ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第5期

Vol.38 No.5

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE
第38卷 第5期
2017年5月15日

目 次

南京工业区夏冬季节二次有机气溶胶浓度估算及来源解析 …… 刘静达,安俊琳,张玉欣,师远哲,林旭(1733)
南京北郊大气细粒子在人体呼吸系统沉积特性 …… 梁静舒,安俊琳,王红磊,张玉欣,王俊秀,施双双,王潇(1743)
广西北海涠洲岛春季大气颗粒物浓度特征及影响因素 …… 高元官,张凯,王体健,陈志明,耿红,孟凡(1753)
神农架大九湖大气中的多环芳烃 …… 金梦云,邢新丽,柯艳萍,郑煌,胡天鹏,孙焰,丁洋,李绘,张泽洲,祁士华(1760)
沧州市春季 NMHCs 空间分布特征 …… 段菁春,周雪明,张鹤丰,谭吉华,胡京南,柴发合(1769)
北京市民用燃煤烟气中气态污染物排放特征 …… 梁云平,张大伟,林安国,马召辉,邬晓东(1775)
生活垃圾堆肥设施 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 …… 邵珠泽,郑国砥,王元刚,高定,朱彦莉,陈同斌,聂二旗(1783)
低温等离子体对复合 CVOCs 的降解特性 …… 姜理英,张迪,郭海倩,缪晶晶,陈怡伶,李慧(1792)
运城市道路扬尘化学组成特征及来源分析 …… 武媛媛, 李如梅, 彭林,端允, 王海京, 李颖慧, 白慧玲, 牟玲(1799)
高架道路周边建筑物灰尘重金属污染风险:以常州市为例 …… 姚静波,王明新,齐今笛,孙向武,张文艺(1807)
上海降水中氢氧同位素特征及与 ENSO 的关系 …… 董小芳, 邓黄月,张峦,朱志鹏,王琳,郑祥民,周立旻 (1817)
DOC + CDPF 对重型柴油车排放特性的影响 …… 张允华,楼狄明,谭丕强,胡志远(1828)
我国重点城市饮用水中砷健康累积风险评价 …… 张秋秋,潘申龄,刘伟,张昱,安伟(1835)
基于 Monte Carlo 模拟法对水源水体中微囊藻毒素的健康风险评估 …… 王阳,徐明芳,耿梦梦,黎明,陈耕南(1842)
北京城区水体中 PPCPs 的分布特征及潜在风险 …… 张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,赵晓辉,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼(1852)
长江口及邻近海域春夏季有色溶解有机物时空分布特征及主要影响因素 …… 孙语嫣,白莹,苏荣国,石晓勇(1863)
垃圾填埋有色溶解性有机质与铜络合机制 …… 肖骁,何小松,高如泰,席北斗,张慧,黄彩红,李丹,袁志业(1873)
3 种生物滞留设计对城市地表径流溶解性氮的去除作用 …… 李立青,胡楠,刘雨情,涂声亮,陈华超(1881)
三峡库区小流域稻田空间格局对氮磷流失影响 …… 陈成龙, 高明,倪九派, 谢德体,邓华(1889)
NO_3^--N负荷对树皮填料人工湿地早期反硝化及释碳速率的影响 …… 姜应和,李瑶,张莹,张翔凌(1898)
湿地基质及阴极面积对人工湿地型微生物燃料电池去除偶氮染料同步产电的影响 …… 李薛晓,程思超,方舟,李先宁(1904)
阳极材料对 6 L 微生物燃料电池性能及有机废水处理效果的影响 …… 丁为俊,于立亮,陈杰,成少安(1911)
臭氧-混凝交互作用对水体有机物的影响 …… 刘海龙,付晶淼,郭雪峰,柴建恬,张忠民(1918)
紫外线和次氯酸钠对 *Escherichia coli* 和 Poliovirus 的消毒作用 …… 徐丽梅,张崇淼,王晓昌,吉铮,周进宏(1928)
不同沉淀 pH 值条件下制备的水合氧化锆对水中磷酸盐的吸附作用 …… 王星星, 林建伟, 詹艳慧, 张志斌, 邢云青, 姜博汇, 储鸣(1936)
树脂基纳米钛锆氧化物复合吸附剂同步去除水中磷和氟 …… 陈家凯,聂广泽,刘志英,姚远,徐炎华(1947)
灼烧净水污泥投加方式对磷吸附和磷形态的影响 …… 朱培颖,李大鹏,于胜楠(1957)
城市污水管网中污染物冲刷与沉积规律 …… 桑浪涛,石烜,张彤,付博文,金鹏康(1965)
11 种邻苯二甲酸酯在好氧污水处理系统中的归趋 …… 周林军, 古文, 刘济宁, 石利利, 徐炎华(1972)
反硝化抑制硫酸盐还原的工艺特性 …… 金鹏康,杨珍瑞,李蓉,李岩,周立辉(1982)
$Fe^{(0)}$-活性炭强化短程反硝化脱氮及影响因素 …… 吕永涛,刘婷,曾玉莲,孙婷,张瑶,王磊(1991)
两种不同抑制策略下部分亚硝化系统运行特性比较 …… 李惠娟,彭党聪,陈国燕,王博,姚倩,卓杨(1997)
基质比对 ABR 厌氧氨氧化工艺脱氮性能的影响 …… 闾刚,徐乐中,沈耀良,吴鹏,张婷,Samwine Thomas (2006)
温度对 SCSC-S/Fe 复合系统脱氮除磷及微生物群落特性的影响 …… 范军辉,郝瑞霞,朱晓霞,万京京,刘思远,王丽沙(2012)
SCAR 处理城市生活污水的效能及其微生物群落动态分析 …… 杨波,徐辉, 冯修平,李方,田晴,马春燕(2021)
喹啉降解菌 *Ochrobactrum* sp. 的好氧降解特性及其在焦化废水中的生物强化作用 …… 徐伟超,吴翠平,张玉秀,张琪,张怡鸣(2030)
锰氧化菌 *Arthrobacter* sp. HW-16 的锰氧化特性和氧化机制 …… 万文结,薛芷筠,张泽文,何冬兰(2036)
温度对海洋厌氧氨氧化菌脱氮效能的影响 …… 周同,于德爽,李津,吴国栋,王骁静(2044)
包埋固定化活性污泥脱氮特性与微生物群落分析 …… 许晓毅,尤晓露,吕晨培,王斌,胡碧波(2052)
强化两相污泥高固厌氧消化系统的微生物群落 …… 曹知平,吴静,左剑恶,王晓璐,王翀,王广启,王凯军,钱易(2059)
三峡库区城乡消落带人工植被恢复土壤放线菌多样性特征 …… 秦红,任庆水,杨文航,李昌晓(2065)
川中丘陵区农田源头沟渠玉米季中氧化亚氮排放及其影响因素 …… 田琳琳,朱波,汪涛,赵原,董宏伟,任光前,胡磊(2074)
双氰胺对冬闲稻田和油菜地 N_2O 排放的影响 …… 伍延正,张苗苗,秦红灵,陈春兰,王娟,魏文学,李勇(2084)
生物炭介导的不同地表条件下土壤 N_2O 的排放特征 …… 邹娟,胡学玉,张阳阳,张迪,陈威,王向前,陈窈君,刘扬(2093)
垄作秸秆覆盖下西南地区蚕豆田土壤呼吸与有机碳特征 …… 熊瑛,王龙昌,杜娟,赵琳璐,周泉,张赛(2102)
广东省土壤 Cd 含量空间分布预测 …… 孙慧,郭治兴,郭颖,袁宇志,柴敏,毕如田,杨静(2111)
宿鸭湖沉积物重金属空间分布及潜在生态风险评价 …… 张鹏岩,康国华,庞博,郭依,何坚坚,秦明周(2125)
腐殖酸活性组分及其比例对紫色潮土中铅形态转化和有效性演变动态的影响 …… 王青清,蒋珍茂,王俊,魏世强(2136)
紫色水稻土颗粒有机质对重金属的富集特征 …… 李秋言,赵秀兰(2146)
生物炭增强黄绵土对西替利嗪的吸附作用 …… 吴志娟,毕二平(2154)
两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制 …… 王彤彤,马江波,曲东,张晓媛,郑纪勇,张兴昌(2161)
牛粪源蚓粪及其生物炭对 Pb^{2+}、Cd^{2+} 的吸附特性 …… 杜文慧,朱维琴,潘晓慧,沈旭阳,陈思远,陈可乐, 坎吉汗·木沙拉,张杭君,丁颖(2172)
C_3N_4/BiOBr 复合可见光催化剂的性能及其作用机制 …… 鲍玥,周旻昀,邹骏华,史宇滨,万先凯,史惠祥(2182)
《环境科学》征稿简则(2020) 《环境科学》征订启事(2035) 信息(1782, 1798, 1827)

牛粪源蚓粪及其生物炭对 Pb^{2+}、Cd^{2+} 的吸附特性

杜文慧,朱维琴*,潘晓慧,沈旭阳,陈思远,陈可乐, 坎吉汗·木沙拉,张杭君,丁颖
(杭州师范大学生命与环境科学学院,杭州市生态系统保护与恢复重点实验室, 杭州 310036)

摘要: 以牛粪源蚓粪(CV)为原料,于 350℃下热解制备蚓粪生物炭(标记为 CVC350)并表征其物理化学性质,进一步就 CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附性能进行了研究,结果表明:与 CV 相比,CVC350 的比表面积增大,孔径变小,芳香性和非极性增强. CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的等温吸附曲线均符合 Langmuir 方程,两者对 Pb^{2+} 的最大吸附量表现为 CVC350 > CV,而两者对 Cd^{2+} 的最大吸附量间差异不明显. 解吸特性研究表明,CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附率明显高于其对 Cd^{2+} 的吸附率,且两者的吸附态 Cd^{2+} 与其吸附态 Pb^{2+} 相比均相对更易解吸. CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附动力学均为快速吸附过程,而 CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附动力学则均表现为快速吸附和慢速吸附两个阶段. 当溶液初始 pH 较低时,CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附量受 pH 影响明显,且 CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附受 pH 变化的影响相对更大. FTIR 分析表明,CV 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附位点主要集中在脂肪醇或脂肪酸、碳酸盐和磷酸盐,而 CVC350 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附位点主要为芳香醇或芳香酸和碳酸盐.

