

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第9期

Vol.38 No.9

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

中国国道和省道机动车尾气排放特征	王人洁,王堃,张帆,高佳佳,李悦,岳涛(3553)
北偏西大风对北京冬季生物气溶胶的影响	闫威卓,王步英,Oscar Fajardo Montana,蒋靖坤,郝吉明(3561)
不同空气质量等级下环境空气颗粒物及其碳组分变化特征	方小珍,吴琳,张静,李怀瑞,毛洪钧,宋从波(3569)
大气颗粒物及降尘中重金属的分布特征与人体健康风险评价	王永晓,曹红英,邓雅佳,张倩(3575)
2014年6月南京大气复合污染观测	郝建奇,葛宝珠,王自发,张祥志,汤莉莉,徐丹卉(3585)
嘉兴市不同天气条件下大气污染物和气溶胶化学组分的分布特征	王红磊,沈利娟,唐倩,吕升,田旭东,李莉,张孝寒(3594)
应用扩散管测量霾污染期间大气氮硫化合物浓度的方法	田世丽,刘学军,潘月鹏,周焱博,许稳,王跃思(3605)
福建省地级市人为源活性氮排放及其特征分析	张千湖,高兵,黄葳,颜晓妹,崔胜辉(3610)
珠三角某高校室内灰尘重金属含量水平、来源及其健康风险评价	蔡云梅,黄涵书,任露陆,张艳林(3620)
贵金属和助剂负载量对柴油公交车 CDPF 颗粒净化性能的影响	谭丕强,仲益梅,郑源飞,楼狄明,胡志远(3628)
东营市北部海域沉积物中重金属的分布、来源及生态风险评价	刘群群,孟范平,王菲菲,崔鸿武,王曰杰(3635)
基于 MERIS 影像的洪泽湖叶绿素 a 浓度时空变化规律分析	刘阁,李云梅,吕恒,牟蒙,雷少华,温爽,毕顺,丁潇蕾(3645)
太湖蠡河小流域水质的空间变化特征及污染源解析	连慧姝,刘宏斌,李旭东,宋挺,雷秋良,任天志,武淑霞,李影(3657)
黄河高村至利津河段水体和沉积物中不同形态磷的分布特征	赵瞰,贾雁翔,姜兵琦,梅翔宇,李敏(3666)
三峡澎溪河流域消落区与岸边土壤磷形态特征	黄俊杰,王超,方博,冯磊,方芳,李哲,郭劲松(3673)
网湖沉积物正构烷烃分布特征及其记录的环境变化	沈贝贝,吴敬禄,曾海鳌,张永东,金苗(3682)
高地下水位地区透水停车场的水文控制效果	金建荣,李田,王圣思,陈子隽,周佳雯(3689)
北方典型设施蔬菜种植区地下水水质特征	于静,虞敏达,蓝艳,何小松,李敏(3696)
垃圾填埋水溶性有机物组成、演化及络合重金属特征	肖骁,何小松,席北斗,高如泰,李丹,张慧,崔东宇,袁志业(3705)
潜流人工湿地基质结构与微生物群落特征的相关性	李振灵,丁彦礼,白少元,李雪芬,游少鸿,解庆林(3713)
滑石矿开采对着生藻群落结构和水环境的影响	臧小苗,张远,林佳宁,王书平,高欣,赵茜,王靖淇(3721)
高铵条件下绿狐尾藻的生理与氮磷吸收特征	刘少博,冉彬,曾冠军,李宝珍,朱红梅,刘锋,肖润林,吴金水(3731)
活性炭吸附对藻类有机物的去除及其消毒副产物的控制	苗雨,翟洪艳,于珊珊,张婧,史常香(3738)
石墨烯凝胶电极的制备及电吸附 Pb^{2+} 的性能	王瑶,吉庆华,李永峰,胡承志(3747)
电流密度对 BDD 电极电化学矿化吡啶的影响与机制	张佳维,王婷,郑彤,蒋欢,倪晋仁(3755)
黄铁矿光化学氧化降解微囊藻毒素-LR 的机制	周薇,方艳芬,张钰,吴春红,黄应平(3762)
双氧水协同生化法强化处理印染废水	岳秀,唐嘉丽,于广平,吉世明,刘竹寒(3769)
基于 ABR-MBR 组合工艺不同进水 C/N 比对反硝化除磷性能的影响机制	吴鹏,程朝阳,沈耀良,赵诗惠,吕亮(3781)
利用好氧颗粒污泥持续增殖启动高性能亚硝化反应器	高军军,钱飞跃,王建芳,陈希,沈耀良,张泽宇,闫俞廷(3787)
零价铁自养反硝化过程活性污泥矿化及解决措施	张宁博,李祥,黄勇,张文静(3793)
低氧污泥丝状菌膨胀的呼吸图谱特征分析	马智博,李志华,杨成建,贺春博,秋亮,张晶(3801)
市政污泥接种焦化废水好氧降解能力及微生物群落演替的响应分析	刘国新,吴海珍,孙胜利,胡肖怡,吴晓英,陈华勇,范一文,胡成生,韦朝海(3807)
高效反硝化细菌的快速培养及群落结构多样性分析	孟婷,杨宏(3816)
两座污水处理系统中细胞态和游离态抗生素抗性基因的丰度特征	张衍,陈吕军,谢辉,李奥林,代天娇(3823)
生物炭对土壤 CH_4 、 N_2O 排放的影响	周凤,许晨阳,王月玲,林云,王强,张彤彤,耿增超(3831)
江西省耕地土壤碳氮比空间变异特征及其影响因素	江叶枫,郭熙,孙凯,饶磊,李婕,王澜珂,叶英聪,李伟峰(3840)
碳酸钙与生物炭对酸化菜地土壤持氮能力的影响	俞映惊,杨林章,Alfred Oduor Odindo,薛利红,何世颖,段婧婧(3851)
黄土丘陵区小流域不同整地措施长期影响下的土壤水力学特性	冯天骄,卫伟,陈利顶,陈蝶,干洋,杨磊(3860)
有机碳含量对多环芳烃在土壤剖面残留及迁移的影响	费佳佳,张枝焕,万甜甜,何奉朋(3871)
酸雨区不同用地类型土壤有效态 Cd 含量季节变化及关键影响因子	刘孝利,曾昭霞,铁柏清,叶长城,周俊驰,雷鸣(3882)
陕西潼关冶金污染土壤的修复评价及应用潜力	王姣,肖然,李荣华,宁西翠,蒋顺成,李晓龙,张增强,沈锋(3888)
甘肃白银东大沟铅锌铜复合污染场地水泥固化稳定化原位修复	吕浩阳,费杨,王爱勤,阎秀兰,李发生,李春萍,杜延军,郑梓铭(3897)
设施栽培对土壤与蔬菜中 PAHs 污染特征及其健康风险评价	金晓佩,贾晋璞,毕春娟,王薛平,郭雪,陈振楼,仇新莲(3907)
铜-铅复合污染下 AM 真菌对玉米生长和铜、铅吸收的影响	常青,郭伟,潘亮,王起凡,周昕南,杨亮,李娥(3915)
秸秆还田对水稻镉积累及其亚细胞分布的影响	段桂兰,王芳,岑况,王伯勋,程旺大,刘跃川,张红梅(3927)
<i>Pantoea</i> sp. IMH 介导土壤中砷锑的形态转化	张林,卢金锁(3937)
生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性	王红,夏雯,卢平,布雨薇,杨浩(3944)
浒苔生物炭的特征及其对 Cr(VI) 的吸附特点和吸附机制	陈友媛,惠红霞,卢爽,王报英,王志婕,王楠(3953)
灼烧净水污泥对外源磷的吸附和固定作用	于胜楠,李勇,李大鹏,黄勇(3962)
污泥生物炭制备吸附陶粒	李杰,潘兰佳,余广炜,汪印,尤甫天,谢胜禹(3970)
石墨相氮化碳-碘氧化铋层状异质结的构建及其光催化杀菌性能	黄建辉,林文婷,谢丽燕,陈建琴(3979)
《环境科学》征稿简则(3859) 《环境科学》征订启事(3952) 信息(3644, 3688, 3768)	

