

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



2020

Vol.41 No.4  
第41卷 第4期

目次

基于深度学习的华东地区 PM<sub>2.5</sub> 浓度遥感反演 ..... 刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一(1513)

秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响 .....  
..... 李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉(1520)

基于 GAM 模型的西安市 O<sub>3</sub> 浓度影响因素解析 ..... 黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎(1535)

北京及周边 6 个城市大气 PM<sub>2.5</sub> 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征 ..... 朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕(1544)

典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析 ..... 李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤(1550)

成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析 ..... 王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛(1561)

天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响 ..... 姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖(1573)

涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响 ..... 吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正(1582)

典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因 ..... 邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤(1589)

中国地表水硝酸盐分布及其来源分析 ..... 张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦(1594)

中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险 ..... 杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇(1607)

小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析 ..... 范新风, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟(1619)

浙江省 H 市水处理及供水系统 4 种人工甜味剂的分布特征 ..... 马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖(1629)

三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系 ..... 米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书哈, 吴忠兴(1636)

骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子 ..... 张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军(1648)

拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系 ..... 王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁(1657)

基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素 .....  
..... 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升(1666)

岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析 ..... 赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航(1676)

巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应 ..... 李如忠, 王莉, 刘超(1684)

镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复 ..... 丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇(1692)

氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用 ..... 杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君(1700)

北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性 ..... 陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡(1709)

新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用 ..... 黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵娟, 冯华军(1716)

Ni 掺杂 Sb-SnO<sub>2</sub> 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶 ..... 石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠(1725)

磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CuO 非均相活化过碳酸钠降解 A07 ..... 徐劫, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅(1734)

赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星、性能和机制 ..... 史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟(1743)

工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响 ..... 张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜(1752)

污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性 ..... 陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇(1761)

改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性 ..... 毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆(1770)

A<sup>2</sup>/O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性 ..... 刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康(1779)

基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制 ..... 杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮(1787)

HRT 对 CSTR 亚硝化颗粒污泥性能影响 ..... 王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪(1794)

低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征 ..... 朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良(1801)

不同 HRT 下污水中有机物在 ABR 中的转化过程及污泥形态特征 ..... 程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良(1808)

投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响 ..... 杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪(1816)

中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险 .....  
..... 李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新(1825)

基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染 ..... 胡梦瑶, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜(1838)

扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险 ..... 姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然(1847)

桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估 ..... 陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波(1855)

重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素 ..... 王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜(1864)

棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用 ..... 刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛(1871)

连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量 ..... 薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颖榴, 周清, 宋达清, 张杨珠(1880)

纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响 ..... 邓继宝, 张春来, 徐卫红(1888)

矿业废弃地复垦土壤-作物晒吸收特征及其对重金属拮抗效应 ..... 尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文(1904)

不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响 ..... 杨彩迪, 宗玉统, 卢升高(1914)

化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响 ..... 朱浩宇, 高明, 龙翼, 徐国鑫, 王富华, 王子芳(1921)

紫色土旱坡地氮流失通量对减肥施肥秸秆的响应 ..... 熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明(1930)

浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径 ..... 吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰(1941)

极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素 ..... 孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国(1950)

红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应 ..... 吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽(1960)

稻田土壤 N<sub>2</sub>O 消纳能力及 nosZ-I 型功能种群应答机制 ..... 郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅(1968)

京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估 ..... 陈盼, 施晓清(1976)

中国城市工业化发展与 PM<sub>2.5</sub> 的关系: 兼论 EKC 曲线形成的内在机制 ..... 李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波(1987)

《环境科学》征订启事(1618)    《环境科学》征稿简则(1635)    信息(1724, 1769, 1800)

## 污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性

陈丽媛, 李大鹏\*, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇

(苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009)

**摘要:** 为了制备价廉高效的吸附材料, 采用污水厂污泥为原料, 以水热碳化法(hydrothermal carbonization, HTC)在不同温度(160、190、220和250℃)和不同反应时间(1、4、8和16 h)的条件下, 制备出污泥水热炭(hydrochar)并应用于水中亚甲基蓝(methylene blue, MB)的吸附. 通过 BET、FT-IR 和零电荷点等表征手段分析了水热炭的结构和理化性质, 并结合批次实验、等温吸附和吸附动力学研究了水热炭对 MB 的吸附特性. 结果表明, 在 190℃ 和 4 h 条件下制备的污泥吸附剂(SS190-4), 其比表面积最大(11.916 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), 对亚甲基蓝(MB)的去除率高达 96.44%. 当溶液 pH 趋于碱性时更有利于污泥水热炭对 MB 的吸附, 水热炭投加浓度为 0.5 g·L<sup>-1</sup> 时较为经济合理, 当溶液中有共存离子时会抑制水热炭对 MB 的吸附能力. 水热炭对 MB 的吸附更符合 Langmuir 等温方程, R<sup>2</sup> 在 0.966~0.988 之间, 在 50℃ 下, 水热炭对 MB 的最大模型吸附量为 400 mg·g<sup>-1</sup>. 其吸附过程符合准二级动力学模型, 是自发的放热反应.