关键词:蚓粪;生物炭;吸附;Pb^{2+};Cd^{2+}
中图分类号: X705 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2017)05-2172-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201608087

Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} from Aqueous Solution Using Vermicompost Derived from Cow Manure and Its Biochar

DU Wen-hui, ZHU Wei-qin*, PAN Xiao-hui, SHEN Xu-yang, CHEN Si-yuan, CHEN Ke-le, Mushala Kanjihan, ZHANG Hang-jun, DING Ying
(Key Laboratory of Hangzhou City for Ecosystem Protection and Restoration, College of Life and Environmental Sciences, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310036, China)

Abstract: Using vermicompost (CV) as raw material, its biochar (CVC350) was prepared at 350℃ and then their physio-biochemical properties were characterized. Furthermore, adsorption studies were performed in a batch system for removing Pb^{2+} and Cd^{2+} ions from solution. The characterization results revealed much higher surface area, smaller pore size, greater aromaticity and nonpolarity of CVC350 as compared to CV. Batch adsorption experiments revealed that both the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} onto CV or CVC350 fitted Langmuir isotherm model very well, and the maximum adsorption capacity of Pb^{2+} was in the order of CVC350 > CV, but no difference was observed for the adsorption capacity of Cd^{2+} between CV and CVC350. The desorption studies showed that both CV and CVC350 had much higher adsorption rate for Pb^{2+} than that for Cd^{2+}, and the Cd^{2+} adsorbed could be more easily desorbed from CV and CVC350 compared with that for the Pb^{2+} adsorbed. Both the dynamic adsorption process of Pb^{2+} onto CV and CVC350 was a rapid process, however, the adsorption process of Cd^{2+} onto CV and CVC350 could be separated into the first rapid step and the second slower step. The adsorption capacity of Pb^{2+} or Cd^{2+} onto CV and CVC350 was only affected by the much lower initial pH of the solution, besides, the adsorption capacity of Cd^{2+} onto CV and CVC350 was relatively more influenced by the initial pH compared with that of Pb^{2+}. Moreover, FTIR analysis showed that the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} on CV depended on the active sites such as aliphatic alcohol, aliphatic acid, carbonates as well as phosphate while that on CVC350 mainly relied on aromatic alcohol, aromatic acid and carbonates.

Key words: vermicompost; biochar; adsorption; Pb^{2+}; Cd^{2+}

伴随工业化、城市化不断发展,源自污水灌溉、农药化肥、冶金工业、垃圾废弃物等的重金属通过各种途径造成其在土壤和水体中的积累. 根据 2014 年国家环保部公布数据[1],在实际调查的 630 万 km^2 土壤中,无机污染物超标点位数占全部超标点位数的 82.8%,镉(Cd)、铅(Pb)、汞(Hg)、砷(As)、铜(Cu)、铬(Cr)、锌(Zn)、镍(Ni) 等无机污染物点位超标率分别为 7.0%、1.5%、1.6%、2.7%、2.1%、1.1%、0.9%、4.8%. 另有报道表明,我国鄱阳湖、长江流域水系、辽河水系、滇池等

收稿日期: 2016-08-12; **修订日期**: 2016-11-22
基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY17B070004);国家自然科学基金项目(B21207029);杭州师范大学本科生创新能力提升工程项目(CX2016105);杭州师范大学实验室开放项目(SYSKF201609)
作者简介: 杜文慧(1992~),女,硕士研究生,主要研究方向为重金属污染控制,E-mail:991819379@qq.com
* 通信作者,E-mail:zhwq@hznu.edu.cn

地表水系亦出现不同程度的重金属污染问题[2~5]. 其中,污染环境中的 Pb^{2+} 具有易吸收、半衰期长、易导致生物的神经、消化、心血管及免疫系统毒性等特征[6];而环境中的 Cd^{2+} 污染则会因其迁移、累积能力较强而最终易在人体骨骼、肝和肾中积累,并造成人体肾脏损伤或骨折等[7]. 因此,研究环境中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 污染的治理问题具有重要的理论和现实意义.

重金属污染修复技术主要有电化学法、化学氧化法、生物修复法及吸附法等[8],其中,吸附法因其方法简单、实施高效而应用较广[9]. 作为吸附材料之一,活性炭因其具有较大比表面积、微孔结构发达、热稳定性高等特点而备受关注,然而,其高昂价格却阻碍了活性炭吸附技术的广泛应用[10]. 另有研究指出,利用生物质废弃物经高温热解产生的生物炭兼具比表面积较大、空隙发达、稳定性高及偏碱性、价格低廉等特点[11],因而,利用生物炭替代活性炭作为吸附剂去除环境污染物已引起广泛关注. 与此同时,我国奶牛养殖业规模化、集约化的迅速发展则带来了巨量的牛粪等废弃物亟待处理,例如,2012 年全国奶牛存栏量约1 440万头,牛粪日排泄量约 30 万 t[12]. 畜粪经传统堆肥或蚯蚓堆肥以获得相应有机肥是其减量化、无害化和资源化的途径之一,与牛粪的传统堆肥相比,其蚯蚓堆肥产物——蚓粪中因具有更多富含羧基和羟基的腐殖质物质等而具有相对较强的吸附力[13]. 然而,牛粪及其蚓粪有机肥使用过程中存在消化量少、急需开辟新的资源化利用途径等问题[14]. 目前,王章鸿等[15]以蚓粪为原料制备生物炭研究发现,蚓粪生物炭对罗丹明 B 吸附效果较好. 鉴于此,本研究以牛粪源蚓粪为原料,通过热解制备生物炭,对比分析蚓粪及其生物炭对重金属 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附去除的可行性,以期为牛粪及其堆肥产物的新型资源化利用及重金属污染防控提供必要的理论参考.

1　材料与方法

1.1　供试牛粪源蚓粪及其生物炭制备

牛粪源蚓粪购买于杭州某公司(标记为 CV),在阴凉处风干、碾压、过 2 mm 筛,其为牛粪经过蚯蚓处理后所获残余物. 将装有 CV 样品的坩埚置于管式炉中通氮气保护,在 350℃ 下热解 3 h,待热解结束,冷却至室温,收集所得的热解产物. 待冷却后粉碎、研磨、过 0.15 mm 筛,经风干的蚓粪同样研磨过 0.15 mm 筛,储存于干燥器中备用;制得的生物炭标记为 CVC350.

1.2　蚓粪及其生物炭表征

将蚓粪(CV)及其生物炭(CVC350)按固液比 1∶20 与超纯水混合(m/V, $g\cdot mL^{-1}$),利用 pH 计(METTLER TOLEDO)测定 pH[15]. 灰分的测定方法参照文献[16],称取 0.5 g 样品于小坩埚中,置于马弗炉于 750℃ 加热 6 h,称取残留物质量,从而计算样品的灰分含量. 比表面积、均孔尺寸均通过比表面分析仪(Autosorb- 1 C, Quantachrome, America)测定. 采用 HNO_3-$HClO_4$ 消煮法测定蚓粪中 Pb 和 Cd 全量;通过刘国成等[17]的方法测定全量 K、Na、Ca、Mg 含量. 采用元素分析仪(EURO EA3000,Italy)测定蚓粪及其生物炭的 C、H、O 和 N 含量. 利用傅立叶变换红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet-iS10,USA)测定 CV 和 CVC350 吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 前后生物炭样品的红外光谱特性,波数范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1}.