污泥生物炭制备吸附陶粒

李杰^{1,2}, 潘兰佳^{1,2}, 余广伟^{1*}, 汪印¹, 尤甫天^{1,2}, 谢胜禹^{1,2}

(1. 中国科学院城市环境研究所, 城市污染物转化重点实验室, 厦门 361021; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 以城市污泥热解产生的生物炭(BC)与高岭土(KL)为原料制备吸附陶粒(SKC), 研究其对环丙沙星(CIP)的吸附性能, 开展吸附动力学和等温吸附特性研究, 结合形貌、孔结构、物相组成、表面电位探讨其吸附机制, 利用 TCLP 法研究重金属浸出特征。结果表明 BC 与 KL 以 6:4 的质量比混合造粒, 经 1 050℃ 烧结 5 min 得到的 SKC 对 CIP 有明显的吸附效果, 去除率达 65.34%; SKC 对 CIP 的吸附符合二级动力学模型, 在不同质量浓度下的吸附特性适用于 Freundlich 等温吸附模型, 吸附过程同时存在物理和化学吸附。SKC 具有良好的孔隙结构, 物相组成以硅铝氧化物、铁氧化物和金属磷酸盐为主, 既能降低重金属的浸出毒性又具有良好的 CIP 吸附去除效果, 有望为处理废水中高浓度 CIP 提供一种低成本可回收的吸附材料, 也为 BC 的规模化安全利用提供了新思路。

关键词: 污泥生物炭; 陶粒; 重金属; 环丙沙星; 吸附; 脱附; 动力学; 等温吸附模型

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)09-3970-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201702161

Preparation of Adsorption Ceramsite Derived from Sludge Biochar

LI Jie^{1,2}, PAN Lan-jia^{1,2}, YU Guang-wei^{1*}, WANG Yin¹, YOU Fu-tian^{1,2}, XIE Sheng-yu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Adsorption ceramsite (SKC) was prepared with biochar (BC) derived from municipal sludge and kaolin (KL) based on the optimized processing parameters to adsorb ciprofloxacin (CIP) in aqueous solutions. The CIP adsorption mechanism of SKC was investigated by adsorption kinetics and isotherm adsorption models, combined with the analysis of microstructure, pore structure, phase composition, and zeta potential. Furthermore, the heavy metal leaching toxicity was assessed using the toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) method. The results showed that SKC, with 60% BC and 40% KL calcining at 1,050℃ for 5 min, showed an outstanding removal efficiency of CIP (65.34%). The pseudo-second-order equation agreed with the adsorption behavior and the Freundlich model described the adsorption process well. The adsorption process was a multilayer adsorption controlled by physical and chemical reactions. The leaching concentration of heavy metals, trapped by the mineral phases in SKC was much lower than that in BC, indicating low ecotoxicological risk. SKC possessed the ability to adsorb CIP with its developed porosity and characteristic mineralogical phases, including silicon aluminum oxide and iron oxide. This work provides a low-cost recyclable sorbing material to remove high concentration CIP from wastewater and offers a new idea for the large-scale safe use of BC.

Key words: sludge biochar; ceramsite; heavy metals; ciprofloxacin; adsorption; desorption; kinetics; isotherm modes

随着我国社会经济和城镇化进程的快速发展, 城市污水处理厂的规模和污泥产生量不断增加, 全国的污泥年产量已在 3 000 万 t 以上^[1~3]。污泥炭化技术因能去除污泥中病毒、寄生生物和有毒污染物, 生产出可资源化利用的生物炭而渐渐成为主流^[4]。但是, 目前我国还没有针对污泥热解生物炭在土地利用方面的安全风险性评价标准, 出于对污泥热解生物炭中重金属对土壤造成二次污染的担忧, 其土地利用尚未得到大规模推广。因此, 急需开发生物炭安全使用新途径, 以实现污泥全流程资源化利用的目标。目前, 关于利用干燥污泥直接烧制陶粒的研究较多^[5]。由于原污泥组分复杂, 将污泥干燥后在高温氧化气氛中直接焙烧制备陶粒, 相当于污泥直接焚烧所带来的环境影响^[6], 极易造成潜在二次污染, 在实际应用中有一定的局限性。中国

科学院城市环境研究所已在厦门市建成的 30 t·d⁻¹ 的污泥热解炭化成套装置, 对污泥生物炭中的重金属毒性及资源化利用进行了深入研究^[7,8]。污泥经中温热解(<600℃)得到的生物炭中, 含有的 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等组分是制备陶粒的天然原料, 通过与高岭土混合烧结, 可获得化学性质稳定的多孔陶粒, 其主要物相为硅铝氧化物和铁氧化物等, 对抗生素类污染物具有良好的吸附潜力^[9,10]。

近年来, 水体中抗生素的污染问题已经成为国

收稿日期: 2017-02-24; 修订日期: 2017-04-05

基金项目: 福建省工业引导性重点项目(2015H0044); 中国科学院青年领域前沿重点项目(IUEZD201402); 中日政府间国际科技创新合作重点项目(2016YFE0118000); 天津市重点研发计划项目(16YFXTSF00420)

作者简介: 李杰(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物资源化利用, E-mail: jieli@iue.ac.cn

* 通信作者, E-mail: gwyu@iue.ac.cn

内外学者研究的热点问题^[11,12]。环丙沙星(CIP)作为第三代氟喹诺酮类药物,其抗菌活性强,具有很强的稳定性和抗水解能力,在地表水、地下水和废水中均有检出^[13]。本研究利用污泥热解生物炭为主要原料,与高岭土混合制备多孔陶粒,降低污泥炭中重金属潜在污染风险的同时,探索其对 CIP 吸附性能及机制,以期为处理废水中高浓度的 CIP 提供一种新型低成本可回收的吸附材料,也为污泥生物炭的规模化安全利用提供新思路。

1 材料与方法

1.1 试验原材料

污泥生物炭(BC),产自厦门市同安污水处理厂内中国科学院城市环境研究所污泥热解炭化生产线;高岭土(KL),取自福建省龙岩地区;环丙沙星(CIP)分析标准品,采购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。BC 及 KL 的主要化学组成如表 1 所示。

表 1 BC 和 KL 的主要化学组成/%

Table 1 Main chemical components of BC and KL/%

组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	C	其它
BC	23.57	15.94	19.86	8.55	6.87	1.59	1.05	5.22	17.35
KL	48.30	40.21	1.34	0.09	0.26	0.12	0.10	/	9.58

1.2 试验方法

1.2.1 吸附陶粒(SKC)的制备

将 BC 与 KL 在 105℃ 下烘干 8 h,研磨过 100 目筛保存备用。BC 与 KL 按 6:4(预试验得出)的比例均匀混合,再加入 40% 左右的去离子水搅拌造粒,

粒径在 8 mm 左右。进行 105℃ 烘箱恒温干燥 2 h 后在 300~400℃ 的马弗炉进行中温预热 0~30 min,接着升温至 1 050~1 100℃ 进行高温烧结,烧结时间为 5~30 min,最后随炉冷却得 SKC。SKC 制备工艺流程简图如图 1 所示。

