

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法

杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年5月

第42卷 第5期
Vol.42 No.5

目次

北京冬季 PM _{2.5} 中有机气溶胶的化学特征和来源解析	徐楠, 王甜甜, 李晓, 唐荣志, 郭松, 胡敏 (2101)
北京地区 2019 年 2~3 月供暖结束后两次污染过程特征分析	尹晓梅, 蒲维维, 王继康, 刘湘雪, 乔林 (2110)
北京 2019 年冬季一次典型霾污染特征与成因分析	廉涵阳, 杨欣, 张普, 陈义珍, 杨小阳, 赵好希, 何友江, 赵丹婷 (2121)
青岛沿海地区夏季和冬季新粒子生成特征对比	孙悦, 朱玉姣, 孟赫, 刘兵, 刘玉虹, 董灿, 姚小红, 王文兴, 薛丽坤 (2133)
太原市城乡居民采暖季室内灰尘中重金属的污染特征及其生态风险评价	黄浩, 徐子琪, 严俊霞, 赵秀阁, 王丹璐 (2143)
西安市新装修公共场所空气污染物浓度分析及健康风险评价	范洁, 樊灏, 沈振兴, 党文鹏, 郑伟, 王志华, 付毅 (2153)
超低排放典型燃烧源颗粒物及水溶性离子排放水平与特征	胡月琪, 王铮, 郭建辉, 冯亚君, 丁萌萌, 颜旭 (2159)
合肥市夏季大气颗粒物中微生物群落的高通量测序分析	姜少毅, 孙博文, 代海涛, 王润芳, 马大卫, 朱仁斌 (2169)
郑州市细颗粒物时空差异及管控措施影响	董喆, 袁明浩, 苏方成, 张剑飞, 孙佳葆, 张瑞芹 (2179)
2016~2019 年江西省臭氧污染特征与气象因子影响分析	钱悦, 许彬, 夏玲君, 陈燕玲, 邓力琛, 王欢, 张根 (2190)
天山北坡城市群气溶胶光学特性时空分布特征	张喆, 王建丽, 王瑾杰, 陈香月, 刘兴涛, 阿提干·吾斯曼 (2202)
基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法	杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺 (2213)
太湖水体 Chl-a 预测模型 ARIMA 的构建及应用优化	李娜, 李勇, 冯家成, 单雅洁, 钱佳宁 (2223)
松花湖水水质空间差异及富营养化空间自相关分析	丁洋, 赵进勇, 张晶, 付意成, 彭文启, 陈渠昌, 李艳艳 (2232)
会仙岩溶湿地丰平枯水期地表水污染及灌溉适用性评价	朱丹尼, 邹胜章, 李军, 樊连杰, 赵一, 谢浩, 朱天龙, 潘民强, 徐利 (2240)
京杭大运河中下游段天然水化学变化特征及驱动因素	程中华, 邓义祥, 卓小可, 代丹, 于涛 (2251)
次降雨过程中不同土地利用配置对径流中氮流失的影响	罗义峰, 陈方鑫, 周豪, 龙翼, 严冬春, 谭文浩, 李丹丹, 陈晓燕 (2260)
碳氮同位素解析典型岩溶流域地下水中硝酸盐来源与归趋	任坤, 潘晓东, 梁嘉鹏, 彭聪, 曾洁 (2268)
冰封状态下里湖冰-水中浮游细菌群落结构差异	李文宝, 杨旭, 田雅楠, 杜蕾 (2276)
城市再生水河道沉积物细菌群落空间变化分析: 以京津冀北运河为例	邱莹, 靳燕, 苏振华, 邱琰茗, 赵栋梁, 郭道宇 (2287)
太湖春夏两季反硝化与厌氧氨氧化速率的空间差异及其影响因素	赵锋, 许海, 詹旭, 朱广伟, 郭宇龙, 康丽娟, 朱梦圆 (2296)
三峡库区典型支流水库浮游动植物群落结构特征及其与环境因子的关系	陈莎, 谢青, 付梅, 江韬, 王永敏, 王定勇 (2303)
铁硫改性生物炭去除水中的磷	桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 周强, 蔡雨麒, 邓颖, 田文清, 陈永志, 马娟 (2313)
钢渣对水体中磷的去除性能及机制解析	罗晓, 张峻搏, 何磊, 杨雪晶, 吕鹏翼 (2324)
BS-18 两性修饰膨润土对四环素和诺氟沙星复合污染的吸附	王新欣, 孟昭福, 刘欣, 王腾, 胡啸龙, 孙秀贤 (2334)
Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能	高闯闯, 刘海成, 孟无霜, 郝双玲, 薛婷婷, 陈国栋, Joseph Acquah (2343)
可见光驱动下罗丹明 B 自活化过硫酸盐降解双酚 A	张怡晨, 白雪, 石娟, 金鹏康 (2353)
铁钛共掺杂氧化铝诱导表面双反应中心催化臭氧氧化去除水中污染物	张帆, 宋阳, 胡春, 吕来 (2360)
硫化铁铜双金属复合材料的制备及除铬机制	屈敏, 王源, 陈辉霞, 王兴润, 徐红彬 (2370)
电催化-生物电化学耦合系统处理青霉素废水的机制	曲有鹏, 吕江维, 董跃, 冯玉杰, 张杰 (2378)
缺氧/好氧交替连续流的生活污水好氧颗粒污泥运行及污染物去除机制	李冬, 杨敬畏, 李悦, 李帅, 张诗睿, 王文强, 张杰 (2385)
反硝化除磷污泥聚集体内原位除磷活性及有机物浓度的影响	吕永涛, 姜晓童, 徒彦, 王旭东, 潘永宝, 刘爽, 崔双科, 王磊 (2396)
基于臭氧旁路处理的污泥原位减量技术工艺	薛冰, 刘宾寒, 韦婷婷, 王先恺, 陈思思, 董滨 (2402)
活性炭对城市有机固废厌氧消化过程抗生素抗性基因行为特征的影响	马佳莹, 王盼亮, 汪冰寒, 苏应龙, 谢冰 (2413)
6 种农业废弃物初期碳源及溶解性有机物释放机制	凌宇, 闫国凯, 王海燕, 董伟羊, 王欢, 常洋, 李丛宇 (2422)
中国典型农田土壤有机碳密度的空间分异及影响因素	李成, 王让会, 李兆哲, 徐扬 (2432)
不同水分条件和微生物生物量水平下水稻土有机碳矿化及其影响因子特征	刘琪, 李宇虹, 李哲, 魏晓梦, 祝贞科, 吴金水, 葛体达 (2440)
青藏高原林地土壤的氮转化特征及其影响因素分析: 以祁连山和藏东南地区为例	何芳, 张丽梅, 申聪聪, 陈金全, 刘四义 (2449)
基于物元可拓模型的兰州市主城区公园表土重金属污染评价	胡梦琨, 李春艳, 李娜娜, 吉天琪, 郑登友 (2457)
长期施用化肥和有机肥对稻田土壤重金属及其有效性的影响	夏文建, 张丽芳, 刘增兵, 张文学, 蓝贤瑾, 刘秀梅, 刘佳, 刘光荣, 李祖章, 王萍 (2469)
川南山区土壤与农作物重金属特征及成因	韩伟, 王成文, 彭敏, 王乔林, 杨帆, 徐仁廷 (2480)
宁东能源化工基地核心区表层土壤中多环芳烃的空间分布特征、源解析及风险评价	杨帆, 罗红雪, 钟艳霞, 王幼奇, 白一茹 (2490)
重金属钝化剂阻控生菜 Cd 吸收的功能稳定性和适用性	庞发虎, 吴雪姣, 孔雪菲, 曾宪, 王晓宇, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉 (2502)
典型污染稻田水分管理对水稻镉累积的影响	张雨婷, 田应兵, 黄道友, 张泉, 许超, 朱捍华, 朱奇宏 (2512)
油茶果壳改性生物炭吸附性能及其耦合淹水对土壤 Cd 形态影响	蔡彤, 杜辉辉, 刘孝利, 铁柏清, 杨宇 (2522)
土地利用变化对松花江下游湿地土壤真菌群落结构及功能的影响	徐飞, 张拓, 怀宝东, 隋文志, 杨雪 (2531)
渔业复垦塌陷地抗生素抗性基因与微生物群落	程森, 路平, 冯启言 (2541)
3 种常用除草剂对细菌抗生素耐药性的影响	李曦, 廖汉鹏, 崔鹏, 白玉丹, 刘晨, 文畅, 周顺桂 (2550)
污水再生利用微生物控制标准及其制定方法探讨	陈卓, 崔琦, 曹可凡, 陆韻, 巫寅虎, 胡洪营 (2558)
《环境科学》征订启事 (2439)	
《环境科学》征稿简则 (2479)	
信息 (2152, 2231, 2286)	