1.3　蚓粪及其生物炭对 Pb^{2+}、Cd^{2+} 吸附试验

1.3.1　等温吸附-解吸试验

称取蚓粪(CV)或其生物炭样品(CVC350)于 10 mL 聚丙烯离心管中,按 4 $g\cdot L^{-1}$ 固液比使固相中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的加入量为 100 ~ 1 000 $mg\cdot L^{-1}$,pH 为 5.0 ± 0.05,且含有 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ $NaNO_3$ 作为背景电解质,其中 Pb^{2+} 源为 $Pb(NO_3)_2$,Cd^{2+} 源为 $Cd(NO_3)_2$. 然后在恒温(25℃)振荡器中以 200 $r\cdot min^{-1}$ 间歇振荡 24 h,离心,上清液用 0.22 μm 微孔滤膜过滤后,用火焰原子吸收分光光度计(Shimadzu AA-6800, Japan)测定,计算其平衡吸附量(Q_e)和吸附率(AR). 每个样品重复 3 次. 进一步采用 Henry[式(1)]、Freundlich[式(2)]和 Langmuir[式(3)]等温吸附模型拟合等温吸附过程[18],各方程如下:

$$Q_e = A + K_h c_e \tag{1}$$

$$Q_e = K_f c_e^{\ b} \tag{2}$$

$$c_e/Q_e = c_e/Q_m + 1/(K_L \times Q_m) \tag{3}$$

式中,c_e 为吸附平衡浓度,$mg\cdot L^{-1}$;Q_e 为吸附剂对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量,$mg\cdot g^{-1}$;K_f 为吸附容量,$mg\cdot g^{-1}$,b 表示吸附强度大小;Q_m 为最大吸附量,$mg\cdot g^{-1}$;K_L 表示吸附剂对重金属离子的亲和力,$L\cdot mg^{-1}$;A 和 K_h 是吸附常数.

然后进一步在含残余固相的离心管中分别加入 8 mL 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ $NaNO_3$ 溶液,并于 25℃ 恒温振荡器中以 200 $r\cdot min^{-1}$ 间歇振荡 24 h 进行解吸试验,

然后经离心,过滤,用火焰原子吸收分光光度计测定滤液中重金属含量,并计算其解吸率(DR).

1.3.2 吸附动力学试验

按 4 $g\cdot L^{-1}$ 固液比称取蚓粪(CV)及其生物炭样品(CVC350)于 10 mL 聚丙烯离心管中,溶液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 初始浓度为 180 $mg\cdot L^{-1}$, pH 为 5.0 ± 0.05. 然后将样品置于 25℃ 恒温振荡器中以 200 $r\cdot min^{-1}$ 速度振荡,在振荡时间为 1 ~ 1 440 min 取样、离心,上清液用 0.22 μm 微孔滤膜过滤后,用火焰原子吸收分光光度计测定滤液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度,并计算其吸附量 Q_t($mg\cdot g^{-1}$).

进一步利用 Elovich [式(4)]、准一级动力学[式(5)]和准二级动力学[式(6)]对蚓粪及其生物炭吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的动力学行为进行拟合[10].

$$Q_t = a + b \times \ln t \quad (4)$$

$$Q_t = Q_e \times (1 - e^{-K_1 t}) \quad (5)$$

$$t/Q_t = (1/K_2 \times Q_e^2) + t/Q_e \quad (6)$$

式中,Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量,$mg\cdot g^{-1}$;t 为时间,min;K_1 和 K_2 分别为准一级和准二级模型的速率常数,min^{-1} 和 $g\cdot(mg\cdot min)^{-1}$;a、b 为 Elovich 方程常数.

1.3.3 pH 影响试验

调节 Pb^{2+}、Cd^{2+} 溶液的初始 pH 为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0,以 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ $NaNO_3$ 作为背景电解质,Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 初始浓度为 700 $mg\cdot L^{-1}$,按 4 $g\cdot L^{-1}$ 固液比称取蚓粪(CV)及其生物炭样品(CVC350)于 10 mL 聚丙烯离心管中,于 25℃ 恒温振荡器中于以 200 $r\cdot min^{-1}$ 速度振荡 24h 后取样、振荡、离心,用火焰原子吸收分光光度计测定滤液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度,并计算其吸附量 Q_e($mg\cdot g^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 蚓粪及其生物炭表征变化

2.1.1 基本理化特性变化

由表 1 可见,CV 中的灰分含量为 44.75%,这与污泥和畜禽粪便所获生物炭中的灰分含量接近,但远高于一般的木质纤维素类生物炭[19],而 CVC350 灰分可达 59.28%. 进一步分析发现,CV 的 pH 为 7.25,而 CVC350 的 pH 为 8.79,高于 CV 且呈碱性. 王章鸿等[15]指出蚓粪的 pH 呈碱性与其较高灰分有关;Shinogi 等[20]亦发现甘蔗渣、水稻秸秆、污泥和牛粪制备成生物炭后 pH 呈增加趋势,并认为可能是生物质原料在热解过程中释放碱性盐类所致,因此,CVC350 的 pH 高于 CV 可能与灰分及其释放的碱性盐类有关. 同时,CVC350 中的全量 K、Na、Ca 和 Mg 含量分别为 15.63、13.23、42.84 和 13.91 $mg\cdot g^{-1}$,与 CV 相比,CVC350 中全量 K、Na、Ca、Mg 含量均呈上升趋势,分别上升了 6.63%、3.02%、11.12%、3.47%,这亦可能是 CVC350 的 pH 相对更高的原因所在. 此外,CV 比表面积和孔径分别为 4.92 $m^2\cdot g^{-1}$、56.11 nm,经过炭化后其 CVC350 比表面积增加了近 3 倍,高达 15.8 $m^2\cdot g^{-1}$,而其孔径降低至 48.39 nm,有研究认为,生物炭比表面积增加可能是其生物质材料在炭化过程中挥发成分逸出所致,且伴随热解温度的升高,生物质材料的孔结构及复杂性降低,孔径变小,亦可导致其比表面积增加[21],并可以为其吸附重金属提供更多的吸附点位[22],可见,与 CV 相比,CVC350 的 pH、灰分、全量碱金属(包括 K、Na、Ca、Mg)和比表面积(S_{BET})均明显增加,这些理化性质将影响吸附剂对重金属的去除效果. 另由表 1 可见,蚓粪中 Pb 和 Cd 含量分别为 15.97 $mg\cdot kg^{-1}$ 和 0.34 $mg\cdot kg^{-1}$,据刘荣乐等[23]调查发现商品有机肥料中 Pb 的含量范围为 0.7 ~ 1 352.0 $mg\cdot kg^{-1}$,Cd 的含量范围为 0.2 ~ 256.0 $mg\cdot kg^{-1}$,可见,本研究供试牛粪源蚓粪中 Pb 和 Cd 的含量相对较低,这可能与牛饲养以饲草或青贮饲料为主而较少使用重金属含量高的饲料添加剂有关[24],因此,牛粪源蚓粪相对其它畜粪更适宜用作重金属污染的修复材料.

表 1 CV 和 CVC350 理化性质及矿物组分

Table 1 Physio-biochemical properties and mineral composition of CV and CVC350

吸附剂	灰分/%	pH	碱金属含量/$mg\cdot g^{-1}$				S_{BET} /$m^2\cdot g^{-1}$	孔径/nm	重金属含量/$mg\cdot kg^{-1}$	
			K	Na	Ca	Mg			Pb	Cd
CV	44.75	7.25	9.00	10.21	31.72	10.44	4.92	56.11	15.97	0.34
CVC350	59.28	8.79	15.63	13.23	42.84	13.91	15.8	48.39	—	—

2.1.2 元素组成变化

如表 2 所示,CV 中 C、H、O 和 N 的含量分别为 20.40%、3.18%、30.03% 和 1.65%,而 CVC350 中 C、H、O 和 N 含量均有所下降,分别降低了 4.57、1.68、7.80 和 0.49 个百分点. 王章鸿等[15]指出热解时蚓粪中的有机组分石墨化和芳香化变化

是导致其 C、H、O 和 N 含量下降的原因. 原子比常作为衡量吸附材料性质的指标,其中,H/C 和 O/C 用以表征吸附剂的芳香性和非极性指数的大小,H/C 越小则其芳香性越高、O/C 比值大则极性越高[11]. 与 CV 相比,CVC350 具有较低的 H/C 和 O/C 比(表 2),说明 CVC350 具有较高的芳香性和非极性. 这与 Kim 等[25]研究结果相一致,其研究发现,芒草生物炭的 H/C 和 O/C 比值随着热解温度的增加不断降低,是由于生物质在热解过程中形成更加完备的芳香族结构且极性官能团被高温过程去除所致. 可见,经碳化后的 CVC350 与 CV 相比 C、H、O 和 N 含量下降,芳香性和非极性增强.