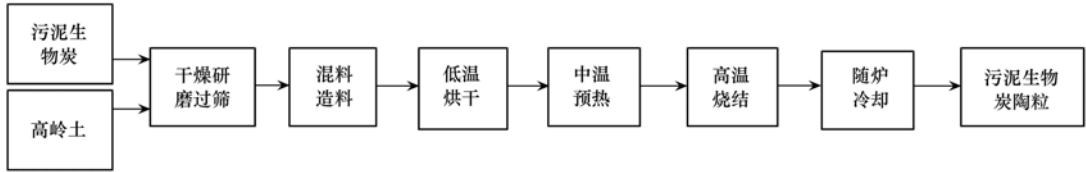


图 1 SKC 制备工艺流程示意

Fig. 1 Preparation process diagram of SKC

1.2.2 烧制工艺参数设定

陶粒制备过程中,工艺参数:预热温度(A)、预热时间(B)、烧结温度(C)和烧结时间(D)这 4 个因素对陶粒的吸附性能影响十分显著,所以正交试验设计主要考虑此 4 个因素。根据大量的预试验结果,将 4 个因素设定为 3 个水平,以 SKC 对 CIP 的吸附去除效果为评定指标,最终确定制备 SKC 的最佳烧成条件。具体的正交因素及水平如表 2。

表 2 正交试验因素水平表

Table 2 Orthogonal factor level table of process parameters

预热温度(A) /℃	预热时间(B) /min	烧结温度(C) /℃	烧结时间(D) /min
A1 = 300	B1 = 0	C1 = 1 050	D1 = 5
A2 = 350	B2 = 15	C2 = 1 075	D2 = 15
A3 = 400	B3 = 30	C3 = 1 100	D3 = 30

1.2.3 吸附 CIP 试验

将 1.5 g 左右经不同烧制工艺制备的 SKC,放入装有 25 mL 质量浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 CIP 水溶

液的锥形瓶中,水浴振荡,振荡频率为 130 r·min⁻¹,振荡时间为 26 h,取振荡前后空白组的 CIP 溶液和放有 SKC 的 CIP 溶液过 0.45 μm 的滤膜得到待测样品,以研究不同烧制工艺对 CIP 吸附去除的影响;在振荡时间 26 h 内,分别在 0、0.5、1、2、5、8、12、24、26 h 时取样过 0.45 μm 的滤膜得到待测样品,研究吸附时间变化对吸附效率的影响;将 CIP 溶液初始质量浓度分别确定为 10、20、50、100、200、400 mg·L⁻¹,开展吸附试验,研究 CIP 初始质量浓度的变化对吸附效果的影响。

利用高效液相色谱(HPLC, Hitachi L-2000, Japan)检测 CIP 的质量浓度。测试条件:流动相为 0.02 mol·L⁻¹ 的三氯乙酸、甲醇和乙腈(74:22:4, 体积比),利用 C-18 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5-Micron 80 Å),柱箱温度为 30℃,激发波长为 278 nm。CIP 的去除率(r,%)及平衡吸附量(q_e,

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 计算如下:

$$r = \frac{(\rho_0 - \rho_e)}{\rho_0} \times 100 \tag{1}$$

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)}{m} \cdot V \tag{2}$$

式中, ρ_0 为 CIP 的初始质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); ρ_e 为吸附平衡时 CIP 质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_e 为 SKC 吸附平衡时对 CIP 的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); V 为 CIP 溶液的体积 (L); m 为 SKC 的质量 (kg).

1.2.4 热脱附与再吸附试验

利用热重分析仪 (Netzsch TG209F3, Germany) 进行 CIP 的热分解特性分析, 确定 CIP 马弗炉锻烧热脱附温度, 测试条件为: 以 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从室温升至 105°C , 恒温 10 min 后以同样的升温速率升温至 900°C , 恒温 10 min. 以氮气作为吹扫气和反应气, 流速分别为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 利用马弗炉锻烧实现 SKC 吸附再生, 将热脱附后的再生陶粒 (DSKC) 再进行 CIP 吸附试验, 研究 DSKC 的吸附量随时间的变化规律.

1.2.5 特性分析

为探讨 STC 对 CIP 的吸附机制, 试验利用 X 射线衍射仪 (X'Pert Pro, Holland) 对 SKC 的物相组成及化学组成进行分析; 利用场发射扫描电子显微镜

(S-4800, Japan) 对 SKC 的外部及内部形貌进行分析; 利用压汞仪 (AutoPore Iv 9510, USA) 分析其孔结构特征; 利用 Zeta 电位分析仪 (ZetaPALS, UK) 检测 STC 表面的 Zeta 电位.

1.2.6 重金属浸出毒性分析

本试验采用 TCLP 毒性浸出法测定重金属的浸出毒性^[14], 具体步骤如下: 将样品干燥后, 与浸提液 [将 5.7 mL 冰醋酸用去离子水稀释到 1 L, 保持溶液 pH 为 (2.88 ± 0.05) 以 1:20 的比例混合] 在 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的频率下往复振荡 $(18 \pm 2)\text{ h}$, 以 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心分离, 过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜得到待测溶液. 利用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 检测浸出液中重金属的浓度.

2 结果与讨论

2.1 烧制工艺优化及因素分析

表 3 为不同烧成工艺下, SKC 吸附 CIP 的试验结果. 其中 K_i 为每个因素在第 i 水平下的 CIP 去除率之和, 对 CIP 的去除率越大, 相应的 K_i 越大; R 为极差, 极差越大, 表示该因素对陶粒的吸附性能影响越大. 结果表明, 本研究中各因素对 SKC 吸附水溶液中 CIP 的影响主次顺序为 烧结终温 (C) > 烧结时间 (D) > 预热温度 (A) > 预热时间 (B).

表 3 SKC 制备工艺的正交试验结果

Table 3 Orthogonal experimental results of SKC preparation

项目	预热温度 (A)/ $^\circ\text{C}$	预热时间 (B)/min	烧结温度 (C)/ $^\circ\text{C}$	烧结时间 (D)/min	$r/\%$
P1	300	0	1 050	5	65.34
P2	300	15	1 075	15	32.99
P3	300	30	1 100	30	23.64
P4	350	0	1 100	30	25.88
P5	350	15	1 075	5	29.33
P6	350	30	1 050	15	37.26
P7	400	0	1 100	15	19.25
P8	400	15	1 050	30	43.4
P9	400	30	1 075	5	34.97
K_1	121.97	110.47	145.99	129.63	
K_2	92.47	105.71	97.28	89.5	
K_3	97.61	95.87	68.78	92.92	
$K_1/3$	40.66	36.82	48.66	43.21	
$K_2/3$	30.82	35.24	32.43	29.83	
$K_3/3$	32.54	31.96	22.93	30.97	
R	9.83	4.86	25.74	13.38	
主次顺序	C > D > A > B				
优化水平	A1	B1	C1	D1	

随着预热温度的升高, SKC 的吸附效果先降低后升高; 而随着预热时间的延长, SKC 的吸附效果缓慢下降. 但是上述两个因素的极差 R 相对较小,

说明预热温度和时间对陶粒的吸附性能影响较低, 这是因为预热工艺的作用是使原料中易挥发的有机物得到充分分解, 促进陶粒坯体中的水分析出^[15].

但是,随着烧结温度的增加,SKC 对 CIP 的去除率急剧下降. 原因主要是 BC 与 KL 中的多矿物物质无固定熔点,在 $1\,000^{\circ}\text{C}$ 以上开始熔融^[15],出现玻璃化; 烧结温度越高,玻璃化程度越大,形成液相填充在未熔颗粒间的空隙,陶粒表面呈现出光滑无孔的釉面,孔隙率下降,从而影响对 CIP 的吸附. 因此,烧结温度的控制对于 SKC 吸附 CIP 极为重要. 同时随着烧结时间的增加,CIP 去除率出现先降低后升高的变化趋势. 烧结时间增加的同时,料球内部逐渐烧透,陶粒膨胀充分,但如果时间过长,将生成过多的熔融物,陶粒表面同样会形成的釉质,从而降低陶粒内部的空隙以及比表面积,影响陶粒的吸附效果^[16]. 因此,优选短时间烧结,有利于获得良好 CIP 吸附性能的陶粒,且可节约能源,降低成本.