**关键词:** 污泥; 水热碳化; 吸附剂; 亚甲基蓝; 水热炭

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)04-1761-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.201908198

## Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue

CHEN Li-yuan, LI Da-peng\*, ZHU Wen-juan, XU Chu-tian, DING Yu-qin, HUANG Yong

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** A low-cost and efficient adsorbent, based on sewage sludge, was prepared by hydrothermal carbonization. The sludge-hydrochar was prepared at different temperatures (160, 190, 220, and 250℃) and different reaction times (1, 4, 8, and 16 h). It was applied to the adsorption of methylene blue (MB) in water. This study analyzed the structure and physicochemical properties of hydrochar by BET, FT-IR, and zero charge points. In addition, we investigated the optimum hydrothermal conditions for the preparation of adsorbents and adsorption properties for MB by experiments. Studies have shown that 190℃ and 4 h were the best hydrothermal conditions for the preparation of adsorbent (SS190-4). SS190-4 has the largest specific surface area (11.916 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) and the best removal rate (96.44%) for methylene blue (MB). The adsorption of MB is more favorable when the solution is alkaline. The adsorption conforms to the Langmuir isotherm equation, and the maximum model adsorption capacity for MB is 400 mg·g<sup>-1</sup>. When the concentration of hydrochar is 0.5 g·L<sup>-1</sup>, it is more economical and reasonable. When there are coexisting ions in the solution, the adsorption capacity of hydrochar to MB is inhibited. The adsorption process of MB by hydrochar conforms to the quasi-secondary kinetic model, which is a spontaneous exothermic reaction.

**Key words:** sludge; hydrothermal carbonization; adsorbent; methylene blue; hydrochar

亚甲基蓝(MB)是印染废水的典型污染物,人类和动物经常接触 MB 会引起不适,影响健康<sup>[1,2]</sup>. 针对此类废水常用的处理技术有吸附法、膜分离法、电解法、高级氧化法和生物法<sup>[3]</sup>. 其中,吸附法由于工艺灵活、操作简单和效率高等优点应用广泛<sup>[4]</sup>, 但常见的吸附材料如活性炭和树脂等,因其价格昂贵,限制了它们应用范围. 因此,制备价廉物美的高效吸附剂成为重中之重.

此外,有研究表明至 2016 年污水处理厂数量已增至 5 300 家. 这些污水处理厂每年大约产生 3 000 万 t 污泥(含水率为 80%), 然而仅有 25% 的污泥得到了无害化处理<sup>[5]</sup>. 剩余污泥中通常含有 50% 以上的有机物,具备碳化后成为吸附剂的潜质. 因此,以污泥作为原料制备吸附剂成为国内外研究的热点<sup>[6,7]</sup>. 污泥能够通过热解法和水热碳化两种方式制备成吸附剂. 热解法是指在无氧或缺氧的条件下将污泥在高温下(500~1 000℃)停留几小时至几天

形成炭物质,但是此过程需要对原料进行脱水和干化预处理<sup>[8]</sup>. Deng 等<sup>[9]</sup>成功地用热解法制备出了污泥炭对 MB 吸附达 67.1 mg·g<sup>-1</sup>. 而水热碳化是指在水存在的封闭体系中,在低温(150~260℃)下将污泥分解并转化为水热炭(hydrochar)的过程<sup>[8,10,11]</sup>. 因此,利用水热碳化法把污泥制备成吸附剂具有反应条件温和、不受物料含水率制约等先天优势. 另外,水热碳化污泥还能降低可浸出重金属浓度,从而显著降低其重金属污染风险<sup>[10,12]</sup>. 然而国内基于水热碳化法制备污泥吸附剂的研究较少,因此,本研究以污水处理厂浓缩污泥为原料,摸索水热碳化法制备成水处理吸附剂的条件,并分析其对 MB 的吸附特性,以期获得价廉物美的高效吸附剂.

收稿日期: 2019-08-23; 修订日期: 2019-11-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51938010)

作者简介: 陈丽媛(1995~),女,硕士研究生,主要研究方向为污泥资源化与污水处理, E-mail: chenliyuan5868@163.com

\* 通信作者, E-mail: ustslpd@163.com

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验原料、仪器和试剂

实验原料:苏州市高新区某污水处理厂机械脱水污泥(记为SS),其含水率为 $(87 \pm 0.27)\%$ ,TSS为 $(70 \pm 0.54)\%$ ,pH在7~8之间。

实验仪器:定制水热反应釜(温度 $\leq 350^\circ\text{C}$ ,压力 $\leq 10\text{ MPa}$ ,具有机械搅拌和精确控制温度功能),紫外可见分光光度计(日本岛津UVmini-1280),恒温摇床(上海天呈TS-80C)等。

实验试剂:亚甲基蓝浓缩液 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 按需取用、盐酸 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、氢氧化钠 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和氯化钠 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 等,试剂均为分析纯。

### 1.2 水热炭的制备

称量 $500\text{ g}$ 污泥于水热反应釜,设置搅拌转速 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,分别设置水热温度为 $160$ 、 $190$ 、 $220$ 和 $250^\circ\text{C}$ ,保温计时 $1$ 、 $4$ 、 $8$ 和 $16\text{ h}$ 。待反应结束后,将釜内冷却盘管接自来水快速冷却至室温,取出釜内混合物不断过滤、清洗至滤下液无色透明,之后将滤渣在 $105^\circ\text{C}$ 条件下干燥 $24\text{ h}$ ,研磨过筛即得水热炭(hydrochar),根据不同温度和时间条件分别记为SS160-4、SS190-4、SS220-4、SS250-4、SS190-1、SS190-8和SS190-16。