表 2　CV 和 CVC350 元素分析

Table 2　Elemental analysis of CV and CVC350

吸附剂	C/%	H/%	O/%	N/%	H/C	O/C
CV	20.40	3.18	30.03	1.65	0.16	1.47
CVC350	15.83	1.50	22.23	1.16	0.09	1.40

2.2　蚓粪及其生物炭对 Pb^{2+}、Cd^{2+} 的等温吸附特性

2.2.1　蚓粪及其生物炭对 Pb^{2+} 的等温吸附

图 1 可见,随着 Pb^{2+} 平衡浓度的增加,CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附量均呈逐渐增加趋势. 由表 3 可知,CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附经 Langmuir 模型拟合的拟合系数 R^2 分别为0.992 8和0.963 5,均大于 Henry 和 Freundlich 模型的拟合系数,故 CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的等温吸附曲线相对更符合 Langmuir 模型,亦表明 CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的等温吸附过程为单层吸附,吸附剂表面均匀同质且吸收点位之间不存在相互作用[15]. 进一步比较 Langmuir 模型中的最大吸附量 Q_m 可知,CV 对 Pb^{2+} 的最大吸附量低于 CVC350,其 Q_m 分别为 170.65 $mg\cdot g^{-1}$和 227.27 $mg\cdot g^{-1}$. Langmuir 模型中的 K_L 可用于说明吸附剂和吸附质之间的亲和力,K_L 越大,亲和力越强[10],由表 3 可知,CV 和 CVC350 的 K_L 分别为 0.167 $L\cdot mg^{-1}$、1.117 $L\cdot mg^{-1}$,表明 CVC350 对 Pb^{2+} 具有更强的亲和力. 分析 CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附量和亲和力较大的原因可能与其经碳化后具有较大的比表面积从而提供更多的吸附点位有关. 例如,Lima等[26]研究发现经活化后肉鸡垃圾生物炭比表面积从 4.6 $m^2\cdot g^{-1}$ 增加到 136 $m^2\cdot g^{-1}$,从而使其对 Cu^{2+}、Cd^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+} 吸附量分别增加了 4.5%、62.7%、86.3%、23.1%. 此外,高灰分可以提供更多的矿物成分如 K、Na、Ca、Mg 等,而吸附剂表面的矿物组分亦可以为重金属提供更多的吸附点位[27]. 从前述生物炭表征中可知,CVC350 中灰分和表面矿物组分含量均相对较高,从而导致其对 Pb^{2+} 的吸附量高于 CV. 由此可见,比表面积、灰分及矿物成分在 CV 和 CVC350 吸附 Pb^{2+} 过程中发挥重要作用.

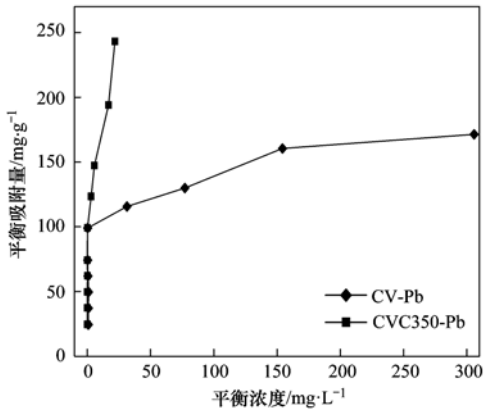

图 1　CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的等温吸附

Fig. 1　Adsorption isotherms of Pb^{2+} adsorption onto CV and CVC350

表 3　CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 等温吸附拟合及参数

Table 3　Isotherm parameters for Pb^{2+} or Cd^{2+} adsorption onto CV and CVC350

项目	吸附剂	Henry $Q_e = A + K_h c_e$			Freundlich $Q_e = K_f \times c_e{}^b$			Langmuir $c_e/Q_e = c_e/Q_m + 1/(K_L \times Q_m)$		
		A	K_h	R^2	K_f/mg·g^{-1}	b	R^2	Q_m/mg·g^{-1}	K_L/L·g^{-1}	R^2
Pb^{2+}	CV	68.49	0.427	0.632 0	62.71	0.176	0.765 7	170.65	0.167	0.992 8
	CVC350	65.52	8.323	0.845 8	101.44	0.254	0.911 6	227.27	1.117	0.963 5
Cd^{2+}	CV	34.09	0.013	0.295 6	27.09	0.073	0.765 3	43.01	0.139	0.998 0
	CVC350	29.41	0.018	0.786 4	22.68	0.089	0.944 8	42.75	0.045	0.992 4

2.2.2　蚓粪及其生物炭对 Cd^{2+} 的等温吸附

如图 2 所示,CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附量随着 Cd^{2+} 平衡浓度的增加而增加,在 Cd^{2+} 平衡浓度为 100 ~ 200 $mg\cdot L^{-1}$时,两种吸附剂的吸附量随

着 Cd^{2+} 平衡浓度增加较为明显,此后吸附量变化相对较小,因此在实际应用中还要充分考虑 Cd^{2+} 的浓度水平. 比较其 Henry、Freundlich 和 Langmuir 等温模型的拟合系数 R^2 结果可知,CV 对 Cd^{2+} 的等温吸附过程符合 Langmuir 模型,其拟合系数为0.998 0,而 CVC350 对 Cd^{2+} 的等温吸附过程则同时与 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合程度较高,拟合系数分别为0.944 8和0.992 4. 进一步比较 Langmuir 模型中的最大吸附量 Q_m 可知,CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的最大吸附量分别为 43.01 $mg\cdot g^{-1}$ 和 42.75 $mg\cdot g^{-1}$,差异不明显,其 K_L 分别为 0.139 $L\cdot mg^{-1}$ 和 0.045 $L\cdot mg^{-1}$,表明 CV 对 Cd^{2+} 亲和力高于 CVC350. 此外,相同初始浓度下,CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附量均明显低于其对 Pb^{2+} 的吸附量,这可能与金属离子的电负性和水化热有关. 一般情况下,电负性越大的金属元素与吸附剂表面或内部的氧原子形成的共价键越强,Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的电负性分别为 2.33 和 0.69[18],即 Cd^{2+} 的电负性远低于 Pb^{2+},所以 Cd^{2+} 不易于与氧原子形成共价键从而固定 Cd^{2+} 离子[18];同时,Cd^{2+} 的水化热较高,不易脱去络合水成为裸露的 Cd^{2+},因而难以被吸附[28]. 可见蚓粪制备成生物炭并没有明显增加其对 Cd^{2+} 的吸附量,可以考虑通过对蚓粪或其生物炭进行表面改性来研究其对 Cd^{2+} 的等温吸附特性.

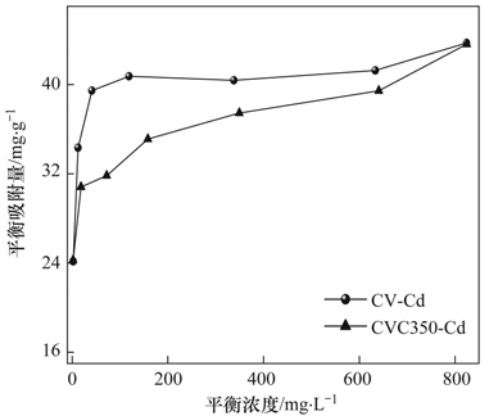

图 2 CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的的等温吸附

Fig. 2 Adsorption isotherms of Cd^{2+} adsorption onto CV and CVC350

2.3 蚓粪及其生物炭吸附态 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的解吸特性

如表4 所示,比较 CV 和 CV350 对 Pb^{2+} 的吸附率可知,当 Pb^{2+} 初始浓度为 100 ~ 500 $mg\cdot L^{-1}$ 时,CV 对 Pb^{2+} 的吸附率均达 90% 以上,其吸附率范围为 93.71% ~99.88%,此后随 Pb^{2+} 初始浓度上升至 800 ~1 000 $mg\cdot L^{-1}$ 时,CV 对 Pb^{2+} 的吸附率呈明显下降趋势;而对 CVC350 而言,当 Pb^{2+} 初始浓度为 100 ~1 000 $mg\cdot L^{-1}$ 时,其对 Pb^{2+} 的吸附率范围均高达 97.81% ~99.97%,说明 CVC350 对溶液中 Pb^{2+} 的去除效率优于 CV. 进一步分析吸附态 Pb^{2+} 的解吸率可以看出,CV、CVC350 中吸附态 Pb^{2+} 的解吸率均相对较低,其中 CV 中吸附态 Pb^{2+} 的解吸率范围为 0.088% ~0.302%,CVC350 中吸附态 Pb^{2+} 的解吸率范围为 0.000% ~0.010%,说明 CV 和 CVC350 中吸附态 Pb^{2+} 均较难解吸,且 CVC350 中吸附态 Pb^{2+} 相对 CV 吸附态 Pb^{2+} 可更稳定存在. 胡小娜等[29]研究发现,吸附剂表面含有结合能高的点位和结合能低的点位,当重金属吸附发生在高能点位时,不易解吸,与低能点位结合的重金属结合不牢固,易被解吸. 因此两种吸附材料中吸附态 Pb^{2+} 较难解吸可能与 CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附发生在高能吸附位点有关.

进一步分析发现,CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附率范围基本相同,约为 17.55% ~98.12%,且仅当 Cd^{2+} 初始浓度为 100 ~ 150 $mg\cdot L^{-1}$ 时,CV 和 CVC350 的吸附率才可达到 90% 左右,此后,随 Cd^{2+} 初始浓度升高,CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附率均明显下降. 从解吸率看,随着 Cd^{2+} 初始浓度增加,CV 和 CVC350 中吸附态 Cd^{2+} 的解吸率均呈增加趋势,且 CV 和 CVC350 中吸附态 Cd^{2+} 的解吸率基本一致,其中,CV 中吸附态 Cd^{2+} 的解吸率为 0.000% ~2.510%,CVC350 为 0.356% ~2.140% 相对高于 CV 和 CVC350 中吸附态 Pb^{2+} 的解吸率. 一般来说,静电吸附态重金属相对更易被碱金属或碱土金属盐溶液解吸且解吸速率较快,而专性吸附态或络合态重金属不易被解吸[30],因此,蚓粪及其生物炭除对 Cd^{2+} 具有专性吸附或络合吸附作用外,可能尚具有较强的静电吸附作用. 可见,CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 具有相似的吸附率和解吸率,且相对而言,CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附率明显低于其对 Pb^{2+} 的吸附率,而吸附态 Cd^{2+} 相对其吸附态 Pb^{2+} 更易于解吸.

