

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第8期

Vol.38 No.8

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

用于滤膜称重的饱和氯化镁溶液恒湿系统搭建与评估 李晓晓,张强,邓建国,蒋靖坤,郝吉明(3095)

钢铁工业排放颗粒物中碳组成的特征 张进生,吴建会,马威,冯银厂(3102)

常州市大气 PM_{2.5} 中 PAHs 污染特征及来源解析 顾爱军,刘佳澍,罗世鹏,毕承路,苏亚兰,叶招莲,盖鑫磊(3110)

兰州河谷盆地大气多环芳烃干沉降通量及来源 尉媛丽,刘攀亮,于周锁,高宏,毛潇萱,马建民,黄韬(3120)

株洲市大气降尘中元素特征及来源分析 王世豪,张凯,柴发合,钟学才,周广柱,杨晴,柯馨姝(3130)

传统北京烤鸭烤制过程中大气污染物的排放特征 徐敏,何万清,聂磊,韩力慧,潘涛,石爱军(3139)

基于车载测试的重型柴油车尾气典型烷烃排放特征 史纯珍,郝雪薇,申现宝,曹鑫悦,张伟,吴辉,姚志良(3146)

基于 wavelet-SVM 的 PM₁₀ 浓度时序数据预测 王平,张红,秦作栋,姚清晨,耿红(3153)

广州港船舶停泊工况排放因子实测及排放量初步估算 黄学良,张洲,杨威强,李晟,朱明,方华,何俊杰,陈俊文,万承浩,张艳利,刘国光,黄祖照,王宇骏,王新明(3162)

沙尘天气对生物气溶胶中总微生物浓度及粒径分布的影响 李鸿涛,祁建华,董立杰,高冬梅(3169)

典型生活垃圾处理设施恶臭排放特征及污染评价 芦会杰(3178)

杭州地区城区降雪中全氟化合物的污染特征 张明,唐访良,俞雅雯,徐建芬,陈金汉,余波,周姗,张伟(3185)

黄浦江流域典型污水中不同粒径胶体的三维荧光光谱特征 聂明华,晏彩霞,杨毅,周俊良,刘敏(3192)

漓江地表水体有机碳来源 赵海娟,肖琼,吴夏,刘凡,苗迎,蒋勇军(3200)

夏季热分层效应对典型岩溶水库水化学及溶解无机碳的影响 吴飞红,蒲俊兵,李建鸿,张陶,李丽,黄思宇(3209)

城市不同功能区地表水重金属污染特性比较:以宁波为例 徐美娟,童桂华,孙丹,李建新,虞效益(3218)

地下水主要组分水化学异常识别方法对比:以柳江盆地为例 张小文,何江涛,彭聪,张昌延,倪泽华(3225)

人为扰动背景下城郊溪流底质磷的生物-非生物吸收潜力分析 李如忠,叶舟,高苏蒂,郑悦(3235)

长江口低氧区沉积物中磷的形态及其环境意义 刘军,臧家业,冉祥滨,赵晨英,刘季花,王小静(3243)

三峡库区小流域不同土地利用类型“土壤-水体”氮磷含量特征及其相互关系 陈成龙,高明,木志坚,倪九派,祁乐(3254)

黄土高原降雨驱动下流域碳输移特征及其碳流失评估:以羊圈沟坝系流域为例 鄂馨卉,汪亚峰,高扬,陈利顶,陈世博,陈维梁(3264)

新型溴代苯酚类消毒副产物的氯化降解机制 李欢,李正魁,李爱民,周庆,王莹,潘咏(3273)

藻形态及混凝剂组成对混凝-超滤过程的影响 张大为,徐慧,王希,门彬,王东升,段晋明(3281)

汝溪河浮游硅藻功能群特征及其与环境因子相关性分析 向蓉,李巧玉,喻毅,张洪波,董聪聪,施军琼,吴忠兴(3290)

石岩水库叶绿素 a 时空分布及其影响因子分析 宋云龙,张金松,郭小雅,朱佳,王丽,陶益,张丽(3302)

不同湿地模型中根系微生物的多样性 王林,李冰,余家辉,朱加宾,朱健(3312)

北海湖微生物群落结构随季节变化特征 张雅洁,李珂,朱浩然,张洪勋(3319)

基于高通量测序的流化床生物滤器细菌群落结构分析 张海耿,宋红桥,顾川川,单建军,张宇雷,倪琦(3330)

高效反硝化菌和包埋填料性能及微生物群落分析 孟婷,杨宏(3339)

基于城市污水资源化的微藻筛选与污水预处理 韩松芳,金文标,涂仁杰,陈洪一(3347)

生物膜贴壁培养小球藻净化猪粪沼液废水的效果 王愿珠,程鹏飞,刘德富,刘天中(3354)

微气泡臭氧催化氧化-生化耦合工艺深度处理煤化工废水 刘春,周洪政,张静,陈晓轩,张磊,郭延凯(3362)

pH 冲击对海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水脱氮效能的影响 于德爽,周同,李津,王晓霞,吴国栋,王骁静(3369)

酒精废水部分亚硝化-厌氧氨氧化脱氮的可行性 周正,林兴,王凡,顾澄伟,沈婧,袁砚,金润(3377)

模拟废水中钼的微生物回收及其对亚甲基蓝的催化特性 康乃馨,朱能武,郭雯颖,何志心(3385)

采用颜色空间表征 ANAMMOX 启动与冲击过程 王利君,李志华,韩冬,张天宇,杨成建(3393)

CSTR 和 MBR 反应器的短程硝化快速启动 张婷,吴鹏,沈耀良,闫刚,徐乐中, Samwine Thomas(3399)

硫酸盐还原氨氧化体系中基质转化途径 完颜德卿,黄勇,毕贞,刘沂,姚鹏程,张文静(3406)

不同 TOC/NH₄⁺-N 对厌氧氨氧化脱氮效能的影响 王凡,刘凯,林兴,周正,李祥,黄勇(3415)

盐度对 EGSB 反应器的运行及厌氧颗粒污泥的影响 谭潇,黄靓,杨平,涂弈州(3422)

CANON 颗粒污泥工艺的启动与负荷提高策略 孙延芳,韩晓宇,张树军,李星,曹相生(3429)

胞外聚合物对活性污泥吸附去除全氟辛烷磺酸(PFOS)的影响 刘鑫彤,尹华,彭辉,李浩榕,杨萍萍,曹雅娟(3435)

不同施肥方式下紫色土 N₂O 与 NO_x 的排放特征 胡磊,刘韵,朱波(3442)

地膜覆盖对蔬菜地甲烷排放的影响 张凯莉,郝庆菊,冯迪,石将来,石孝均,江长胜(3451)

模拟的增温增雨对内蒙古温带草原土壤氨氧化微生物的影响 张翠景,沈菊培,孙翼飞,王军涛,杨中领,韩红艳,张丽梅,万师强,贺正(3463)

长期施肥酸性旱地土壤硝化活性及自养硝化微生物特征 徐白璐,钟文辉,黄欠如,秦红益,邓欢,韩成(3473)

施加碳酸钙对酸性土壤微生物氮循环的影响 郭安宁,段桂兰,赵中秋,唐仲,王杨扬,王伯勋(3483)

水稻不同生育期根际与非根际土壤胞外酶对施氮的响应 魏亮,汤珍珠,祝贞科,蔡观,葛体达,王久荣,吴金水(3489)

凋落物呼吸温度敏感性的变化特征及其影响因素 张彦军(3497)

西北干旱区农田土壤磁性特征及其环境意义 王新,夏敦胜,王博,陈红,刘浩(3507)

小麦秸秆驱动菱铁矿热解制备磁性生物炭及其吸附 Cd²⁺ 活性 张如玉,刘海波,邹雪华,庆承松,李梦雪,陈冬,陈天虎(3519)

交通污染暴露对 DNA 甲基化的影响 汪婷,丁锐,黄丹妮,祝子逸,章军,叶怀庄,徐迎春,金永堂(3529)

外接菌种对污泥堆肥效能及堆体细菌群落的影响 杨萍萍,尹华,彭辉,唐少宇,卢妙,刘皓(3536)

中国电动自行车动力铅酸蓄电池生命周期评价 刘巍,田金平,陈吕军(3544)

《环境科学》征稿简则(3280) 《环境科学》征订启事(3301) 信息(3353, 3472, 3535)

小麦秸秆驱动菱铁矿热解制备磁性生物质碳及其吸附 Cd^{2+} 活性

张如玉, 刘海波*, 邹雪华, 庆承松, 李梦雪, 陈冬, 陈天虎

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009)

摘要: 以小麦秸秆和菱铁矿为原料, 在 500°C 下热处理改性, 制备了一种 $\text{C-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料. 采用 FTIR、XRD、SEM、BET、磁化率仪对 $\text{C-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料(以下统称复合材料)进行表征. 考察了接触时间、初始 pH、初始 Cd^{2+} 浓度、离子强度对 Cd^{2+} 去除率的影响, 结合吸附前后表征结果分析了复合材料对 Cd^{2+} 的吸附机制. 结果表明: 复合材料及单独煅烧制备的小麦秸秆炭的比表面积分别为 $23.38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $7.20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容积分别为 $1.04 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.23 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径分别为 17.74 nm 和 12.38 nm ; 红外光谱显示复合材料和小麦秸秆炭表面富含羧基、羟基等具有金属离子吸附活性的官能团; 磁化率测试结果显示复合材料的质量磁化率为 $42900 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. 复合材料对 Cd^{2+} 的吸附动力学用准二级动力学模型拟合度最好; 吸附等温线符合 Freundlich 模型; pH 在 $3.0 \sim 6.0$ 之间, 吸附容量随 pH 增大而升高, pH 在 $6.0 \sim 9.0$ 之间, 吸附容量趋于稳定; pH 在 $4.0 \sim 9.0$ 之间, 解析量随 pH 增大而减少; 离子强度从 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cd^{2+} 的吸附容量略有减少, 解析率由 0.51% 提升至 8.5% ; 说明复合材料主要通过表面络合作用及离子交换去除溶液中的 Cd^{2+} . 此外, 复合材料的磁化性能使其在固液分离方面比一般的吸附材料具有很大优势.

