排放口监测气量和 VOCs 浓度反算 VOCs 总量,如图 1),此类方法无法将 VOCs 的产生分别溯源到各工艺环节,且一些组分易受仪器检出限和检测时间的约束.

基于上述分析,本研究提出从分析精细化工生产过程特点及 VOCs 的产生机制出发,根据工艺过程参数及物料性质,正向核算 VOCs 产生量(见图 1).

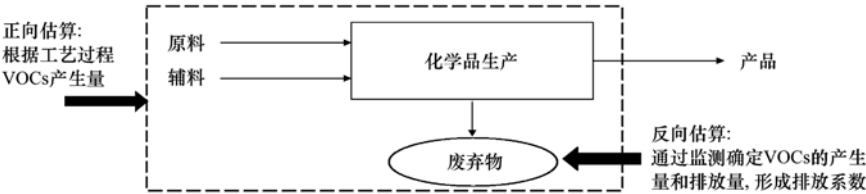


图 1 VOCs 估算基本原理示意
Fig. 1 Principles of VOCs emission accounting

本研究也对 VOCs 产生量的两种核算方法进行介绍,分别为基于文献[22]和基于化工流程模拟软件的正向核算,两种方法的结果可相互进行对照. 第三部分将两种方法应用到典型精细化工园区,第四部分讨论基于工艺过程正向核算 VOCs 产生量方法的优势和不确定性.

1 材料与方法

本研究提出从精细化工生产工艺特点及 VOCs 产生原理,正向推算工艺过程中 VOCs 的产生情况. 因此,首先需分析精细化工生产模式及生产流程中产生 VOCs 的主要环节,建立计算 VOCs 产生量的概念模型,然后根据 VOCs 产生原理,分别对各环节建立合适的 VOCs 产生量计算方法.

1.1 概念模型

精细化工的生产一般采用序批式、非连续生产,整个生产流程可分为 4 个过程:储运过程,化学反应过程,分离及产品相的加工提纯、废弃物处理过程,其中后 3 个过程是主要工艺过程,各过程 VOCs 产生环节如图 2 所示. 其中,资源回收一般为利用蒸发法回收溶剂.

根据图 2 生产基本模式建立的 VOCs 产生量计算概念模型如式(1)所示.

$$G_{总} = N \times D_{储运} + N' \times D_{主要工艺} \tag{1}$$

式中, $G_{总}$ 为 VOCs 产生总量, $D_{储运}$ 和 $D_{主要工艺}$ 为单批次储运过程、主要工艺过程的产生量, N 和 N' 为储运和生产批次. $D_{储运}$ 和 $D_{主要工艺}$ 的计算方法如式(2)和(3)所示.

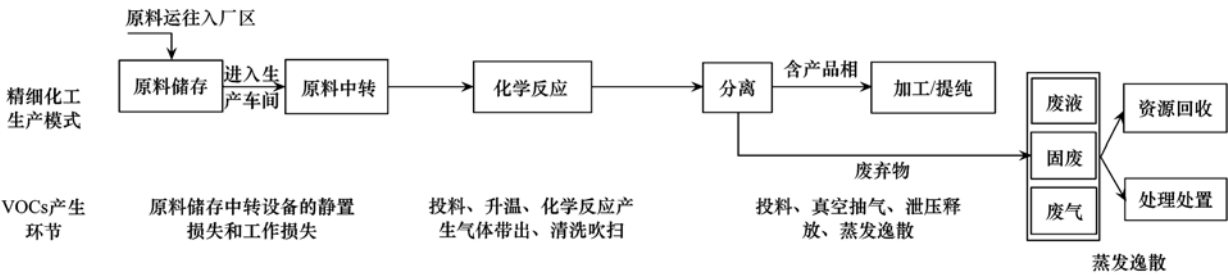


图 2 精细化工生产基本模式
Fig. 2 Production processes of the fine chemical industry

$$D_{\text{储运}} = \sum (D_{\text{静置}} + D_{\text{工作}}) \quad (2)$$

$$D_{\text{主要工艺}} = D_{\text{投料}} + D_{\text{加热}} + D_{\text{真空抽气}} + D_{\text{清洗吹扫}} + D_{\text{泄压释放}} + D_{\text{蒸发逸散}} + D_{\text{反应气带出}} \quad (3)$$

式中, $D_{\text{静置}}$ 和 $D_{\text{工作}}$ 为一个储罐的静置损失和工作损失. $D_{\text{投料}}$ 、 $D_{\text{加热}}$ 、 $D_{\text{真空抽气}}$ 、 $D_{\text{清洗吹扫}}$ 、 $D_{\text{泄压释放}}$ 、 $D_{\text{蒸发逸散}}$ 和 $D_{\text{反应气带出}}$ 分别为工艺过程中投料、加热、真空抽气、清洗吹扫反应釜、泄压、蒸发和反应产生气体带出环节 VOCs 的产生量.