2.4 蚓粪及其生物炭对 Pb^{2+}、Cd^{2+} 的吸附动力学

2.4.1 蚓粪及其生物炭对 Pb^{2+} 的吸附动力学

如图 3 所示,CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附在 30min 左右基本达到平衡,即 CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附均为快速吸附过程. 就 CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附动力学过程与时间动力学方程进行拟合,结果如表5 所示,CV 对 Pb^{2+} 的吸附动力学过程与Elovich方程拟合度相对较大,其拟合系数 R^2 为

表 4　CV 和 CVC350 中 Pb^{2+}和 Cd^{2+}的吸附率和解吸率[1)]/%

Table 4　Rates of adsorption and desorption for Pb^{2+} or Cd^{2+} onto CV and CVC350/%

编号	Pb^{2+}				Cd^{2+}			
	CV		CVC350		CV		CVC350	
	AR	DR	AR	DR	AR	DR	AR	DR
1	99.13	0.302	99.94	0.000	97.72	0.088	98.12	0.356
2	99.44	0.185	99.95	0.000	91.93	0.000	87.63	0.787
3	99.48	0.131	99.96	0.000	79.54	0.216	63.90	1.127
4	99.88	0.219	99.97	0.000	60.41	0.626	47.30	1.109
5	93.71	0.088	99.39	0.002	32.47	1.415	30.15	0.888
6	80.71	0.174	97.91	0.007	20.82	2.068	19.91	1.527
7	69.43	0.237	97.81	0.010	17.59	2.510	17.55	2.140

1) Pb^{2+}和 Cd^{2+}的初始浓度从编号 1 到 7 分别为 100、150、200、300、500、800、1 000 mg·L^{-1}；AR 代表吸附率；DR 代表解吸率

0.9134，而 CVC350 对 Pb^{2+}的吸附动力学过程则更符合准二级动力学方程，其拟合系数 R^2 为 0.9173. 研究认为，准二级动力学用于描述吸附质的吸附能力与吸附点位的关系，且其吸附过程以化学吸附为主[25]，另郑慧等[31]指出准二级动力学模型拟合得到的吸附速率常数 K_2 可以反映吸附过程的快慢，K_2 越大吸附过程进行得越快，其吸附速率主要由化学吸附控制. 可见，CVC350 吸附水溶液中的 Pb^{2+}是发生了化学吸附，且其吸附速率由化学吸附控制. 综上，两种吸附剂对 Pb^{2+}的吸附动力学均为快速吸附过程，CVC350 对 Pb^{2+}的吸附动力学遵循准二级动力学方程，而 CV 对 Pb^{2+}的吸附遵循 Elovich 方程.

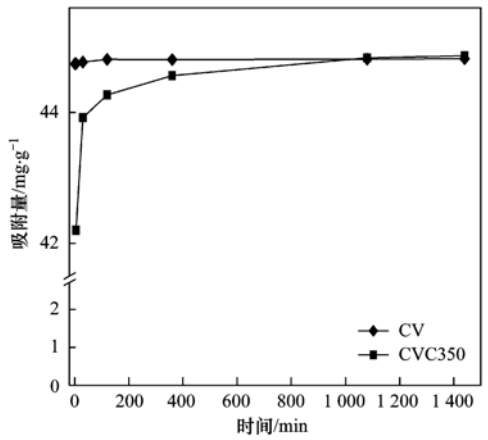

图 3　CV 和 CVC350 对 Pb^{2+}的的吸附动力学

Fig. 3　Kinetics of Pb^{2+} adsorption onto CV and CVC350

表 5　CV 和 CVC350 对 Pb^{2+}吸附的吸附动力学参数

Table 5　Constants and correlation coefficients (R^2) for the kinetic adsorption of Pb^{2+} onto CV and CVC350

吸附剂	Elovich 方程 $Q_t = a + b\ln t$			准一级动力学方程 $Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t})$			准二级动力学方程 $t/Q_t = (1/K_2 \times Q_e^2) + t/Q_e$		
	a	b	R^2	Q_e/mg·g^{-1}	K_1/min^{-1}	R^2	Q_e/mg·g^{-1}	K_2/g·(mg·min)$^{-1}$	R^2
CV	44.74	0.011	0.913 4	44.79	6.774	0.219 5	44.80	1.571	0.418 2
CVC350	40.65	0.654	0.825 5	44.11	2.265	0.739 1	44.37	0.177	0.917 3

2.4.2　蚓粪及其生物炭对 Cd^{2+}的吸附动力学

如图 4 所示，CV 和 CVC350 对 Cd^{2+}的吸附主要包括两个阶段，第一个阶段为快速吸附阶段，在 360 min 以内 Cd^{2+}可完成快速反应过程，这可能与吸附初期吸附剂表面存在大量空余吸附点位有关，因此，此阶段主要为表面吸附；第二阶段为慢速吸附过程，Cd^{2+}吸附量随吸附时间延长而呈缓慢增加趋势，这可能与此时 Cd^{2+}向吸附剂的微孔内部扩散及吸附态 Cd^{2+}与解离态 Cd^{2+}动态平衡有关[32]. 进一步比较 4 种时间动力学方程的拟合系数可知（表 6），CVC350 对 Cd^{2+}的时间动力学过程符合 Elovich 方程，拟合系数 R^2 为0.852 6，而 CV 对 Cd^{2+}的时间动力学过程遵循准二级动力学方程，其拟合系数 R^2

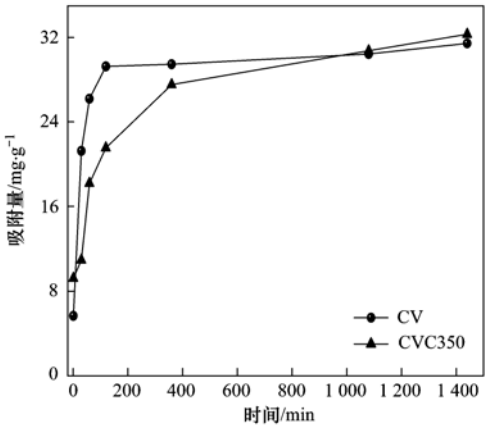

图 4　CV 和 CVC350 对 Cd^{2+}的吸附动力学

Fig. 4　Kinetics of Cd^{2+} adsorption onto CV and CVC350

为0.994 6. 此外,由图 4 亦可见,在 1 ~ 1 080 min 内,CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附量低于 CV,但在1 080 min 后,CVC350 吸附量超过 CV,推测其可能与较短研究时间内 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附还没有达到最大吸附量有关. Kim 等[25]研究芒草生物炭(BC)对 Cd^{2+} 的时间动力学结果表明,BC300 和 BC400 对 Cd^{2+} 的吸附在 24 h 达到吸附平衡状态,而 BC500 和 BC600 对 Cd^{2+} 的吸附量在 24 h 后仍在缓慢增加;王震宇等[33]研究发现花生壳生物炭和中药渣生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量在 60 h 后基本不变,因此,还需要进一步就更长时间内蚓粪生物炭吸附 Cd^{2+} 的时间动力学研究. 总之,CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附时间动力学曲线呈现快速吸附和慢速吸附两个阶段,CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附动力学遵循准 Elovich 方程,而 CV 对 Cd^{2+} 的吸附遵循准二级动力学方程.

表 6 CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附动力学参数

Table 6 Kinetic constants and correlation coefficients (R^2) for the adsorption of Cd^{2+} onto CV and CVC350

吸附剂	Elovich 方程 $Q_t = a + b\mathrm{Ln}t$			准一级动力学方程 $Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t})$			准二级动力学方程 $t/Q_t = (1/K_2 \times Q_e^2) + t/Q_e$		
	a	b	R^2	Q_e/mg·g^{-1}	K_1/min^{-1}	R^2	Q_e/mg·g^{-1}	K_2/g·(mg·min)$^{-1}$	R^2
CV	8.758	3.466	0.882 6	30.04	0.040	0.941 5	28.72	0.009	0.994 6
CVC350	5.456	3.463	0.852 6	29.998	0.014	0.768 3	20.89	0.037	0.485 8

2.5 初始 pH 对 Pb^{2+}、Cd^{2+} 吸附的影响

从图 5(a)可以看出,在相同 pH 下,CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附量均高于 CV,当 pH 为 2.0 ~ 3.0 时,CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附量均随 pH 的增加呈上升趋势,但当 pH 大于 3.0 后, CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附量基本不变且 CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附量受 pH 变化影响相对更小. 图 5(b)亦可见,在 pH 为 2.0 ~ 4.0 时,CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附量随 pH 增加而增加,当 pH 为 4.0 ~ 6.0 时,随初始 pH 增加,CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附量变化趋缓且呈减小趋势,且相同 pH 下,CV 和 CVC350 对水溶液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量差别较小,这与前述等温吸附研究结果相一致. 可见,相对而言,pH 初始浓度较低时,CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附量受 pH 影响较大,这与之前现有报道具有相似性[34],究其原因可能在于:当 pH 较低时,吸附剂吸附 H^+ 带正电荷,H^+ 与金属离子竞争作用强,其会占据更多吸附点位从而阻碍重金属吸附;随着 pH 增加,吸附剂吸附 OH^- 使其表面形成带负电荷的吸附中心,从而使 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量随 pH 的提高而增加[35].