### 1.3 水热炭的表征

BET采用北京金埃谱科技有限公司V-Sorb2800型比表面积及孔径分析仪进行氮气和氩气吸附-脱附测定水热炭的比表面积( $S_{\text{BET}}$ )。SEM采用日立S-4800型扫描电镜,观察样品的表观形貌特征。FT-IR使用美国Thermo Fisher Scientific公司Nicolet IS 10型傅立叶变化红外光谱仪,采用KBr压片法对样品预处理,在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内扫描光谱对污泥水热炭的官能团进行测定。零电荷点的测定方法<sup>[13]</sup>为配制 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl溶液,取 $50\text{ mL}$  NaCl溶液至 $11$ 个具塞锥形瓶中,用HCl和NaOH调节pH值从 $2\sim 12$ ,将重量为 $0.25\text{ g}$ 的水热炭加入锥形瓶,通 $\text{N}_2$ 后将混合物置于振荡器中反应 $48\text{ h}$ ,将溶液的初始pH与反应前后 $\Delta\text{pH}$ 作图,以 $\Delta\text{pH} = 0$ 时确定 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 。

### 1.4 对MB的吸附实验

分别称取 $0.5\text{ g}$  SS160-4、SS190-4、SS220-4、SS250-4、SS190-1、SS190-8和SS190-16至装有 $100\text{ mL}$   $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  MB的 $250\text{ mL}$ 具塞锥形瓶中,未调节pH( $5\sim 6$ )。将锥形瓶置于恒温振荡器中,在 $30^\circ\text{C}$ 和 $160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下,密闭振荡 $24\text{ h}$ 至吸附平衡。吸附结束后,混合液经过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 无机滤膜过滤后测定MB剩余浓度。采用[式(1)]和[式(2)]分别

计算吸附量 $Q$ 和去除率 $R$ 。

$$Q = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{W} \quad (1)$$

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $c_0$ 和 $c_e$ 分别表示MB初始浓度和平衡浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ); $V$ 表示溶液体积(L); $W$ 表示吸附剂的投加量(g)。

### 1.5 不同因素对吸附MB的影响实验

初始pH对水热炭吸附性能的影响:分别称取 $0.5\text{ g}$  SS190-4于5个装有 $100\text{ mL}$   $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  MB的 $250\text{ mL}$ 具塞锥形瓶中,使用HCl和NaOH调节pH至 $3$ 、 $5$ 、 $7$ 、 $9$ 和 $11$ 。在 $30^\circ\text{C}$ 和 $160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下密闭振荡 $24\text{ h}$ 至吸附平衡。设置空白对照组,调节pH但不投加水热炭。吸附结束后,测定MB剩余浓度。

投加量对水热炭吸附性能的影响:分别称取 $0.03$ 、 $0.05$ 、 $0.10$ 、 $0.30$ 、 $0.50$ 和 $0.80\text{ g}$  SS190-4于装有 $100\text{ mL}$   $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  MB的锥形瓶中,调节pH至 $11$ 。在 $30^\circ\text{C}$ 和 $160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下密闭振荡 $24\text{ h}$ 至吸附平衡测定MB剩余浓度。

盐离子强度对水热炭吸附性能的影响:称取 $0.05\text{ g}$  SS190-4于浓度分别为 $0$ 、 $10$ 、 $25$ 、 $50$ 、 $100$ 、 $150$ 和 $200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaCl溶液、 $\text{NaNO}_3$ 溶液和KCl溶液,MB浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,溶液体积为 $100\text{ mL}$ ,调节pH至 $11$ 。在 $30^\circ\text{C}$ 和 $160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下密闭振荡 $24\text{ h}$ 至吸附平衡,测定MB剩余浓度。

### 1.6 等温吸附实验

称取 $0.05\text{ g}$  SS190-4于 $50\text{ mL}$ 浓度分别为 $60$ 、 $80$ 、 $100$ 、 $120$ 、 $140$ 、 $160$ 、 $180$ 、 $200$ 、 $240$ 和 $280\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的MB溶液,调节pH为 $11$ ,分别于 $30$ 、 $40$ 和 $50^\circ\text{C}$ 以 $160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下反应 $24\text{ h}$ 至吸附平衡,测定MB剩余浓度。为了探究其吸附机制采用Langmuir[式(3)]和Freundlich[式(4)]等温吸附模型分析。

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \times Q_m} + \frac{c_e}{Q_m} \quad (3)$$

$$Q_e = K_F \times c_e^{1/n} \quad (4)$$

式中, $Q_e$ 指平衡时的吸附容量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ); $Q_m$ 指单层覆盖的最大吸附容量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ); $K_L$ 是与吸附自由能相关的常数( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ); $K_F$ 是与相对吸附容量相关的Freundlich常数[( $\text{mg}\cdot\text{L}^{1/n}$ )( $\text{g}\cdot\text{mg}^{1/n}$ ) $^{-1}$ ]; $n$ 表明吸附物与吸附剂之间的亲和力。

### 1.7 动力学实验

称取 $0.05\text{ g}$  SS190-4于装有 $100\text{ mL}$ 浓度分别为 $100$ 、 $150$ 和 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的MB溶液的锥形瓶中,每种浓度均准备 $12$ 个具塞锥形瓶,调节pH为 $11$ 。

以 30℃ 和 160 r·min<sup>-1</sup> 进行吸附反应, 分别于 0、5、10、15、20、30、40、50、60、90、120、150、180、240、300 和 360 min 及 24 h 的时间点从不同锥形瓶中取样测定 MB 剩余浓度. 为了探究其动力学机制采用准一级动力学[式(5)]、准二级动力学[式(6)]和粒子扩散动力学[式(7)]模型分析.