硫化铁铜双金属复合材料的制备及除铬机制

屈敏^{1,2,3,4}, 王源^{1,2,4}, 陈辉霞^{1,2,4*}, 王兴润⁵, 徐红彬^{1,2,3,4}

(1. 中国科学院绿色过程与工程重点实验室(中国科学院过程工程研究所), 北京 100190; 2. 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; 3. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049; 4. 中国科学院绿色过程制造创新研究院, 北京 100190; 5. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 以零价铁为原料, 利用液相置换法制备铁铜双金属(Fe-Cu), 对其硫化改性后, 得到一种除铬效率更高的硫化铁铜双金属铁基复合材料(S-Fe-Cu)。探讨了 Cu/Fe 质量比、S/Fe 摩尔比、pH 值和氯离子对 S-Fe-Cu 去除水体中 Cr(VI) 效果的影响。采用扫描电子显微镜与能谱分析仪(SEM-EDX)、比表面积分析仪(BET)和 X 射线电子能谱(XPS)等表征手段分析了 S-Fe-Cu 的表面结构及元素组成, 并研究了其除铬机制。结果表明, S-Fe-Cu 表面成功负载上了 FeS_x, 理论最佳 S/Fe 摩尔比为 0.056, 理论最佳 Cu/Fe 质量比为 0.025。与 Fe-Cu 相比, S-Fe-Cu 的比表面积增大了 2.1 倍, pH 为 5 时除铬效率提高了 6.1 倍; pH 值增大, S-Fe-Cu 除铬效果下降, 但其碱性条件下的除铬效果仍是 Fe-Cu 的两倍。氯离子能够促进材料在反应过程中 Fe(II) 的释放, 分析认为氯离子能够渗透表面钝化层, 使钝化层产生缺陷, 从而促进零价铁的直接氧化, 提高 S-Fe-Cu 除铬性能。XPS 与 EDX 表面元素分析表明, 材料除铬机制主要包含还原、吸附或共沉淀。

关键词: 硫化; 铁铜双金属; 铁基材料; 六价铬; 除铬机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)05-2370-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202010120

Preparation of Sulfidated Copper-Iron Bimetallic Compositd Material and Its Mechanism for Chromium Removal

QU Min^{1,2,3,4}, WANG Yuan^{1,2,4}, CHEN Hui-xia^{1,2,4*}, WANG Xing-run⁵, XU Hong-bin^{1,2,3,4}

(1. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, School of Chemical Engineering, Beijing 100049, China; 4. Innovation Academy for Green Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 5. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Sulfidated copper-iron bimetallic particles (S-Fe-Cu) were prepared by sulfidation of copper-iron bimetallic particles (Fe-Cu) obtained by the replacement reaction in the liquid phase. The influencing factors of S-Fe-Cu in removing Cr(VI) in water were determined. BET, SEM-EDX, and XPS were used to analyze the superficial structure and mineralogy of S-Fe-Cu. Combined with batch experiments, the mechanisms of Cr removal were analyzed. The results showed that FeS_x was successfully loaded on the surface of S-Fe-Cu, and the optimum S/Fe molar ratio and Cu/Fe mass ratio in theory were 0.056 and 0.025, respectively. Compared with Fe-Cu, the specific surface area of S-Fe-Cu increased by 2.1 times, and the Cr removal efficiency increased by 6.1 times under a pH of 5. A high Cr removal efficiency was maintained under alkaline conditions. Meanwhile, chloride ions could penetrate the passivation layer of iron-based material, which was beneficial to the direct oxidation of Fe⁰ to produce Fe(II) and advance the performance of S-Fe-Cu for Cr removal. The XPS results showed that the removal mechanism of Cr(VI) in water included adsorption, reduction, and coprecipitation.

Key words: sulfidation; copper-iron bimetal; iron-based composited material; hexavalent chromium; chromium removal mechanism

Cr(VI)是国家重点管控的重金属污染物之一, 而其化合物被广泛应用于电镀、皮革鞣制和木材防腐等行业^[1]。这些行业排放的含高铬废水与铬渣的堆存淋溶易导致地下水铬污染^[2]。铬存在多种氧化形态, 但在自然环境中铬主要以Cr(VI)和Cr(III)两种形态存在, 其中Cr(III)毒性小, 在 pH 大于 4 以上的地下水中以 Cr(OH)₃ 沉淀难以发生迁移, 而 Cr(VI)是一种具有高毒性的污染物, 可溶于 pH 范围较宽的水介质中^[3], 其较高的溶解度和迁移能力扩大了毒性的影响。

零价铁(ZVI)由于具有较好的还原性、环境友好和廉价易得等特点, 基于零价铁的渗透反应墙技术被广泛应用于六价铬污染地下水的修复^[4-8]。零价铁可为 Cr(VI) 提供大量的电子, 将其还原为 Cr(III), 但反应过程中消耗大量的 H⁺ 使水体呈碱性, Cr(III) 与 Fe(III) 等可形成 Cr(OH)₃ 和

收稿日期: 2020-10-29; 修订日期: 2020-11-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1802200)

作者简介: 屈敏(1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为地下水污染修复材料, E-mail: quandling@icloud.com

* 通信作者, E-mail: hxchen@ipe.ac.cn

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 在铁表面形成的钝化层使得反应介质失效. 有研究表明减少零价铁尺寸可提高零价铁的利用率及活性, 然而电子效率会降低^[9]. 因此, 如何通过零价铁改性来增强零价铁的电子效率和利用率已成为近年来的研究热点^[10]. 通过铁铜双金属改性在零价铁表面形成微小的原电池从而加速铁的腐蚀, 可促进还原污染物的表面键原子氢的生成, 有研究表明 ZVI 表面镀铜可增加钝化膜的厚度, 从而增加零价铁的利用率^[11,12], 但铁铜双金属改性对零价铁电子效率的提高很小, 且在制备后表面仍然存在氧化层, 氧化层的存在抑制零价铁的活性^[13]. 铁铜双金属的硫化可以抑制纳米零价铁的析氢反应^[14,15], 使零价铁的电子效率增加 10.7 倍^[16]. 近年来, 许多研究表明硫化还可以提高微米零价铁的反应活性^[17], 如 Xu 等^[18]通过硫化改性可以去除零价铁表面的氧化层, 在表面负载上硫铁化合物, 同时硫化零价铁表面的硫铁化合物能够使钝化层形成缺陷从而提高反应活性^[19]. 然而, 现有研究主要集中在硫化改性和双金属改性对零价铁的除铬效果及机制上, 而硫化改性对于铁铜双金属的反应活性及结构的影响未见有报道.

本文利用液相法制备了硫化铁铜双金属改性铁基复合材料. 通过调控 Cu/Fe 质量比、S/Fe 摩尔比优化材料结构及性能, 并探讨了溶液 pH 和 Cl^- 浓度对硫化铁铜双金属除铬性能影响, 通过 SEM、BET、EDX 和 XPS 等表征手段进行材料表面结构及元素分析, 研究了硫化铁铜双金属的 S/Fe 摩尔比对材料结构的影响及除铬机制, 以期为零价铁应用于地下水修复提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 实验材料及仪器

试剂: 还原铁粉 (Fe, 400 目, 含铁量大于 98%, 比表面积约 $0.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 分析纯, 国药集团化学有限公司); 无水氯化铜 (CuCl_2 , 分析纯, 国药集团化学有限公司); 九水合硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 工业基准试剂, 国药集团化学有限公司); 氯化钠 (NaCl , 分析纯, 国药集团化学有限公司); 醋酸 (HAc , 分析纯, 国药集团化学有限公司); 醋酸钠 (NaAc , 分析纯, 国药集团化学有限公司); 盐酸 (HCl , 38%, 分析纯, 国药集团化学有限公司); 氢氧化钠 (NaOH , 分析纯, 国药集团化学有限公司).