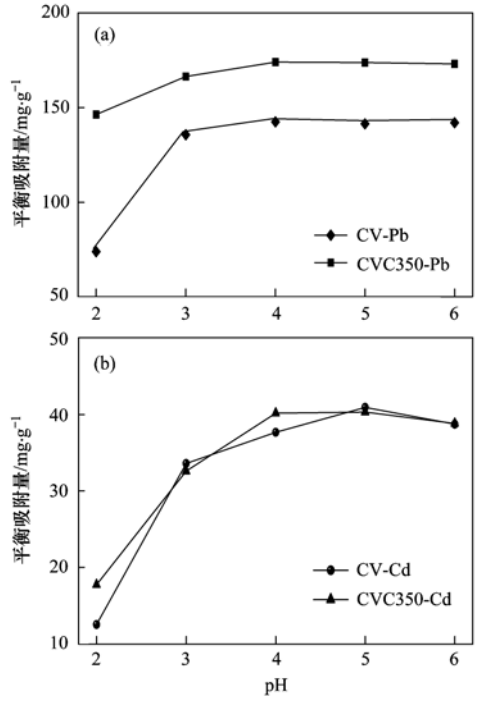

图 5 不同初始 pH 下 CV 和 CVC350 对中 Pb^{2+}、Cd^{2+} 吸附量的变化

Fig. 5 Effect of initial pH value on adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} onto CV and CVC350

2.6 FTIR 分析

图 6 对比了 CV 和 CVC350 吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 前后的红外光谱. 根据相关报道及谱图分析[15],在 3 600 ~ 3 200 cm^{-1} 出现的宽峰为胺、酰胺、醇等所含的—NH、—OH 伸缩振动吸收峰,图 5 中 CV 和 CVC350 吸附重金属前后此处伸缩振动峰转移,说明此处基团中—NH、—OH 可能参与了 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附; 2 920 ~ 2 850 cm^{-1} 为脂肪烃上的 —CH_2—,表示脂肪族 C—H,此峰主要来源于吸附材料中的有机质[10,27],CV 在2 918 cm^{-1} 呈现明显吸收峰且 CV-Pb 和 CV-Cd 在此处的峰位置分别转移至2 919 cm^{-1}和2 922 cm^{-1},说明脂肪烃或脂肪醇参与其吸附过程,而 CVC350 在此波数范围却没有吸收峰,表明炭化过程已将—CH_2 转变为挥发分或固定碳[15]. 1 636 cm^{-1}、1 614 cm^{-1} 的吸收峰为芳香环C ═O(如—COOH)或C ═C伸缩振动[27],CV-Pb 和 CV-Cd 在此处吸收峰位置均从1 636 cm^{-1}转移至 1 635 cm^{-1},CVC350-Pb 和 CVC350-Cd 从1 614 cm^{-1}

转移至1 616 cm^{-1}，表明芳香族化合物如—COOH 可能有助于 CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附. 1 465 ~ 1 340 cm^{-1}处吸收峰为碳酸盐C ═O和 C—O 伸缩振动，CV-Pb 和 CV-Cd 由1 427 cm^{-1}转移至 1 424 cm^{-1}；而 CVC350-Pb 和 CVC350-Cd 由1 431 cm^{-1}分别转移至1 420 cm^{-1}和1 430 cm^{-1}，同时，还增加了1 384 cm^{-1}处的吸收峰，据此证实了碳酸盐中的C ═O和 C—O 在 CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附过程中起了重要作用. 此外，1 080 cm^{-1}处的吸收峰为磷酸盐 P—O 振动[27]，CV-Pb 和 CV-Cd 由1 080 cm^{-1}转移至1 077 cm^{-1}，推测可能是 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 与磷酸盐结合形成沉淀. 综上分析，CV 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附位点主要集中在脂肪醇或脂肪酸、碳酸盐和磷酸盐，而 CVC350 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附位点主要为芳香醇或芳香酸和碳酸盐.

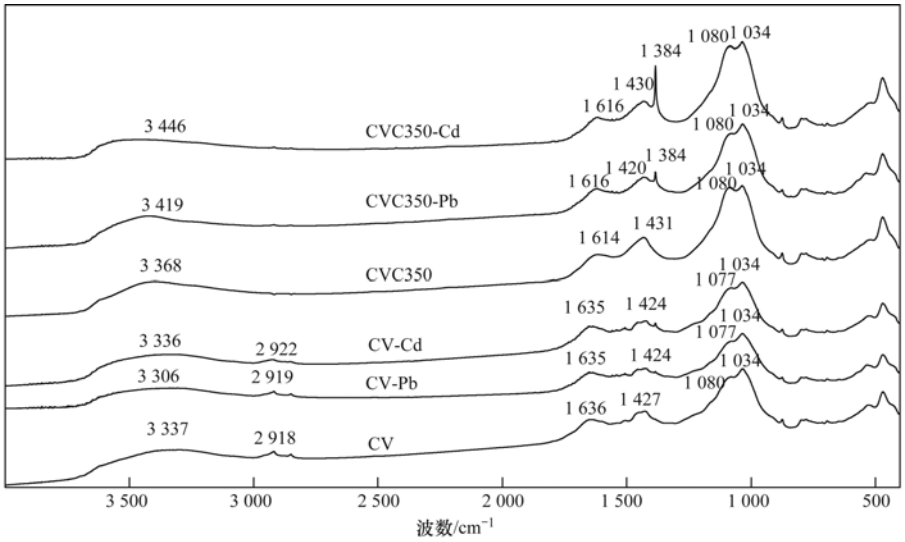

图 6　CV 和 CVC350 吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 前后红外光谱分析

Fig. 6　FTIR spectra of CV and CVC350 which free or completely adsorbed Pb^{2+} or Cd^{2+}

3　结论

(1)与 CV 相比，CVC350 具有更高的灰分、pH、比表面积和矿物成分，C、H、O 和 N 含量均不同程度地降低，芳香性和非极性增加.

(2)CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的等温吸附曲线符合 Langmuir 模型，CV 对 Pb^{2+} 的吸附量低于 CVC350，其最大吸附量分别为 170.67 $mg \cdot g^{-1}$ 和 227.27 $mg \cdot g^{-1}$；两者对 Cd^{2+} 的最大吸附量分别为 43.01 $mg \cdot g^{-1}$和 42.75 $mg \cdot g^{-1}$，差异较小. 解吸特性结果表明，CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附率明显低于其对 Pb^{2+} 的吸附率，而吸附态 Cd^{2+} 与其吸附态 Pb^{2+} 相比相对易于解吸.

(3)CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附是快速吸附过程，CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附动力学过程遵循准二级动力学方程，而 CV 对 Pb^{2+} 的吸附遵循 Elovich 方程；CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附动力学曲线呈现快速吸附和慢速吸附两个阶段，CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附动力学遵循准 Elovich 方程，而 CV 对 Cd^{2+} 的吸附遵循准二级动力学方程.

(4)相同 pH 下，CVC350 对 Pb^{2+} 的吸附量高于 CV，但两者对 Cd^{2+} 的吸附量无明显差异；当溶液初始 pH 较低时，CV 和 CVC350 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附量受 pH 影响明显；且与 Pb^{2+} 在 CV 和 CVC350 上的吸附相比，CV 和 CVC350 对 Cd^{2+} 的吸附受 pH 变化的影响相对更大.

(5)FTIR 结果表明 CV 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附位点主要集中在脂肪醇或脂肪酸、碳酸盐和磷酸盐，而 CVC350 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附位点主要为芳香醇或芳香酸和碳酸盐.

参考文献：

[1] 王玉军，刘存，周东美，等. 客观地看待我国耕地土壤环境质量的现状——关于《全国土壤污染状况调查公报》中有关问题的讨论和建议[J]. 农业环境科学学报，2014，**33**(8)：1465-1473.
Wang Y J，Liu C，Zhou D M，*et al*. A critical view on the status quo of the farmland soil environmental quality in China：discussion and suggestion of relevant issues on report on the national general survey of soil contamination[J]. Journal of Agro-Environment Science，2014，**33**(8)：1465-1473.

[2] 简敏菲，李玲玉，徐鹏飞，等. 鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征[J]. 环境科学，2014，**35**(5)：1759-1765.