关键词: 小麦秸秆; 菱铁矿; 热解; $\text{C-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料; 磁性生物质碳; 吸附; Cd^{2+}

中图分类号: X712 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)08-3519-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201612156

Preparation of Magnetic Biomass Carbon by Thermal Decomposition of Siderite Driven by Wheat Straw and Its Adsorption on Cadmium

ZHANG Ru-yu, LIU Hai-bo*, ZOU Xue-hua, QING Cheng-song, LI Meng-xue, CHEN Dong, CHEN Tian-hu

(School of Resource and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: $\text{C-Fe}_3\text{O}_4$ composite material [magnetic biomass char (MBC)] was prepared by pyrolysis of a mixture of wheat straw and siderite at 500°C . The MBC was characterized by XRF, FTIR, XRD, SEM, XPS, and a magnetic susceptibility device. The effect of contact time, pH value, initial Cd^{2+} concentration, and ionic strength on the adsorption capacity of the MBC to Cd^{2+} was investigated. The results showed that the BET surface areas of the MBC and biomass char (BC) were $23.38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $7.20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, total pore volumes were $1.04 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and $2.23 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, and average pore diameters were 17.74 nm and 12.38 nm . The magnetic susceptibility of the MBC was $42900 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. FTIR showed that phenolic hydroxyl and carboxyl functional groups bound metal ions on the surface of the MBC and BC. The kinetic data of the MBC were described well by the pseudo-second-order model. Isothermal adsorption of Cd^{2+} by MBC and BC was fitted well by the Freundlich equation. The adsorption velocity increased with an increase of pH in the region 3-6 and then stabilized in the region 6-9. The adsorption capacity of Cd^{2+} decreased slightly when ionic strength increased from $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ to $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, whereas the desorption rate increased from 0.51% to 8.5% . The adsorption properties and characterization results illustrated that the removal mechanism of Cd^{2+} likely was through adsorption and ion exchange on the surface of the MBC with a high amount of functional groups. In addition, magnetic adsorbents offered a significant advantage compared to other adsorbents in the aspect of separation from aqueous solution.

Key words: wheat straw; siderite; pyrolysis; $\text{C-Fe}_3\text{O}_4$ composite material; magnetic biomass char (MBC); adsorption; Cd^{2+}

随着电镀、采矿、冶炼、染料等工业的快速发展, 水体中 Cd^{2+} 污染越来越严重. 镉的毒性较大, 被镉污染的空气和食物对人体危害严重, 常见的去除 Cd^{2+} 的方法有化学沉淀法、离子交换法、膜法以及吸附等^[1]. 其中吸附法因吸附效果好、材料易得等受到青睐. 利用小麦、水稻、玉米、橡树皮、木薯秆、果壳、桔子皮等农林废弃物或制备的生物炭材料, 常被用作吸附剂去除溶液中的重金属离子^[2~7]. 其中经过磁化改性的生物质材料易于固液分离或效

率更高等优点, 近年来引起越来越多的国内外学者的关注^[6~9].

磁性生物质炭的制备方法较多, 依据赋磁过程

收稿日期: 2016-12-17; 修订日期: 2017-03-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(41402030, 41372045, 41572029, 41472047); 中央高校基本科研业务费专项(JZ2017HGTB0196); 中国博士后科学基金项目(2014M551794)

作者简介: 张如玉(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: hjkxzy@163.com

* 通信作者, E-mail: liuhaibo@hfut.edu.cn

的不同,可分为浸渍法、液相沉淀法和液相还原法^[10]. 浸渍法是将生物质或生物炭粉末与前驱体溶液混合,干燥后于惰性环境中高温热裂解、烧结得到磁性生物炭,磁性颗粒是在热解过程中通过氧化还原反应形成并负载至生物炭表面^[11-13];液相沉淀法将生物炭粉末与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 混合盐溶液混合,在惰性气氛下,滴加 NaOH 溶液使产生沉淀,搅拌、老化一定时间,再经过洗涤、干燥,得到载 Fe_3O_4 生物炭复合材料^[6,7,14];液相还原法是将热解得到的生物炭与 Fe^{2+} 盐溶液混合,利用 $\text{NaBH}_4/\text{KBH}_4$ 液相还原剂制备零价铁/生物炭复合材料^[15,16].

但关于采用生物质(小麦秸秆)直接还原菱铁矿制备磁性生物炭的研究目前还未见报道. 菱铁矿作为一种传统低品位铁矿资源主要用于钢铁冶炼,我国菱铁矿(FeCO_3)资源十分丰富,目前已探明储量近 20 亿 t. 有关菱铁矿的工业化利用技术的研究也引起了人们的广泛关注. 国外有 Gallagher 等^[17,18]研究了菱铁矿在真空、氮气和氧气环境下的分解特征;国内张迎春等^[19]研究了菱铁矿热解产物及其变化规律,庞永莉等^[20]和张汉泉等^[21]研究了空气和氮气环境下的菱铁矿热解行为,比较一致

的结论为,菱铁矿加热时可分解成铁氧化物,其最终产物与气氛密切相关,氧化性气氛下为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 惰性气氛或真空条件下为 Fe_3O_4 和 FeO ^[18].

考虑到菱铁矿矿产资源丰富且具有较高的热化学活性,在中温环境下即可发生热解,本实验以小麦秸秆和天然菱铁矿为原料,通过混合煅烧的方式制备 C- Fe_3O_4 复合材料,考察其对 Cd^{2+} 的吸附性能并与单独煅烧的小麦秸秆炭进行对比,结合 FTIR、XRD、SEM 等表征技术以及吸附动力学、等温式等结果,研究 C- Fe_3O_4 复合材料对 Cd^{2+} 固化的影响因素、性能及机制,以期开发一种经济、有效、可磁回收吸附溶液中 Cd^{2+} 的材料.

1 材料与方法

1.1 材料的制备

本研究所采用的天然菱铁矿取自山东乳山. 将乳山菱铁矿在空气气氛下烧 2 h, 得出烧失量为 32.3%. 剩余产物通过 X 射线荧光(XRF), 得出煅烧后菱铁矿的化学成分(质量分数)见表 1. 小麦秸秆取自安徽省合肥市庐江县,采用元素分析仪测得的小麦秸秆的元素含量(质量分数)见表 2.

表 1 煅烧后菱铁矿的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of siderite/%

| 化学成分 | Fe_2O_3 | MnO | MgO | CaO | CuO | SiO_2 | Al_2O_3 | K_2O | 其它 |
|------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------|-------------------------|----------------------|---------|
| 质量分数 | 88.956 2 | 5.242 2 | 3.290 8 | 0.804 8 | 0.746 1 | 0.549 0 | 0.234 1 | 0.007 1 | 0.169 7 |

表 2 小麦秸秆的化学成分/%

Table 2 Chemical composition of wheatstraw/%

| 元素 | C | H | O | N | S |
|------|-------|---------|--------|-----|------|
| 质量分数 | 37.02 | 5.718 5 | 42.773 | 1.3 | 0.37 |

XRF 和 XRD 结果表明乳山菱铁矿中主要矿物相为菱铁矿(FeCO_3),通过化学分析计算得到,矿样中菱铁矿约含 92.1%. 将小麦秸秆破碎,过 40 目筛,在 105℃ 下烘干,将乳山菱铁矿破碎过 200 目筛,按照 2:1 的质量比混合,加入适量的去离子水搅拌 0.5 h,放入烘箱中烘干. 称取约 2 g 的样品,置于管式炉中以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 500℃,在 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的低氮气流下,恒温碳化 60 min,待样品在炉内冷却至室温时装入样品袋保存,制得复合材料(magnetic biomass char composition, MBC). 相同条件下煅烧了单独的小麦秸秆(biomass char, BC)和菱铁矿(annealed siderite, AS),并按照 2:1 的质量比将煅烧后的小麦秸秆炭和煅烧后的菱铁矿进

行机械混合(mechanical biomass char and annealed siderite, MBS),用于对照实验.

