

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.4

第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态	于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚 (1521)
西安市 PM _{2.5} 中碳质气溶胶污染特征	牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣 (1529)
太原市冬季 PM _{2.5} 化学组分特征与来源解析	刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰 (1537)
郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析	闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚 (1545)
珠海市郊区大气 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余 (1553)
一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响	金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉 (1562)
基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟	高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰 (1575)
京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析	孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊 (1585)
2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算	赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀 (1594)
基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性	齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰 (1604)
四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲 (1613)
餐饮源挥发性有机物组成及排放特征	高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣 (1627)
广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O ₃ 分析	邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰 (1634)
北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化	胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超 (1645)
南昌市扬尘 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价	于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任 (1656)
道路扬尘排放因子建立方法与应用	樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰 (1664)
现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析	马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌 (1670)
雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性	杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新 (1680)
霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估	赵秀娟, 李梓铭, 徐敬 (1688)
支持向量机回归在臭氧预报中的应用	苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫 (1697)
基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析	郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高 (1705)
岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应: 以重庆龙凤槽谷地下河系统为例	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠 (1715)
胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险	刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民 (1726)
湛江湾沉积物中六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs) 有机氯农药的分布特征与风险评估	彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中 (1734)
生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析: 以盐龙湖春季为例	马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳 (1742)
溶解性有机物 (DOM) 与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析 (EEM-PARAFAC)	李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪 (1751)
汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析	谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安 (1760)
基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律	郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生 (1770)
澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征	程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘德富, 马骏 (1779)
福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征	何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳 (1788)
尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险	王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华 (1797)
绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价	李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲 (1803)
超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味	孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓 (1811)
金属有机框架 MIL-53 (Fe) 可见光催化还原水中 U (VI)	闫增元, 习海玲, 袁立永 (1819)
覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异	龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞 (1826)
氢氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能	许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政 (1834)
改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果	陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 王洪廷, 陆文静, 金军, 刘颖 (1842)
纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生	李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕 (1849)
赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制	黄绍福, 叶捷, 周顺桂 (1857)
微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性	马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟 (1865)
生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (1871)
生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉刚 (1878)
硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能	周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启 (1885)
异养硝化细菌 <i>Pseudomonas putida</i> YH 的脱氮特性及降解动力学	汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 鄯丹 (1892)
污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响	韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良 (1900)
盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落	王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳 (1906)
内源碳 PHA 的贮存对混合菌耐低温特性的影响	杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand (1914)
中国市政污泥中磷的含量与形态分布	王超, 刘清伟, 耿音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔 (1922)
广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价	王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪 (1931)
长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮 (N ₂ O) 浓度特征及影响因素	田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波 (1939)
内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH ₄ 吸收规律	杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋 (1950)
水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应	王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹 (1957)
土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响	徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣 (1965)
黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素	覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥 (1973)
农用地土壤抗生素组成特征与积累规律	孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青 (1981)
生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与进展	王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明哈, 杨敏 (1990)
《环境科学》征订启事 (1612)	《环境科学》征稿简则 (1787)
信息 (1663, 1796, 1833)	

氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭除磷性能

许润¹, 石程好¹, 唐倩¹, 石稳民², 康建雄¹, 任拥政^{1*}

(1. 华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074; 2. 中建三局绿色产业投资有限公司, 武汉 430056)

摘要: 通过共沉淀法将氢氧化镧固定在高介孔率的稻壳生物炭上, 重点研究了生物炭孔结构、溶液 pH 和共存物质对氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭吸附磷酸盐的影响。结果表明, 镧负载量与生物炭介孔率呈正相关, 生物炭介孔率越高, 对磷酸盐的吸附速率越快, 镧浸出量越低。吸附过程符合伪二级动力学模型, 且受颗粒内扩散控制。Langmuir 模型能够较好地描述氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭对磷酸盐的吸附过程, 理论最大吸附量分别为 41.22、43.26 和 45.62 mg·g⁻¹, 镧利用率较高, P/La 量比均大于 1.5。此外, 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭能在 pH 3~9 的范围内有效吸附磷酸盐。共存物质影响实验表明, 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭对磷酸盐表现出良好的选择吸附性, 共存 Ca²⁺ 会强化其对磷酸盐的吸附, 而共存 Mg²⁺ 则会抑制吸附过程。

关键词: 除磷; 吸附; 稻壳生物炭; 氢氧化镧; 介孔

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1834-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201809140

Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide

XU Run¹, SHI Cheng-hao¹, TANG Qian¹, SHI Wen-min², KANG Jian-xiong¹, REN Yong-zheng^{1*}

(1. School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. China Construction Third Bureau Green Industry Investment Co., Ltd., Wuhan 430056, China)

Abstract: La-modified RHBCs (La-RHBCs) were fabricated by immobilizing La(OH)₃ nanoparticles on mesoporous rice husk biochars (RHBCs) using a co-precipitation method. Specifically, the effects of the pore structure of the RHBCs, solution pH, and coexisting substances on phosphate adsorption by the La-RHBCs were studied. The results showed that the La loading of the La-RHBCs was positively correlated with the mesoporosity of the RHBCs. La-modified RHBCs with higher mesoporosity hosts showed faster adsorption rates and lower leaching of La during phosphate adsorption. The adsorption process could be described by a pseudo second-order kinetic model, and the reaction rate was controlled by intraparticle diffusion. The Langmuir isotherm model fitted the adsorption process better, and the theoretical maximum adsorption capacities were 41.22, 43.26, and 45.62 mg·g⁻¹, respectively. The high P/La molar ratios of more than 1.5 indicated the high utilization efficiencies of the La in the La-immobilized RHBCs. Moreover, phosphate could be effectively removed by the La-modified RHBCs over a wide pH range of 3-9. The La-modified RHBCs also exhibited good adsorption selectivity towards phosphate in the presence of coexisting anions and humic acids. Phosphate adsorption by the La-RHBCs was enhanced in the presence of Ca²⁺, while it was inhibited in the presence of Mg²⁺.