综上所述,BC 与 KL 混合制备 SKC 的主要影响因素为烧结终温(C)和烧结时间(D). 在试验范围内,具备良好 CIP 吸附性能陶粒的优化方案为 P1,即预热温度为 300°C ,预热时间为 0 min ,烧结温度为 1050°C ,烧结时间为 5 min . 该工艺烧结温度最低,烧成时间最短,在保证高 CIP 去除效果的同时降低能源消耗. 因此,方案 P1 选为 SKC 制备的优化方案,并开展后续研究.

2.2 SKC 对 CIP 吸附特征研究

SKC 对 CIP 的吸附量(q_t)随时间(t)的变化如图 2 所示. 吸附量随接触时间的延长而不断增加,12 h 以后增加缓慢,在 24 h 后基本达到吸附平衡,吸附量保持在 $53\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右. SKC 吸附前期阶段时间速度较快,可能是因为吸附前期陶粒金属氧化物表面羟基官能团等表面活性位点多,带有负电荷以及部分可变电荷^[17,18],同时 CIP 溶液与陶粒表面液膜之间中形成较大的浓度梯度,通过“毛细作用”与“浓度梯度”等作用,促进 CIP 分子向陶粒内部扩

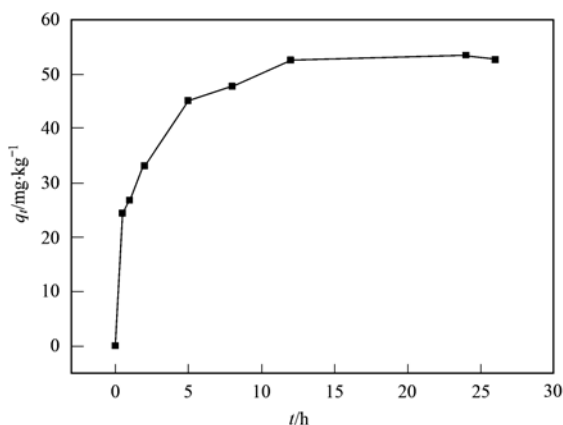


图2 SKC 对水中 CIP 的吸附动力学曲线

Fig. 2 Adsorption kinetic of CIP on SKC in aqueous solution

散,实现 CIP 吸附去除.

图 3 为平衡吸附量(q_e)与平衡质量浓度(c_e)的关系,随着 CIP 水溶液质量浓度的升高,吸附平衡时 CIP 水溶液中的质量浓度相应增大,SKC 的吸附量也逐渐增大. 当 CIP 初始质量浓度从 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量由 $40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加至 $1\,950\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 初始质量浓度增加,CIP 从液相扩散到 SKC 表面的驱动力增加,更能够克服吸附过程中液相和吸附剂固相之间的阻力^[19],从而使得更多的 CIP 被吸附,因此在较高的初始质量浓度下,吸附量较高,陶粒的吸附性能较好.

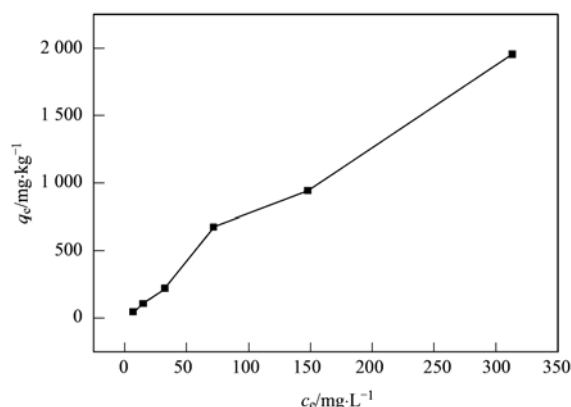


图3 SKC 对水中 CIP 的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm of CIP on SKC in aqueous solution

2.3 热脱附与再吸附试验研究

为了研究 SKC 吸附 CIP 后脱附去除效果以及 SKC 循环吸附能力,实现 SKC 循环再生的目的. 本研究利用热重试验来确定 CIP 的热脱附条件,结果表明 CIP 在 450°C 热分解基本完成(如图 4). 因此,为了保证吸附在陶粒表面的 CIP 完全分解,利用马弗炉锻烧实现其吸附再生功能,热脱附温度设定为 450°C . 通过高温加热,CIP 发生分子链的断裂,产生 CO_2 , H_2O 等小分子气体离开 SKC 表面,实现

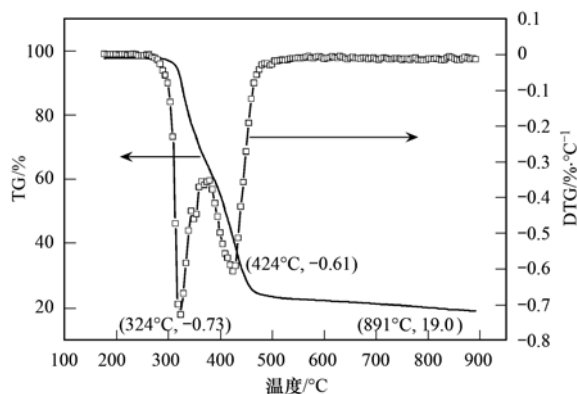


图4 CIP 的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of CIP

SKC 再生. 通过对脱附后的 SKC 进行洗脱与检测, 发现再生 SKC 中无 CIP 残留, 实现完全脱附.

热脱附再生后的陶粒 (DSKC) 对 CIP 再次随时间的吸附量如图 5 所示, 吸附过程与再生前 SKC 的吸附规律相似, 吸附速率随着时间的增加逐渐趋缓, 在 24 h 后 CIP 的质量浓度基本保持不变, 吸附达到平衡状态, 吸附量为 $74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 水溶液中 CIP 的质量浓度由初始的 $10.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $5.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 上述试验结果表明, 由 BC 与 KL 混合制备的陶粒具有良好的 CIP 吸附-热脱附-再吸附的循环再生功能, 这为新材料的实际应用奠定了基础.

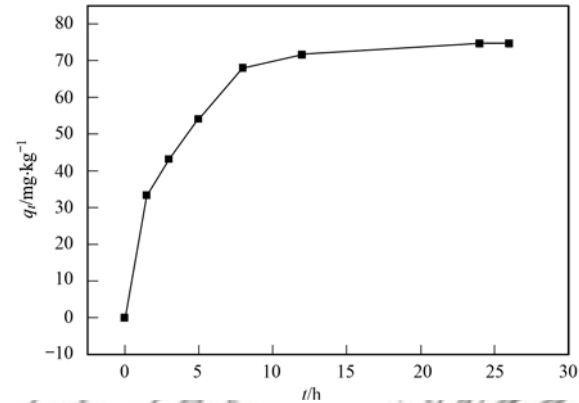


图 5 DSKC 对水中 CIP 的吸附动力学曲线

Fig. 5 Adsorption kinetic of CIP on DSKC in aqueous solution

2.4 吸附动力学及等温吸附模型分析

利用一级反应动力学[公式(3)]和二级反应动力学[公式(4)]对方案 P1 制备的 SKC 吸附 CIP 的过程进行拟合^[20]:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg\left(q_e - \frac{k_1 t}{2.303}\right) \quad (3)$$

表 4 SKC 吸附 CIP 的动力学模型拟合结果

Table 4 Kinetics parameters for the removal of CIP by SKC

q_e $/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	一级动力学			二级动力学		
	k_1	$q_{e,\text{cal}}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	R^2	$q_{e,\text{cal}}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	k_2	R^2
52.61	0.23	38.7	0.95	56.08	0.016	0.99

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型是研究吸附机制的两种典型模型^[22], 其方程式依次如下:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{c_e}{q_{\max}} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_e} \ln c_e \quad (6)$$

式中, c_e 为平衡质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); q_e 是平衡时间的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); K_L 是 Langmuir 模型吸附常