1.2 材料的表征

采用通过 X 射线荧光光谱仪(Shimadzu XRF-1800 型)测定乳山菱铁矿的化学成分. 采用元素分析仪(Vario EL cube)测得的小麦秸秆的元素含量. 采用比表面积及孔径分析仪(NOVA 3000e)测定 MBC 及 BC 的 N_2 吸附-脱附等温线;采用德国傅立叶变换红外光谱仪(VERTEX-70),分析 MBC 和 BC 表面化学官能团差异及吸附镉前后的变化. 采用英国双频磁化率仪(Bartington MSZ 型)测量磁化率;利用日立制造场发射扫描电镜(SU8020)分析 MBC 和 BC 吸附镉前后表面形貌和元素组成的变化;采用

日本理学 X 射线衍射仪 (D/max-rB 型) 分析 MBC、BC、AS、MBS 的物相; 利用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB 250Xi) 得到 MBC 吸附前 Cd²⁺ 后的 XPS 图谱。

1.3 吸附实验

1.3.1 吸附动力学

研究 MBC、BC、AS、MBS 对 Cd²⁺ 的吸附动力学特性。分别称取 0.1 g 的 4 种材料放入 100 mL 离心管中, 加入 20 mg·L⁻¹ 的硝酸镉溶液 100 mL, 置于数显翻转器上 (50 r·min⁻¹), 分别在 1 min、5 min、10 min、15 min、30 min、1 h、2 h、4 h、8 h、24 h 取样, 经 0.22 μm 的滤膜过滤后, 检测 Cd²⁺ 浓度, 镉浓度按照 GB/T 7475-87 原子吸收分光光度法来测定。将所得数据利用准一级吸附动力学、准二级吸附动力学模型来拟合。

准一级动力学方程^[22]:

$$\ln(q_{e1} - q_t) = \ln q_{e1} - k_1 \times \frac{t}{2.303} \quad (1)$$

式中, q_{e1} 、 q_t 分别表示吸附平衡和 t 时刻的吸附容量, mg·g⁻¹; t 为反应时间, min; k_1 为准一级动力学吸附速率常数, min⁻¹; 用 t/q_t 对 t 作图, 由斜率和截距可得出 k_2 和 q_{e2} 。

准二级动力学方程^[23]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot (q_{e2})^2} + \frac{t}{q_{e2}} \times t \quad (2)$$

式中, q_{e2} 、 q_t 分别表示吸附平衡和 t 时刻的吸附容量, k_2 为准二级动力学常数, g·(mg·min)⁻¹; 用 t/q_t 对 t 作图, 由斜率和截距可得出 k_2 和 q_{e2} 。

1.3.2 等温吸附模型

为获取复合材料 (MBC) 对 Cd²⁺ 的饱和吸附容量。分别取 10、20、40、60、80 mg·L⁻¹ (Cd²⁺) 的硝酸镉溶液 10 mL, 加入 10 mg 的 MBC, 置于数显翻转器上, 翻转 24 h 后取样测定镉的含量, 每个实验做两组, 计算平均吸附容量。实验数据用 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合。

Langmuir 方程^[24]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} c_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

式中, c_e 为平衡时的液相中 Cd²⁺ 浓度, 单位是 mg·L⁻¹, q_e 为平衡时固相中 (吸附剂) Cd²⁺ 的浓度, mg·g⁻¹; q_m 为单层最大吸附容量, mg·g⁻¹; K_L 为吸附作用的平衡常数, L·mg⁻¹; K_L 值越大, 则表示吸附能力越强。

Freundlich 方程^[25]:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (4)$$

式中, n 为 Freundlich 平衡参数, 其值的大小表示浓度对吸附容量影响的强弱, $1/n$ 越小, 吸附性能越好; K_F 为吸附平衡常数, 可视为单位浓度时的吸附量, mg·g⁻¹。

1.3.3 pH 及离子强度对 Cd²⁺ 的吸附及解吸量的影响

吸附实验: 在初始 pH 影响实验中, 分别用 1、10、100 mmol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液配制了 20 mg·L⁻¹ 的 Cd²⁺ 溶液, 调节初始 pH 为 3~9 范围, 考察了不同的离子强度及初始 pH 下对 MBC 吸附 Cd²⁺ 的影响。

解吸实验: 吸附实验完成后, 离心过膜, 测定上清液中镉含量。用去离子水洗涤 MBC 两次, 高速 (10 000 r·min⁻¹) 离心后倒去上清液, 一组分别加入 50 mL (10 mmol·L⁻¹ NaCl) 溶液, 调节 pH 为 4、5、6、7、8、9, 反应 24 h 测定 pH 对解析量的影响; 另一组分别加入 50 mL (1、10、100 mmol·L⁻¹) 的 NaCl 溶液, 测定离子强度对解吸量的影响。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 比表面积和孔结构

对小麦秸秆炭 (BC) 和复合材料 (MBC) 进行 77 K N₂ 吸附-脱附等温线的实验, 由 NOVWin2 软件分析, 采用 BET 模型得到样品的比表面积, H-K 模型得到微孔容和微孔分布^[26], BJH 模型得到中孔容, DFT 模型得到全孔径分布^[27]。

图 1 为 BC、MBC 和 AS 的氮气吸脱附等温线及全孔径分布图。从图 1(a) 可以看出, BC、MBC 和 AS 的吸附等温线都属于 BBDT 的 5 种类型中的 IV 型, 且存在明显生物滞后环, 表明 3 种材料孔径以介孔 (2~50 nm) 为主; BC 和 AS 的吸附等温线起始纵坐标低于 MBC, 说明 BC 和 AS 的微孔和中孔的数量要比 MBC 的少^[28~29]。由图 1(b) 可以看出 BC 孔径大部分分布在 2~10 nm 之间; AS 的孔径分布较均匀, 主要由 3~25 nm 的中孔组成; MBC 的孔径分布主要在 2~7 nm、10~30 nm 之间, MBC 的孔容大于 BC 和 AS, 也说明了其中孔的数量多于 BC 和 AS, 与氮气吸脱附等温线的结果相对应。

BC、MBC 和 AS 的比表面积 S_{BET} 、总孔容 V_{total} 、微孔容 V_{H-K} 、中孔容 V_{BJH} 等结构参数如表 3 所示。其中 BC 的比表面积为 7.20 m²·g⁻¹, 微孔占 8.52%, 中孔 85.20%; MBC 的比表面积为 23.38

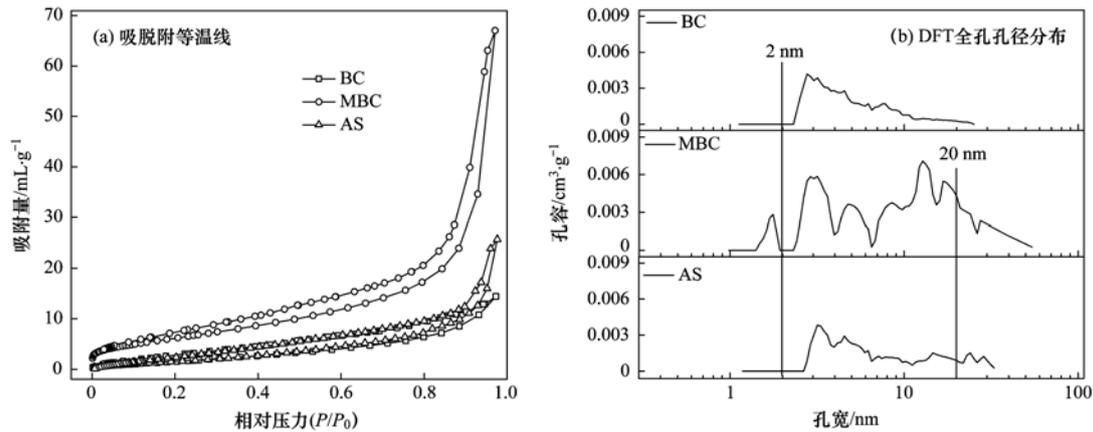


图1 BC、MBC 和 AS 的吸脱附等温线及 DFT 全孔径分布

Fig. 1 N₂ adsorption isotherms and pore size distribution of BC, MBC, and AS

m²·g⁻¹,微孔占 0.71%,中孔高达 98.55%; AS 的比表面积为 7.05 m²·g⁻¹,微孔占 5.09%,中孔高于 90%;说明了 3 种材料均以中孔结构为主,并且复合材料的比表面积和总孔容约为单独煅烧的小麦秸秆和菱铁矿的 3 倍,说明混合煅烧的方式对生物质活性炭产品的孔结构参数有较大的影响。

表 3 小麦秸秆炭和复合材料的比表面积、孔容参数及质量磁化率

Table 3 Main characteristics of wheat straw carbon and the magnetic compound material

| 性质 | BC | MBC | AS |
|--|---------|---------|---------|
| 比表面积 $S_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$ | 7.19 | 23.38 | 7.05 |
| 总孔容 $V_{total}/cm^3 \cdot g^{-1}$ | 0.022 3 | 0.103 7 | 0.039 7 |
| 中孔容 $V_{MH}/cm^3 \cdot g^{-1}$ | 0.021 4 | 0.103 0 | 0.039 0 |
| 微孔容 $V_{H,K}/cm^3 \cdot g^{-1}$ | 0.001 9 | 0.000 7 | 0.002 0 |
| 平均孔径 D_p/nm | 12.38 | 17.74 | 22.59 |
| 磁化率 $\chi_{SI} \times 10^{-8}/m^3 \cdot kg^{-1}$ | 0 | 42 900 | 37 600 |

2.1.2 红外光谱

小麦秸秆炭(BC)和复合材料(MBC)实验前后的 FTIR 谱图如图 2(a)、2(b)所示,小麦秸秆炭和复合材料的对比 FTIR 谱图如图 2(c)所示。从图 2