虽然工艺过程中还有设备管线泄漏也会产生 VOCs,但是这一类 VOCs 的产生与上述 VOCs 产生环节有较大区别. 设备管线泄漏不具有明确产生点,无法进行集中收集和集中处理,而上述各环节 VOCs 产生都具有收集可能. 因此,在本研究中暂未将这部分 VOCs 包括在内. 此外,本研究也未将敞开液面挥发(废水收集、储存、处理以及开式循环冷却水)的 VOCs 排放包括在内. 研究表明,废水处理区域 VOCs 排放造成的总职业暴露风险远低于化工生产区域^[23].

1.2 基于工艺过程的 VOCs 产生量计算方法

储罐的静置损失和工作损失已有成熟的计算方法. 本研究采用了 EPA 建立的半经验半理论公式,国内近期发布的相关文件,如文献[24]都应用了这套公式.

对主要工艺过程各环节 VOCs 产生量的计算,首先需要了解 VOCs 产生的原理. 由于设备敞口面积有限,有机液体直接挥发进入大气的量可以忽略, VOCs 的产生主要是因为设备中的惰性气体携带有机蒸气进入大气. 惰性气体通常为氮气,精细化工生产过程在投料前往往用氮气对生产系统进行吹扫、置换等操作,以保证生产安全. 以投料过程为例,如图 3 所示,随着物料的加入,反应釜上部空间气体从出气口离开,将挥发的有机蒸气一起带出,导致 VOCs 产生.

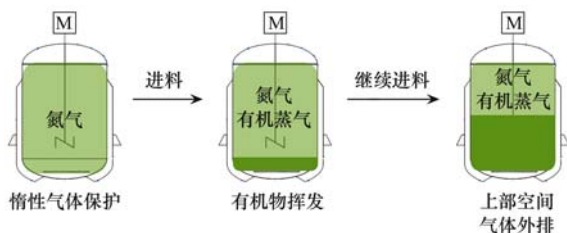


图 3 投料过程 VOCs 产生过程示意

Fig. 3 Principle of VOCs production in feeding

因此, VOCs 的产生量就是离开反应体系的惰性气体(或反应产生的气体)体积乘以离开的气体中 VOCs 组分的浓度. 为简化计算,前者可用气体状态方程计算,后者可用拉乌尔定律计算得到. 文献[22]以相同的原理提出了计算公式.

1.3 基于化工流程模拟软件的 VOCs 产生量仿真

文献[22]给出的 VOCs 计算公式做出了一定的理想化假设并进行了必要的简化处理,使用了理想气体状态方程和拉乌尔定律等物理化学方法. 然而,实际情况往往不能满足这些公式所要求的理想条件假设,因此,本研究利用化工流程模拟软件 Aspen 对主要工艺部分的各环节进行模拟,并对两种方法的结果进行对比.

Aspen(advanced system for process engineering) 是 1981 年麻省理工学院(MIT)开发的流程模拟软件,目前已成为化工设计的常用标准模拟计算软件. Aspen 的一大优势在于集成了现有化学品性质数据库和热力学方法数据库,能使用户简便地调用物化性质数据,帮助用户选择合适的热力学计算方法,实现对真实情况的高度仿真模拟,在气液两相的热力学平衡领域尤为擅长. 应用插件 Aspen Batch 还可以实现序批式反应釜等设备的精细计算.

本研究以蒸发过程为例,说明蒸发脱除甲苯过程中甲苯逸散量计算的过程. 首先应用 Aspen Batch 对反应釜加入甲苯,打开夹套蒸汽加热至 130℃ 蒸发甲苯,获取出口物料组成数据. 再应用 Aspen Plus 将出口物料组成输入换热器 HEATX 模拟冷凝回收甲苯过程,并用闪蒸器 FLASH2 分离得到未被冷凝的气态甲苯,即为蒸发过程中甲苯的逸散量,如图 4 所示.

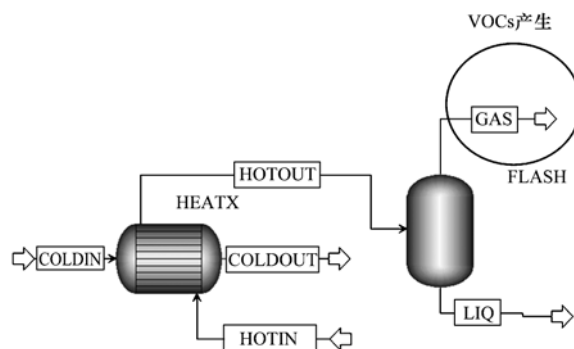


图 4 冷凝回收甲苯模拟装置

Fig. 4 Toluene condensation simulator

2 结果与分析

按照以上计算方法,以国内典型精细化工园区——杭州湾上虞经济技术开发区(上虞园区)为例,对园区典型企业的代表性产品生产过程的 VOCs 产生量进行分析. 上虞园区位于浙江省上虞区,园区重点发展了染料、医药及专用精细化学品. 染料方面,上虞园区已发展成为中国最重要的分散染料生产基地;医药方面,以氟喹诺酮类抗生素为主要产品. 此外,园区还有特种表面活性剂制造和氟材制造等其他化工类企业^[25].