$$\lg(Q_e - Q_t) = Q_e - \frac{K_1}{2.303} \times t \quad (5)$$

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

$$Q_t = K_{id} \times t^{1/2} + d_i \quad (7)$$

式中,  $K_1$  (min<sup>-1</sup>)、 $K_2$  [ $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ ] 和  $K_{id}$  [ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$ ] 分别为准一级、准二级和粒子扩散的速率常数;  $Q_t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 指时间  $t$  (min) 时的吸附容量;  $d_i$  指边界层的厚度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳水热条件的确定

#### 2.1.1 不同水热条件对水热炭产率和比表面积的影响

水热温度对水热炭的产率有较大影响. 在反应

表 1 不同温度、时间制备的水热炭产率和比表面积

Table 1 Yield and specific surface area of hydrochar prepared at different temperatures and times

项目	SS	SS160-4	SS190-4	SS220-4	SS250-4	SS190-1	SS190-8	SS190-16
产率/%	100	84.7	57.3	56.3	55.2	58.9	46.8	49.2
$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	0.213	9.534	11.916	7.512	2.921	9.114	11.885	10.623

由此可见, 相比于反应时间, 水热温度对水热炭化产物的产率和比表面大小的影响更大, 是控制水热过程的关键性条件.

时间 4 h 时, 随着水热温度从 160℃ 升高至 190℃, 水热炭固体产率由 84.7% 降至 57.3%, 降幅高达 27.4%, 见表 1. 继续提高反应温度至 250℃, 水热炭的产率虽仍然下降, 但是其幅度较小, 仅为 2.1%. 这主要是由于低于 190℃ 时, 污泥中的有机成分尚未水热碳化反应完全, 固体产物多<sup>[14,15]</sup>.

因此反应温度越低越有利于提高水热炭产率, 这与大部分研究结论一致<sup>[16~18]</sup>. 污泥的比表面积仅有 0.213  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 水热碳化后其比表面积显著增加. 水热炭的比表面积从 9.534  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (160℃) 增加至 11.916  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (190℃), 而后降至 2.921  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (250℃), 是一个先上升后下降的过程, 极差为 9  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . 这主要是由于随着温度上升, 水热炭表面的纤维结构减少, 导致材料表面更加平整和圆滑<sup>[19]</sup>.

当反应温度为 190℃ 时, 控制水热时间从 1 h 增加至 16 h, 水热炭产率主要呈降低趋势, 从 58.9% 降低至 46.8%, 最大降幅为 12.1%. 而 SS190-16 的产率略微上升, 主要由于水热时间长, 水热过程中液相溶解的分子发生了二次聚合, 从而提高了水热炭产率<sup>[20,21]</sup>. 不同时间下的各水热炭的比表面积相差不大, 范围在 9.114 ~ 11.916  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  之间, 极差为 2.8  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

#### 2.1.2 不同水热条件对水热炭吸附 MB 的影响

图 1 是在不同水热条件下制备的水热炭对 MB 的吸附容量和去除率. 从中可知, 随着水热温

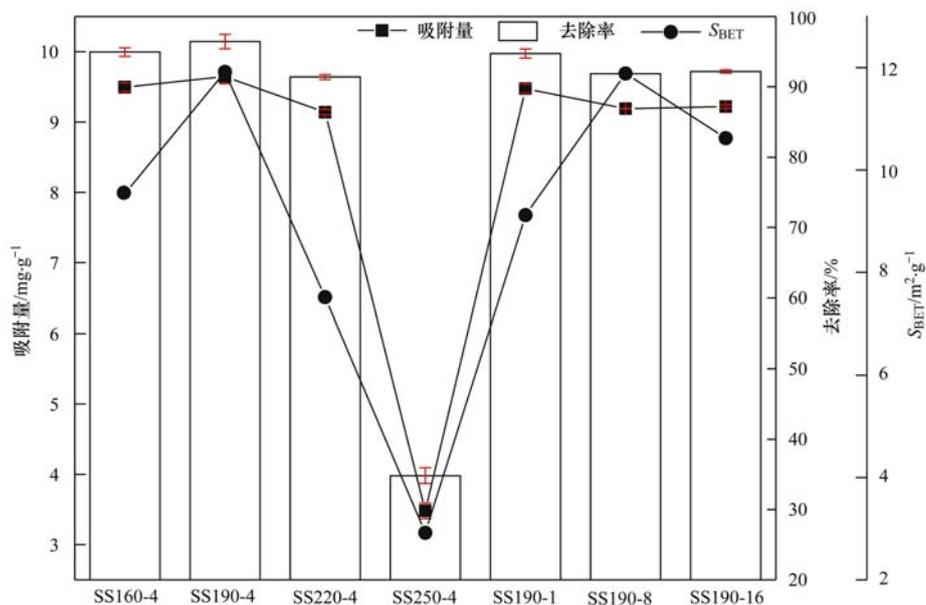


图 1 不同水热炭对 MB 吸附的影响

Fig. 1 Effect of different hydrochars on MB adsorption

度从 160℃ 升高至 190℃, 水热炭对 MB 的去除率从 95% 小幅度上升至 96.4%, 这可能是 190℃ 下污泥水热反应较为完全, 形成较多量的水热炭. 当温度从 190℃ 上升至 250℃ 时, 水热炭对 MB 的吸附容量降至  $3.48 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 去除率仅为 34.8%. 其下降趋势和温度对水热炭的比表面积影响的趋势相同, 这就说明温度通过影响水热炭的比表面积, 进而影响水热炭对 MB 的吸附能力. 不同反应温度下的水热炭对 MB 的去除率在  $91.9 \sim 96.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  之间, 去除率在 91.9% 以上, 其变化趋势也和反应时间对水热炭的比表面积影响的趋势类似. 水热炭对 MB 吸附能力主要受到水热炭比表面积大小的

影响, 所以水热炭对 MB 的吸附可能以物理吸附为主.