(a)中可以看出 BC 在波数 463、787、873、1 081、1 419、1 600、2 335、2 363、2 855、2 919、3 329、3 418 cm⁻¹处出现吸收谱带。其中主要的吸收谱带归属如下:463、787 和 1 081 cm⁻¹处为 Si—O—Si 振动吸收峰^[30],873 cm⁻¹处为芳香族的 C—H 振动峰;1 419 cm⁻¹为—COOH,—CHO 振动峰^[31],1 600 cm⁻¹处主要是芳环的 C=C、C=O 伸缩振动峰^[32];2 855 cm⁻¹和 2 919 cm⁻¹处分别为脂肪性—CH₂和—CH₃的对称和非对称的 C—H 伸缩振动峰,3 329 cm⁻¹和 3 418 cm⁻¹处为酚羟基或醇羟基的伸缩振动宽峰,由此可知 BC 表面存在大量的羧基和羟基,这些表面官能团能够提供 H⁺,H⁺可以与 Cd²⁺发生离子交换^[33]。

如图 2(c)所示,MBC 对比 BC 在 557、629、701 cm⁻¹处新出现的峰为 Fe—O 振动峰与报道的 Fe₃O₄的红外光谱相一致^[34];1 085 cm⁻¹处的宽峰带可能存在 Si—O—C 键^[35],与 BC 相比峰的强度明显减弱。如图 2(b)所示,MBC 实验后 1 437 cm⁻¹的—COOH 峰向低波数迁移,1 603 cm⁻¹处芳环的

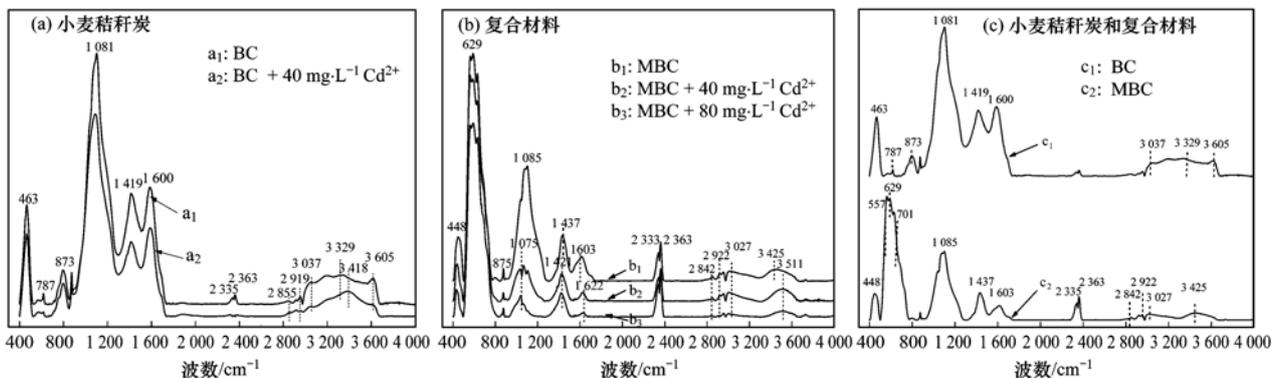


图 2 小麦秸秆炭和复合材料吸附前后及小麦秸秆和复合材料的对比图

Fig. 2 FTIR spectra of the BC and MBC before and after adsorption of Cd²⁺ and comparison of wheat straw carbon and composite materials

$\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 键向高波数移动, 2855 cm^{-1} 和 2919 cm^{-1} 振动峰强度减弱, 3425 cm^{-1} 处的羟基的伸缩振动宽峰向高波数位移, 可能是因为 Cd^{2+} 和 $-\text{OH}$ 中的 H^+ 以及 $-\text{CH}_2$ 中的 H^+ 发生了离子交换, 羧基等含氧官能团可以和 Cd^{2+} 发生络合反应^[36]; 463 cm^{-1} 和 1081 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{O}$ 振动峰在吸附后发生了明显偏移和减弱, 说明了 SiO_2 通过羟基化作用对 Cd^{2+} 有一定的吸附作用, 与Yang等^[37]的研究一致。

2.1.3 XRD

图3依次是乳山菱铁矿、AS、BC、MBS和MBC的XRD图谱。菱铁矿原样只在 2θ 为 24.8° 、 32.0° 、 38.4° 、 42.4° 、 46.2° 、 52.8° 、 61.5° 、 68.2° 出现了菱铁矿的特征衍射峰, 说明了乳山菱铁矿主要矿物是菱铁矿(FeCO_3); AS中菱铁矿的衍射峰的仍然存在但强度明显减弱, 在 2θ 为 30.1° 、 35.4° 、 43.0° 、 56.8° 、 62.3° 处出现磁铁矿的峰, 说明了有部分菱铁矿发生了分解反应生成了磁铁矿; BC在 2θ 为 23° 处出现 SiO_2 的宽衍射峰带, 28.4° 和 40.5° 为KCl的衍射峰; 煅烧后单纯混合的MBS, 生物质和菱铁矿没有发生化学反应, MBS中含有AS的菱铁矿以及磁铁矿的特征衍射峰, 以及BC中的 SiO_2 的宽衍射峰带及KCl的衍射峰, MBS相比AS铁矿含量降低, 所以菱铁矿的衍射峰强度低于AS; 在MBC的XRD谱图中, 菱铁矿的衍射峰消失, 只有 SiO_2 的宽衍射峰带以及磁铁矿的峰, 说明了复合材料中的菱铁矿全部分解成了磁铁矿。可能是由于小麦秸秆和菱铁矿混合煅烧的过程中, 生物质炭高温热解过程生成的 H_2 和 CO 以及单质炭等还原剂, 可以促使菱铁矿分解成磁铁矿, 也有可能生物质和铁矿混合煅烧的方式, 可以使MBC的孔隙率、界面化学反应接触面积增加, 提高小粒空隙的还原气体密度, 降低表观活化能, 从而促进菱铁矿还原成磁铁矿^[38]。

对BC和MBC进行磁化测试, 从磁化率数据(表3)和磁分离实验(图4)也能看出复合材料中的菱铁矿煅烧后形成了利于固液分离的 Fe_3O_4 。

2.1.4 扫描电镜

如图5(a1)所示, BC表面一部分被灼烧, 结构出现不完整性, 能谱图5(a3)显示BC表面富集了较多的 SiO_2 、K、Mg、Ca等无机矿物质^[39]。由图5(b1)可看出MBC表面比较粗糙, 镶嵌着铁矿类物质, 对比图5(a3)和图5(b3), 也可证明MBC表面负载了Fe。由图5(a3)可以看出BC的表面富集大量的 SiO_2 , 并且吸附了一定的 Cd^{2+} , 与红外图谱结

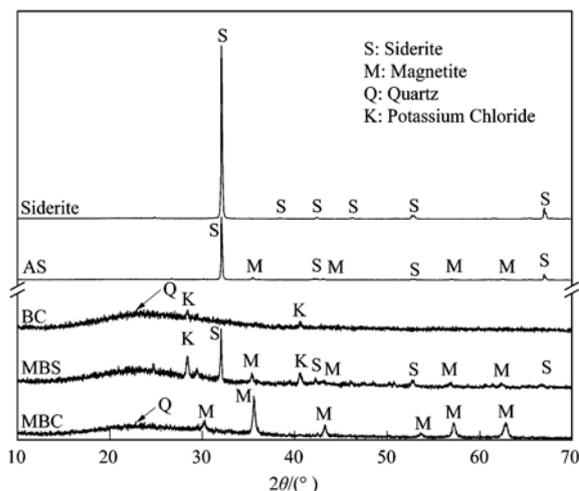


图3 小麦秸秆炭、复合材料等的XRD图

Fig. 3 XRD patterns of the siderite, AS, BC, MBS, and MBC



图4 小麦秸秆炭和复合材料在水中的磁化表现

Fig. 4 Magnetic performance of the BC and MBC in water

果相对应。

2.1.5 XPS

由图6(a)和图6(b)可知, 复合材料在 284.80 eV 附近有一个主峰, 是 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 或 $\text{C}=\text{C}$ 集团中的C原子, 是碳存在的主要形式^[36], 吸附前后结合能没有变化, 说明此种形式存在的C没有参与吸附反应; MBC吸附前 288.9 eV 附近的峰是生物炭材料中的 $\text{C}=\text{O}$ 双键, 主要来自苯环上的 $-\text{COOH}$ ^[39], 吸附后电子结合能降低, 有明显的失电子倾向; 由图6(c)可知, 405.74 eV 和 412.49 eV 处的峰分别对应 $\text{Cd}3d_{5/2}$, 和 $\text{Cd}3d_{3/2}$, 对比标准XPS能谱可知, 吸附后 $\text{Cd}3d_{5/2}$, 和 $\text{Cd}3d_{3/2}$ 的结合能增加, 说明反应中 Cd^{2+} 有明显的得电子倾向^[36], 由此证明羧基炭和 Cd^{2+} 发生了络合反应。

2.2 吸附性能

2.2.1 吸附动力学

MBC、BC、AS、MBS对 Cd^{2+} 吸附容量随时间的变化如图7所示。4种材料在前1h对 Cd^{2+} 的吸附速率很快, 8h后基本达到平衡, 24h后MBC对