本研究选取了上虞园区 10 个医药(农药)产品、2 个染料产品和 2 个其他化工产品案例进行分析,涉及 35 种溶剂使用. 两种 VOCs 产生量计算方法的分析、基于工艺过程的 VOCs 产生量计算结果如下.

2.1 两种 VOCs 产生量计算方法结果对比

在主要工艺过程所有 VOCs 产生环节中,各选取一个案例分别运用文献[22]和 Aspen 系列软件

模拟计算,如表 1 所示. 为了避免选取单一案例可能带来的偏差,对不同环节选择了不同的溶剂使用案例进行计算结果比较. 结果表明,以仿真模拟结果为参照,文献[22]计算结果与其对比,除泄压释放过程外,差异在 $\pm 22\%$ 以内,说明基于精细化工生产过程 VOCs 产生机制的 VOCs 产生量计算方法具有较好的可靠性.

表 1 不同计算方法对比¹⁾
Table 1 Comparison of the two methods

产生环节	溶剂	文献[22]结果/g	仿真结果/g	差异/%
投料-加热	DMAC	61	50	22
清洗	三乙胺	9 370	8 460	11
泄压释放	异丙醇	704	172	309
真空抽气	乙酸乙酯	183	150	22
蒸发	甲苯	22 210	25 330	-12
反应气带出	甲醇	29 150	37 220	-22

1) 文献[22]中给出的蒸发逸散公式只适用于敞口蒸发,不符合实际生产情况,因此将公式改造如下:蒸发表面积 A 取值为蒸发釜上部排气口的面积,计算结果再乘以 $(1 - \text{冷凝效率 } \eta)$

表 1 中两种方法得到的 VOCs 产生量存在差异的原因除了文献[22]采用了简单理想化计算公式之外,还有以下 4 个方面.

(1) 物性方法的选择 Aspen Plus 提供了帮助用户选择物性方法的 Help 程序,该程序的第一步是要求用户选择主要目的是所用化学品物性参数的估计还是整个流程的模拟. 在仿真过程中,本研究选择了后者,然后根据系列问题最终选出了 NRTL 方法,而在根据文献[22]公式进行计算的过程中,本研究选择了前者以估计饱和蒸气压,然后根据系列问题最终选出了 Peng-Rob 方法. 这两种热力学方法的估算结果可能有一定差异.

(2) 数值计算误差 软件以 kg 为单位进行数值计算,而这一过程 VOCs 产生一般以 g 为单位,数量级的差异导致软件的数值计算误差对结果有重要影响.

(3) 输入参数差异 各环节投加的物料中不可避免有分子量较大、结构复杂的中间体或产物存在,这些物质未能全部收入 Aspen 数据库中. 考虑到这些物质沸点较高,且摩尔数较少,所以在仿真模拟中直接忽略了这些物质,没有输入系统,但文献[22]计算中未完全忽略这些物质,导致 Aspen 仿真过程摩尔分数偏大.

(4) 计算原理差异 例如在清洗吹扫过程中,文献[22]公式的构造隐含了其默认离开反应釜的气相中有机蒸气达到饱和,而实际仿真过程中发现存在未达到饱和的时间.

此外,泄压过程两种计算方法差异较大,一个主要原因是由于泄压过程主要来自于压滤机固液

分离,涉及气液固三相系统计算,仿真数据输入中忽略高沸点中间体和产物以及固相物质的影响较大.

2.2 各工艺过程 VOCs 产生量的贡献率

上虞园区精细化工产品生产各环节的 VOCs 产生量贡献率如图 5 所示. 贡献率最大的是蒸发环节,占比超过 50%. 其次为清洗吹扫反应釜环节,占比 17.3%,第三为泄压环节,占比 10.3%,这 3 个环节总占比达到 80%,为 VOCs 产生的主要环节. 投料、加热、反应产生气体带出这 3 个环节分别占比 7.7%、5.7%和 5.2%,对 VOCs 的总产生量也有一定贡献. 物料储存、中转和真空抽气过程中的 VOCs 产生量贡献率均 $< 1\%$.