Key words: phosphate removal; adsorption; rice husk biochar; lanthanum hydroxide; mesoporosity

2017 年《中国环境状况公报》显示, 109 个监测营养状态的湖泊(水库)中, 富营养化湖泊占到了 33 个^[1], 水环境状况不容乐观。磷是水体富营养化的主要因子, 可以促使藻类等生物快速繁殖, 降低水中溶解氧浓度, 导致水质恶化和水生生态系统的破坏^[2]。目前, 应用较为广泛的除磷方法主要有化学沉淀法、结晶法、生物法、膜分离法以及吸附法等。吸附法具有高效快速、无二次污染、易操作、可回收利用和成本低廉等优点, 成为国内外吸附除磷的研究热点^[3]。

近几十年来, 金属氢氧化物^[4, 5]、层状双氢氧化物^[6, 7]、沸石^[8]和赤泥^[9]等各种材料被用于吸附水体中的磷酸盐。镧(La)对磷酸盐具有特殊的亲和力和高吸附容量, 且不会产生二次污染, 在吸附除磷的研究中引起了广泛的关注^[10~12]。然而, 镧纳米颗粒容易在水体中聚集, 无法完全与磷酸盐配

位, 造成镧的利用率低, 限制了纯氢氧化镧的应用^[13]。将镧固定在黏土^[14]、沸石、活性炭纤维^[15]、聚合树脂^[16]等多孔材料的表面或孔道中, 可以有效促进镧的均匀分布, 从而提高镧的利用效率。不同镧改性吸附剂的吸附性能因载体材料的不同表现出很大差异, 选择合适的载体材料对提高镧改性材料的吸附性能和镧的利用率具有重要意义。

生物炭是在缺氧或完全不含氧气(热解)的条件下通过加热生物质材料(如花生壳、稻壳、秸秆)等制成的, 具有低成本、高孔隙率、无污染、抗降解等特点^[17], 其结构特性还可以通过一些物理和化学活化方法来优化^[18~20], 是一种较为理想的载

收稿日期: 2018-09-17; 修订日期: 2018-11-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0400703)

作者简介: 许润(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: hgzzxr608@163.com

* 通信作者, E-mail: renyz@163.com

体材料. 已有的将镧负载在生物炭上除磷的研究大多只是通过吸附容量来衡量吸附剂的吸附性能, 而很少关注镧的利用效率^[21~23]. 此外, 先前的研究大多集中在负载金属、pH、共存阴离子等因子对吸附性能的影响, 载体材料的结构性质(例如表面积和孔径分布)和共存阳离子(例如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})则较少受到关注. 而有研究表明, 载体材料孔结构和共存阳离子对吸附材料的吸附性能有显著影响^[24~26].

本研究通过 CO_2 活化、NaOH 后处理的方法制备了几种高介孔率的稻壳生物炭, 将其作为氢氧化镧的载体材料, 通过系列表征手段测定镧负载前后稻壳生物炭的一般理化性质, 分析载体材料孔结构、溶液 pH 和共存物质对氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭吸附磷酸盐性能的影响.

1 材料与方法

1.1 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭的制备

本实验所用稻壳采自湖北省洪湖市. 将干净的稻壳置于管式炉内, 以恒定速率通入 N_2 , 以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温至 800°C , 炭化 1 h 后改通 CO_2 反应 2 h, 在 N_2 氛围中冷却至室温, 制得稻壳生物炭(RHBC). 取一定量稻壳生物炭与 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 混合(液固比 $16\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$), 在配有冷凝回流管的烧瓶中煮沸. 用超纯水反复洗涤稻壳炭至冲洗液 pH 为中性, 然后置于 105°C 的烘箱内干燥 12 h, 研磨过筛, 根据不同的碱煮时间得到 RHBC₃ 和 RHBC₉ 这 2 种稻壳生物炭.

按溶液中镧离子与稻壳生物炭的质量比 0.2, 称取一定量的生物炭和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 放入 100 mL 的超纯水中搅拌 4 h. 然后向样品中缓慢滴加 28% 的氨水, 形成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉淀, 直至 pH 值稳定在 11.5 左右. 静置 24 h 后离心, 用超纯水冲洗稻壳生物炭至中性, 在 105°C 的烘箱内干燥 24 h 后得到氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭(La-RHBCs).

1.2 材料表征分析

按照 GB 1966-1980 规定的方法测定其表观密度; 采用元素分析仪(Elementar Vario MICRO CUBE)测定吸附材料中 C、H、O、N 等元素的含量; 采用 XRF 荧光光谱仪(AxiosmAx, PANalytical)测定 Si 的含量; 采用 ICP-OES(Perkin-Elmer Optima 8300)测定金属离子含量; 采用 pH 漂移法测定等电点; 采用 ASAP3020 全孔 N_2 吸附仪测定比表面积和表面孔径分布.

1.3 吸附实验

用去离子水配置 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 标准溶

液, 根据需要稀释到不同的质量浓度. 称取 0.012 g 吸附材料于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 40 mL 一定浓度的含磷溶液, 用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液调节 pH, 放入恒温振荡器中以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度振荡一定时间后, 取上清液用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤头过滤, 用钼锑抗分光光度法(GB 11893-1989)测定磷浓度.