仪器: Lambda-750 型紫外-可见分光光度计 (Perkin Elmer), HZ-9612K 型恒温振荡器 (太仓科学教育仪器公司), HH1-3L 型恒温水浴锅 (江苏科

析仪器有限公司), JJ-1A 数显调速型电动搅拌机 (江苏科析仪器有限公司), ZLGJ-10 台式普通型冷冻-真空干燥机 (广东鸿瑞科技有限公司), FE20 型精密 pH 计 (Metrohm), SEM JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜 (日本电子株式会社), JSM-7800 型原位超高分辨场发射扫描电子显微镜及能谱仪与能谱分析仪 (日本电子-牛津), ASAP 2020HD88 型 BET 比表面全自动物理吸附仪 (美国麦克仪器公司), PHIQUANTERA-II SXM 型 X 射线能谱仪器 (ULVAC-PHI 公司).

1.2 材料的制备

1.2.1 铁铜双金属 (Fe-Cu) 的制备

将 1 g 还原铁粉 (Fe^0) 分别加入到装有 200 mL CuCl_2 溶液的血清瓶中, 使用不同体积的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuCl_2 母液配置不同浓度的 CuCl_2 溶液来调节 Cu/Fe 质量比 (0、0.0125、0.025、0.075 和 0.125), 在实验前用氮气吹洗 30 min 以去除溶液中溶解氧, 置于在 25°C 、 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的水浴摇床中反应 30 min 后, 采用真空抽滤过滤, 并先后用去离子水、乙醇冲洗一遍, 在真空干燥箱中干燥 4 h, 得到的铁铜双金属置于 1.5 mL 离心管中保存待用, 称为 Fe-Cu_x , 其中 x 为 Cu/Fe 质量比.

1.2.2 硫化铁铜双金属 (S-Fe-Cu) 的制备

取 0.5 g Fe-Cu 加入到装有 200 mL HAc-NaAc 缓冲溶液 ($\text{pH} = 6$ 、醋酸根浓度 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的血清瓶中. 溶液在实验前用氮气吹洗 30 min 以去除溶解氧, 反应 30 min 后, 使用注射器透过橡胶塞向血清瓶中注射不同体积 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液来调节不同 S/Fe 比 (0.028、0.056、0.084、0.122 和 0.140), 置于 25°C 、 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的水浴摇床中反应 12 h 后, 真空抽滤, 并用去离子水冲洗两遍, 在冷冻-真空干燥箱中干燥 4 h, 得到不同 S/Fe 摩尔比的硫化铁铜双金属置于 1.5 mL 离心管中保存待用, 称为 $\text{S}_y\text{-Fe-Cu}_x$, 其中 x 为 Cu/Fe 质量比, y 为 S/Fe 摩尔比.

1.3 材料的表征

采用 SEM JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜 (日本电子株式会社) 在 10 keV 键能下表征得到反应前后 Fe 和 S-Fe-Cu 的表面形貌图; 采用 N_2 -BET 吸附仪在 25°C 条件下分析计算不同 S/Fe 比的 S-Fe-Cu 的比表面积; 采用 JSM-7800 型原位超高分辨场发射扫描电子显微镜及能谱仪与能谱分析仪 (SEM-EDS) 在 15 keV 键能下对反应前后的 S-Fe-Cu 表征得到面元素组成及形貌; 采用 XPS 分析材料反应前后表面元素价态 (Cr、S 和 Cu) 分析材料的除铬机制.

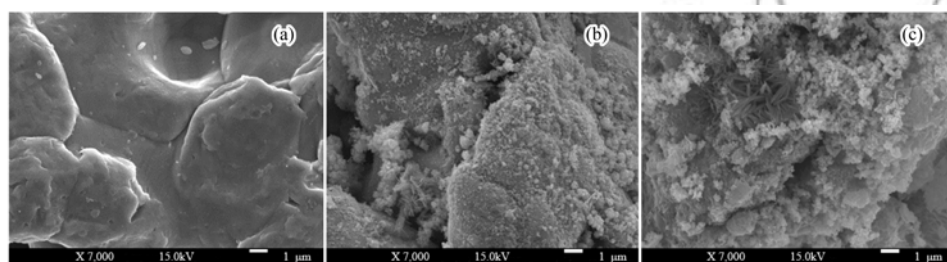
1.4 实验方法

所有实验都在装有 1 L 浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 溶液的烧杯中进行(敞开),反应温度使用恒温水浴锅控制在 25°C ,采用电动搅拌器对溶液进行搅拌,搅拌速度为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,除 pH、 Cl^- 浓度影响因素实验外,其余溶液的初始 pH 均调至 5 (pH 均使用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节),背景电解质(NaCl)浓度均为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 启动搅拌后,加入活性介质,在设定的时间点(10、20、40、60、80、100、140 和 180 min)取 5 mL 水样,并通过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后,分析滤液中的 Cr(VI) 和亚铁离子含量. 采用二苯碳酰二肼为显色剂在 540 nm 处采用紫外-可见分光光度计测量 Cr(VI) 的浓度,采用胺酸羟胺为还原剂、邻菲罗啉为显色剂,在 510 nm 处采用紫外-可见分光光度计测定溶液中亚铁离子浓度.

2 结果与分析

2.1 材料结构表征

Fe^0 、 Fe-Cu 与 S-Fe-Cu 的表面结构如图 1 所示. 根据图 1(a),未改性的 Fe^0 表面光滑,表面活性位点少. 根据图 1(b), Fe-Cu 表面有细小的点状结构,这表明,铜铁置换反应在零价铁表面形成了分布不均匀的 Cu 单质,增加了零价铁的表面活性位点,这也有利于后续硫化中 FeS_x 的负载. 根据图 1(c), S-Fe-Cu 表面具有更加复杂疏松的层状结构,一方面是因为在硫化过程中材料表面未负载铜的点位上的铁氧化物被 FeS_x 替代,另一方面是因为 FeS_x 在材料表面沉积. 因此可以证明,硫化能够使铁铜双金属表面形成更加疏松的层状结构,从而增加材料表面的活性位点.



(a) Fe^0 , (b) $\text{Fe-Cu}_{0.025}$, (c) $\text{S}_{0.056}\text{-Fe-Cu}_{0.025}$

图 1 不同材料的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of different materials

2.2 S/Fe 摩尔比对材料结构及性能的影响

分别对制得的不同 S/Fe 比的硫化铁铜双金属 ($\text{S}_x\text{-Fe-Cu}_{0.025}$) 改性材料进行除铬性能的对比研究,结果如图 2 所示. $\text{Fe-Cu}_{0.025}$ 在 30 min 后反应基本达到平衡,这是因为 Cu 的负载能够提高零价铁的除铬效率,但铁和铬的氢氧化物在 Fe-Cu 双金属表面沉积形成钝化层,使反应快速达到平衡^[20]. 而进行过硫化后的铁铜双金属, S/Fe 摩尔比在 0.028 ~ 0.140 范围内其除铬效果均较 $\text{Fe-Cu}_{0.025}$ 好,随着 S/Fe 比的不同,材料的除铬效率呈现先增加后降低的趋势,在 S/Fe 比为 0.056 时其除铬效率最大达到 89.6%,是未进行硫化的 $\text{Fe-Cu}_{0.025}$ 的除铬效率的 7.1 倍.