当反应温度为 190℃, 反应时间为 4 h 时, 制备出的水热炭比表面积大, 对 MB 的吸附效果佳, 反应温度低, 反应时间短, 因此选择 190℃ 和 4 h 作为制备水热炭的最佳反应条件.

## 2.2 水热炭表面形貌分析

图 2 为 SS 水热碳化前后的扫描电镜, 从中可以看出未经水热处理的脱水污泥表面光滑严实、孔隙结构不发达, 而经过 190℃ 水热碳化处理后, 其表面出现了丰富的孔结构, 说明水热碳化法能够改变污泥表面形貌, 与 BET 结果一致.

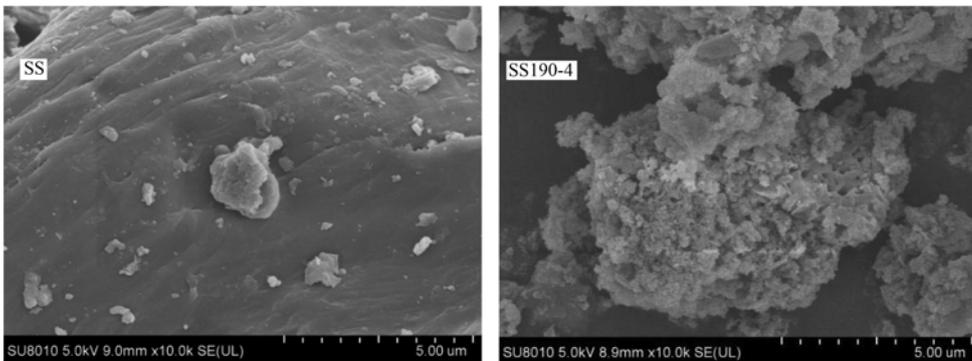


图 2 SS 和 SS190-4 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of SS and SS190-4

## 2.3 水热炭 FT-IR 分析

图 3 为 SS 和 SS190-4 吸附 MB 前后的红外图谱, SS 和 SS190-4 表面含有的官能团种类几乎一致, 说明水热碳化能够较大程度保留炭材料的原有官能团, 这可能有损于污染物的去除<sup>[22, 23]</sup>.  $3400 \text{ cm}^{-1}$  附近是 O—H 伸缩振动,  $2930 \text{ cm}^{-1}$  附近是甲基 C—H 伸缩化合物,  $2860 \text{ cm}^{-1}$  附近是亚甲基 C—H 伸缩化合

物.  $1600 \text{ cm}^{-1}$  附近是芳香族 C=C 发生伸缩振动产生的.  $1300 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  之间为乙醇、苯酚和羟基中 C—O 键发生振动峰. SS190-4 与 SS 相比,  $1700 \text{ cm}^{-1}$  附近羧酸的 C=O 吸收峰消失, 主要是由于脱羧反应导致的<sup>[24]</sup>. 不同于 Islam 等<sup>[22]</sup> 的研究, 本研究吸附 MB 前后水热炭的官能团未发生明显的偏移和消失, 这可能是制备水热炭原料的不同造成的, 说明污泥水热炭表面的官能团不是 MB 的吸附位点.

## 2.4 水热炭零电荷点分析

零电荷点 ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) 是指炭材料表面净电荷为零时溶液对应的 pH 值, 根据  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  不仅可以为水热炭的吸附提供一定理论依据, 而且可以预测不同 pH 值条件下水热炭的吸附能力<sup>[25]</sup>.

图 4 是污泥经过 190℃ 和 4 h 条件下水热反应后的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , 可以看出, 当溶液 pH 值在 6.07 时, 污泥水热炭的正负电荷数相等, 当  $\text{pH}_{\text{溶液}}$  大于  $\text{pH}_{\text{pzc水热炭}}$  时, 水热炭表面呈负电性, 能够吸附溶液中的阳离子. 因此,  $\text{pH}_{\text{pzc水热炭}}$  值越低, 意味着水热炭在越广 pH 值范围的溶液中呈负电性的可能性越大, 从而通过静电作用更有利于吸附 MB<sup>[26]</sup>.

## 2.5 水热炭对 MB 的吸附特性研究

### 2.5.1 溶液初始 pH 对吸附的影响

溶液 pH 对 MB 的吸附有很大影响(空白对照

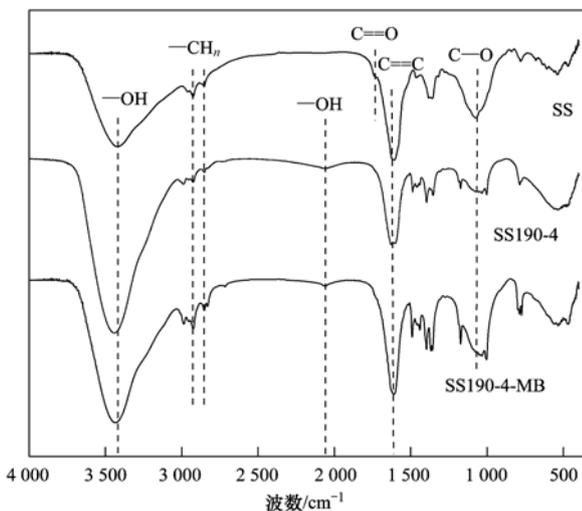
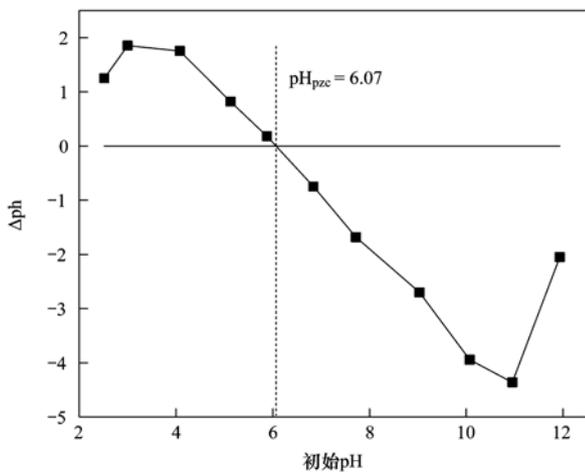