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

数; k_1 、 k_2 为分别为一级、二级动力学速率常数, q_e 和 q_t 是吸附平衡时和吸附时间为 t (h) 时的 CIP 吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 图 6 为两种动力学模型对 SKC 吸附过程的拟合曲线, 表 4 为拟合结果. 结果表明, 二级动力学模型拟合的线性关系 ($R^2 = 0.99$) 比一级动力学 ($R^2 = 0.95$) 好, 所以 SKC 对 CIP 的吸附符合二级动力学模型, 吸附速率受化学吸附机制控制^[21]. 在 CIP 初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间为 24 h 条件下, 吸附基本达到平衡, 吸附试验测试的平衡吸附量 ($q_{e,\text{exp}}$) 为 $52.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 二级动力学拟合得到的理论吸附量 ($q_{e,\text{cal}}$) 为 $56.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 吸附速率常数为 0.0163, 与一级动力学结果相比, 二级动力学更接近试验测试的吸附量. 综上所述, 二级动力学方程适用于 SKC 对 CIP 的吸附过程, 能较好反映 CIP 吸附到 SKC 的外部液膜扩散、内部颗粒扩散和表面吸附过程受到物理、化学过程控制.

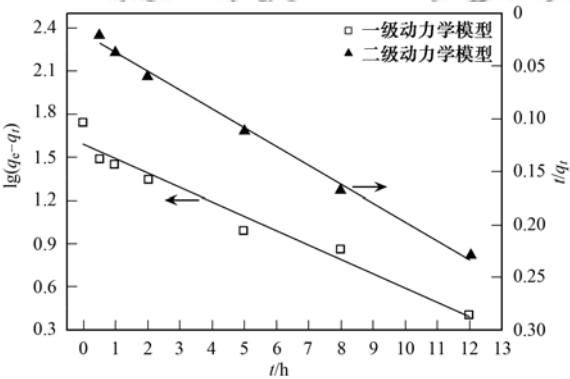


图 6 SKC 吸附 CIP 的动力学模型拟合曲线

Fig. 6 Kinetics of fitted curves for adsorption of CIP onto SKC

数; $q_{\max}$ 是最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); K_F 是 Freundlich 模型吸附常数; $1/n_e$ 反映吸附的非线性程度以及吸附机制的差异. 表 5 为两种吸附等温线模型对 SKC 吸附 CIP 的拟合结果, 从线性相关系数 R^2 可知, Freundlich 模型的线性相关性 ($R^2 = 0.99$) 远大于 Langmuir 模型 ($R^2 = 0.77$), 说明 SKC 吸附 CIP 更适合 Freundlich 模型, 由此可推断出陶粒表面的非均匀性及多层吸附^[23,24].

表 5 SKC 吸附 CIP 的等温吸附模型拟合结果

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	K_L	R^2	K_F	n_e	R^2
0.2	33.85	0.77	6.78	0.99	0.99

2.5 吸附机制探讨

吸附动力学分析得出 SKC 对 CIP 的吸附为化学吸附和物理吸附过程. 图 7 为 STC 的微观形貌, 其外表面粗糙, 分布着许多镂空的微孔, 微孔覆盖面积比较大, 但是分布不均匀; 其内部呈蜂窝状, 孔隙

横竖交错, 以三维交错的网状孔道贯穿其中, 具有发达的孔隙结构, 较高的比表面积, 然而孔径大小不一致, 孔隙的内表面凹凸不平. 图 8 为根据对数微分入侵体积 (V) 确定的孔径 (D) 分布曲线. 孔径分布基本在 $0.4\sim4\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 中值孔径为 $1.32\text{ }\mu\text{m}$, 孔隙率为 41.59% , 总孔面积为 $2.41\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 由于 SKC 粗糙的内外表面以及发达的孔隙, 存在大量的毛细通道, 使得其可以很好地克服固液之间的阻力, 通过毛细作用将 CIP 吸附到孔隙表面, 并利用表面力将其束缚, 这构成了 SKC 对 CIP 具有物理吸附的主要条件.

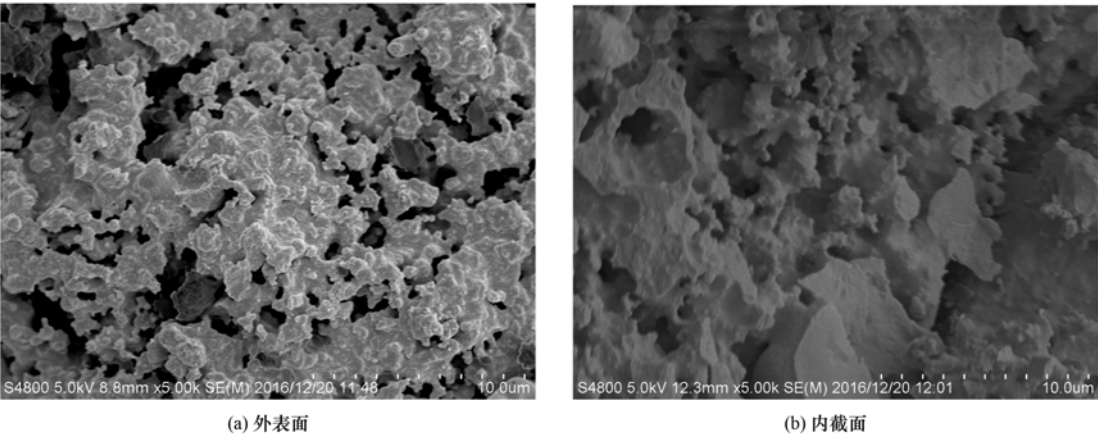


图 7 SKC 的外表面及内截面的微观形貌图
Fig. 7 Microstructure of external surface and inner section of SKC

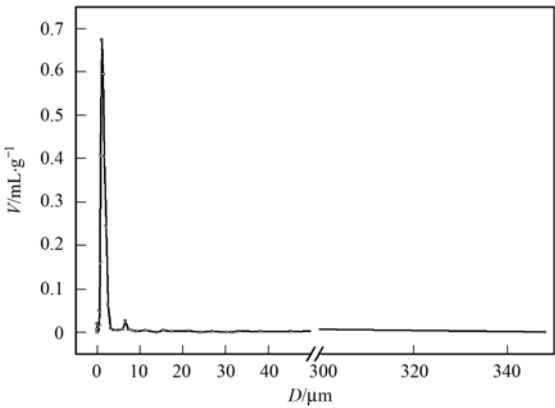
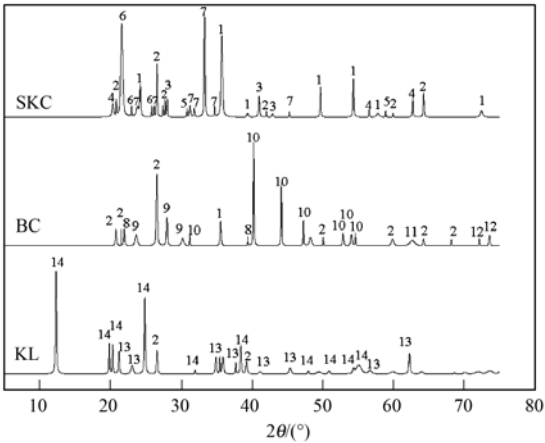


图 8 SKC 的孔径分布
Fig. 8 Pore diameter distribution of SKC

化学吸附主要是金属氧化物表面羟基官能团及带电性发挥作用. 如图 9 所示, SKC 中的硅、铝、铁镁氧化物等金属氧化物是 SKC 具有去除水体中 CIP 能力的另一个重要原因. 硅、铁、铝、镁构成的金属氧化物具有亲水点位, 金属离子可吸附水分子解离后的 OH^- , 金属氧化物中的氧原子则吸附 H^+ , 相应产生金属氧化物表面羟基官能团 $\text{Si}-\text{OH}$ 、 $\text{Fe}-\text{OH}$ 、 $\text{Al}-\text{OH}$ 、 $\text{Mg}-\text{OH}$ 等^[25,26]. 而添加的 KL 配