1.4 分析方法

(1) 吸附量按下式计算:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, q_t 为 t 时刻吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_0 和 c_e 分别为溶液初始和平衡磷浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为含磷溶液体积, mL; m 为吸附剂质量, mg.

(2) 吸附动力学模型

伪一级动力学模型:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

伪二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{k_2}{q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_{di}^{1/2} + C_i \quad (4)$$

式中, t 为反应时间, min; q_t 和 q_e 分别为反应 t 时刻和平衡时刻吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 、 k_2 和 k_{di} 分别为 3 种模型的速率常数, min^{-1} 、 $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ 和 $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$; C_i 为颗粒扩散模型常数, 与边界层厚度有关, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

(3) 吸附等温线模型

Langmuir 模型:

$$q_e = q_m \frac{bc_e}{1 + bc_e} \quad (5)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

式中, q_e 和 q_m 分别为反应平衡吸附量和饱和吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_e 为平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; b 为吸附平衡常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_F 和 n 为 Freundlich 常数.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

根据国际理论与化学应用协会(IUPAC)孔径分类标准, 多孔材料按孔径大小可以划分为微孔($<2\text{ nm}$)、中孔($2\sim50\text{ nm}$)和大孔($>50\text{ nm}$). 图 1 的 N_2 吸附脱附等温线显示所有 RHBCs 都符合“IV”型等温线, 存在明显的迟滞环, 表明材料中存在介孔

结构^[27, 28], 图 2 的孔径分布则进一步表明生物炭中的介孔和微孔结构十分丰富. 分别采用 HK (Horvath-Kawazoe) 模型和 BJH (Barret-Joyner-Halenda) 模型对 RHBCs 的微孔和介孔进行分析, 数据见表 1. 经过碱煮后, 生物炭介孔率进一步增大, 由 RHBC 的 43.8% 增加到 RHBC₃ 的 47.1% 和 RHBC₉ 的 56.2%, 原因可能是碱煮使得 RHBC 中的 SiO₂ 溶于溶液中, 增加了生物炭的孔道结构和比表面积^[29, 30], 碱煮前后 C、Si 含量的显著变化也证明了这一结论. 良好的多孔结构有利于镧的固定和磷酸盐的吸附.

通过共沉淀法向稻壳生物炭中负载镧后, La-

RHBC、La-RHBC₃ 和 La-RHBC₉ 的镧含量分别为 11.96%、12.60% 和 12.85%, 负载量与材料的介孔率呈正相关. 根据先前的研究, La³⁺ 的离子半径和水合半径分别为 0.103 2 nm 和 0.452 nm^[31], RHBCs 的平均孔径大于 4.0 nm, 这表明 La³⁺ 不仅可以固定在材料的外表面, 还可以扩散到孔道中去. 负载后 La-RHBCs 的比表面积明显降低, 可能是由于镧负载后 La(OH)₃ 部分沉淀在稻壳生物炭孔道结构内所致. 与 RHBCs 相比, 负载前 RHBC、RHBC₃ 和 RHBC₉ 的等电点分别为 7.8、8.2 和 8.5, 负载后的等电点分别提高到 9.1、9.2 和 9.7, 高于其它镧基吸附材料^[32].

表 1 稻壳生物炭负载镧前后的物化性质

Table 1 General properties of the RHBCs and La-modified RHBCs

项目	RHBC	RHBC ₃	RHBC ₉	La-RHBC	La-RHBC ₃	La-RHBC ₉
C/%	46.43	84.59	81.50	37.86	66.88	66.52
H/%	0.69	1.03	1.17	0.80	1.11	1.06
N/%	0.22	0.41	0.60	0.23	0.41	0.45
O/%	52.66	13.67	16.73	61.11	31.6	31.97
Si/%	14.21	0.37	0.33	—	—	—
灰份/%	49.08	8.44	6.45	54.33	21.28	19.73
镧含量/%	—	—	—	11.96	12.60	12.85
等电点	7.8	8.2	8.5	9.1	9.2	9.7
比表面积/m ² ·g ⁻¹	337.0	660.0	543.9	328.9	529.6	455.7
孔体积/cm ³ ·g ⁻¹	0.267	0.563	0.539	0.303	0.482	0.448
微孔体积/cm ³ ·g ⁻¹	0.150	0.298	0.236	0.148	0.243	0.207
介孔率/%	43.8	47.1	56.2	51.2	49.6	53.8
平均孔径/nm	4.03	5.84	5.84	4.55	6.60	6.11

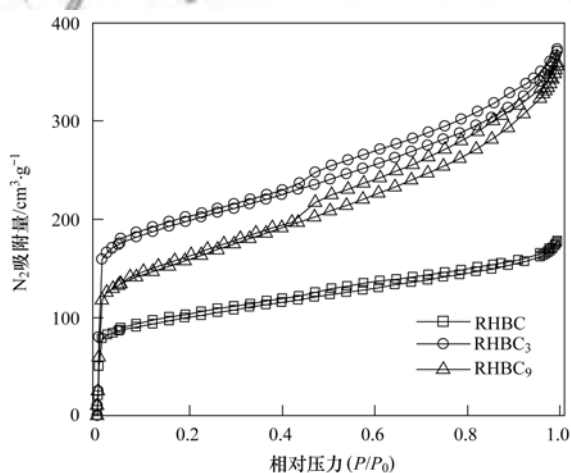


图 1 稻壳生物炭 N₂ 等温吸附脱附线

Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms of the RHBCs

2.2 吸附实验

2.2.1 吸附动力学

在反应温度 25℃, 初始 pH 6.6, 初始磷浓度 10 mg·L⁻¹, 固液比 0.3 g·L⁻¹ 条件下, 研究反应时间对除磷效果的影响, 结果如图 3 所示. 在开始的前 60 min 内, 吸附量随着反应时间快速增长, 而后

吸附速率开始减缓, 在 720 min 时达到吸附平衡, La-RHBC、La-RHBC₃ 和 La-RHBC₉ 的平衡吸附量分别为 23.23、24.14 和 25.91 mg·g⁻¹.