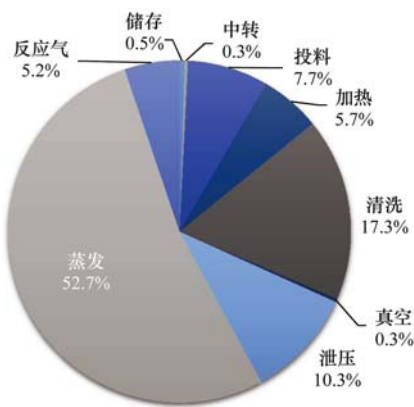


图 5 上虞园区精细化工产品生产各环节对 VOCs 产生总量的贡献率

Fig. 5 Contribution of each VOCs generation process in production of fine chemical products in HSEDA

2.3 不同类型的溶剂消耗率
各溶剂相应 VOCs 组分产生量与溶剂投加量之

比(消耗率)如图6所示.除甲基叔丁基醚外,园区常用的溶剂消耗率变化范围在5%以内,基本符合生产实践经验.甲基叔丁基醚的消耗率达到了20%,超出了一般生产经验范围.经检查,甲基叔丁基醚消耗率异常的原因是在清洗吹扫反应釜过程中挥发量很大.甲基叔丁基醚的挥发性强,且在清洗时使用的惰性气体多,加之所研究产品生产中甲基叔丁基醚

的使用量较少,所以消耗率较大.

此外,消耗率较大的溶剂还有三乙胺、二氯乙烷、正庚烷和异丙醇.前二者同样为清洗吹扫反应釜过程中挥发量较大且投加量较少.后二者都被用于产品生产工艺的末端,主要作用为医药产品重结晶提纯溶剂,在离心和干燥等后处理环节中产生了较大的挥发.

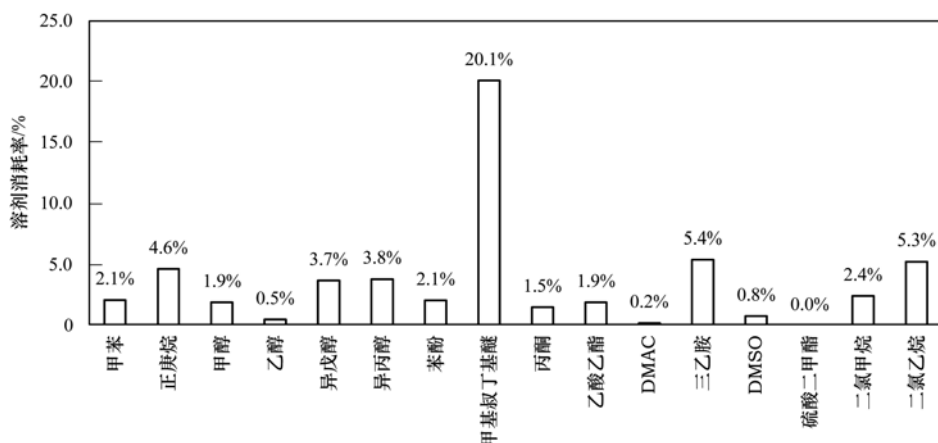


图6 各组分消耗率

Fig. 6 Consumption rate of the solvents used

3 讨论

通过与软件仿真结果的比较和案例应用,可见基于精细化工生产工艺特点及 VOCs 产生原理,正向计算工艺过程 VOCs 产生量具有较好的可靠性.进一步对其应用前景及不确定性分析如下.

3.1 应用前景

从应用案例可见基于精细化工生产工艺特点及 VOCs 产生原理,正向计算 VOCs 产生量的方法具有以下 3 个优点.

(1)精准性 能将工艺过程中 VOCs 的产生源信息精准到投料、加热等各操作步骤,可识别出 VOCs 产生的关键环节和关键组分,定量支撑了从工艺过程精确控制 VOCs 产生,可发现可能被忽视的 VOCs 产生关键环节,如清洗吹扫反应釜环节,以及可能有较大消耗率的溶剂,可帮助企业有针对性地进行 VOCs 源头削减和溶剂消耗量削减.根据案例研究,精细化工园区应重点关注对 VOCs 产生量贡献较大的蒸发逸散、清洗吹扫反应釜、泄压释放等过程;在新产品的开发中尽量避免使用甲基叔丁基醚等消耗率大的溶剂.

(2)简便性 这一方法可与仪器检测形成较好地互补.在 VOCs 产生量较小、取样不便等情况下,这一方法可较简便地对 VOCs 产生量进行估算,实用性较强.适合化工企业内 VOCs 产生量控制.

(3)可靠性 基于精细化工生产工艺特点及

VOCs 产生原理正向计算 VOCs 产生量,有别于排放系数经验公式,能适用于变化复杂、各产品间差异较大的精细化工行业.通过软件仿真模拟对照,证明应用理想化热力学方法并不会对结果造成大的影响,结果可靠性较好.