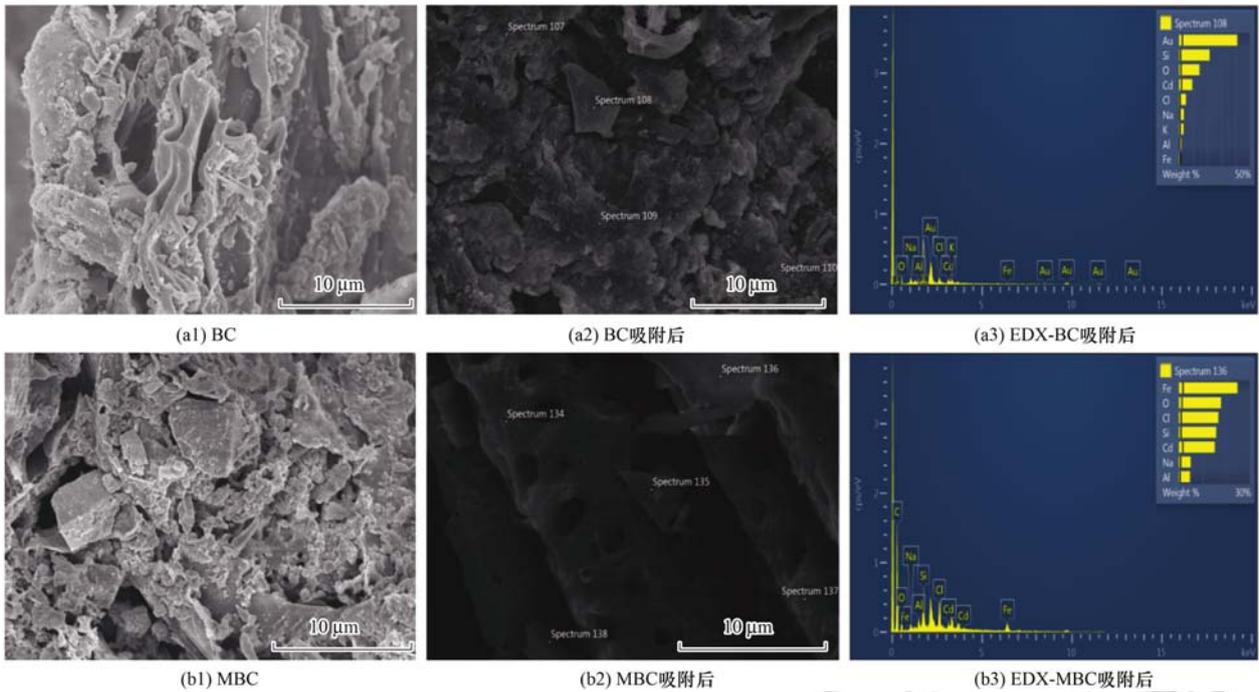


图5 小麦秸秆炭和复合材料吸附镉前后的 SEM-EDX 谱图
Fig. 5 SEM images of BC and MBC before and after adsorption

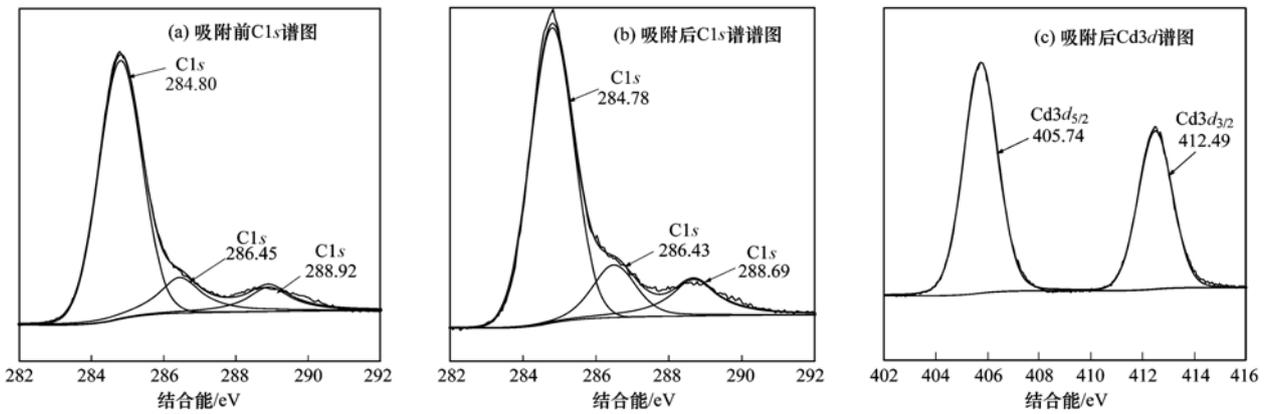


图6 复合材料吸附 Cd²⁺ 前后 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of the MBC before and after adsorption

Cd²⁺ 的吸附容量为 18.77 mg·g⁻¹、BC 为 18.74 mg·g⁻¹、MBS 为 17.10 mg·g⁻¹ 而 AS 仅为 5.6 mg·g⁻¹, 证明了 MBC 对 Cd²⁺ 的吸附性能较好. 对 4 种材料的动力学数据进行准一级和准二级模型拟

合, 拟合参数见表 4. 4 种材料的准一级动力学模型 q_{e1} 和实验测得平衡吸附容量 $q_{e(exp)}$ 差别较大, 相关系数 R^2 均小于 0.9. 对比准一级动力学, 准二级动力学拟合的 q_{e2} 和 $q_{e(exp)}$ 较接近, 相关系数 R^2 更接近

表 4 由准一级和准二级动力学模型拟合得到的速率常数和平衡吸附容量 q_e

Table 4 Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models for Cd²⁺ adsorption

| 项目 | 准一级动力学 | | | 准二级动力学 | | | $q_{e(exp)}$ /mg·g ⁻¹ |
|-----|---------------------------------|-----------------------------|---------|---------------------------------|------------------------------------|---------|-------------------------------------|
| | q_{e1} /mg·g ⁻¹ | K_1 /min ⁻¹ | R^2 | q_{e2} /mg·g ⁻¹ | K_2 /g·(mg·min) ⁻¹ | R^2 | |
| MBC | 17.139 9 | 0.083 6 | 0.878 5 | 18.028 3 | 0.016 7 | 0.969 3 | 18.76 |
| BC | 16.219 6 | 0.059 5 | 0.681 6 | 17.065 5 | 0.013 1 | 0.848 6 | 18.74 |
| MBS | 14.263 3 | 0.035 3 | 0.717 7 | 15.182 3 | 0.008 0 | 0.849 6 | 17.10 |
| AS | 5.862 1 | 0.405 2 | 0.854 1 | 5.992 8 | 0.315 2 | 0.921 1 | 5.60 |

1, 说明 4 种材料对 Cd^{2+} 的吸附过程更符合准二级动力学行为, 反应过程以化学吸附为主^[40].

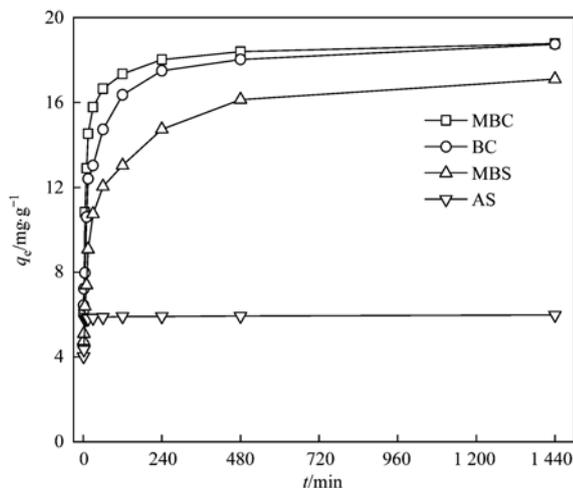


图 7 4 种材料对 Cd^{2+} 的吸附动力学

Fig. 7 Effect of contact time on the removal of Cd^{2+} with different materials

2.2.2 等温吸附曲线

BC 和 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附容量随溶液中 Cd^{2+} 平衡浓度的变化如图 8 所示. 低浓度时随着溶液中 Cd^{2+} 平衡浓度的增加, BC 和 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附容量是逐渐增加的, 当浓度继续增加时 BC 和 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附容量逐渐趋于稳定, 并且 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附量要大于 BC, 说明了复合材料的吸附性能优

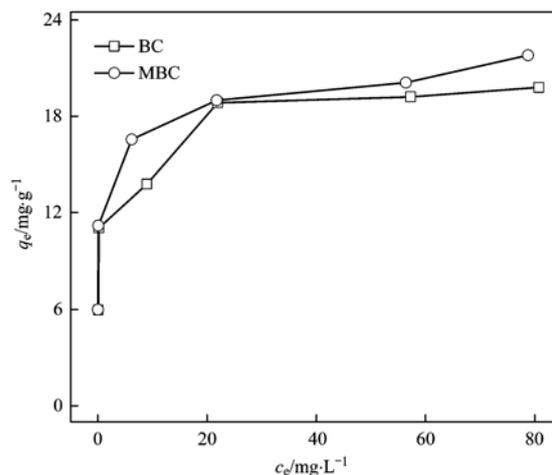


图 8 小麦秸秆炭和复合材料对 Cd^{2+} 的吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherms for cadmium on the BC and MBC

于小麦秸秆炭.