动力学模拟的结果如图 3 和表 2 所示. 伪二级动力学模型更好地模拟了磷酸盐的吸附过程 ($R^2 > 0.97$), 说明氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭在吸附过程中主要以化学反应为主. 由伪二级动力学模型得到的 La-RHBC、La-RHBC₃ 和 La-RHBC₉ 理论饱和吸附量分别为 23.82、24.10 和 25.04 mg·g⁻¹, 与实际测量数据接近.

采用颗粒内扩散模型对吸附过程进行拟合, 其结果显示出了 3 个线性部分, 表明氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭吸附磷酸盐是一个多级吸附过程, 与前人的研究结果相似^[33, 34]. 其中第一阶段为液膜扩散过程, 受浓度差和静电作用控制, 其快速反应可归因于吸附剂外表面大量的有效吸附位点对磷酸根离子的捕获. 当吸附剂的外表面吸附饱和后, 磷酸根离子进入吸附剂内部, 随着吸附剂内部磷酸盐含量的增加, 扩散阻力增大, 吸附进入第二阶段粒子内扩散过程, 扩散速率降低 ($k_{d2} < k_{d1}$). 几种吸附剂

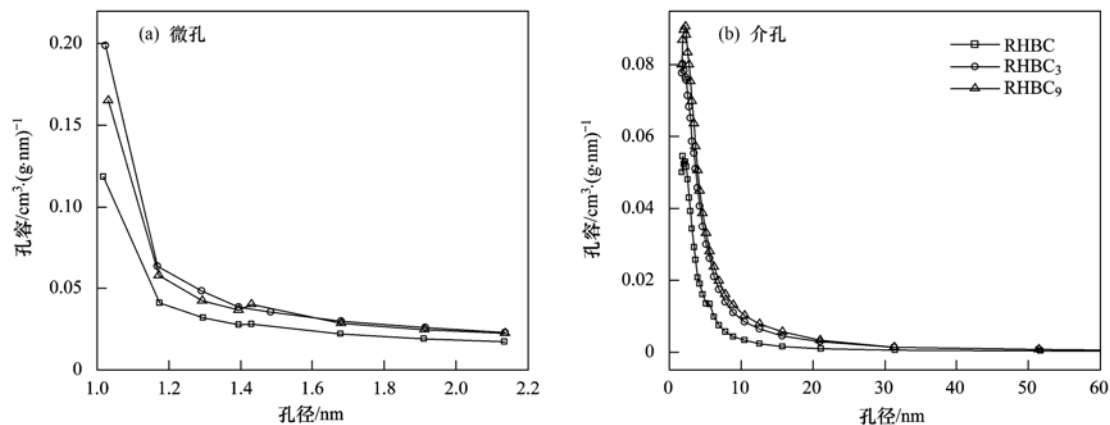


图2 稻壳生物炭孔径分布
Fig. 2 Pore size distribution of the RHBCs

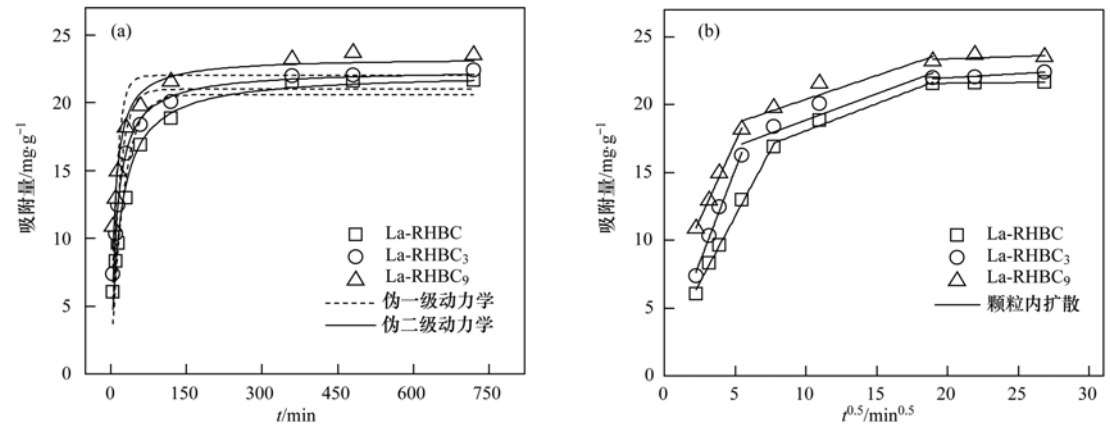


图3 反应时间对除磷效果的影响
Fig. 3 Effect of contact time on phosphate adsorption by the La-modified RHBCs

表2 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭吸附除磷的动力学参数

生物炭	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型		
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	R^2
La-RHBC	22.13	0.039 5	0.930	23.82	0.002 3	0.988
La-RHBC ₃	22.55	0.061 1	0.930	24.10	0.003 6	0.995
La-RHBC ₉	23.64	0.087 5	0.836	25.04	0.005 2	0.970