3.2 不确定性分析

虽然基于精细化工生产工艺特点及 VOCs 产生原理,正向计算 VOCs 产生量的方法具有较好的可靠性,但因这一方法需要详尽的化工生产工艺数据作为支撑,数据的可得性及数据精度对结果有较大的影响.以蒸发过程为例,单次蒸发 VOCs 产生量如式(4)所示^[22]

$$D_{\text{蒸发}} = \frac{M_i K_i A P_i}{R T_L} t (1 - \eta) \quad (4)$$

式中, $D_{\text{蒸发}}$ 为使用蒸发法脱除溶剂和回收溶剂过程中,挥发性有机物 i 的产生量(kg); K_i 为气液间传质系数($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$); A 为蒸发表面积(m^2),本研究中取值为蒸发釜上部排气口面积; P_i 为挥发性有机物 i 的饱和蒸气压(kPa); R 为理想气体常数; T_L 为液体的温度(K); t 为蒸发时间(h); M_i 为计算组分 i 的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); η 为冷凝效率.

由式(4)可知,蒸发过程 VOCs 产生量与 A 和 t 均成正比,这两个参数对结果具有较大的影响.蒸发表面积 A 和蒸发时间 t 均为精细化工企业生产中的细节数据,不同产品生产规模差异很大、所用蒸发设备多样,研究中较难获取详尽的数据,因此,对结

果的精度易造成有较大影响,在一厂一策精细化 VOCs 减排管理实践中,需加强企业生产设备及工艺基础信息的收集完善。

4 结论

(1)精细化工生产中 VOCs 产生的机制是因为设备中的惰性气体携带有机蒸气进入大气,主要工艺过程中 VOCs 的产生环节有:投料、升温、化学反应产生气体带出、清洗吹扫、真空抽气、泄压释放和蒸发逸散。

(2)运用化工流程模拟软件 Aspen 进行了主要工艺过程中 VOCs 产生环节的产生量估算,与运用文献[22]推荐公式的计算结果相比,除泄压释放环节外,两种方法的结果差异在 $\pm 22\%$ 以内。

(3)以典型精细化工园区杭州湾上虞经济技术开发区为例,对 10 个医药(农药)产品、2 个染料产品和 2 个其他化工产品及其生产中涉及的 35 例溶剂使用案例,对工艺过程的 VOCs 产生量进行估算,发现蒸发逸散、清洗吹扫和泄压释放环节为 VOCs 产生的主要环节,贡献率分别为 52.7%、17.3% 和 10.3%。消耗率较高的溶剂有甲基叔丁基醚、三乙胺、二氯乙烷、正庚烷和异丙醇。精细化工多采用间歇式生产,不同批次之间惰性气体清洗吹扫置换产生的 VOCs 是生产中需进一步加强控制的重要环节。

参考文献:

- [1] Lin Y, Xie Q, Li X, *et al.* Profile and source apportionment of volatile organic compounds from a complex industrial park[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2019, **21**(1): 9-18.
- [2] 孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 等. 工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估[J]. *环境科学*, 2019, **40**(9): 3962-3972.
- Meng J, Zhai Z X, Jing B Y, *et al.* Characterization and health risk assessment of exposure to odorous pollutants emitted from industrial odor sources[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(9): 3962-3972.
- [3] Zheng C H, Shen J L, Zhang Y X, *et al.* Quantitative assessment of industrial VOC emissions in china: historical trend, spatial distribution, uncertainties, and projection[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **150**: 116-125.
- [4] 展先辉. 天津市石化行业 VOCs 源排放成分谱及排放特征研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2015.
- [5] 赵锐, 黄络萍, 程军, 等. 成都市工业源重点 VOC 排放行业排放清单及空间分布特征[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(4): 1358-1367.
- Zhao R, Huang L P, Cheng J, *et al.* VOC emissions inventory from the key industries in chengdu city and its associated spatial distribution characteristics[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(4): 1358-1367.
- [6] 李璇, 王雪松, 刘中, 等. 宁波人为源 VOC 清单及重点工业行业贡献分析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2497-2502.
- Li X, Wang X S, Liu Z, *et al.* Anthropogenic VOC emission inventory and contribution from industrial sources in Ningbo[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(7): 2497-2502.
- [7] 胡天鹏, 李刚, 毛瑶, 等. 某石油化工园区秋季 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 517-524.
- Hu T P, Li G, Mao Y, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs of a petrochemical industrial park during autumn in China[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 517-524.
- [8] 高松, 崔虎雄, 伏晴艳, 等. 某化工区典型高污染过程 VOCs 污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(11): 4094-4102.
- Gao S, Cui H X, Fu Q Y, *et al.* Characteristics and source apportionment of VOCs of high pollution process at chemical industrial area in winter of China[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(11): 4094-4102.
- [9] 周子航, 邓也, 吴柯颖, 等. 成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱[J]. *环境科学*, 2019, **40**(9): 3949-3961.
- Zhou Z H, Deng Y, Wu K Y, *et al.* Source profiles of VOCs associated with typical industrial processes in Chengdu[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(9): 3949-3961.
- [10] 何华飞, 王浙明, 许明珠, 等. 制药行业 VOCs 排放特征及控制对策研究——以浙江为例[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(12): 2271-2277.
- He H F, Wang Z M, Xu M Z, *et al.* Studies on the emission characteristics and countermeasures of VOCs from pharmaceutical industry—based on Zhejiang Province[J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(12): 2271-2277.
- [11] 郭凤艳, 刘芯雨, 程晓娟, 等. 天津临港某石化企业 VOCs 排放特征研究[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(6): 2072-2079.
- Guo F Y, Liu X Y, Cheng X J, *et al.* Study on VOCs emission characteristic of a petrochemical enterprise in Tianjin Lingang[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(6): 2072-2079.
- [12] 刘锦, 王秀艳, 杨文, 等. 天津临港石化企业 VOCs 排放特征及环境影响[J]. *环境科学研究*, 2018, **31**(2): 215-220.
- Liu J, Wang X Y, Yang W, *et al.* Emission characteristics and environmental impact of VOCs in Tianjin Lingang petrochemical enterprises[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(2): 215-220.
- [13] 何梦林, 肖海麟, 陈小方, 等. 化工园区基于排放环节的 VOCs 排放特征研究[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(1): 38-48.
- He M L, Xiao H L, Chen X F, *et al.* Emission characteristics of volatile organic compounds in chemical industry park based on emission links[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(1): 38-48.
- [14] 张桂芹, 李思远, 潘光, 等. 化工企业优控 VOCs 污染物分析及生成机理[J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(4): 1380-1389.
- Zhang G Q, Li S Y, Pan G, *et al.* Determination and formation mechanism of precedence-controlled VOCs pollutants in chemical plant[J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(4): 1380-1389.
- [15] Okada Y, Nakagoshi A, Tsurukawa M, *et al.* Environmental risk assessment and concentration trend of atmospheric volatile organic compounds in Hyogo Prefecture, Japan[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**(1): 201-213.
- [16] An J L, Zhu B, Wang H L, *et al.* Characteristics and source apportionment of vocs measured in an industrial area of Nanjing, Yangtze River Delta, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **97**: 206-214.
- [17] Yen C H, Horng J J. Volatile organic compounds (VOCs) emission characteristics and control strategies for a petrochemical