为了进一步探讨 S/Fe 对 S-Fe-Cu 结构的影响, BET 吸附实验测得 $\text{Fe-Cu}_{0.025}$ 及不同 S/Fe 比的 $\text{S-Fe-Cu}_{0.025}$ 比表面积变化如图 3 所示. 结合图 2 分析可知,材料的除铬性能与比表面积为正相关关系,这与 Shao 等^[17]研究的 S/Fe 比对硫化铁的比表面积及性能影响相似. 硫化铁铜双金属比表面积大于铁铜双金属,最大比表面积为铁铜双金属的 3 倍以上,这是因为硫化改性由于酸性环境与硫离子的存在,去除

了铁铜双金属表面的原有氧化层的同时在其表面负载上 FeS_x ^[14],表面疏松的 FeS_x 提高了材料的比表面积,也可以使反应中形成的钝化层造成缺陷^[21],进一步提高材料的除铬效率.

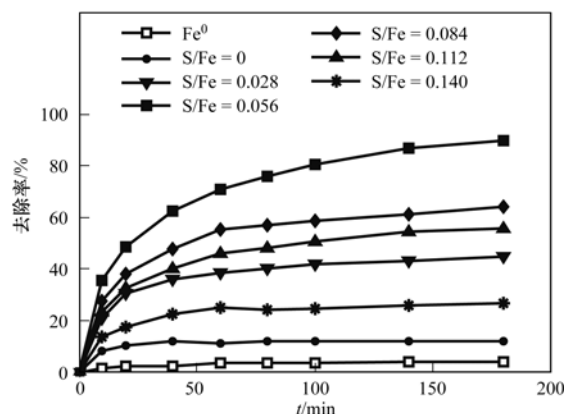


图 2 S/Fe 对 Cr(VI) 去除效果的影响

Fig. 2 Effect of S/Fe on Cr(VI) removal

2.3 Cu/Fe 质量比对材料除铬性能的影响

为了探讨 Cu 在 S-Fe-Cu 中起到的作用,对 5 种不同 Cu/Fe 质量比的硫化铁铜双金属 $\text{S}_{0.056}\text{-Fe-Cu}_x$ (x 为 0、0.125、0.025、0.075 和 0.125) 改性材料

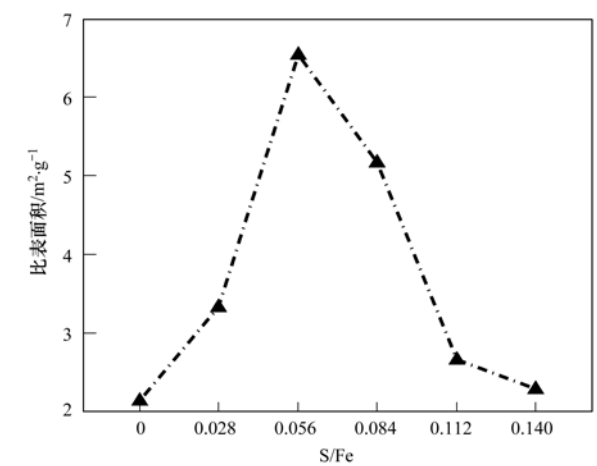


图3 S/Fe对材料比表面积的影响

Fig. 3 Effect of S/Fe on the specific surface area of the materials

进行除铬性能的对比实验,结果如图4所示.随着Cu/Fe比增加,S-Fe-Cu改性材料对Cr(VI)的去除效率呈先上升后略有下降的趋势,最佳Cu/Fe质量比为0.025.不同Cu/Fe材料的BET吸附结果如图5所示;Cu的添加量超过2.5%后,材料比表面积略有下降,Cu/Fe比为0.025时,比表面积为 $6.5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,Cu/Fe比为0.125时,比表面积为 $6.1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.这表明铁铜双金属(Fe-Cu)中的Cu能够在表面形成原电池促进零价铁腐蚀,加快反应速率^[20],但Cu/Fe质量比过大,会导致表面活性介质(Fe)含量减少,因此Cu过量添加对于材料的除铬效果没有增益.

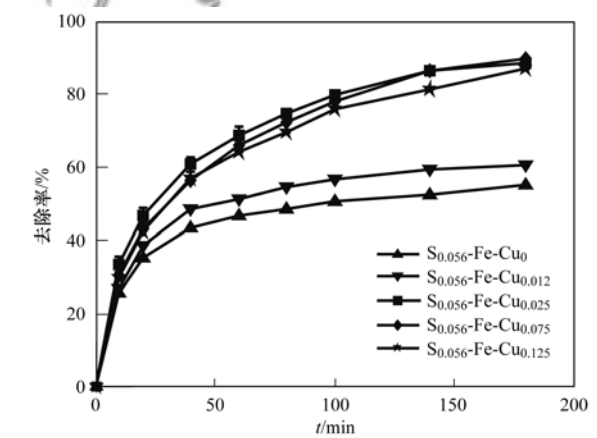


图4 铜添加量对Cr(VI)去除效果的影响

Fig. 4 Effect of Cu dose on Cr(VI) removal

2.4 氯离子对S-Fe-Cu改性材料除铬速率的影响
有许多研究表明氯离子的存在提高了零价铁的电子传输效率,加快了反应速率,同时氯离子能够渗透钝化膜,加速零价铁的腐蚀,对材料的除铬性能起到了活化作用^[21].为进一步研究分析氯离子对材料除铬的影响机制,考察了含不同浓度 Cl^- 的溶液对材料反应过程中Fe(II)浸出浓度的影响.

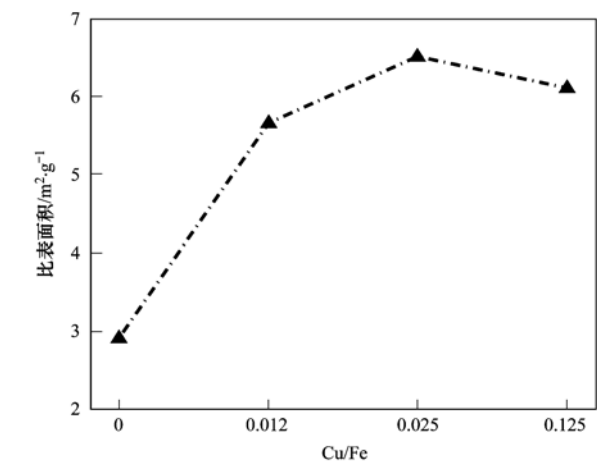


图5 Cu/Fe对材料比表面积的影响

Fig. 5 Effect of Cu/Fe on the specific surface area of the materials

图6(a)为含不同浓度氯离子溶液中材料除铬效率的变化趋势图,图6(b)是根据图6(a)的前60 min原始数据的拟一级反应动力学拟合,方程如(1)所示^[22].

$$-\ln(c/c_0) = k_1 t \quad (1)$$

式中, c 表示 $t(\text{min})$ 时刻Cr(VI)的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), c_0 表示Cr(VI)的初始浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), k_1 为准一级动力学常数(min^{-1}),计算得到的相关参数见表1.对比分析不同浓度氯离子对 $\text{S}_{0.056}\text{-Fe-Cu}_{0.025}$ 除铬速率的影响,当氯离子浓度由 $0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大至 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,材料除铬速率明显上升,前60 min表观速率常数由0.0097提升至0.0537,增大了5倍.

表1 反应动力学参数

Table 1 Reaction kinetics parameters		
氯离子浓度 / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	拟一级反应动力学	
	k_1/min^{-1}	R_1^2
0	0.009 7	0.923 4
5	0.018 9	0.966 2
10	0.053 7	0.991 7

不同氯离子浓度下除铬过程中Fe(II)释放浓度如图7所示.溶液中 Cl^- 浓度越高,反应过程中释放出来的Fe(II)离子越多.分析认为,在本体系中的还原剂主要有一次还原剂 Fe^0 和 FeS ,二次还原剂Fe(II)和 $\text{S}(-\text{II})$.有研究表明,溶液中所浸出的Fe(II)离子浓度越大其除铬效果越好,Fe(II)在六价铬的去除过程中起到很大的作用^[15,17].氯离子之所以能够加速材料与六价铬的反应,是因为在反应过程中,氯离子会被吸附或共沉淀到材料表面,且由于氯离子的离子半径小,能够渗透钝化膜使钝化膜造成缺陷^[2,23],增加溶液与 Fe^0 的接触面积,从而加速Fe(II)的释放,提高了反应速率,Fe(II)主要来源于 Fe^0 的直接氧化[反应式(2)和(3)],Fe(II)能够为六价铬的还原提供电子[如反应式

(4)]^[24,25],这说明氯离子能够增强 Fe^0 的直接氧化,提高零价铁的除铬效率.