图 3 SS 和 SS190-4 吸附 MB 前后的 FT-IR 图

Fig. 3 FT-IR diagrams of SS and SS190-4 before and after adsorption of MB

图4 SS190-4 的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  测定Fig. 4 The  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  determination of SS190-4

组 MB 无变化), 见图 5. 随着 pH 值从 3 增加至 11, SS190-4 对 MB 的去除率从 71.37% 升高至 99.38%. 这是因为当溶液在酸性条件下时, MB 解离出来的是阳离子, 此时水热炭表面带正电荷, 对 MB 的吸附有相斥作用. 而随着溶液趋于碱性, 水热炭表面带负电荷, 从而加强了静电作用, 显著促进了其对 MB 的吸附.

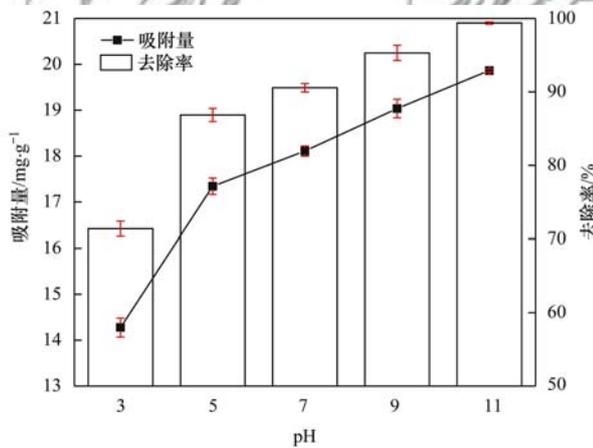


图5 pH 对 MB 吸附的影响

Fig. 5 Effect of pH on MB adsorption

### 2.5.2 水热炭投加量对吸附效果的影响

调节溶液 pH 为 11, 考察不同水热炭投加量对吸附 MB 的影响, 见图 6. 从中可以看出, 当投加量由  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  逐渐增加至  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 去除率从 75.8% 增加至 98.2%, 而吸附量从  $250.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  减少至  $98.04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 当投加量  $> 0.10 \text{ g}$  时, 对 MB 的去除率均在 99% 以上, 而单位吸附量却低至  $12 \sim 33 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  之间, 说明投加量已超出最佳剂量, 造成部分水热炭的浪费. 因此, 考虑  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  为较经济的投加量, 其对 MB 的去除率为 92.6%, 单位吸附量为  $181 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

### 2.5.3 盐离子强度对吸附的影响

由于实际废水通常含有各种离子, 这些离子会

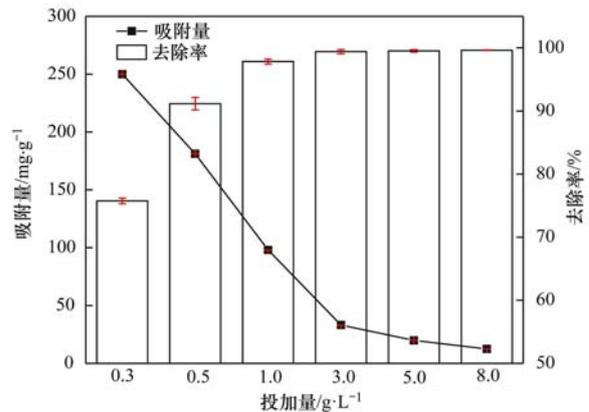


图6 投加量对 MB 吸附的影响

Fig. 6 Effect of dosage on MB adsorption

对吸附 MB 过程造成影响. 图 7 显示了盐离子强度对吸附 MB 效果的影响, 加入 NaCl、 $\text{NaNO}_3$  和 KCl 组水热炭对 MB 的去除率从 92.6% 分别下降至 56.0%、59.1% 和 73.2%. 可以发现不论是何种离子都会影响水热炭对 MB 的吸附效果. 当离子浓度在  $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  以下时,  $\text{Cl}^-$  对水热炭吸附 MB 的影响大于  $\text{NO}_3^-$ , 而当离子强度变大时,  $\text{Na}^+$  对水热炭吸附 MB 的影响大于  $\text{K}^+$ . 可能是由于共存离子竞争性占用或堵塞了水热炭表面的吸附位点, 从而造成水热炭对 MB 去除率的下降.