- industrial area in middle Taiwan[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2009, **44**(13): 1424-1429.
- [18] Liu P W G, Yao Y C, Tsai J H, *et al.* Source impacts by volatile organic compounds in an industrial city of southern Taiwan[J]. Science of the Total Environment, 2008, **398**(1-3): 154-163.
- [19] Chang T Y, Lin S J, Shie R H, *et al.* Characterization of volatile organic compounds in the vicinity of an optoelectronics industrial park in Taiwan[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2010, **60**(1): 55-62.
- [20] 沈伯雄, 胡国丽, 李冬倩. 我国维生素 C 生产过程甲醇挥发损失的估算[J]. 环境科学研究, 2012, **25**(12): 1387-1392.
- Shen B X, Hu G L, Li D Q. Estimation of methanol volatilization loss from vitamin C production processes in China[J]. Research of Environmental Sciences, 2012, **25**(12): 1387-1392.
- [21] Badol C, Locoge N, Galloo J C. Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions - Part II: source contribution assessment using the Chemical Mass Balance (CMB) model[J]. Science of the Total Environment, 2008, **389**(2-3): 429-440.
- [22] HJ 992-2018, 污染源强核算技术指南 制药工业[S].
- [23] Zhang Z J, Yan X Y, Gao F L, *et al.* Emission and health risk assessment of volatile organic compounds in various processes of a petroleum refinery in the Pearl River Delta, China [J]. Environmental Pollution, 2018, **238**: 452-461.
- [24] 上海市环境环保局. 上海市石化行业 VOCs 排放量计算方法(试行) [EB/OL]. <http://sthj.sh.gov.cn/fa/cms/xxgk/AC45/AC4502000/AC4502001/2016/02/91591.htm>, 2016-02-04.
- [25] Tian J P, Shi H, Chen Y, *et al.* Assessment of industrial metabolisms of sulfur in a Chinese fine chemical industrial park [J]. Journal of Cleaner Production, 2012, **32**: 262-272.