生物炭	颗粒内扩散模型(阶段 I)			颗粒内扩散模型(阶段 II)			颗粒内扩散模型(阶段 III)		
	$k_{d1}/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	$C_1/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_{d2}/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	$C_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_{d3}/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	$C_3/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
La-RHBC	2.096	2.14	0.995	0.429	15.12	0.956	0.011	22.94	0.574
La-RHBC ₃	2.927	1.67	0.992	0.420	16.05	0.861	0.065	22.30	0.847
La-RHBC ₉	2.446	6.25	0.994	0.378	18.12	0.873	0.039	24.33	0.324

内扩散速率常数 k_{d2} 的大小顺序为 La-RHBC > La-RHBC₃ > La-RHBC₉，而 La-RHBC₉ 的介孔率最高，表明 La(OH)₃ 纳米粒子的内扩散是控制反应速率的关键^[35]。

2.2.2 吸附等温线

在反应温度 25℃，初始 pH 6.6，固液比 0.3 g·L⁻¹，初始磷浓度分别为 5、10、20、30、40、60、80 和 100 mg·L⁻¹ 的条件下反应时间 24 h，研究不同初始磷浓度下的吸附过程。采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对实验结果进行拟合，拟合结果见

图 4，参数见表 3。

拟合结果显示，Langmuir 模型 ($R^2 > 0.95$) 优于 Freundlich 模型 ($R^2 < 0.90$)，表明 La-RHBCs 对磷酸盐的吸附是单层均相吸附过程。根据 Langmuir 模型计算出 La-RHBC、La-RHBC₃ 和 La-RHBC₉ 的理论最大吸附量分别为 41.22、43.26 和 45.62 mg·g⁻¹，结合镧负载量可以得出，La-RHBCs 不仅具有良好的吸附能力，还具有较高的镧利用率(摩尔比 P/La > 1.5)。原因在于 RHBCs 的高比表面积和高介孔率可以促进 La(OH)₃ 的均匀分布，增加

表 3 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭吸附等温线回归参数

Table 3 Adsorption isotherm constants for the La-modified RHBCs

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	n	$K_F/\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
La-RHBC	41.22	1.37	0.998	7.55	24.05	0.840
La-RHBC ₃	43.26	1.27	0.999	7.19	24.54	0.843
La-RHBC ₉	45.62	0.90	0.956	6.38	23.99	0.879

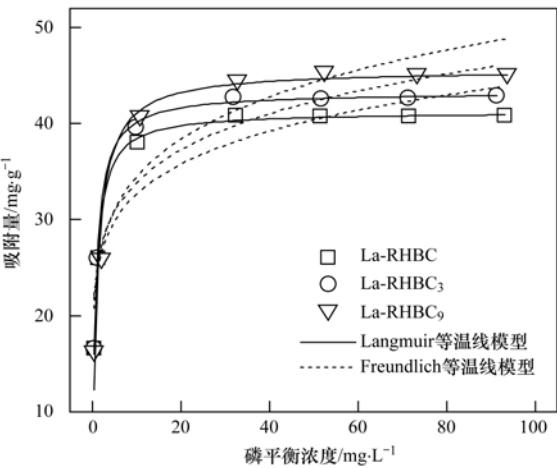


图 4 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭吸附等温线

Fig. 4 Phosphate adsorption isotherms of the La-modified RHBCs

了与磷酸盐反应的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 活性位点.

2.2.3 初始 pH 的影响

在反应温度 25°C , 初始磷浓度 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 固液比 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 24 h 条件下, 研究初始 pH (2~12) 对磷酸盐去除效果的影响, 结果如图 5 (a) 所示. 在 $\text{pH}=2$ 的强酸条件下, 3 种吸附剂对溶液中的磷酸盐几乎没有去除作用. 在 pH 为 3~9 的范围内吸附效果好且较为稳定, $\text{pH}=3$ 时, La-RHBC、La-RHBC₃ 和 La-RHBC₉ 这 3 种吸附剂对磷酸盐的吸附容量达到最大, 分别为 24.9、26.6 和 $28.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 而后随着 pH 的逐渐增大, 吸附容量逐渐下降. 当 $\text{pH}>9$ 后, 吸附容量就开始快速地下降.

通过对溶液中磷酸盐存在形式以及吸附剂表面电荷性质的分析, 可以很好地解释这些现象. 在强酸性条件下, 水体中磷酸盐主要是以较稳定的 H_3PO_4 形式存在, 不易被化学吸附, 而且根据图 5 (b) 可以看出, $\text{pH}=2$ 时 $\text{La}(\text{OH})_3$ 会急剧溶解, 造成 La 活性位点的丢失, 无法对磷酸根起到固定作用. 在 pH 为 3~11 的范围内, 磷主要以 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 形式存在, 与 HPO_4^{2-} 相比, H_2PO_4^- 由于其较低的吸附自由能而更容易被吸附. La-RHBC、La-RHBC₃ 和 La-RHBC₉ 的等电点分别为 9.1、9.2 和 9.7, 当溶液 pH 值低于吸附剂等电点时, pH 降低, 吸附剂表面会带上更多正电荷, 所以在较低的 pH 下, 磷酸根离子更容易因为静电引力和配体交换被吸附^[36]. 当 pH 高于等电点时, 吸附剂带负电, 由于静电斥力, 表现出较低的磷吸附能力. 此外, 在碱性条件下, 高浓度的羟基离子与磷酸盐之间的强烈竞争也会抑制吸附过程. 与其他负载镧的材料如 ACF-LaOH、ACF-LaFe 和 La-BC 相比, La-RHBCs 有更广泛的 pH 适用范围. La-RHBCs 的镧稳定性主要是由于其特殊的介孔-微孔结构, 可以将 $\text{La}(\text{OH})_3$ 活性位点有效固定在生物炭材料的外表面和孔道中.