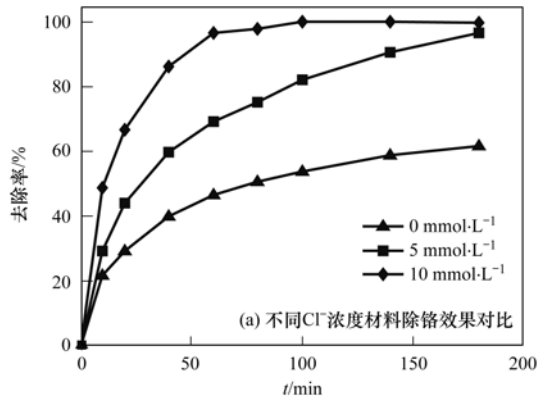
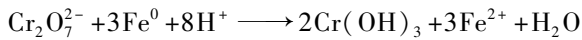


图6 氯离子对 $\text{S}_{0.056}\text{-Fe-Cu}_{0.025}$ 除铬性能的影响

Fig. 6 Effects of chloride ions (Cl^-) on Cr removal for $\text{S}_{0.056}\text{-Fe-Cu}_{0.025}$

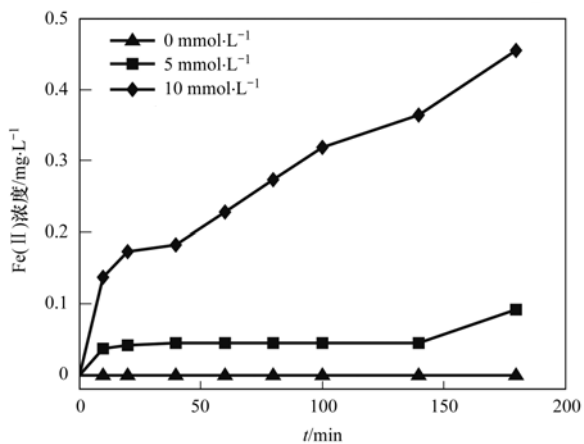
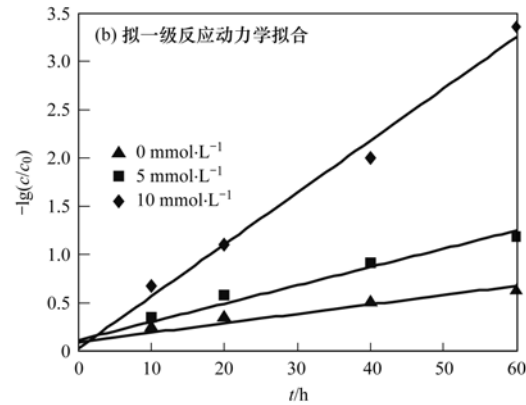
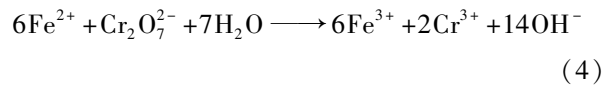
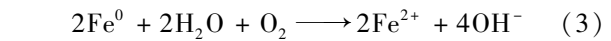


图7 电解质 (Cl^-) 对 $\text{Fe}(\text{II})$ 的浸出浓度影响

Fig. 7 Effects of chloride ions (Cl^-) on $\text{Fe}(\text{II})$ leaching concentration

2.5 pH 对材料除铬效果的影响

图8为不同pH下 $\text{S}_{0.056}\text{-Fe-Cu}_{0.025}$ 除铬实验浓度变化图,当溶液初始pH为5时,材料的除铬效率较高,为89.6%;pH增加为6时,除铬效率下降为68.1%;当pH为中性或碱性时,除铬效率下降明显,变为49.9%和25.8%。这是因为在酸性溶液中, H^+ 能够加速 Fe^0 的氧化[反应式(2)和(5)],提供更多的 $\text{Fe}(\text{II})$ ^[26], $\text{Cr}(\text{VI})$ 主要以 HCrO_4^- 形式存在,同时大量 H^+ 的存在增加了材料表面电位,有利于 HCrO_4^- 的吸附,增加了固液界面除六价铬的浓度,从而促进六价铬的还原.但当pH为7和8时,材料的表面电位降低,同时 $\text{Cr}(\text{VI})$ 主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在,不利于 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的静电吸附^[27],同时碱性条件会加速 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 等氧化还原产物在材料表面的沉积形成钝化膜[反应式(6)和(7)]^[28],阻碍了 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原.但是, S-Fe-Cu 在碱性条件下



除铬效率仍是 Fe-Cu 在酸性条件下的2倍(如图2所示, Fe-Cu 在pH为5的条件下除铬效率为12.5%)。这表明,本研究制得的 S-Fe-Cu 的除铬性能较好.

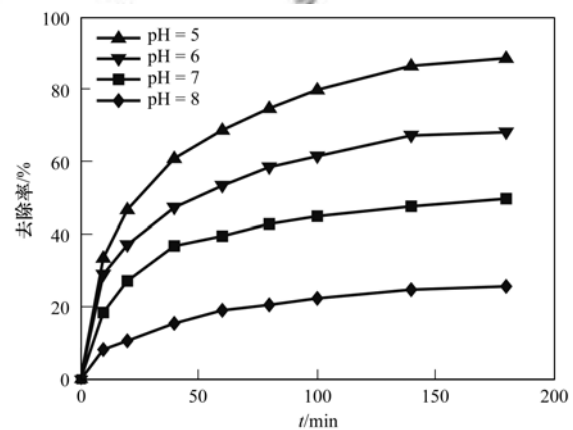
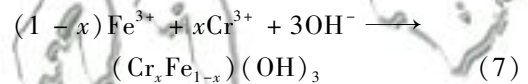
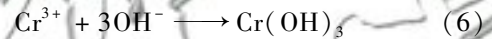
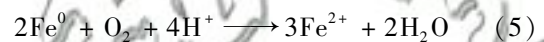


图8 pH对 $\text{S}_{0.056}\text{-Fe-Cu}_{0.025}$ 除铬性能的影响

Fig. 8 Effects of pH on the Cr removal for $\text{S}_{0.056}\text{-Fe-Cu}_{0.025}$

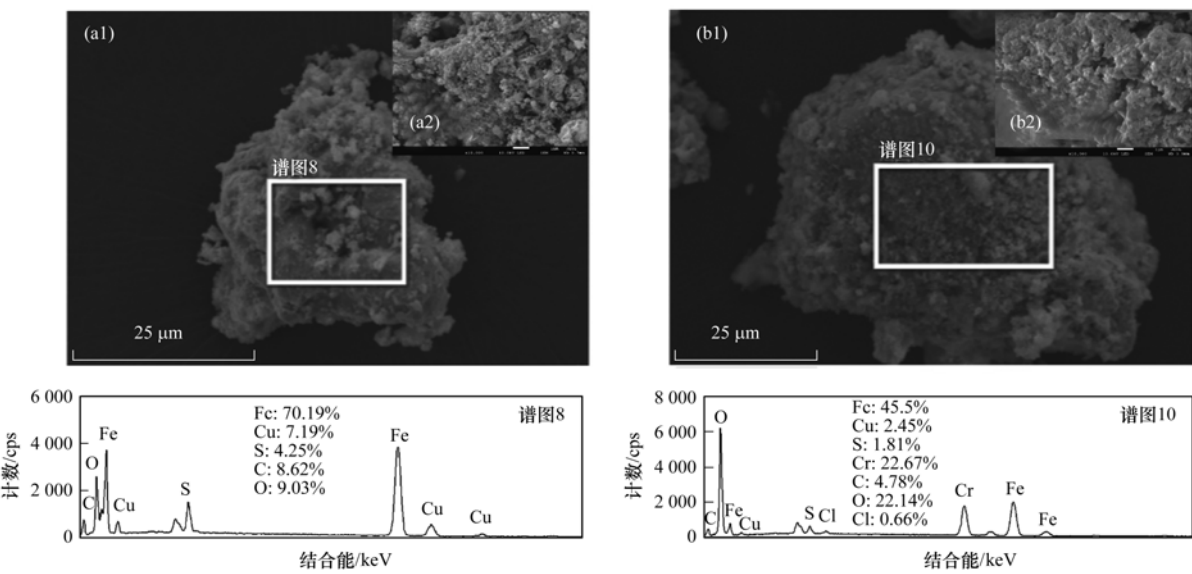
2.6 除铬机制分析

SEM-EDX分析结果如图9所示.反应前结果如图9(a1)和图9(a2)所示,材料表面结构较为粗糙[图9(a2)],表面有效元素主要为 Fe 、 Cu 、 S 、 C 和 O ,其表面元素含量(质量分数)分别为70.1%、7.91%、4.25%、8.62%和9.03%;反应后结果如图9(b1)和图9(b2)所示,材料表面变得更加平坦[图9(b2)],表面有效元素主要为 Fe 、 Cu 、 S 、 Cr 、 C 、 O 和 Cl ,其表面元素含量分别