CONTENTS

Evolution of the Distribution of PM _{2.5} Concentration in the Yangtze River Economic Belt and Its Influencing Factors	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1013)
Chemical Characteristics and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in Atmosphere Aerosols over the East China Sea Island During Winter and Summer	FANG Yan, CAO Fang, FAN Mei-yi, <i>et al.</i>	(1025)
Analysis of Chemical Components and Sources of PM _{2.5} During Autumn and Winter in Yangquan City	WANG Cheng, YAN Yu-long, XIE Kai, <i>et al.</i>	(1036)
Chemical Compositions and Sources of <i>n</i> -Alkanes and Saccharides in PM _{2.5} from Taian City During the Summer	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, YANG Qian-cai, <i>et al.</i>	(1045)
Physical and Chemical Characteristics of Atmospheric Particles in Autumn in Mt. Huangshan	BIAN Yi-shu, YIN Yan, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(1056)
Characteristics of Aerosol Optical Depth in the Urban Area of Beibei and Its Correlation with Particle Concentration	ZENG Wei, HAO Qing-ju, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1067)
Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industries in Zibo	WANG Yu-yan, WANG Xiu-yan, DU Miao, <i>et al.</i>	(1078)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Atmospheric VOCs in Ezhou City	FU Yu-meng, YANG Hong-gang, LU Min-yu, <i>et al.</i>	(1085)
Producing Coefficients and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Automobile Manufacturing Industry in Zhejiang Province	TENG Fu-hua, YANG Zhong-ping, DONG Shi-bi, <i>et al.</i>	(1093)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds Emission from the Metal Packaging Industry Based on Analysis of Process	WANG Di, NIE Lei, ZHAO Wen-juan, <i>et al.</i>	(1099)
Profile Characteristics of VOCs from Wood and Economic Crop Burning	NIU Zhen-zhen, KONG Shao-fei, YAN Qin, <i>et al.</i>	(1107)
Accounting Methods of VOCs Emission Associated with Production Processes in a Fine Chemical Industrial Park	YE Han-yun, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun	(1116)
HONO Observation and Assessment of the Effects of Atmospheric Oxidation Capacity in Changzhou During the Springtime of 2017	SHI Xiao-wen, GE Yi-feng, ZHANG Yu-chan, <i>et al.</i>	(1123)
Analysis of Activity and Its Emissions Trend for Construction Equipment in China	PANG Kai-li, ZHANG Kai-shan, MA Shuai, <i>et al.</i>	(1132)
Air Pollutant Emission Inventory from LTO Cycles of Aircraft in the Beijing-Tianjin-Hebei Airport Group, China	HAN Bo, KONG Wei-kai, YAO Ting-wei, <i>et al.</i>	(1143)
Particle Size Distribution of PM Emission from In-use Gasoline and Diesel Vehicles	WANG Rui-ning, HU Qing-yao, REN Hong-juan, <i>et al.</i>	(1151)
Impact of Parameterization on the Estimation of Ammonia Emissions: A Case Study over the Yangtze River Delta	ZHANG Qi, HUANG Ling, YIN Si-jia, <i>et al.</i>	(1158)
Characteristics and Source Apportionment of Dustfall Pollution in the Coal Mine Area and Surrounding Areas of Wuhai City in Spring	WU Hong-xuan, SHI Chang-qing, ZHANG Yan, <i>et al.</i>	(1167)
Variations of Stable Oxygen and Deuterium Isotopes in River and Lake Waters During Flooding Season Along the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River Regions	LI Jing, WU Hua-wu, ZHOU Yong-qiang, <i>et al.</i>	(1176)
Water Sources and Factors Controlling Hydro-chemical Compositions in the Yiluo River Basin	LIU Song-tao, ZHANG Dong, LI Yu-hong, <i>et al.</i>	(1184)
Chemical Evolution of Groundwater in the Tacheng Basin of Xinjiang in the Process of Urbanization	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(1197)
Remote Sensing Monitoring on Spatial Differentiation of Suspended Sediment Concentration in a River-Lake System Based on Sentinel-2 MSI Imaging: A Case for Shengjin Lake and Connected Yangtze River Section in Anhui Province	WANG Hang-hang, WANG Jie, CUI Yu-huan	(1207)
CDOM Optical Characteristics and Related Environmental Factors of High-turbidity Waters on the Loess Plateau	LIANG Xiao-wen, SHAO Tian-tian, WANG Tao	(1217)
Effects of Artificial Destratification and Induced-natural Mixing on Water Quality Improvement in a Drinking Water Reservoir	WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1227)
Effect of Filter Speed and Water Quality on Ammonia Removal in Groundwater Containing Iron, Manganese, and Ammonia at Low Temperature	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i>	(1236)
Long-term Variation Characteristics of Zooplankton Community Structure in Meiliang Bay, Lake Taihu	YANG Jia, ZHOU Jian, QIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1246)
Community of Benthic Diatoms and Their Relationship with Aquatic Environmental Factors in the Tangwang River, China	XUE Hao, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i>	(1256)