2.2.4 共存物质的影响

在反应温度 25°C , 初始磷浓度 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 固液比 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 24 h 的条件下, 研究不同共存物质对磷酸盐吸附效果的影响, 结果如图 6 所示.

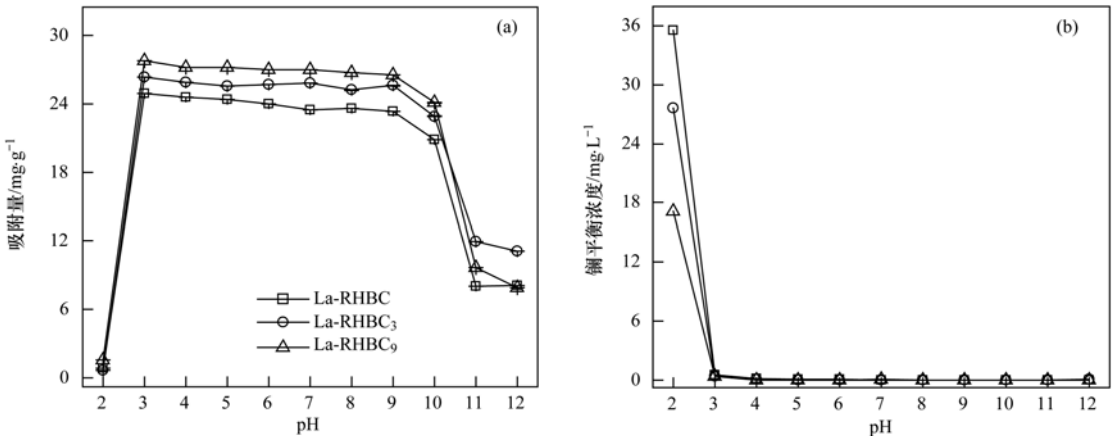


图 5 溶液 pH 对除磷效果的影响

Fig. 5 Effect of solution pH on phosphate adsorption by the La-modified RHBCs

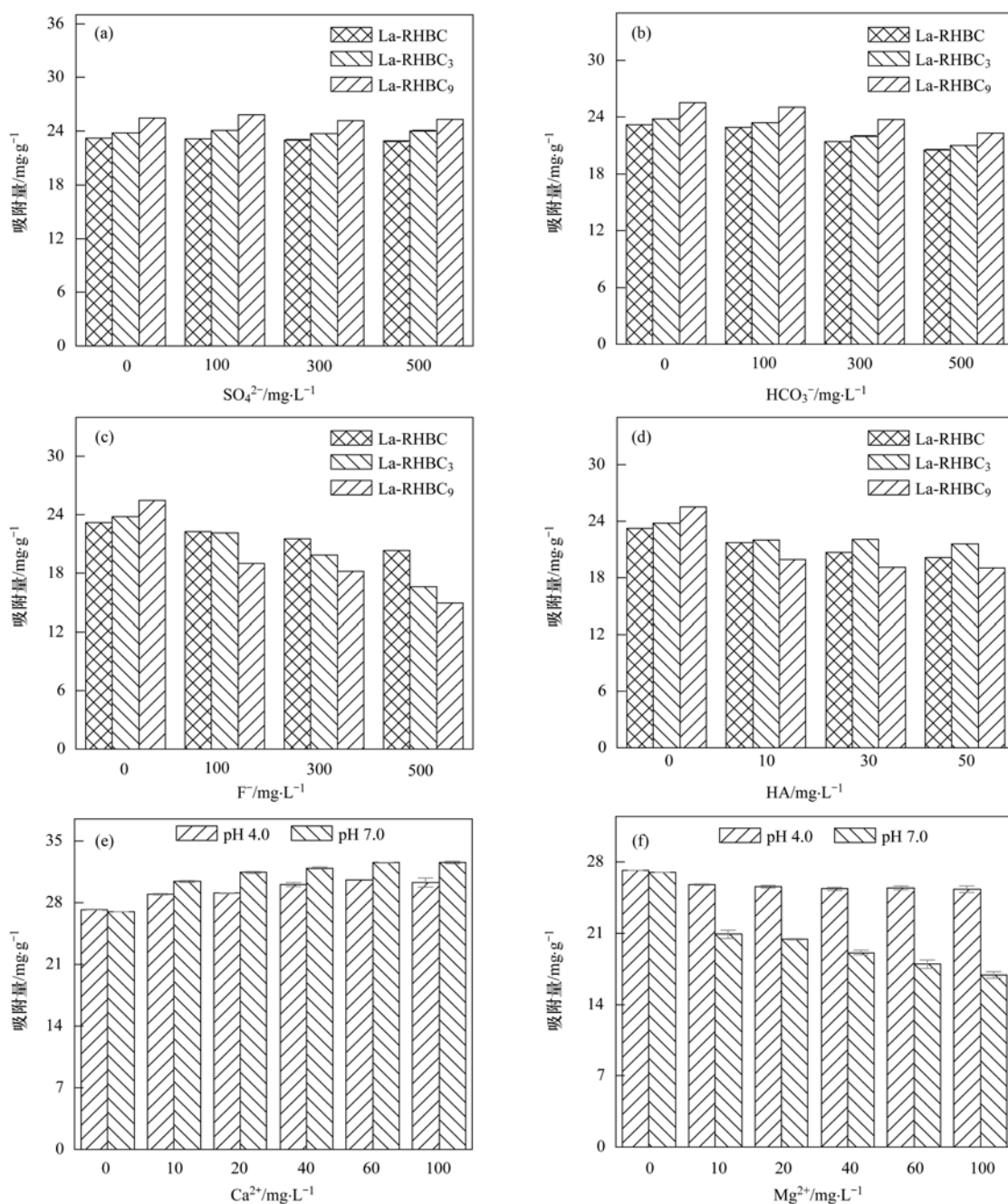


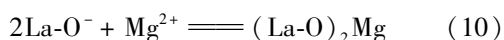
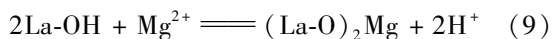
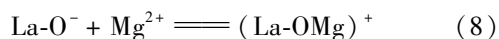
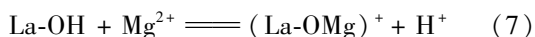
图6 共存物质对除磷效果的影响