为 45.5%、2.45%、1.81%、22.65%、4.78%、22.14% 和 0.66%。从元素含量变化分析可知,其中 Cr 和 O 含量增加明显,这是由于反应过程中氢氧化物的沉积造成的,这与图 10(a)中 Cr 2*p* 分峰结果中三价铬的存在形式相符合,表明反应后表面存在 Cr(OH)₃ 与 Cr₂O₃ 等氧化产物。其中 Cl 含量增加,是因为在反应过程中溶液中氯离子被吸附或共沉淀到了材料表面^[23]。

由反应前后材料的 XPS 元素分析可知,反应前,材料表面的元素主要有 FeS_x,这由图 10(b)中反应前 S 2*p* 分峰结果可以看出^[29]。图 10(b)中 S 2*p* 的峰在 161.5 eV 与 163.4 eV 结合能分别对应于 FeS 与 FeS₂ 等价态^[30],由反应前后峰谱图变化可以看出,反应后材料表面 FeS 和 FeS₂ 显著减少,这表

明材料表面的 FeS_x 参与了六价铬的还原。XPS 表面元素分析没有检测到 Cu 的峰,但 SEM-EDX 表面元素分析可以检测到有效的 Cu 元素,如图 9(a)EDX 元素分析所示,Cu 含量为 7.91%,一方面是因为铜的负载量较少,另一方面可能是被稀松的 FeS_x 覆盖。图 10(a)中在 575.4、576.5 和 577.7 eV 结合能处分别对应 Cr 2*p*_{3/2} 中的 Cr₂O₃、Cr(OH)₃ 和 Cr(VI) 等 Cr 价态^[29],实验表明,反应后溶液中总铬浓度与 Cr(VI) 浓度一致,与反应后表面 Cr 含量高达 22.3% 相佐证[图 9(b)],说明还原后三价铬主要以 Cr(OH)₃ 和 Cr₂O₃ 形式沉淀在材料表面,同时还有部分 Cr(VI) 被吸附在材料表面,说明硫化铁铜双金属材料的除铬机制是还原、吸附或共沉淀的方式^[15,31]。



(a1) S_{0.056}-Fe-Cu_{0.025} 反应前; (a2) 为 (a1) 的局部放大; (b1) S_{0.056}-Fe-Cu_{0.025} 反应后; (b2) 为 (b1) 的局部放大

图 9 S_{0.056}-Fe-Cu_{0.025} 的 SEM-EDX 结果

Fig. 9 Results of the SEM-EDX analysis of S_{0.056}-Fe-Cu_{0.025}

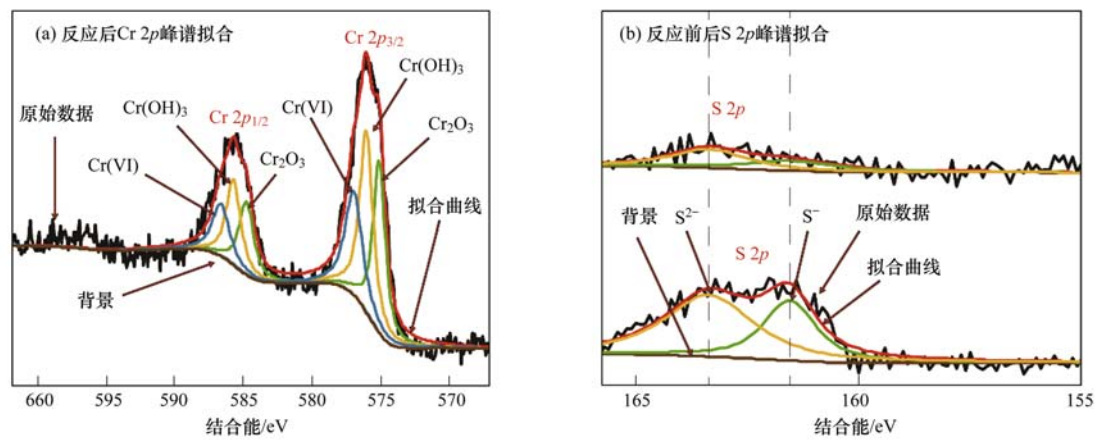


图 10 S_{0.056}-Fe-Cu_{0.025} 的 XPS 元素分析

Fig. 10 Results of the XPS analysis of S_{0.056}-Fe-Cu_{0.025}

3 结论

(1)通过硫化改性在 Fe-Cu 材料表面成功负载了 FeS_x , 改性后材料表面更加疏松, 比表面积显著增大, 可为 Cr(VI) 的吸附和还原提供更多的活性位点. 随着 S/Fe 比的增加 S-Fe-Cu 的比表面积先增大后减少, 其在 S/Fe 摩尔比为 0.056 时, Cu/Fe 质量比为 0.025 时, 其比表面积最大为 $6.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pH 为 5 时 Fe-Cu 的除铬量约为 $2.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (根据平衡时除铬效率 12.6% 计算得到), 而 S-Fe-Cu 除铬容量大于 $22.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (根据其 120 min 除铬效率 89.6% 计算得到), 硫化改性提高了 Fe-Cu 的除铬容量.

(2)反应条件对材料除铬性能影响实验表明: Cl^- 能够促进 S-Fe-Cu 材料除铬过程中 Fe(II) 的释放, 这是因为氯离子的存在使得钝化膜形成缺陷, 增强 Fe^0 的直接氧化, 提高了材料的除铬效率; 另一方面, 虽然 pH 的增大降低了 S-Fe-Cu 除铬效果, 但其碱性条件下的除铬效果仍是 Fe-Cu 的两倍, 材料的除铬性能较好.

(3)反应前后材料 SEM-EDS 及 XPS 表征结果表明: 反应过程中, Cr(VI) 的还原产物以 Cr(OH)_3 、 Cr_2O_3 沉积在材料表面造成材料表面粗糙度下降, 同时反应后材料表面还存在 Cr(VI) , 这说明硫化铁铜双金属材料的除铬机制是还原、吸附或者共沉淀.