将 BC 和 MBC 对 Cd^{2+} 的等温式数据用 Langmuir 等温吸附模型、Freundlich 等温吸附模型进行拟合, 拟合的模型参数见表 5. Langmuir 模型拟合的相关系数 R^2 分别为 0.8159 和 0.6583; Freundlich 模型拟合的相关系数 R^2 分别为 0.9076 和 0.9858, 说明了 Freundlich 模型可以很好地描述 BC 对 Cd^{2+} 等温吸附过程, BC 和 MBC 对 Cd^{2+} 的吸附过程更符合 Freundlich 模型, 属于多层分子吸附^[41~42].

表 5 BC 和 MBC 对 Cd^{2+} 的等温吸附模型参数

Table 5 Fitting parameters of the Langmuir and Freundlich models for the adsorption isotherms of Cd^{2+} on the BC and MBC

| 项目 | Langmuir 等温吸附模型 | | | Freundlich 吸附模型 | | | $q_m(\text{cal})$ / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
|-----|--|--|---------|-----------------|--|---------|--|
| | q_m / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | K_L / $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ | R^2 | $1/n$ | K_F / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | R^2 | |
| BC | 17.97 | 9.473 2 | 0.815 9 | 0.130 5 | 11.42 | 0.907 6 | 19.79 |
| MBC | 19.42 | 25.366 0 | 0.658 3 | 0.090 0 | 14.33 | 0.985 8 | 21.79 |

2.2.3 pH 值及离子强度对吸附容量及解析量的影响

离子强度分别为 0.001、0.01、0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MBC 对 Cd^{2+} 吸附容量在不同初始 pH 的变化情况; 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的离子强度下不同 pH 时 Cd^{2+} 的解析量; 相同 pH (pH = 8.5, 反应后的 pH) 不同离子强度的 Cd^{2+} 的解析量变化如图 9(a) 所示. Vminteq09 软件模拟的 0.0001 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 在 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的离子强度下, 在水溶液中的存在状态随 pH 的变化见图 9(b), pH ≥ 8 时 Cd^{2+} 开始水解转化成 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 、 CdOH^+ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 等形式. 所以在等温式、动力学等实验中, 初始 pH 统一在 5.0 左右, 避免 Cd^{2+} 水解造成的误差.

由图 9(a) 可以看出, pH 小于 5 时 Cd^{2+} 的吸附

容量随 pH 增加而增大; 解析量随 pH 增加而减少. 离子强度增加, Cd^{2+} 的吸附容量略有减少, 解析量由 0.51% 提升至 8.5%, 说明 pH 和离子强度对 Cd^{2+} 的吸附都有影响. pH 过高超过吸附剂的电荷零点时, 吸附剂和吸附质都带负电荷而产生静电排斥作用; pH 值过低时往往造成吸附剂和吸附质都带正电荷, 也产生静电排斥作用, 另外 H^+ 和 Cd^{2+} 之间会存在竞争吸附, 或者造成络合等作用被削弱而不利于吸附^[43~45]. 离子强度抑制 Cd^{2+} 的吸附容量的原因可能是电解质离子与吸附质之间的离子交换竞争使得吸附剂对吸附质的吸附总点位数的减小^[46].

结合吸附等温线拟合结果以及 pH 对吸附解吸

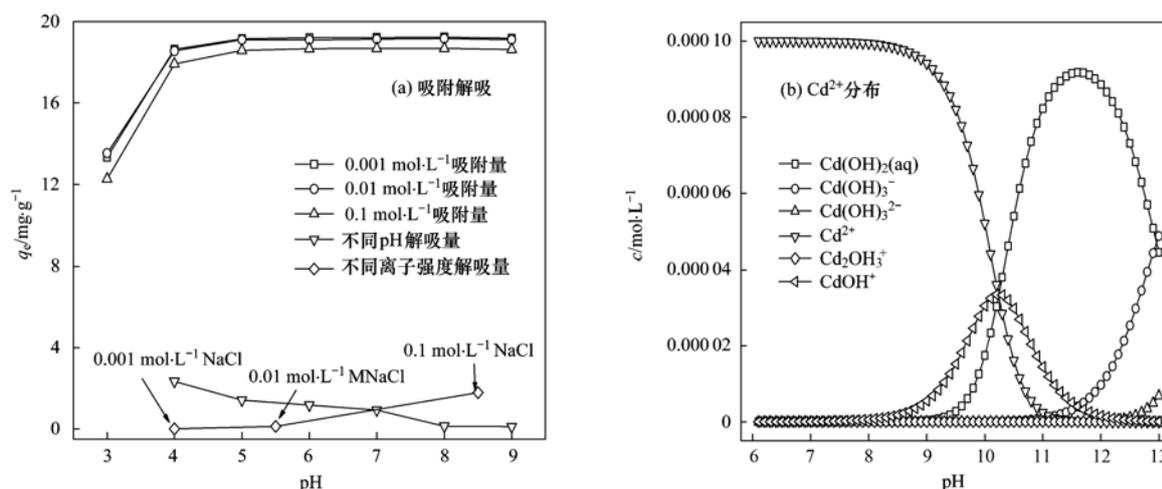


图9 pH及离子强度对复合材料吸附及解吸的影响及Cd²⁺的分布

Fig. 9 Adsorption isotherms and desorption curves of Cd²⁺ with solution pH/ionic strength

量的影响,可说明本实验的MBC对Cd²⁺的吸附主要是化学反应过程^[2];离子交换和阳离子- π 作用是生物炭对Cd²⁺吸附的两种最主要的可能机制^[47].增加离子强度是依据离子交换作用解吸重金属离子,但是对络合作用吸附的重金属阳离子解吸效果较差,本实验增加离子强度后解析量增加但只有吸附容量的8.5%,说明有离子交换作用但以络合作用为主^[48];吸附容量随离子强度的增加变化不大,说明吸附剂和吸附质离子间有外层表面络合但以内层表面络合为主^[46].

3 结论

以小麦秸秆和山东乳山菱铁矿为原料,在质量比为2:1,温度为500℃煅烧60 min,可制得比表面积为23.38 m²·g⁻¹、质量磁化率为42 900 × 10⁻⁸ m³·kg⁻¹的C-Fe₃O₄复合材料,且生物质可驱动菱铁矿分解形成Fe₃O₄.制得C-Fe₃O₄复合材料对镉的吸附动力学符合准二级动力学模型,说明了材料对Cd²⁺的吸附过程以化学作用为主;吸附等温式符合Freundlich模型;磁化率数据及磁分离实验结果显示复合材料可通过磁分离技术实现固液分离.结合离子强度影响及红外光谱、XPS表征结果分析得出,复合材料表面羧基、硅羟基等含氧官能团通过内核络合作用吸附溶液中Cd²⁺,对降低溶液中Cd²⁺浓度具有重要贡献.

参考文献:

- [1] Tong K S, Kassim M J, Azraa A. Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **170**(1): 145-153.
- [2] 谭光群,袁红雁,刘勇,等.小麦秸秆对水中Pb²⁺和Cd²⁺

的吸附特性[J].环境科学,2011,**32**(8):2298-2304.

- Tan G Q, Yuan H Y, Liu Y, et al. Characteristics of Pb²⁺ and Cd²⁺ sorption in aqueous solution by wheat straw [J]. Environmental Science, 2011, **32**(8): 2298-2304.
- [3] 李力,陆宇超,刘娅,等.玉米秸秆生物炭对Cd(II)的吸附机理研究[J].农业环境科学学报,2012,**31**(11):2277-2283.
- Li L, Lu Y C, Liu Y, et al. Adsorption mechanisms of cadmium (II) on biochars derived from corn straw [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, **31**(11): 2277-2283.
- [4] 李瑞月,陈德,李恋卿,等.不同作物秸秆生物炭对溶液中Pb²⁺、Cd²⁺的吸附[J].农业环境科学学报,2015,**34**(5):1001-1008.
- Li R Y, Chen D, Li L Q, et al. Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ in aqueous solution by biochars derived from different crop residues [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(5): 1001-1008.
- [5] 曹美珠,潘丽萍,张超兰,等.四种生物质炭的表面特性及其对水溶液中镉-阿特拉津的吸附性能研究[J].农业环境科学学报,2014,**33**(12):2350-2358.
- Cao M Z, Pan L P, Zhang C L, et al. Surface characteristics of four biochars and their adsorption of Cd and atrazine in aqueous solution [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(12): 2350-2358.
- [6] Trakal L, Veselská V, Šafařík I, et al. Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars [J]. Bioresource Technology, 2016, **203**: 318-324.
- [7] Mohan D, Kumar H, Sarswat A, et al. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **236**: 513-528.
- [8] 李文文,李梦蕊,赵广超.磁性竹基炭对Pb²⁺、Cd²⁺与Cu²⁺的吸附机理研究[J].环境科学学报,2014,**34**(4):938-943.
- Li W W, Li M R, Zhao G C. Adsorption mechanism of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ onto bamboo-based magnetic carbon [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(4): 938-943.
- [9] 雷娜.磁性生物载体的制备及处理Cd²⁺/苯酚复合污染废水