Jian M F, Li L Y, Xu P F, *et al*. Spatiotemporal variation characteristics of heavy metals pollution in the water, soil and sediments environment of the lean River-Poyang lake wetland [J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1759-1765.

[3] 尹肃, 冯成洪, 李扬飚, 等. 长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(3): 917-924.
Yin S, Feng C H, Li Y Y, *et al*. Speciation and risk characteristics of heavy metals in the sediments of the Yangtze estuary[J]. Environmental Science, 2016, **37**(3): 917-924.

[4] 张婧, 王淑秋, 谢琰, 等. 辽河水系表层沉积物中重金属分布及污染特征研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(9): 2413-2418.
Zhang J, Wang S Q, Xie Y, *et al*. Distribution and pollution character of heavy metals in the surface sediments of Liao river [J]. Environmental Science, 2008, **29**(9): 2413-2418.

[5] 王心宇, 周丰, 伊旋, 等. 滇池沉积物中主要污染物含量时间分异特征研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(1): 194-201.
Wang X Y, Zhou F, Yi X, *et al*. Study on the stages of major sediments in Dianchi lake[J]. Environmental Science, 2014, **35**(1): 194-201.

[6] 徐慧, 陈明. 土壤铅、镉污染及其微生物修复研究进展[J]. 安徽农业科学, 2015, **43**(1): 65-67.
Xu H, Chen M. Research progress of soil lead, cadmium pollution and microbial remediation [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2015, **43**(1): 65-67.

[7] Tan X F, Liu Y G, Gu Y L, *et al*. Immobilization of Cd(II) in acid soil amended with different biochars with a long term of incubation[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(16): 12597-12604.

[8] Zhu W Q, Yao W, Zhan Y N, *et al*. Phenol removal from aqueous solution by adsorption onto solidified landfilled sewage sludge and its modified sludges[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2015, **17**(4): 798-807.

[9] 滕济林, 张萌, 李若征, 等. 褐煤活性炭吸附处理焦化废水[J]. 环境工程学报, 2011, **5**(1): 117-120.
Teng J L, Zhang M, Li R Z, *et al*. Treatment of coke plant wastewater with lignite activated carbon[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, **5**(1): 117-120.

[10] Yao W, Zhu W Q, Zhan Y N, *et al*. Adsorption of Cu(Ⅱ) and Zn(Ⅱ) ions by Solidified Landfilled Sludge and its pyrolyzed produce[J]. Advanced Materials Research, 2014, **955-959**: 2629-2634.

[11] Cao X D, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(14): 5222-5228.

[12] 吕杰, 王志刚, 郗凤明, 等. 循环农业中畜禽粪便资源化利用现状、潜力及对策——以辽中县为例[J]. 生态经济, 2015, **31**(4): 107-113.
Lv J, Wang Z G, Xi F M, *et al*. Present situation, potential and countermeasures of livestock manure recycling in the circular agriculture: a case in Liaozhong county [J]. Ecological Economy, 2015, **31**(4): 107-113.

[13] Singh J, Kaur A. Vermicompost as a strong buffer and natural adsorbent for reducing transition metals, BOD, COD from industrial effluent[J]. Ecological Engineering, 2015, **74**: 13-19.

[14] 李慧, 黄文芳. 阻碍我国有机肥推广的经济成因分析[J]. 中国环保产业, 2010, (3): 25-28.
Li H, Huang W F. Economic analysis on promotion of organic fertilizer in China[J]. China Environmental Protection Industry, 2010, (3): 25-28.

[15] 王章鸿, 郭海艳, 沈飞, 等. 蚯蚓粪便制备生物炭及其对罗丹明 B 吸附的研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(10): 3170-3177.
Wang Z H, Guo H Y, Shen F, *et al*. Production of biochar by vermicompost carbonization and its adsorption to Rhodamine-B [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(10): 3170-3177.

[16] ASTM D1762-84. Standard test method for chemical analysis of wood charcoal [S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2001.

[17] 刘国成. 生物炭对水体和土壤环境中重金属铅的固持[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
Liu G C. Immobilization of Pb^{2+} in contaminated waters and soils by biochars[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.

[18] Inyang M, Gao B, Yao Y, *et al*. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass[J]. Bioresource Technology, 2012, **110**: 50-56.

[19] Lee Y, Park J, Ryu C, *et al*. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500℃[J]. Bioresource Technology, 2013, **148**: 196-201.

[20] Shinogi Y, Kanri Y. Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products[J]. Bioresource Technology, 2003, **90**(3): 241-247.

[21] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: science and technology[M]. London: Earthscan, 2009. 1-81.

[22] Park J H, Choppala G, Lee S J, *et al*. Comparative sorption of Pb and Cd by biochars and its implication for metal immobilization in soils[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, **224**(12): 1711.

[23] 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 等. 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析[J]. 农业环境科学学报, 2005, **24**(2): 392-397.
Liu R L, Li S T, Wang X B, *et al*. Contents of heavy metal in commercial organic fertilizers and organic wastes[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2005, **24**(2): 392-397.

[24] 覃丽霞, 马军伟, 孙万春, 等. 浙江省畜禽有机肥重金属及养分含量特征研究[J]. 浙江农业学报, 2015, **27**(4): 604-610.
Qin L X, Ma J W, Sun W C, *et al*. Characteristics of heavy metal and nutrient contents in livestock manure in Zhejiang Province[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2015, **27**(4): 604-610.

[25] Kim W K, Shim T Y, Kim Y S, *et al*. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures [J]. Bioresource Technology, 2013, **138**: 266-270.

[26] Lima I M, Boateng A A, Klasson K T. Pyrolysis of broiler manure: char and product gas characterization: the mention of firm names or trade products does not imply that they are endorsed or recommended by the U. S. Department of Agriculture over other firms or similar products not mentioned [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(3): 1292-1297.

[27] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, *et al*. Immobilization of heavy metal ions (Cu Ⅱ, Cd Ⅱ, Ni Ⅱ, and Pb Ⅱ) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, **58**(9): 5538-5544.

[28] 郭素华, 许中坚, 李方文, 等. 生物炭对水中 Pb(Ⅱ)和 Zn(Ⅱ)的吸附特征[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(7): 3215-3222.
Guo S H, Xu Z J, Li F W, *et al*. Adsorption of Pb(Ⅱ), Zn(Ⅱ) from aqueous solution by biochars[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(7): 3215-3222.

[29] 胡小娜, 南忠仁, 王胜利, 等. 干旱区绿洲灌漠土 Cu、Zn 和 Pb 的吸附解吸特征[J]. 生态环境学报, 2009, **18**(6): 2183-2188.
Hu X N, Nan Z R, Wang S L, *et al*. Sorption and desorption of copper, zinc and lead in the irrigated desert soil from the oasis in the arid regions, northwest China [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, **18**(6): 2183-2188.

[30] 朱维琴, 贾秀英, 李喜梅, 等. 猪粪及其蚓粪对 Pb Cd 吸附行为的比较研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(5): 1796-1802.
Zhu W Q, Jia X Y, Li X M, *et al*. Adsorption behaviour of cadmium and lead in pig manure waste and its vermicompost[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, **27**(5): 1796-1802.

[31] 郑慧, 肖新峰. 生物质竹炭对水中 Cd^{2+} 的吸附行为研究[J]. 化学研究与应用, 2015, **27**(5): 754-759.
Zheng H, Xiao X F. Adsorption of Cd^{2+} on bamboo charcoal from aqueous solution[J]. Chemical Research and Application, 2015, **27**(5): 754-759.

[32] Almasi A, Omidi M, Khodadadian M, *et al*. Lead(Ⅱ) and cadmium(Ⅱ) removal from aqueous solution using processed walnut shell: kinetic and equilibrium study[J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2012, **94**(4): 660-671.

[33] 王震宇, 刘国成, Xing M, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd(Ⅱ)的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4735-4744.
Wang Z Y, Liu G C, Xing M, *et al*. Adsorption of Cd(Ⅱ) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures [J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4735-4744.

[34] Huang B, Li Z W, Huang J Q, *et al*. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **264**: 176-183.