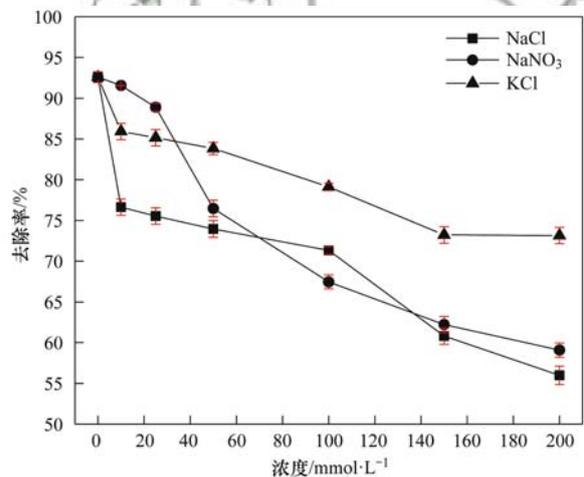


图7 离子强度对 MB 吸附的影响

Fig. 7 Effect of ionic concentration on MB adsorption

### 2.5.4 吸附等温线

为了进一步研究等温吸附机制, 用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合, 拟合曲线见图 8, 拟合参数见表 2. 其中, Langmuir 方程拟合结果优于 Freundlich 方程,  $R^2$  分别为 0.988、0.986 和 0.966. 这表明 Langmuir 模型能很好描述水热炭吸附 MB 的过程, 即遵循单层均匀吸附. 此外, 随着反应温度的升高, 吸附量从  $277.78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  增加至  $400 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 说明在一定范围内升高温度有利于提高水热炭的吸附效果.

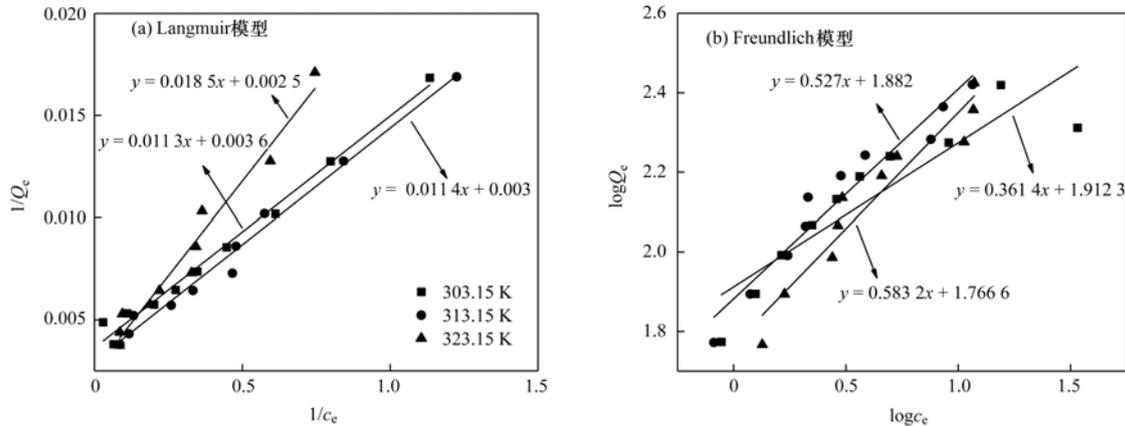


图 8 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线

Fig. 8 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm

表 2 MB 在 SS190-4 上的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附拟合参数

Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm adsorption fitting parameters of MB on SS190-4

T/K	Langmuir 等温线			Freundlich 等温线		
	$K_L/L \cdot mg^{-1}$	$Q_m/mg \cdot g^{-1}$	$R^2$	$1/n$	$K_F/(mg \cdot L^{1/n})(g \cdot mg^{1/n})^{-1}$	$R^2$
303.15	0.3077	277.78	0.988	0.3614	81.7147	0.824
313.15	0.2083	333.33	0.986	0.5270	76.2079	0.943
323.15	0.1351	400.00	0.966	0.5832	58.4252	0.953

对比其他原料制备的吸附剂材料,见表 3. SS190-4 对 MB 吸附效果优于大多数碳材料,说明污泥水热碳化制备 MB 吸附剂具有很大的应用潜力.

2.5.5 吸附动力学

图 9 为 SS190-4 在不同 MB 浓度(100、150 和 200  $mg \cdot L^{-1}$ )下的准一级动力学和准二级动力学拟合曲线,拟合结果参数见表 4.

表 3 各种吸附剂对 MB 吸附量的比较

Table 3 Comparison of MB adsorption capacity of various adsorbents

材料	制备方法	MB 吸附量/ $mg \cdot g^{-1}$	文献
膨润土	盐酸、四甲基氯化铵和聚合羟基铝复合改性	178.89	[3]
玉米叶	140℃ 和 20 h 水热碳化	19.19	[27]
玉米秆	140℃ 和 20 h 水热碳化	12.48	[27]
椰壳	200℃ 和 2 h 水热后 NaOH 活化	200.01	[28]
竹子	石墨烯- $Fe_3O_4$ 水热法改性	655.76	[29]
椰壳	500℃ 和 2 h 热解后 $H_2SO_4$ 活化	62.06	[30]
茶渣	$Fe_3O_4$ 化学共沉淀法改性	160.5	[31]
污泥/秸秆	$ZnCl_2$ 化学活化 600℃ 改性	46.729	[32]
柑橘皮	微波辅助 $K_2CO_3$ 活化	382.75	[33]
脱水污泥	190℃ 和 4 h 水热碳化	400	本研究

表 4 MB 在 SS190-4 上的准一级和准二级动力学拟合参数

Table 4 Quasi first-order and quasi second-order dynamics fitting parameters of MB on SS190-4

MB 浓度 $/mg \cdot L^{-1}$	$Q_{e,exp}$ $/mg \cdot g^{-1}$	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		$Q_{e,cal}/mg \cdot g^{-1}$	$K_1$	$R^2$	$Q_{e,cal}/mg \cdot g^{-1}$	$K_2$	$R^2$
100	98.2365	4.2935	0.00553	0.7154	97.0870	0.02837	0.9999
150	142.6820	20.6134	0.00589	0.6765	140.8451	0.00169	0.9997
200	190.5882	34.3582	0.00322	0.5916	175.4386	0.00307	0.9996