- 特性研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2012.
- Lei N. Preparation of magnetic bio-carriers and their characteristics on the Cd²⁺/phenol complex wastewater treatment [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2012.
- [10] 吴明山, 马建锋, 杨淑敏, 等. 磁性生物炭复合材料研究进展[J]. 功能材料, 2016, **47**(7): 7028-7033.
- Wu M S, Ma J F, Yang S M, *et al.* Progress of the magnetic biochar composite materials[J]. Journal of Functional Materials, 2016, **47**(7): 7028-7033.
- [11] Zhang M, Gao B, Varnoozfaderani S, *et al.* Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal [J]. Bioresource Technology, 2013, **130**: 457-462.
- [12] Mubarak N M, Alicia R F, Abdullah E C, *et al.* Statistical optimization and kinetic studies on removal of Zn²⁺ using functionalized carbon nanotubes and magnetic biochar [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, **1**(3): 486-495.
- [13] Liu Z G, Zhang F S. Nano-zerovalent iron contained porous carbons developed from waste biomass for the adsorption and dechlorination of PCBs[J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(7): 2562-2564.
- [14] Ngarmkam W, Sirisathitkul C, Phalakornkule C. Magnetic composite prepared from palm shell-based carbon and application for recovery of residual oil from POME [J]. Journal of Environmental Management, 2011, **92**(3): 472-479.
- [15] Quan G X, Sun W J, Yan J L, *et al.* Nanoscale zero-valent iron supported on biochar: characterization and reactivity for degradation of acid orange 7 from aqueous solution[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2014, **225**(11): 2195.
- [16] Devi P, Saroha A K. Synthesis of the magnetic biochar composites for use as an adsorbent for the removal of pentachlorophenol from the effluent[J]. Bioresource Technology, 2014, **169**: 525-531.
- [17] Gaklagher P K, West K W, Warne S S J. ChemInform abstract: use of the mössbauer effect to study the thermal decomposition of siderite [J]. ChemInform, 1982, **13**(11), doi: 10.1002/chin.198211040.
- [18] Gallagher P K, Warne S S J. Thermomagnetometry and thermal decomposition of siderite [J]. Thermochemica Acta, 1981, **43**(3): 253-267.
- [19] 张迎春, 杨秀红, 施倪承, 等. 菱铁矿热分解产物及其变化规律的研究[J]. 湘潭矿业学院学报, 2002, **17**(1): 55-57, 82.
- Zhang Y C, Yang X H, Shi N C, *et al.* Study on the decomposition products of heat-treated siderite and its change regularation[J]. Journal of Xiangtan Mining Institute, 2002, **17**(1): 55-57, 82.
- [20] 庞永莉, 肖国先, 酒少武. 菱铁矿热分解动力学研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2007, **39**(1): 136-139, 144.
- Pang Y L, Xiao G X, Jiu S W. Study on thermal decomposition kinetics of siderite [J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition), 2007, **39**(1): 136-139, 144.
- [21] 张汉泉, 余永富, 陈雯. 大冶铁矿强磁选精矿磁化焙烧热力学研究[J]. 钢铁, 2007, **42**(4): 8-11.
- Zhang H Q, Yu Y F, Chen W. Study on thermodynamics of magnetic roasting of magnetic separated concentrates at daye mine [J]. Iron and Steel, 2007, **42**(4): 8-11.
- [22] 余贵芬, 青长乐, 牟树森, 等. 汞在腐殖酸上的吸附与解吸特征[J]. 环境科学学报, 2001, **21**(5): 601-606.
- Yu G F, Qing C L, Mou S S, *et al.* Characteristics of mercury adsorption and desorption on humic acids [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, **21**(5): 601-606.
- [23] 孙璇, 李恋卿, 潘根兴, 等. 不同作物原料生物质炭对溶液砷的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(8): 1637-1643.
- Sun X, Li L Q, Pan G X, *et al.* Adsorption of pyrene from aqueous solution by biochars produced from different crop residues [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(8): 1637-1643.
- [24] Duranoğlu D, Trochimczuk A W, Beker U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **187**: 193-202.
- [25] Jung C, Heo J, Han J, *et al.* Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes [J]. Separation and Purification Technology, 2013, **106**: 63-71.
- [26] 李坤权, 李焯, 郑正, 等. 高比表面生物质炭的制备、表征及吸附性能[J]. 环境科学, 2013, **34**(1): 328-335.
- Li K Q, Li Y, Zheng Z, *et al.* Preparation, characterization and adsorption performance of high surface area biomass-based activated carbons [J]. Environmental Science, 2013, **34**(1): 328-335.
- [27] 李坤权, 李焯, 郑正, 等. 富含中孔与酸性基团的生物质炭的制备与吸附性能[J]. 环境科学, 2013, **34**(6): 2479-2485.
- Li K Q, Li Y, Zheng Z, *et al.* Preparation, Characterization and adsorption performance of mesoporous activated carbon with acidic groups [J]. Environmental Science, 2013, **34**(6): 2479-2485.
- [28] Arami-Niya A, Daud W M A W, Mjalli F S. comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, **89**(6): 657-664.
- [29] Yang H P, Yan R, Chen H P, *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. Fuel, 2007, **86**(12-13): 1781-1788.
- [30] 陈再明, 方远, 徐义亮, 等. 水稻秸秆生物炭对重金属 Pb²⁺ 的吸附作用及影响因素 [J]. 环境科学学报, 2012, **32**(4): 769-776.
- Chen Z M, Fang Y, Xu Y L, *et al.* Adsorption of Pb²⁺ by rice straw derived-biochar and its influential factors [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(4): 769-776.
- [31] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, *et al.* compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(17): 4649-4655.
- [32] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(14): 5137-5143.
- [33] Chen B L, Johnson E J, Chefetz B, *et al.* Sorption of polar and

- nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials; role of polarity and accessibility [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(16): 6138-6146.
- [34] Hoseini S J, Nasrabadi H, Azizi M, *et al.* ChemInform abstract: Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient and magnetically recoverable catalyst for friedel—crafts acylation reaction in solvent-free conditions [J]. *ChemInform*, 2013, **44**(31), doi: 10.1002/chin.201331073.
- [35] Becerril H A, Mao J, Liu Z F, *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors [J]. *ACS Nano*, 2008, **2**(3): 463-470.
- [36] 徐楠楠. 生物炭对 Cd 污染土壤钝化修复效应研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- Xu N N. Iochar on soil cd pollution remediation effect of passivation [D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [37] Yang H, Xu R, Xue X M, *et al.* Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(2): 690-698.
- [38] 罗思义, 马晨, 孙鹏鹏. 铁矿-生物质复合球团还原行为及还原动力学 [J]. *工程科学学报*, 2015, **37**(2): 150-156.
- Luo S Y, Ma C, Sun P P. Reduction behavior and reaction kinetics of iron ore-biomass composite pellets [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2015, **37**(2): 150-156.
- [39] 刘田田. 生物质炭基固体酸碱催化剂的制备、表征及应用 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2013.
- [40] Nethaji S, Sivasamy A, Mandal A B. Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr(VI) [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **134**: 94-100.
- [41] 苏峰, 罗胜联, 曾光明, 等. 海带对镉的吸附动力学与热力学研究 [J]. *环境工程学报*, 2009, **3**(5): 857-860.
- Su F, Luo S L, Zeng G M, *et al.* Kinetics and thermodynamics of Cd(II) biosorption onto *Laminaria japonica* [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, **3**(5): 857-860.
- [42] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, **40**(9): 1361-1403.
- [43] Liu H N, Ye X S, Li Q, *et al.* Boron adsorption using a new boron-selective hybrid gel and the commercial resin D564 [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, **341**(1-3): 118-126.
- [44] Wu Z J, Wu J H, Xiang H, *et al.* Organosilane-functionalized Fe₃O₄ composite particles as effective magnetic assisted adsorbents [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, **279**(1-3): 167-174.
- [45] 游来江, 蒋严, 向虹, 等. 改性介孔无机凝胶的制备及其在溶液中的吸附机理 [J]. *材料导报*, 2006, **20**(专辑 VI): 20-23.
- You L J, Jiang Y, Xiang H, *et al.* Synthesis of modified mesoporous inorganic gels and their adsorption mechanism in solution [J]. *Materials Review*, 2006, **20**(SVI): 20-23.
- [46] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展 [J]. *环境化学*, 2010, **29**(6): 997-1003.
- Wu Z J, Liu H N, Zhang H F. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption [J]. *Environmental Chemistry*, 2010, **29**(6): 997-1003.
- [47] Cho H H, Wepasnick K, Smith B A, *et al.* Sorption of aqueous Zn(II) and Cd(II) by multiwall carbon nanotubes: the relative roles of oxygen-containing functional groups and graphenic carbon [J]. *Langmuir*, 2010, **26**(2): 967-981.
- [48] 郑刘春. 玉米秸秆及其纤维素的改性和吸附水体镉离子的机理研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- Zheng L C. Studies on the modification of corn stalk (cellulose) and the mechanism of Cd(II) adsorption [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.