Fig. 6 Effects of coexisting substances on phosphate adsorption by the La-modified RHBCs

阴离子中 SO_4^{2-} 对 3 种吸附剂的吸附效果并没有明显的影响, 在 HCO_3^- 存在时吸附量略有下降, 而在 F^- 存在条件下, 3 种吸附剂 (特别是 La-RHBC₉) 的吸附量显著下降, 共存阴离子对吸附剂的抑制作用随着浓度的升高而增强. 一般认为, 氢氧化镧活性位点与磷酸盐结合形成内球配合物, 与 SO_4^{2-} 形成外球配合物, 所以 SO_4^{2-} 对磷酸盐的吸附效果影响不大, 而 HCO_3^- 和 F^- 则会通过形成内球配合物与磷酸盐竞争活性位点, 造成吸附效果下降. 此外, F^- 和 HCO_3^- 的水解使溶液偏碱性, 也不利于 La-RHBCs 对磷酸盐的吸附.

共存阳离子中, Ca^{2+} 会促进 La-RHBCs 对磷酸盐的吸附, 而 Mg^{2+} 则会抑制这一过程, 作用效果随着阳离子浓度的增大而增强. 当溶液 pH 由 4 变为 7 时, 阳离子对吸附效果的影响更加显著. 在较高的 pH 值下, Ca^{2+} 的加入会使溶液中的磷酸盐转变为离子对 (如 CaHPO_4^0), 离子对相比磷酸根离子更容易被吸附^[37, 38]. 而且 Ca^{2+} 可进一步被吸附到反应后的 La-RHBCs 上, 形成 $\equiv\text{La-P-Ca}$ 三元配合物, 减小吸附剂与磷酸根离子的静电斥力, 同时提供更多的吸附位点, 促进吸附反应^[39]. Mg^{2+} 也会因为上述作用促进吸附效果, 但同时还通过下述反

应与磷酸盐竞争吸附剂表面的羟基^[40]。当羟基减少的负效应超过 Mg^{2+} 的正效应时, Mg^{2+} 表现出对磷吸附的抑制作用。



此外,腐殖酸会与磷酸盐竞争 La-RHBCs 的氢氧化镧活性位点,抑制 La-RHBCs 的吸附效果。腐殖酸浓度越大,抑制作用越显著。在 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的腐殖酸存在时,La-RHBC、La-RHBC₃ 和 La-RHBC₉ 的吸附量分别下降了 13.3%、9.3% 和 25.5%。

3 结论

(1)采用 CO_2 活化 + NaOH 活化 + 共沉淀法负载氢氧化镧对稻壳生物炭进行改性。材料表征结果表明,介孔结构使得氢氧化镧纳米粒子可以同时存在于稻壳生物炭外表面和孔道结构中,且介孔率越高,镧负载量越大,等电点越高。

(2)La-RHBCs 的吸附动力学过程符合伪二级动力学模型,吸附等温线符合 Langmuir 模型。La-RHBC、La-RHBC₃ 和 La-RHBC₉ 的理论最大吸附量分别为 41.22、43.26 和 45.62 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,最大 P/La 摩尔比为 1.59。

(3)La-RHBCs 具有较高的等电点,可在 pH 为 3~9 的范围内有效吸附磷酸盐。稻壳生物炭介孔率越高,吸附过程中镧的浸出率越低。

(4)在共存体系中,几种阴离子对磷酸盐竞争吸附作用大小依次为: $\text{F}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$; Ca^{2+} 可以促进 La-RHBC₉ 对磷的吸附, Mg^{2+} 则起抑制作用,腐殖酸的存在也会抑制吸附过程。

参考文献:

- [1] 2017年《中国生态环境状况公报》(摘录二)[J]. 环境保护, 2018, **46**(12): 67-74.
- [2] Conley D J, Paerl H W, Howarth R W, *et al.* Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus[J]. Science, 2009, **323**(5917): 1014-1015.
- [3] 苗文凭,林海,卢晓君. 粉煤灰吸附除磷的改性研究[J]. 环境工程学报, 2008, **2**(4): 502-506.
Miao W P, Lin H, Lu X J. Adsorption of phosphate using modified fly ash from water solution[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, **2**(4): 502-506.
- [4] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **297**(2): 426-433.
- [5] Xie J, Wang Z, Lu S Y, *et al.* Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **254**: 163-170.
- [6] Zhang M, Gao B, Yao Y, *et al.* Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition[J]. Chemosphere, 2013, **92**(8): 1042-1047.
- [7] Cai P, Zheng H, Wang C, *et al.* Competitive adsorption characteristics of fluoride and phosphate on calcined Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **213-214**: 100-108.
- [8] Chen J G, Kong H N, Wu D Y, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **300**(2): 491-497.
- [9] Ye J, Cong X N, Zhang P Y, *et al.* Interaction between phosphate and acid-activated neutralized red mud during adsorption process[J]. Applied Surface Science, 2015, **356**: 128-134.
- [10] Koilraj P, Sasaki K. Selective removal of phosphate using Lanthanum carbon composites from aqueous solutions: Batch and column studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **317**: 1059-1068.
- [11] He Y H, Lin H, Dong Y B, *et al.* Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: characteristics and mechanism[J]. Applied Surface Science, 2017, **426**: 995-1004.
- [12] Dong S X, Wang Y L, Zhao Y W, *et al.* $\text{La}^{3+}/\text{La}(\text{OH})_3$ loaded magnetic cationic hydrogel composites for phosphate removal: effect of lanthanum species and mechanistic study[J]. Water Research, 2017, **126**: 433-441.
- [13] Yang J, Zhou L, Zhao L Z, *et al.* A designed nanoporous material for phosphate removal with high efficiency[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, **21**(8): 2489-2494.
- [14] 袁宪正,潘纲,田秉晖,等. 氯化镧改性黏土固化湖泊底泥中磷的研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(2): 403-406.
Yuan X Z, Pan G, Tian B H, *et al.* Study on phosphorus(P) fixation in the sediment of lake using the clays modified by LaCl_3 [J]. Environmental Science, 2007, **28**(2): 403-406.
- [15] Liu J Y, Zhou Q, Chen J H, *et al.* Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **215-216**: 859-867.
- [16] Zhang Y Y, Pan B C, Shan C, *et al.* Enhanced phosphate removal by nanosized hydrated La(III) oxide confined in cross-linked polystyrene networks[J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(3): 1447-1454.
- [17] Sizmur T, Fresno T, Akgül G, *et al.* Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water[J]. Bioresource Technology, 2017, **246**: 34-47.
- [18] 李楠,单保庆,唐文忠,等. 稻壳活性炭制备及其对磷的吸附[J]. 环境工程学报, 2013, **7**(3): 1024-1028.
Li N, Shan B Q, Tang W Z, *et al.* Preparation of powder activated carbon by rice husks and its adsorption capacity to phosphorus[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, **7**(3): 1024-1028.
- [19] Guo Y P, Rockstraw D A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, **100**(1-3): 12-19.
- [20] Genuino D A D, de Luna M D G, Capareda S C. Improving the surface properties of municipal solid waste-derived pyrolysis biochar by chemical and thermal activation: Optimization of process parameters and environmental application[J]. Waste Management, 2018, **72**: 255-264.
- [21] Wang Z H, Shen D K, Shen F, *et al.* Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar[J]. Chemosphere, 2016, **150**: 1-7.
- [22] Qiu H, Liang C, Yu J H, *et al.* Preferable phosphate

- sequestration by nano-La (III) (hydr) oxides modified wheat straw with excellent properties in regeneration [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **315**: 345-354.
- [23] Yang Q, Wang X L, Luo W, *et al.* Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge[J]. Bioresource Technology, 2018, **247**: 537-544.
- [24] Wang J, Zhang S J, Pan B C, *et al.* Hydrous ferric oxide-resin nanocomposites of tunable structure for arsenite removal: effect of the host pore structure [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **198**: 241-246.
- [25] Yang J, Yuan P, Chen H Y, *et al.* Rationally designed functional macroporous materials as new adsorbents for efficient phosphorus removal[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, **22**(19): 9983-9990.
- [26] Zhang X L, Wang Y H, Chang X F, *et al.* Iron oxide nanoparticles confined in mesoporous silicates for arsenic sequestration: effect of the host pore structure [J]. Environmental Science: Nano, 2017, **4**(3): 679-688.
- [27] Lin L, Zhai S R, Xiao Z Y, *et al.* Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks[J]. Bioresource Technology, 2013, **136**: 437-443.
- [28] Le Van K, Thi T T L. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2014, **24**(3): 191-198.
- [29] Shen Y F, Zhao P T, Shao Q F. Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, **188**: 46-76.
- [30] Guo Y P, Yang S F, Yu K F, *et al.* The preparation and mechanism studies of rice husk based porous carbon [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, **74**(3): 320-323.
- [31] Tansel B, Sager J, Rector T, *et al.* Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes [J]. Separation and Purification Technology, 2006, **51**(1): 40-47.
- [32] Zhang L, Zhou Q, Liu J Y, *et al.* Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **185-186**: 160-167.
- [33] He Y H, Lin H, Dong Y B, *et al.* Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite [J]. Chemosphere, 2016, **164**: 387-395.
- [34] Huang W Y, Li D, Liu Z Q, *et al.* Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of $\text{La}(\text{OH})_3$ -modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **236**: 191-201.
- [35] 王宇, 高宝玉, 岳文文, 等. 改性玉米秸秆对水中磷酸根的吸附动力学研究 [J]. 环境科学, 2008, **29**(3): 703-708.
Wang Y, Gao B Y, Yue W W, *et al.* Adsorption kinetics of phosphate from aqueous solutions onto modified corn residue [J]. Environmental Science, 2008, **29**(3): 703-708.
- [36] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios [J]. Science of the Total Environment, 2016, **559**: 121-129.
- [37] Yao W S, Millero F J. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater [J]. Environmental Science & Technology, 1996, **30**(2): 536-541.
- [38] Lin J W, Zhan Y H, Wang H, *et al.* Effect of calcium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **309**: 118-129.
- [39] Atouei M T, Rahnamaie R, Kalanpa E G, *et al.* Competitive adsorption of magnesium and calcium with phosphate at the goethite water interface: Kinetics, equilibrium and CD-MUSIC modeling [J]. Chemical Geology, 2016, **437**: 19-29.
- [40] Lin J W, Wang X X, Zhan Y H. Effect of precipitation pH and coexisting magnesium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, **76**: 167-187.

CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)