料, 在煅烧过程中会脱羟基, 同时形成活化铝, 使得 KL 与 BC 的晶体结构、表面官能团等活性位点增



1. Fe_2O_3 ; 2. SiO_2 ; 3. AlPO_4 ; 4. CuSiO_3 ;
5. $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.67}\text{Fe}_{0.33+2})(\text{CO}_3)_2$; 6. $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$;
7. $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$; 8. CuS ; 9. $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; 10. Fe_3P ;
11. ZnFe_2O_4 ; 12. $\text{MgFeSi}_2\text{O}_6$; 13. $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
14. $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

图 9 KL、BC 及 SKC 的 X 射线衍射图谱
Fig. 9 XRD patterns of KL, BC and SKC

多、负电荷以及可变电荷数量增加^[27]. 不同 pH 范围下,STC 表面表现出不同的电性,表面零电势点(pH_{pzc})为 4.8(图 10); CIP 在不同的 pH 范围下以不同形态存在(图 11), $\text{pH} < 5.9 \pm 0.15$ 时,存在形式为 CIP^+ ; pH 在 $6.1 \sim 8.7$ 之间时, CIP^+ 和 CIP^0 共存; $\text{pH} > 8.89 \pm 0.11$ 时主要以 CIP^- 的形式存在^[28]. 因此,当 pH 为 $4.8 \sim 5.9$ 时,STC 表面带负电,CIP 以 CIP^+ 的形式存在,STC 表现出良好的 CIP 吸附性.

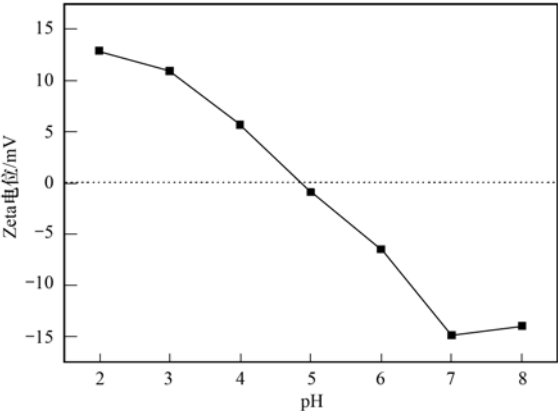


图 10 STC 的 Zeta 电位
Fig. 10 Zeta potential of STC

2.6 重金属浸出毒性分析

采用 TCLP 法得到重金属浸出质量浓度如表 6 所示. BC 及 SKC 中 Cr、Pb、Cd 的质量浓度都低于国标要求,而 Cu、Zn 浸出质量浓度较高,分别为 $236.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $184.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,远超出 GB 5085.3-2007 要求的上限值. 因此,BC 直接在环境中应用可能会存在潜在的 Cu、Zn 等重金属污染. 而 SKC 中 Cu、Zn 的浸出质量浓度依次为 $42.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $20.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,浸出质量浓度显著下降,远低于 GB 5085.3-2007 规定的限值. 这是由于在高温烧制 SKC 过程中,BC 中的 ZnFe_2O_4 (锌铁尖晶石)、 CuS (靛铜矿)、 Fe_2P (磷铁矿)在高温氧化气氛下发生化学反应,生成 $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ (磷钙锌矿)和 CuSiO_3 (硅孔雀石)等磷酸盐和硅酸盐矿物(图 9),具有稳定的化学性能^[29,30]. 因此,SKC 中重金属的浸出质量浓度显著降低,Cu、Zn 浸出质量浓度已经远低于 GB 5085.3-2007. 说明 BC 与高岭土混合制备 SKC 过程可降低重金属浸出毒性,尤其是质量浓度较高的 Cu 和 Zn,这为解决污泥热解生物炭实际应用中可能存在的重金属二次污染问题提供了新的途径.

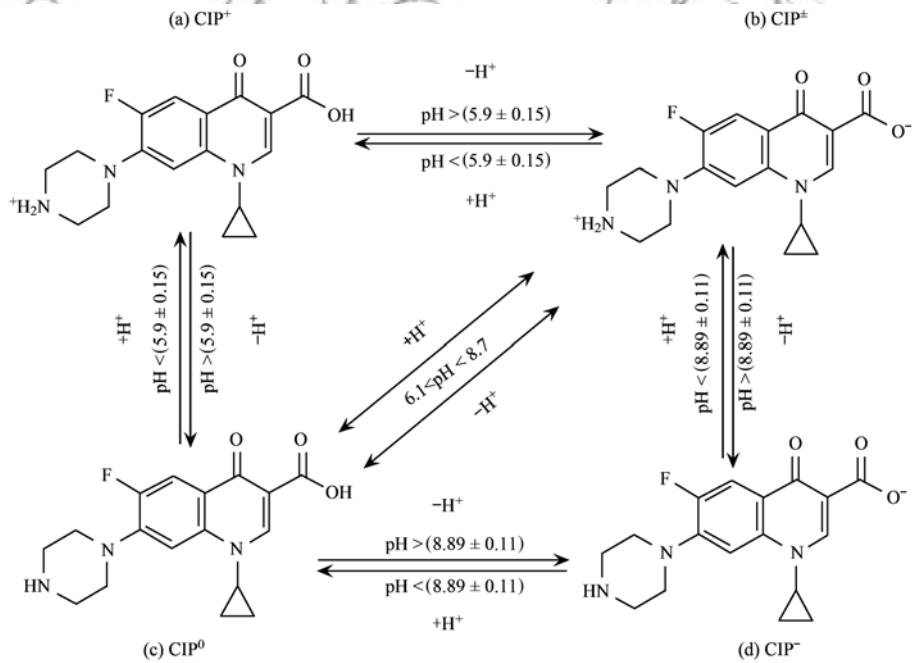


图 11 CIP 在不同 pH 值范围下的存在形式
Fig. 11 Forms of CIP at different pH values

表 6 TCLP 试验的浸出液重金属质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 6 Concentrations of heavy metals leached in TCLP tests/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb
BC	0.050 2	236.550 0	184.650 0	0.0142	0.000 9
SKC	0.006 5	42.333 3	20.490 0	0.003 9	0.000 7
GB 5085.3-2007	15	100	100	1	5

3 结论

(1) 60% BC 与 40% KL 混合烧结制备出的 SKC 对 CIP 具有良好的吸附性能, 其烧成工艺优化条件为: 烧结温度 1 050℃, 烧结时间 5 min, CIP 去除率为 65.34%。

(2) SKC 中 CIP 的脱附温度为 450℃, 热脱附得到的再生陶粒对 CIP 的吸附效果与 SKC 基本一致, 表明 SKC 可以通过高温热脱附实现对 CIP 的循环吸附。

(3) SKC 对 CIP 吸附过程符合二级动力学方程, 吸附特性适用于 Freundlich 等温吸附模型, 吸附过程是物理和化学吸附同时存在的多层吸附过程。

(4) SKC 具有发达的孔隙及表面积, 其物相主要为硅铝氧化物和铁氧化物等金属氧化物以及稳定的金属磷酸盐, 既能降低重金属的浸出毒性又具有良好的 CIP 吸附去除效果。

参考文献:

- [1] 张涵瑜, 王兆伟, 高俊红, 等. 芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 689-696.
Zhang H Y, Wang Z W, Gao J H, *et al.* Adsorption characteristics of norfloxacin by biochars derived from reed straw and municipal sludge[J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 689-696.
- [2] 杨雨滢, 易建婷, 张成, 等. 施用不同污泥堆肥品对土壤温室气体排放的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1647-1653.
Yang Y H, Yi J T, Zhang C, *et al.* Effect of application of sewage sludge composts on greenhouse gas emissions in soil[J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1647-1653.
- [3] 刘钊. 中国污泥处理处置现状及分析[J]. 天津科技, 2016, **43**(4): 1-2.
- [4] 余鸿剑. 城市污水处理厂中的污泥处理措施浅析[J]. 科技与企业, 2016, (9): 104.
- [5] Wu H M, Fan J L, Zhang J, *et al.* Intensified organics and nitrogen removal in the intermittent-aerated constructed wetland using a novel sludge-ceramsite as substrate[J]. Bioresource Technology, 2016, **210**: 101-107.
- [6] 廖艳芬, 漆雅庆, 马晓茜. 城市污水污泥焚烧处理环境影响分析[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(11): 2359-2365.
Liao Y F, Qi Y Q, Ma X Q. Environmental impact assessment of sewage sludge incineration treatments[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, **29**(11): 2359-2365.
- [7] Yu G W, Wang Y, Zhang X, *et al.* Influence of sludge and sludge biochar on the transfer of available heavy metals in soil[J]. Journal of Solid Waste Technology & Management, 2016, **42**(1): 814-823.
- [8] Wang X D, Li C X, Zhang B, *et al.* Migration and risk assessment of heavy metals in sewage sludge during hydrothermal treatment combined with pyrolysis[J]. Bioresource Technology, 2016, **221**: 560-567.
- [9] Gu C, Karthikeyan K G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(23): 9166-9173.
- [10] Zhang H C, Huang C H. Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite[J]. Chemosphere, 2007, **66**(8): 1502-1512.
- [11] 闻幸, 余卫娟, 兰亚琼, 等. 嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查[J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3368-3373.
Lü X, Yu W J, Lan Y Q, *et al.* A study on the veterinary antibiotics contamination in groundwater of Jiaxing[J]. Environmental Science, 2013, **34**(9): 3368-3373.
- [12] 丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 等. 养猪废水和污泥中 11 种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用[J]. 环境科学, 2015, **36**(10): 3918-3925.
Ding J L, Liu R, Zheng W, *et al.* Method for simultaneous determination of 11 veterinary antibiotics in piggery wastewater and sludge and its application in biological treatment[J]. Environmental Science, 2015, **36**(10): 3918-3925.
- [13] Xiong J Q, Kurade M B, Kim J R, *et al.* Ciprofloxacin toxicity and its co-metabolic removal by a freshwater microalga *Chlamydomonas mexicana*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **323**: 212-219.
- [14] Alpaslan B, Yukselen M A. Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, **133**(1-4): 253-263.
- [15] 刘亚东, 杨鼎宜, 贾宇婷, 等. 超轻污泥陶粒的研制及其内部结构特征分析[J]. 混凝土, 2014, (6): 65-68.
Liu Y D, Yang D Y, Jia Y T, *et al.* Preparation of ultra-lightweight sludge ceramsite and analysis of its inner-structure characteristics[J]. Concrete, 2014, (6): 65-68.
- [16] 岳敏, 岳钦艳, 李仁波, 等. 城市污水厂污泥制备陶粒滤料及其特性[J]. 过程工程学报, 2008, **8**(5): 972-977.
Yue M, Yue Q Y, Li R B, *et al.* Preparation and characterization of keramzite from municipal sewage sludge[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, **8**(5): 972-977.
- [17] 张劲强, 董元华. 诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附-解吸特征[J]. 环境科学, 2007, **28**(9): 2134-2140.
Zhang J Q, Dong Y H. Adsorption and desorption of Norfloxacin on four typical soils in China[J]. Environmental Science, 2007, **28**(9): 2134-2140.
- [18] Carrasquillo A J, Bruland G L, MacKay A A, *et al.* Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals: influence of compound structure[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(20): 7634-7642.
- [19] Srivastava V C, Swamy M M, Mall I D, *et al.* Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, **272**(1-2): 89-104.
- [20] Genç N, Dogan E C. Adsorption kinetics of the antibiotic ciprofloxacin on bentonite, activated carbon, zeolite, and pumice[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, **53**(3): 785-793.
- [21] 李凯斌, 沈一丁, 费贵强, 等. 阴离子 β -环糊精/ Fe_3O_4 磁性微球对 Cu^{2+} 的吸附[J]. 化工学报, 2014, **65**(6): 2148-

- 2155.
- Li K B, Shen Y D, Fei G Q, *et al.* Adsorption of Cu^{2+} by anionic β -cyclodextrin/ Fe_3O_4 magnetic microspheres[J]. *CIESC Journal*, 2014, **65**(6): 2148-2155.
- [22] Fan S S, Tang J, Wang Y, *et al.* Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, **220**: 432-441.
- [23] Mittal A, Mittal J, Malviya A, *et al.* Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **344**(2): 497-507.
- [24] 沈越, 张健. 磷酸改性竹炭对水溶液中环丙沙星吸附去除作用研究[J]. *安徽农业科学*, 2016, **44**(7): 14-17.
- Shen Y, Zhang J. Study on removal of ciprofloxacin from water by phosphoric acid modified bamboo-charcoal [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2016, **44**(7): 14-17.
- [25] 刘吉明, 岳秀萍, 于洋. Mg/Fe 金属氧化物吸附水体中硫酸根机理研究[J]. *工业用水与废水*, 2015, **46**(4): 41-44.
- Liu J M, Yue X P, Yu Y. Research on mechanism of Mg/Fe metal oxide adsorbing sulfate ions in water[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2015, **46**(4): 41-44.
- [26] 孙涛, 陈洁渝, 周春宇, 等. 煅烧高岭土的比表面积与吸油性能[J]. *硅酸盐学报*, 2013, **41**(5): 685-690.
- Sun T, Chen J Y, Zhou C Y, *et al.* Specific surface area and oil adsorption of calcinated kaolin clay [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2013, **41**(5): 685-690.
- [27] 吴大清, 刁桂仪, 魏俊峰, 等. 矿物表面基团与表面作用 [J]. *高校地质学报*, 2000, **6**(2): 225-232.
- Wu D Q, Diao G Y, Wei J F, *et al.* Surface function groups and surface reactions of minerals [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2000, **6**(2): 225-232.
- [28] Peng X M, Hu F P, Lam F L Y, *et al.* Adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin from aqueous solution by ordered mesoporous carbon and bamboo-based carbon [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **460**: 349-360.
- [29] Liang Y, Cao X D, Zhao Y, *et al.* Biochar-and phosphate-induced immobilization of heavy metals in contaminated soil and water: implication on simultaneous remediation of contaminated soil and groundwater [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(6): 4665-4674.
- [30] Tang P, Zhou Y C, Xie Z M. Immobilization of heavy metals in sludge using phosphoric acid and monobasic calcium phosphate [J]. *Journal of Zhejiang University Science A*, 2013, **14**(3): 177-186.