[35] Sun R Q, Sun L B, Chun Y, *et al*. Catalytic performance of porous carbons obtained by chemical activation[J]. Carbon, 2008, **46**(3): 1757-1764.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 38 No. 5

May 15, 2017

CONTENTS

Estimating the Secondary Organic Aerosol Concentration and Source Apportionment During the Summer and Winter in the Nanjing Industrial District ····· LIU Jing-da, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, *et al.* (1733)

Modeled Deposition of Fine Particles in Human Airway in Northern Suburb of Nanjing ····· LIANG Jing-shu, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, *et al.* (1743)

Concentration Characteristics and Influencing Factors of Atmospheric Particulate Matters in Spring on Weizhou Island, Beihai, Guangxi Province ····· GAO Yuan-guan, ZHANG Kai, WANG Ti-jian, *et al.* (1753)

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Dajiuhu, Shennongjia, China ····· JIN Meng-yun, XING Xin-li, KE Yan-ping, *et al.* (1760)

Spatial Distribution Characteristics of NMHCs in Spring in Cangzhou City ····· DUAN Jing-chun, ZHOU Xue-ming, ZHANG He-feng, *et al.* (1769)

Emission Characteristics of Residential Coal Combustion Flue Gas in Beijing ····· LIANG Yun-ping, ZHANG Da-wei, LIN An-guo, *et al.* (1775)

Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs from a Municipal Solid Waste Composting Plant ····· SHAO Zhu-ze, ZHENG Guo-di, WANG Yuan-gang, *et al.* (1783)

Degradation Characteristics of Composite CVOCs by Non-thermal Plasma ····· JIANG Li-ying, ZHANG Di, GUO Hai-qian, *et al.* (1792)

Chemical Compositions and Source Apportionment of Road Dust in Yuncheng ····· WU Yuan-yuan, LI Ru-mei, PENG Lin, *et al.* (1799)

Pollution Risk of Heavy Metals in Dust from the Building Along Elevated Road: A Case Study in Changzhou ····· YAO Jing-bo, WANG Ming-xin, QI Jin-di, *et al.* (1807)

Characteristics of Stable Isotope in Precipitation and Its Relationship with ENSO in Shanghai ····· DONG Xiao-fang, DENG Huang-yue, ZHANG Luan, *et al.* (1817)

Effects of DOC + CDPF on Emission Characteristics of Heavy-duty Diesel Vehicle ····· ZHANG Yun-hua, LOU Di-ming, TAN Pi-qiang, *et al.* (1828)

Accumulated Health Risk Assessment of Arsenic in Drinking Water of Major Cities of China ····· ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, LIU Wei, *et al.* (1835)

Health Risk Assessment of Microcystins from Drinking Water Source by Monte Carlo Simulation Method ····· WANG Yang, XU Ming-fang, GENG Meng-meng, *et al.* (1842)

Potential Risk and Distribution Characteristics of PPCPs in Surface Water and Sediment from Rivers and Lakes in Beijing, China ····· ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, *et al.* (1852)

Assessment of the Spatial-temporal Distribution Characteristics and Main Affecting Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Spring and Summer at the Changjiang Estuary and Adjacent Areas ····· SUN Yu-yan, BAI Ying, SU Rong-guo, *et al.* (1863)

Complexation Between Copper(Ⅱ) and Colored Dissolved Organic Matter from Municipal Solid Waste Landfill ····· XIAO Xiao, HE Xiao-song, GAO Ru-tai, *et al.* (1873)

Effects of Three Bioretention Configurations on Dissolved Nitrogen Removal from Urban Stormwater ····· LI Li-qing, HU Nan, LIU Yu-qing, *et al.* (1881)

Influence of Spatial Pattern of Paddy Field on the Losses of Nitrogen and Phosphorus in Three Gorges Reservoir Area ····· CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, *et al.* (1889)

Effects of NO_3^--N Loading on the Early-Period Efficiency of Denitrification and Carbon Releasing in Constructed Wetland Filled with Bark ··· JIANG Ying-he, LI Yao, ZHANG Ying, *et al.* (1898)

Effects of Microbial Fuel Cell Coupled Constructed Wetland with Different Support Matrix and Cathode Areas on the Degradation of Azo Dye and Electricity Production ····· LI Xue-xiao, CHENG Si-chao, FANG Zhou, *et al.* (1904)

Effects of Anode Materials on Electricity Generation and Organic Wastewater Treatment of 6 L Microbial Fuel Cells ····· DING Wei-jun, YU Li-liang, CHEN Jie, *et al.* (1911)

Effects of Joint-reaction Combined by Ozonation and Coagulation on Aquatic Organic Matters ····· LIU Hai-long, FU Jing-miao, GUO Xue-feng, *et al.* (1918)

Disinfection Action of Ultraviolet Radiation and Chlorination on *Escherichia coli* and Poliovirus ····· XU Li-mei, ZHANG Chong-miao, WANG Xiao-chang, *et al.* (1928)

Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution on Hydrous Zirconium Oxides Precipitated at Different pH Values ····· WANG Xing-xing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (1936)

Performance of Polymer-based Titanium and Zirconium Oxides Composite Adsorbent for Simultaneous Removal of Phosphorus and Fluorine from Water ····· CHEN Jia-kai, NIE Guang-ze, LIU Zhi-ying, *et al.* (1947)

Effect of Different Adding Means of Ignited Water Purification Sludge on Phosphorus Adsorption and Forms ····· ZHU Pei-ying, LI Da-peng, YU Sheng-nan (1957)

Law of Pollutant Erosion and Deposition in Urban Sewage Network ····· SANG Lang-tao, SHI Xuan, ZHANG Tong, *et al.* (1965)

Fate of Eleven Phthalic Acid Esters in Aerobic Sewage Treatment System ····· ZHOU Lin-jun, GU Wen, LIU Ji-ning, *et al.* (1972)

Characteristics of Denitrification Inhibiting Sulfate Reducing Process ····· JIN Peng-kang, YANG Zhen-rui, LI Rong, *et al.* (1982)

Enhanced Short-cut Denitrification by $Fe^{(0)}$-activated Carbon and Its Influencing Factors ····· LÜ Yong-tao, LIU Ting, ZENG Yu-lian, *et al.* (1991)

Comparison of Operating Performance of Partial Nitritation Systems with Two Different Inhibition Strategies ····· LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, *et al.* (1997)

Effect of Substrate Ratio on Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX in ABR ····· LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, *et al.* (2006)

Effects of Temperature on the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Microbial Community in SCSC-S/Fe ····· FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, ZHU Xiao-xia, *et al.* (2012)

Analysis on Performance and Microbial Community Dynamics of a Strengthen Circulation Anaerobic Reactor Treating Municipal Wastewater ····· YANG Bo, XU Hui, FENG Xiu-ping, *et al.* (2021)

Aerobic Degradation Characteristics of the Quinoline-Degrading strain *Ochrobactrum* sp. and Its Bioaugmentation in Coking Wastewater ····· XU Wei-chao, WU Cui-ping, ZHANG Yu-xiu, *et al.* (2030)

Manganese Oxidation Characteristics and Oxidation Mechanism of a Manganese-Oxidizing Bacterium *Arthrobacter* sp. HW-16 ····· WAN Wen-jie, XUE Zhi-jun, ZHANG Ze-wen, *et al.* (2036)

Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria ····· ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, *et al.* (2044)

Nitrogen Removal Performance and Microbial Community Analysis of Activated Sludge Immobilization ····· XU Xiao-yi, YOU Xiao-lu, LÜ Chen-pei, *et al.* (2052)

Microbial Structure of an Enhanced Two-phase High-solid Anaerobic Digestion System Treating Sludge ····· CAO Zhi-ping, WU Jing, ZUO Jian-e, *et al.* (2059)

Comparative Studies on Soil Actinobacterial Biodiversity After Re-vegetation in the Urban and Rural Hydro-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region ····· QIN Hong, REN Qing-shui, YANG Wen-hang, *et al.* (2065)

Nitrous Oxide Emissions and Its Influencing Factors from an Agricultural Headwater Ditch During a Maize Season in the Hilly Area of Central Sichuan Basin ····· TIAN Lin-lin, ZHU Bo, WANG Tao, *et al.* (2074)

Effect of Dicyandiamide on N_2O Emission in Fallow Paddy Field and Rape Cropping ····· WU Yan-zheng, ZHANG Miao-miao, QIN Hong-ling, *et al.* (2084)

Characteristics of Biochar-mediated N_2O Emissions from Soils of Different Surface Conditions ····· ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, *et al.* (2093)

Characteristics of Soil Respiration and Soil Organic Carbon in Fava Bean Farmland Under Ridge Tillage and Straw Mulching in Southwest China ····· XIONG Ying, WANG Long-chang, DU Juan, *et al.* (2102)

Prediction of Distribution of Soil Cd Concentrations in Guangdong Province, China ····· SUN Hui, GUO Zhi-xing, GUO Ying, *et al.* (2111)

Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Suya Lake ····· ZHANG Peng-yan, KANG Guo-hua, PANG Bo, *et al.* (2125)

Effects of the Active Components of Humic Acids and Their Proportions on the Dynamics of Lead Transformation and Availability in Purple Alluvial Soil ····· WANG Qing-qing, JIANG Zhen-mao, WANG Jun, *et al.* (2136)

Enrichment Characteristics of Heavy Metals in Particulate Organic Matter of Purple Paddy Soil ····· LI Qiu-yan, ZHAO Xiu-lan (2146)

Enhanced Sorption of Cetirizine to Loessial Soil Amended with Biochar ····· WU Zhi-juan, BI Er-ping (2154)

Characteristics and Mechanism of Copper Adsorption from Aqueous Solutions on Biochar Produced from Sawdust and Apple Branch ····· WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, *et al.* (2161)

Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} from Aqueous Solution Using Vermicompost Derived from Cow Manure and Its Biochar ····· DU Wen-hui, ZHU Wei-qin, PAN Xiao-hui, *et al.* (2172)

Performance and Mechanism Study of Visible Light-driven C_3N_4/BiOBr Composite Photocatalyst ····· BAO Yue, ZHOU Min-yun, ZOU Jun-hua, *et al.* (2182)