Succession Characteristics and Water Quality Responsiveness Evaluation of FG and MBFG in Yanlong Lake Water Source Ecological Purification System	WANG Lian, LI Xuan, MA Wei-xing, <i>et al.</i>	(1265)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output and Loss Flux in the Shipanqiu Watershed, Three Gorges Reservoir Area	CHEN Shi-qi, LONG Yi, YAN Dong-chun, <i>et al.</i>	(1276)
Effect of Optimized Fertilization and Biochar Application on Phosphorus Loss in Purple Soil Sloping Farmland	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i>	(1286)
Use of Iron-modified Calcite as an Active Capping Material to Control Phosphorus Release from Sediments in Surface Water Bodies	BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1296)
Preparation of Tea Waste Biochar and Its Application in Tetracycline Removal from Aqueous Solution	FAN Shi-suo, LIU Wen-pu, WANG Jing-tao, <i>et al.</i>	(1308)
Adsorption Characteristics of Sulfamethazine on Three Typical Porous High-temperature Modified Solid Waste Materials	WANG Jing, ZHU Xiao-li, HAN Zi-yu, <i>et al.</i>	(1319)
Sorption of Polybrominated Diphenyl Ethers by Virgin and Aged Microplastics	XU Peng-cheng, GUO Jian, MA Dong, <i>et al.</i>	(1329)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Ruxi Tributary of the Three Gorges Reservoir	FANG Zhi-qing, WANG Yong-min, WANG Xun, <i>et al.</i>	(1338)
Distribution and Risk Assessment of OCPs in Surface Water, Sediments, and Fish from Lake Gucheng and Inflow and Outflow Rivers	KAN Ke-cong, GU Xiao-hong, LI Hong-min, <i>et al.</i>	(1346)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Hengshui Lake	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LÜ Yi-fan, <i>et al.</i>	(1357)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Organophosphate Esters in Beijing Municipal Wastewater Treatment Plant and the Receiving Water	ZHANG Zhen-fei, LÜ Jia-pei, PEI Ying-ying, <i>et al.</i>	(1368)
Advanced Nitrogen Removal Characteristics of Low Carbon Source Municipal Wastewater Treatment via Partial-denitrification Coupled with ANAMMOX	MA Bin, XU Xin-xin, GAO Mao-hong, <i>et al.</i>	(1377)
Stable Nitrite Accumulation and Phosphorus Removal from High-nitrate and Municipal Wastewaters in a Combined Process of Partial Denitrification and Denitrifying Phosphorus Removal (PD-DPR)	WANG Qiu-ying, YU De-shuang, ZHAO Ji, <i>et al.</i>	(1384)
Start-up of CANON Process and Short-cut Nitrification in a Pilot-scale MBBR Reactor	FU Kun-ming, YANG Zong-yue, LIAO Min-hui, <i>et al.</i>	(1393)
Influence of Antibiotics on the Denitrification Process of Antibiotic Resistant Denitrifying Bacteria and the Analysis of Microbial Community Structure	DAI Sha, LI Peng, PENG Wu-qing, <i>et al.</i>	(1401)
Aerobic Granular Sludge System with Multiple Influent-Aeration Operation Strategy	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i>	(1409)
Effect of Alkaline Sludge Fermentation Products on the Nitrification Process and Performance	QIU Sheng-jie, LIU Jin-jin, LI Xi-yao, <i>et al.</i>	(1418)
Effect of Sulfate on the Migration and Transformation of Methylmercury in Advanced Anaerobic Digestion of Sludge	HE Xiang-lin, LIU Ji-bao, YIN Yong-guang, <i>et al.</i>	(1425)
Spatial-temporal Variation and Source Change of Heavy Metals in the Cropland Soil in the Industrial City	LI Yan-ling, LU Yi-fu, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i>	(1432)
Assessment and Spatial Characteristics Analysis of Human Health Risk of Heavy Metals in Cultivated Soil	JI Chao, HOU Da-wei, LI Fa-zhi, <i>et al.</i>	(1440)
Microbial Diversity and Physicochemical Properties of Rhizosphere Microenvironment in Saline-alkali Soils of the Yellow River Delta	ZHAO Jiao, XIE Hui-jun, ZHANG Jian	(1449)
Effects of Different Land Use Types on the Molecular Ecological Network of Soil Bacteria	LI Bing, LI Yu-shuang, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>	(1456)
Responses of Soil Organic Carbon Fractions to Land Use Types in Hilly Red Soil Regions, China	ZHANG Xiao-fang, ZHENG Sheng-meng, XIA Yin-hang, <i>et al.</i>	(1466)
Effect of Organic Fertilizer and Inorganic Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from Fluvio-aquic Soil in the North China Plain	SUN He-yang, WAN Zhong-mei, LIU De-yan, <i>et al.</i>	(1474)
Characteristics of Heavy Metal Absorption by Winter Wheat and Its Quantitative Relationship with Influencing Factors	WANG Yi-wen, RUI Yu-kui, LI Zhong-yang, <i>et al.</i>	(1482)
Effect of Calcium Magnesium Phosphate on Remediation Paddy Soil Contaminated with Cadmium Using Lime and Sepiolite	YAN De-mei, GUO Zhao-hui, HUANG Feng-lian, <i>et al.</i>	(1491)
Passivation and Remediation Effects and Mechanisms of Plant Residual Modified Materials on Lead-Contaminated Soils	FANG Ya-li, ZHU Zong-qiang, ZHAO Ning-ning, <i>et al.</i>	(1498)
Effects of Exogenous Spermidine on Seed Germination and As Uptake and Accumulation of Rice Under As ⁵⁺ Stress	LIU Shu-jin, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i>	(1505)