CONTENTS

Emission Characteristics of Vehicles from National Roads and Provincial Roads in China	WANG Ren-jie, WANG Kun, ZHANG Fan, <i>et al.</i> (3553)
Impact of Gustly Northwesterly Winds on Biological Particles in Winter in Beijing	YAN Wei-zhuo, WANG Bu-ying, Oscar Fajardo Montana, <i>et al.</i> (3561)
Characteristics of Particulate Matter and Carbonaceous Species in Ambient Air at Different Air Quality Levels	FANG Xiao-zhen, WU Lin, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3569)
Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particulate Matter and Dust	WANG Yong-xiao, CAO Hong-ying, DENG Ya-jia, <i>et al.</i> (3575)
Observational Study of Air Pollution Complex in Nanjing in June 2014	HAO Jian-qi, GE Bao-zhu, WANG Zi-fa, <i>et al.</i> (3585)
Distribution Characteristics of Air Pollutants and Aerosol Chemical Components Under Different Weather Conditions in Jiaxing	WANG Hong-lei, SHEN Li-juan, TANG Qian, <i>et al.</i> (3594)
Observations of Reactive Nitrogen and Sulfur Compounds During Haze Episodes Using a Demuder-based System	TIAN Shi-li, LIU Xue-jun, PAN Yue-peng, <i>et al.</i> (3605)
Analysis of Anthropogenic Reactive Nitrogen Emissions and Its Features on a Prefecture-level City in Fujian Province	ZHANG Qian-hu, GAO Bing, HUANG Wei, <i>et al.</i> (3610)
Levels, Sources, and Health Risk Assessments of Heavy Metals in Indoor Dust in a College in the Pearl River Delta	CAI Yun-mei, HUANG Han-shu, REN Lu-lu, <i>et al.</i> (3620)
Influence of Noble Metal and Promoter Capacity in CDPF on Particulate Matter Emissions of Diesel Bus	TAN Pi-qiang, ZHONG Yi-mei, ZHENG Yuan-fei, <i>et al.</i> (3628)
Spatial Distribution, Source and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Coastal Sediments of Northern Dongying City	LIU Qun-qun, MENG Fan-ping, WANG Fei-fei, <i>et al.</i> (3635)
Remote Sensing of Chlorophyll-a Concentrations in Lake Hongze Using Long Time Series MERIS Observations	LIU Ge, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (3645)
Analysis of Spatial Variability of Water Quality and Pollution Sources in Lihe River Watershed, Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (3657)
Distribution of Different Phosphorus Species in Water and Sediments from Gaocun to Lijin Reaches of the Yellow River	ZHAO Tun, JIA Yan-xiang, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (3666)
Characterization of Phosphorus Fractions in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone and Unflooded Bankside in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	 HUANG Jun-jie, WANG Chao, FANG Bo, <i>et al.</i> (3673)
Distribution of <i>n</i> -alkanes from Lake Wanghu Sediments in Relation to Environmental Changes	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, ZENG Hai-ao, <i>et al.</i> (3682)
Hydrological Performance Assessment of Permeable Parking Lots in High Water Areas	JIN Jian-rong, LI Tian, WANG Sheng-si, <i>et al.</i> (3689)
Analysis of the Characteristics of Groundwater Quality in a Typical Vegetable Field, Northern China	YU Jing, YU Min-da, LAN Yan, <i>et al.</i> (3696)
Composition, Evolution, and Complexation of Dissolved Organic Matter with Heavy Metals in Landfills	XIAO Xiao, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3705)
Correlations Between Substrate Structure and Microbial Community in Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Zhen-ling, DING Yan-li, BAI Shao-yuan, <i>et al.</i> (3713)
Impact of Talc Ore Mining on Periphyton Community Structure and Water Environment	ZANG Xiao-miao, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (3721)
Physiological Characteristics and Nitrogen and Phosphorus Uptake of <i>Myriophyllum aquaticum</i> Under High Ammonium Conditions	LIU Shao-bo, RAN Bin, ZENG Guan-jun, <i>et al.</i> (3731)
Removal of Algal Organic Matter and Control of Disinfection By-products by Powder Activated Carbon	MIAO Yu, ZHAI Hong-yan, YU Shan-shan, <i>et al.</i> (3738)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of Graphene Hydrogels Electrode	WANG Yao, JI Qing-hua, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (3747)
Influence of Current Densities on Mineralization of Indole by BDD Electrode	ZHANG Jia-wei, WANG Ting, ZHENG Tong, <i>et al.</i> (3755)
Mechanism of Photochemical Degradation of MC-LR by Pyrite	ZHOU Wei, FANG Yan-fen, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3762)
Enhanced Treatment of Printing and Dyeing Wastewater Using H ₂ O ₂ -Biochemical Method	YUE Xiu, TANG Jia-li, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (3769)
Effects of Influent C/N Ratios on Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process	WU Peng, CHENG Chao-yang, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (3781)
Start-up of a High Performance Nitrosation Reactor Through Continuous Growth of Aerobic Granular Sludge	GAO Jun-jun, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3787)
Activated Sludge Mineralization and Solutions in the Process of Zero-Valent Iron Autotrophic Denitrification	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3793)
Analysis of Respirogram Characteristics of Filamentous Bulking Caused by Low Dissolved Oxygen	MA Zhi-bo, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, <i>et al.</i> (3801)
Aerobic Degradation and Microbial Community Succession of Coking Wastewater with Municipal Sludge	LIU Guo-xin, WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, <i>et al.</i> (3807)
Rapid Culture, Microbial Community Structure, and Diversity of High-Efficiency Denitrifying Bacteria	MENG Ting, YANG Hong (3816)
Abundance of Cell-associated and Cell-free Antibiotic Resistance Genes in Two Wastewater Treatment Systems	ZHANG Yan, CHEN Lü-jun, XIE Hui, <i>et al.</i> (3823)
Effect of Biochar on CH ₄ and N ₂ O Emissions from Lou Soil	ZHOU Feng, XU Chen-yang, WANG Yue-ling, <i>et al.</i> (3831)
Spatial Variability of C-to-N Ratio of Farmland Soil in Jiangxi Province	JIANG Ye-feng, GUO Xi, SUN Kai, <i>et al.</i> (3840)
Influence of Calcium Carbonate and Biochar Addition on Soil Nitrogen Retention in Acidified Vegetable Soil	YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, Alfred Oduor Odindo, <i>et al.</i> (3451)
Comparison of Soil Hydraulic Characteristics Under the Conditions of Long-term Land Preparation and Natural Slope in Longtan Catchment of the Loess Hilly Region	 FENG Tian-jiao, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3860)
Effects of Organic Carbon Content on the Residue and Migration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Profiles	 FEI Jia-jia, ZHANG Zhi-huan, WAN Tian-tian, <i>et al.</i> (3871)
Major Factors Influencing the Cd Content and Seasonal Dynamics in Different Land Cover Soils in a Typical Acid Rain Region	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (3882)
Application Potential and Assessment of Metallurgical Contaminated Soil After Remediation in Tongguan of Shaanxi	WANG Jiao, XIAO Ran, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3888)
Effects and Mechanisms of In-situ Cement Solidification/Stabilization on a Pb-, Zn-, and Cd-Contaminated Site at Baiyin, China	LÜ Hao-yang, FEI Yang, WANG Ai-qin, <i>et al.</i> (3897)
Concentrations and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils and Vegetables influenced by Facility Cultivation	 JIN Xiao-pei, JIA Jin-pu, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (3907)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Uptake of La and Pb by Maize Grown in La and Pb-Contaminated Soil	CHANG Qing, GUO Wei, PAN Liang, <i>et al.</i> (3915)
Effects of Straw Incorporation on Cadmium Accumulation and Subcellular Distribution in Rice	DUAN Gui-lan, WANG Fang, CEN Kuang, <i>et al.</i> (3927)
Redox Transformation of Arsenic and Antimony in Soils Mediated by <i>Pantoea</i> sp. IMH	 ZHANG Lin, LU Jin-suo (3937)
Adsorption Characteristics of Biochar on Heavy Metals (Pb and Zn) in Soil	WANG Hong, XIA Wen, LU Ping, <i>et al.</i> (3944)
Characteristics of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochars and Their Adsorption Performance and Mechanisms for Cr(VI)	CHEN You-yuan, HUI Hong-xia, LU Shuang, <i>et al.</i> (3953)
External Phosphorus Adsorption and Immobility with the Addition of Ignited Water Purification Sludge	YU Sheng-nan, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (3962)
Preparation of Adsorption Ceramsite Derived from Sludge Biochar	LI Jie, PAN Lan-jia, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (3970)
Construction of Graphitic Carbon Nitride-Bismuth Oxyiodide Layered Heterostructures and Their Photocatalytic Antibacterial Performance	 HUANG Jian-hui, LIN Wen-ting, XIE Li-yan, <i>et al.</i> (3979)