参考文献:

- [1] Lyu H H, Zhao H, Tang J C, *et al.* Immobilization of hexavalent chromium in contaminated soils using biochar supported nanoscale iron sulfide composite[J]. *Chemosphere*, 2018, **194**: 360-369.
- [2] 卢欣, 李森, 唐翠梅, 等. Fe^0 -PRB 去除 Cr(VI) 反应动力学及影响机制[J]. *环境科学*, 2016, **37**(9): 3473-3479.
Lu X, Li M, Tang C M, *et al.* Reaction kinetics and impacting mechanism of Cr(VI) removal in Fe^0 -PRB systems [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3473-3479.
- [3] Lü Y, Li Z F, Li J F, *et al.* Synergetic effect of pyrite on Cr(VI) removal by zero valent iron in column experiments: an investigation of mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **349**: 522-529.
- [4] 李志红, 王广才, 史浙明, 等. 渗透反应格栅技术综述: 填充材料实验研究、修复技术实例和系统运行寿命[J]. *环境化学*, 2017, **36**(2): 316-327.
Li Z H, Wang G C, Shi Z M, *et al.* Review of permeable reactive barrier technology: the experimental study of filling materials, the example of remediation technology, and the longevity of the system[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(2): 316-327.
- [5] Faisal A A H, Sulaymon A H, Khaliefa Q M. A review of permeable reactive barrier as passive sustainable technology for groundwater remediation [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, **15**(5): 1123-1138.
- [6] 周孜迈, 邓文娜, 杨艺琳, 等. 零价铁活化过硫酸钠去除废水中的砷(V)[J]. *环境科学*, 2017, **38**(11): 4623-4631.
- [7] 蒋婷, 鲍玥, 李威, 等. nZVI/AC 复合材料对水中锑的去除[J]. *环境科学*, 2017, **38**(11): 4632-4640.
Jiang T, Bao Y, Li W, *et al.* Removal of antimony from water by nano zero-valent iron/activated carbon composites [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(11): 4632-4640.
- [8] 张环, 傅敏, 魏俊富, 等. Pd/ Fe^0 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺[J]. *环境科学*, 2017, **38**(7): 2868-2874.
Zhang H, Fu M, Wei J F, *et al.* Degradation of N-nitrosodimethylamine by palladium/iron bimetallic composite catalytic fiber[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(7): 2868-2874.
- [9] Dong H R, Hou K J, Qiao W W, *et al.* Insights into enhanced removal of TCE utilizing sulfide-modified nanoscale zero-valent iron activated persulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **359**: 1046-1055.
- [10] Hu Y, Peng X, Ai Z H, *et al.* Liquid nitrogen activation of zero-valent iron and its enhanced Cr(VI) removal performance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(14): 8333-8341.
- [11] Jung K W, Choi B H, Lee Y J, *et al.* Synthesis of microsize Fe/Cu bimetallic particles using *in situ* acid-mediated coating: application on decolorization of azo dye acid orange 7 [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, **37**(6): 1882-1890.
- [12] Ji Q Q, Li J, Xiong Z K, *et al.* Enhanced reactivity of microscale Fe/Cu bimetallic particles (mFe/Cu) with persulfate (PS) for p-nitrophenol (PNP) removal in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2017, **172**: 10-20.
- [13] He F, Li Z J, Shi S S, *et al.* Dechlorination of excess trichloroethene by bimetallic and sulfidated nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(15): 8627-8637.
- [14] Qin H J, Guan X H, Bandstra J Z, *et al.* Modeling the kinetics of hydrogen formation by zerovalent iron: effects of sulfidation on micro-and nano-scale particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(23): 13887-13896.
- [15] Jia T T, Zhang B L, Huang L H, *et al.* Enhanced sequestration of Cr(VI) by copper doped sulfidated zerovalent iron (SZVI-Cu): characterization, performance, and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **366**: 200-207.
- [16] Li J X, Zhang X Y, Liu M C, *et al.* Enhanced reactivity and electron selectivity of sulfidated zerovalent iron toward chromate under aerobic conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(5): 2988-2997.
- [17] Shao Q Q, Xu C H, Wang Y H, *et al.* Dynamic interactions between sulfidated zerovalent iron and dissolved oxygen: mechanistic insights for enhanced chromate removal[J]. *Water Research*, 2018, **135**: 322-330.
- [18] Xu C H, Zhang B L, Wang Y H, *et al.* Effects of sulfidation, magnetization, and oxygenation on azo dye reduction by zerovalent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(21): 11879-11887.
- [19] Xu J, Wang Y, Weng C, *et al.* Reactivity, selectivity, and long-term performance of sulfidized nanoscale zerovalent iron with different properties[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(10): 5936-5945.

- [20] Hu C Y, Lo S L, Liou Y H, *et al.* Hexavalent chromium removal from near natural water by copper-iron bimetallic particles[J]. *Water Research*, 2010, **44**(10): 3101-3108.
- [21] Turcio-Ortega D, Fan D M, Tratnyek P G, *et al.* Reactivity of Fe/FeS nanoparticles; electrolyte composition effects on corrosion electrochemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(22): 12484-12492.
- [22] Wang Y H, Shao Q Q, Huang S A, *et al.* High performance and simultaneous sequestration of Cr(VI) and Sb(III) by sulfidated zerovalent iron[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **191**: 436-444.
- [23] 计盟, 鲍建国, 朱晓伟, 等. 弱磁场强化氧化石墨烯负载纳米零价铁(GO-nFe⁰/WMF)对水中Cr(VI)的去除特性及机制[J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3326-3336.
- Ji M, Bao J G, Zhu X W, *et al.* Enhanced chromate (VI) removal characteristics and mechanism using graphene oxide immobilized nanoscale zero-valent iron coupled with a weak magnetic field (GO-nFe⁰/WMF) [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3326-3336.
- [24] Fendorf S E, Li G C. Kinetics of chromate reduction by ferrous iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(5): 1614-1617.
- [25] He C S, He D, Collins R N, *et al.* Effects of good's buffers and pH on the structural transformation of zero valent iron and the oxidative degradation of contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(3): 1393-1403.
- [26] Zhang L, Zhang Y, Gao X Y, *et al.* Insights on the effects of pH and Fe(II) regeneration during the chromate sequestration by sulfidated zero-valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **378**, doi: 10.1016/j.cej.2019.122115.
- [27] Gu Y W, Gong L, Qi J L, *et al.* Sulfidation mitigates the passivation of zero valent iron at alkaline pHs; experimental evidences and mechanism [J]. *Water Research*, 2019, **159**: 233-241.
- [28] Fuller S J, Stewart D I, Burke I T. Chromate reduction in highly alkaline groundwater by zerovalent iron; implications for its use in a permeable reactive barrier [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(13): 4704-4714.
- [29] Mullet M, Boursiquot S, Ehrhardt J J. Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, **244**(1-3): 77-85.
- [30] Du J K, Bao J G, Lu C H, *et al.* Reductive sequestration of chromate by hierarchical FeS @ Fe⁰ particles [J]. *Water Research*, 2016, **102**: 73-81.
- [31] Zou H W, Hu E, Yang S Y, *et al.* Chromium (VI) removal by mechanochemically sulfidated zero valent iron and its effect on dechlorination of trichloroethene as a co-contaminant [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **650** (Pt 1): 419-426.

CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Atmospheric PM _{2.5} in Winter in Beijing	XU Nan, WANG Tian-tian, LI Xiao, <i>et al.</i> (2101)
Characteristics of Two Pollution Episodes Before and After City Heating in Beijing from February to March of 2019	YIN Xiao-mei, PU Wei-wei, WANG Ji-kang, <i>et al.</i> (2110)
Analysis of Characteristics and Causes of a Typical Haze Pollution in Beijing in the Winter of 2019	LIAN Han-yang, YANG Xin, ZHANG Pu, <i>et al.</i> (2121)
New Particle Formation Events in Summer and Winter in the Coastal Atmosphere in Qingdao, China	SUN Yue, ZHU Yu-jiao, MENG He, <i>et al.</i> (2133)
Characteristics of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Evaluation of Indoor Dust from Urban and Rural Areas in Taiyuan City During the Heating Season	 HUANG Hao, XU Zi-qi, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (2143)
Concentration Analysis and Health Risk Assessment of Air Pollutants in Newly Decorated Public Places in Xi'an	FAN Jie, FAN Hao, SHEN Zhen-xing, <i>et al.</i> (2153)
Emission Concentration and Characteristics of Particulate Matter and Water-Soluble Ions in Exhaust Gas of Typical Combustion Sources with Ultra-Low Emission	 HU Yue-qi, WANG Zheng, GUO Jian-hui, <i>et al.</i> (2159)
High-Throughput Sequencing Analysis of Microbial Communities in Summertime Atmospheric Particulate Matter in Hefei City	JIANG Shao-yi, SUN Bo-wen, DAI Hai-tao, <i>et al.</i> (2169)
Spatiotemporal Variations in Fine Particulate Matter and the Impact of Air Quality Control in Zhengzhou	DONG Zhe, YUAN Ming-hao, SU Fang-cheng, <i>et al.</i> (2179)
Characteristics of Ozone Pollution and Relationships with Meteorological Factors in Jiangxi Province	QIAN Yue, XU Bin, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (2190)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Aerosol Optical Properties in Urban Agglomerations on the North Slope of the Tianshan Mountains	 ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie, <i>et al.</i> (2202)
Comprehensive Classification Method of Urban Water by Remote Sensing Based on High-Resolution Images	 YANG Zi-qian, LIU Huai-qing, LÜ Heng, <i>et al.</i> (2213)
Construction and Application Optimization of the Chl-a Forecast Model ARIMA for Lake Taihu	LI Na, LI Yong, FENG Jia-cheng, <i>et al.</i> (2223)
Spatial Differences in Water Quality and Spatial Autocorrelation Analysis of Eutrophication in Songhua Lake	DING Yang, ZHAO Jin-yong, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2232)
Pollution and Irrigation Applicability of Surface Water from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	ZHU Dan-ni, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, <i>et al.</i> (2240)
Changes in Water Chemistry and Driving Factors in the Middle and Lower Reaches of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	CHENG Zhong-hua, DENG Yi-xiang, ZHUO Xiao-ke, <i>et al.</i> (2251)
Effects of Different Land Use Practices on Nitrogen Loss from Runoff During Rainfall Events	LUO Yi-feng, CHEN Fang-xin, ZHOU Hao, <i>et al.</i> (2260)
Sources and Fate of Nitrate in Groundwater in a Typical Karst Basin: Insights from Carbon, Nitrogen, and Oxygen Isotopes	REN Kun, PAN Xiao-dong, LIANG Jia-peng, <i>et al.</i> (2268)
Changes in the Bacterioplankton Community Between "Ice" and "Water" in the Frozen Dali Lake	LI Wen-bao, YANG Xu, TIAN Ya-nan, <i>et al.</i> (2276)
Analysis of the Spatial Changes in Bacterial Communities in Urban Reclaimed Water Channel Sediments; A Case Study of the North Canal River	 QIU Ying, JIN Yan, SU Zhen-hua, <i>et al.</i> (2287)
Spatial Differences and Influencing Factors of Denitrification and ANAMMOX Rates in Spring and Summer in Lake Taihu	ZHAO Feng, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2296)
Structural Characteristics of Zooplankton and Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Typical Tributary Reservoir in the Three Gorges Reservoir Region	 CHEN Sha, XIE Qing, FU Mei, <i>et al.</i> (2303)
Application of Iron and Sulfate-Modified Biochar in Phosphorus Removal from Water	SANG Qian-qian, WANG Fang-jun, ZHAO Yuan-tian, <i>et al.</i> (2313)
Analysis of the Performance and Mechanism of Phosphorus Removal in Water by Steel Slag	LUO Xiao, ZHANG Jun-bo, HE Lei, <i>et al.</i> (2324)
Adsorption of BS-18 Amphoterically Modified Bentonite to Tetracycline and Norfloxacin Combined Pollutants	WANG Xin-xin, MENG Zhao-fu, LIU Xin, <i>et al.</i> (2334)
Preparation of Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄ Composite Photocatalysts and Their Visible Light Photocatalytic Performance	GAO Chuang-chuang, LIU Hai-cheng, MENG Wu-shuang, <i>et al.</i> (2343)
Activation of Permonosulfate by Rhodamine B for BPA Degradation Under Visible Light Irradiation	ZHANG Yi-chen, BAI Xue, SHI Juan, <i>et al.</i> (2353)
Fe-Ti Co-Doped Alumina-Induced Surface Dual Reaction Center for Catalytic Ozonation to Remove Pollutants from Water	ZHANG Fan, SONG Yang, HU Chun, <i>et al.</i> (2360)
Preparation of Sulfidated Copper-Iron Bimetallic Compositing Material and Its Mechanism for Chromium Removal	QU Min, WANG Yuan, CHEN Hui-xia, <i>et al.</i> (2370)
Mechanisms of Penicillin Wastewater Treatment by Coupled Electrocatalytic and Bioelectrochemical Systems	QU You-peng, LÜ Jiang-wei, DONG Yue, <i>et al.</i> (2378)
Aerobic Granular Sludge Operation and Nutrient Removal Mechanism from Domestic Sewage in an Anaerobic/Aerobic Alternating Continuous Flow System	 LI Dong, YANG Jing-wei, LI Yue, <i>et al.</i> (2385)
In-situ Phosphorus Removal Activity and Impact of the Organic Matter Concentration on Denitrifying Phosphorus Removal in Sludge Aggregates	 LÜ Yong-tao, JIANG Xiao-tong, TU Yan, <i>et al.</i> (2396)
In-situ Sludge Reduction Technology Based on Ozonation	XUE Bing, LIU Bin-han, WEI Ting-ting, <i>et al.</i> (2402)
Effects of Activated Carbon on the Fate of Antibiotic Resistance Genes During Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste	 MA Jia-ying, WANG Pan-liang, WANG Bing-han, <i>et al.</i> (2413)
Release Mechanisms of Carbon Source and Dissolved Organic Matter of Six Agricultural Wastes in the Initial Stage	LING Yu, YAN Guo-kai, WANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2422)
Spatial Differentiation of Soil Organic Carbon Density and Influencing Factors in Typical Croplands of China	LI Cheng, WANG Rang-hui, LI Zhao-zhe, <i>et al.</i> (2432)
Characteristics of Paddy Soil Organic Carbon Mineralization and Influencing Factors Under Different Water Conditions and Microbial Biomass Levels	LIU Qi, LI Yu-hong, LI Zhe, <i>et al.</i> (2440)
Analysis of Nitrogen Transformation Characteristics and Influencing Factors of Forestland Soil in the Qinghai-Tibet Plateau; A Case Study of the Qilian Mountains and Southeast Tibet	 HE Fang, ZHANG Li-mei, SHEN Cong-cong, <i>et al.</i> (2449)
Using the Matter-Element Extension Model to Assess Heavy Metal Pollution in Topsoil in Parks in the Main District Park of Lanzhou City	HU Meng-jun, LI Chun-yan, LI Na-na, <i>et al.</i> (2457)
Effects of Long-Term Application of Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Heavy Metals and Their Availability in Reddish Paddy Soil	 XIA Wen-jian, ZHANG Li-fang, LIU Zeng-bing, <i>et al.</i> (2469)
Characteristics and Origins of Heavy Metals in Soil and Crops in Mountain Area of Southern Sichuan	HAN Wei, WANG Cheng-wen, PENG Min, <i>et al.</i> (2480)
Spatial Distribution Characteristics, Source Apportionment, and Risk Assessment of Topsoil PAHs in the Core Area of the Ningdong Energy and Chemical Industry Base	 YANG Fan, LUO Hong-xue, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (2490)
Functional Stability and Applicability of Heavy Metal Passivators in Reducing Cd Uptake by Lettuce	PANG Fa-hu, WU Xue-jiao, KONG Xue-fei, <i>et al.</i> (2502)
Effects of Water Management on Cadmium Accumulation by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Growing in Typical Paddy Soil	ZHANG Yu-ting, TIAN Ying-bing, HUANG Dao-you, <i>et al.</i> (2512)
Adsorption Properties of Oiltea Camellia Shell-Modified Biochar and Effects of Coupled Waterlogging on Soil Cd Morphology	 CAI Tong, DU Hui-hui, LIU Xiao-li, <i>et al.</i> (2522)
Effects of Land Use Changes on Soil Fungal Community Structure and Function in the Riparian Wetland Along the Downstream of the Songhua River	 XU Fei, ZHANG Tuo, HUAI Bao-dong, <i>et al.</i> (2531)
Distribution of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in a Fishery Reclamation Mining Subsidence Area	CHENG Sen, LU Ping, FENG Qi-yan (2541)
Effects of Three Commonly Used Herbicides on Bacterial Antibiotic Resistance	LI Xi, LIAO Han-peng, CUI Peng, <i>et al.</i> (2550)
Discussion of Microbial Control Standards of Water Reclamation and Formulation Methods	CHEN Zhuo, CUI Qi, CAO Ke-fan, <i>et al.</i> (2558)