CONTENTS

| | | |
|---|---|--------|
| Evaluation and Development of a Weighing Chamber by Using Saturated $MgCl_2$ Solution | LI Xiao-xiao, ZHANG Qiang, DENG Jian-guo, <i>et al.</i> | (3095) |
| Characteristics Research on Carbonaceous Component of Particulate Matter Emitted from Iron and Steel Industry | ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, MA Xian, <i>et al.</i> | (3102) |
| Pollution Characteristics and Source Identification of PAHs in Atmospheric $PM_{2.5}$ in Changzhou City | GU Ai-jun, LIU Jia-shu, LUO Shi-peng, <i>et al.</i> | (3110) |
| Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lanzhou Valley, Northwest China | JU Yuan-li, LIU Pan-liang, YU Zhou-suo, <i>et al.</i> | (3120) |
| Characteristics and Sources of Elements in Atmospheric Dust Fall in Zhuzhou City, Central China | WANG Shi-bao, ZHANG Kai, CHAI Fa-he, <i>et al.</i> | (3130) |
| Atmospheric Pollutant Emission Characteristics from the Cooking Process of Traditional Beijing Roast Duck | XU Min, HE Wan-qing, NIE Lei, <i>et al.</i> | (3139) |
| Exhaust Emission Characteristics of Typical Alkanes from Heavy-Duty Diesel Vehicles Based on a Portable Emission Measurement System | SHI Chun-zhen, HAO Xue-wei, SHEN Xian-bao, <i>et al.</i> | (3146) |
| PM_{10} Concentration Forecasting Model Based on Wavelet-SVM | WANG Ping, ZHANG Hong, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i> | (3153) |
| Emission Factors and Preliminary Emission Estimates of Air Pollutants from Ships at Berth in the Guangzhou Port | HUANG Xue-liang, ZHANG Zhou, YANG Wei-qiang, <i>et al.</i> | (3162) |
| Influence of Dust Events on the Concentration and Size Distribution of Microorganisms in Bioaerosols | LI Hong-tao, Qi Jian-hua, DONG Li-jie, <i>et al.</i> | (3169) |
| Odor Emission Characteristics and Pollution Evaluation from Typical Household Rubbish Disposal Facilities | LU Hui-jie | (3178) |
| Perfluorinated Compounds in Snow from Downtown Hangzhou, China | ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i> | (3185) |
| Fluorescence Characterization of Fractionated Colloids in Wastewaters Received by Huangpu River | NIE Ming-hua, YAN Cai-xia, YANG Yi, <i>et al.</i> | (3192) |
| Sources of Organic Carbon in the Surface Water of Lijiang River | ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> | (3200) |
| Impacts of Thermal Stratification on the Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon in a Typical Karst Reservoir in Summer | WU Fei-hong, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> | (3209) |
| Comparison of Heavy Metal Contamination Characteristics in Surface Water in Different Functional Areas; A Case Study of Ningbo | XU Mei-juan, TONG Gui-hua, SUN Dan, <i>et al.</i> | (3218) |
| Comparison of Identification Methods of Main Component Hydrochemical Anomalies in Groundwater; A Case Study of Liujiang Basin | ZHANG Xiao-wen, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> | (3225) |
| Biotic and Abiotic Uptake of Phosphorus in Benthic Sediments of Suburban Streams Under Intense Human Disturbance Scenario | LI Ru-zhong, YE Zhou, GAO Su-di, <i>et al.</i> | (3235) |
| Sedimentary Phosphorus Speciation in the Coastal Hypoxic Area of Changjiang Estuary and Its Environmental Significance | LIU Jun, ZANG Jia-ye, RAN Xiang-bin, <i>et al.</i> | (3243) |
| Characteristics and the Relationship of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Water of Different Land Use Types of a Small Watershed in the Three Gorges Reservoir Area | CHEN Cheng-long, GAO Ming, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> | (3254) |
| Characteristics of Carbon Transportation Under Rainfall Events and Associated Carbon Loss Evaluation in Loess Plateau, China; A Case Study of Yangjuangou Dam Watershed | E Xin-hui, WANG Ya-feng, GAO Yang, <i>et al.</i> | (3264) |
| New Bromated Phenolic Disinfection Byproducts: Mechanism of Their Decomposition During Chlorination | LI Huan, LI Zheng-kui, LI Ai-min, <i>et al.</i> | (3273) |
| Effects of Algal Morphology and Al Species Distribution on the Coagulation-Ultrafiltration Process | ZHANG Da-wei, XU Hui, WANG Xi, <i>et al.</i> | (3281) |
| Functional Group Characteristics of Planktonic Diatoms and Their Relationship with Environmental Factors in the Ruxi River | XIANG Rong, LI Qiao-yu, YU Yi, <i>et al.</i> | (3290) |
| Spatiotemporal Variations of Chlorophyll a and Its Relationship to Environmental Factors in Shiyan Reservoir | SONG Yun-long, ZHANG Jin-song, Guo Xiao-ya, <i>et al.</i> | (3302) |
| Rhizosphere Microbial Diversity in Different Wetland Microcosms | WANG Lin, LI Bing, YU Jia-hui, <i>et al.</i> | (3312) |
| Community Structure of Microorganisms and Its Seasonal Variation in Beihai Lake | ZHANG Ya-jie, LI Ke, ZHU Hao-ran, <i>et al.</i> | (3319) |
| Analysis of Microbial Diversity in a Fluidized-Sand Biofilter Based on High-Throughput Sequencing Technology | ZHANG Hai-geng, SONG Hong-qiao, GU Chuan-chuan, <i>et al.</i> | (3330) |
| Analysis of High-efficiency Denitrifying Bacteria and Embedding Filler Performance and Microflora | MENG Ting, YANG Hong | (3339) |
| Selection of Microalgae for Biofuel Using Municipal Wastewater as a Resource | HAN Song-fang, JIN Wen-biao, TU Ren-jie, <i>et al.</i> | (3347) |
| Purification Effect of Piggery Wastewater with <i>Chlorella pyrenoidosa</i> by Immobilized Biofilm-Attached Culture | WANG Yuan-zhu, CHENG Peng-fei, LIU De-fu, <i>et al.</i> | (3354) |
| Combination of Microbubble Catalytic Ozonation and Biological Process for Advanced Treatment of Biotreated Coal Chemical Wastewater | LIU Chun, ZHOU Hong-zheng, ZHANG Jing, <i>et al.</i> | (3362) |
| Effect of pH Shock on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium-Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater | YU De-shuang, ZHOU Tong, LI Jin, <i>et al.</i> | (3369) |
| Removal of Nitrogen from Alcohol Wastewater by PN-ANAMMOX | ZHOU Zheng, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> | (3377) |
| Biorecovery of Palladium from Simulated Wastewaters and Its Catalytic Property for Methylene Blue | KANG Nai-xin, ZHU Neng-wu, GUO Wen-ying, <i>et al.</i> | (3385) |
| Investigation of Initiation and Shock Process of ANAMMOX Based on Color Space | WANG Li-jun, LI Zhi-hua, HAN Dong, <i>et al.</i> | (3393) |
| Fast Start-up of Shortcut Nitrification in a CSTR and an MBR | ZHANG Ting, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> | (3399) |
| Conversion Pathways of Substrates in Sulfate-Reducing Ammonia Oxidation System | WANYAN De-qing, HUANG Yong, LI Zhen, <i>et al.</i> | (3406) |
| Effect of Different TOC to NH_4^+ -N Ratios on Nitrogen Removal Efficiency in the ANAMMOX Process | WANG Fan, LIU Kai, LIN Xing, <i>et al.</i> | (3415) |
| Effects of Salinity on the Operation of EGSB Reactors and the Anaerobic Granular Sludge | TAN Xiao, HUANG Liang, YANG Ping, <i>et al.</i> | (3422) |
| Start-up of Granule CANON Process and the Strategy for Enhancing Total Nitrogen Removal Rate | SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> | (3429) |
| Effect of Extracellular Polymeric Substance (EPS) on the Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) onto Activated Sludge | LIU Xin-tong, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> | (3435) |
| Characteristics of N_2O and NO_x Emissions from Purple Soil Under Different Fertilization Regimes | HU Lei, LIU Yun, ZHU Bo | (3442) |
| Effect of Plastic Film Mulching on Methane Emission from a Vegetable Field | ZHANG Kai-li, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i> | (3451) |
| Responses of Soil Ammonia Oxidizers to Simulated Warming and Increased Precipitation in a Temperate Steppe of Inner Mongolia | ZHANG Cui-jing, SHEN Ju-peí, SUN Yi-fei, <i>et al.</i> | (3463) |
| Nitrification Activity and Autotrophic Nitrifiers in Long-term Fertilized Acidic Upland Soils | XU Bai-lu, ZHONG Wen-hui, HUANG Qian-ru, <i>et al.</i> | (3473) |
| Effects of $CaCO_3$ Application on Soil Microbial Nitrogen Cycle in an Acid Soil | GUO An-ning, DUAN Gui-lan, ZHAO Zhong-qiu, <i>et al.</i> | (3483) |
| Responses of Extracellular Enzymes to Nitrogen Application in Rice of Various Ages with Rhizosphere and Bulk Soil | WEI Liang, TANG Zhen-zhu, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> | (3489) |
| Variation in the Temperature Sensitivity of Surface Litter Respiration and Its Influencing Factors | ZHANG Yan-jun | (3497) |
| Magnetic Properties of Farmland Soils in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Implications | WANG Xin, XIA Dun-sheng, WANG Bo, <i>et al.</i> | (3507) |
| Preparation of Magnetic Biomass Carbon by Thermal Decomposition of Siderite Driven by Wheat Straw and Its Adsorption on Cadmium | ZHANG Ru-yu, LIU Hai-bo, ZOU Xue-hua, <i>et al.</i> | (3519) |
| Effects of Traffic-related Air Pollution Exposure on DNA Methylation | WANG Ting, DING Rui, HUANG Dan-ni, <i>et al.</i> | (3529) |
| Effects of Exogenous Microorganism Inoculation on Efficiency and Bacterial Community Structure of Sludge Composting | YANG Ping-ping, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> | (3536) |
| Life Cycle Assessment of Traction Lead-acid Batteries for Electric Bikes in China | LIU Wei, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun | (3544) |