其中,准二级动力学模型  $R^2 > 0.999$  优于准一级动力学模型  $R^2 < 0.8$ ,计算得到的理论平衡吸附量  $Q_{e,cal}$  与实验测得的平衡吸附量  $Q_{e,exp}$  相近,因此准二级动力学模型更能准确地描述 SS190-4 对 MB 的吸附过程,表明水热炭对 MB 的吸附速率存在化学吸附作

用的控制<sup>[26]</sup>.当 MB 浓度为 100  $mg \cdot L^{-1}$  时,水热炭的吸附速率常数  $K_2$  高于 MB 浓度为 200  $mg \cdot L^{-1}$  时的吸附速率常数  $K_2$ ,这说明水热炭对 MB 的吸附能力与吸附位点有关,低浓度时,水热炭吸附位点多,保证了对 MB 的充分吸附;而高浓度时,水热炭的吸附位

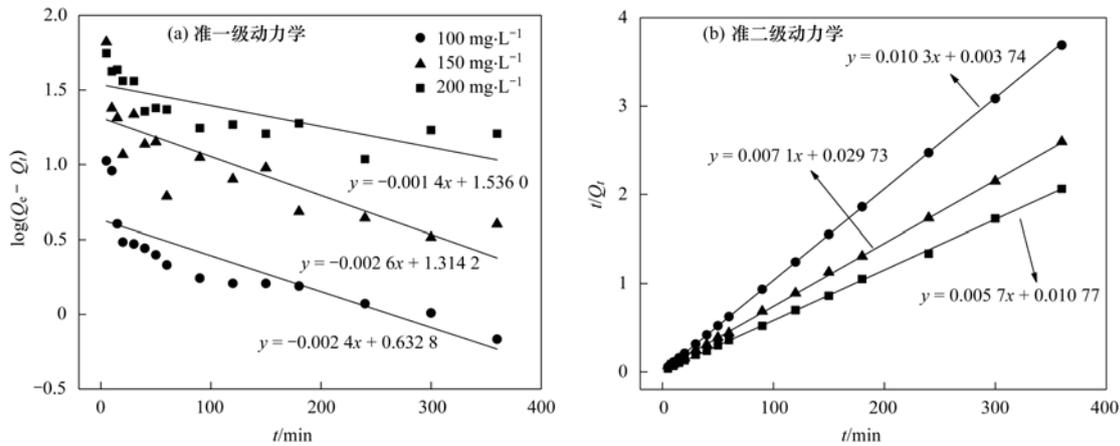


图9 准一级动力学和准二级动力学拟合曲线

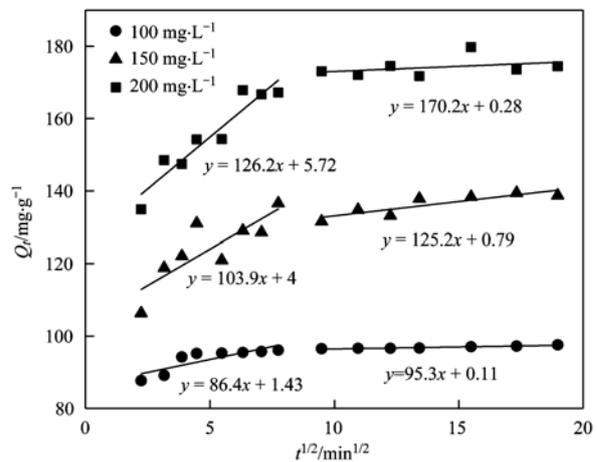
Fig. 9 Fitting curves of quasi-first-order and quasi second-order kinetics

点有限,待吸附饱和后,其吸附速率下降.

图 10 是 MB 在水热炭中的粒子扩散模型. 水热炭对 MB 的吸附呈现 2 级线性关系,第一个阶段 MB 吸附量随  $t^{1/2}$  不断增大,说明溶液中的 MB 通过边界层扩散迅速聚集到生物炭表面. 第二阶段,拟合线的斜率趋于水平,吸附趋于饱和,吸附达到平衡. 其中,拟合线不通过原点,说明了内扩散不是唯一限速步骤,水热炭吸附 MB 的过程复杂,受到多个步骤的控制<sup>[34]</sup>.

### 2.5.6 吸附热力学

热力学参数见表 5,水热炭的  $\Delta G^0$  为负值,且温度越高  $\Delta G^0$  越小,说明水热炭吸附 MB 是自发进行的. 水热炭吸附 MB 的焓变  $\Delta H^0$  为负值,说明吸附过程为放热过程. 熵变  $\Delta S^0$  为负值,表明 MB 在水热



图中方程式  $y = kx + b$ ,  $k = K_{id}$ ,  $b = d_i$

图 10 粒子扩散模型拟合曲线

Fig. 10 Particle diffusion model fitting curve

表 5 SS190-4 吸附 MB 的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of MB adsorption with SS190-4

$T/K$	$K_L/g \cdot mol^{-1}$	$\Delta G^0/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^0/J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$	$\Delta H^0/kJ \cdot mol^{-1}$	$R^2$
303.15	98 461.44	-11.0979	-14.7515	-33.4780	0.9976
313.15	66 666.56	-11.3920	-14.7515	-33.4780	0.9976
323.15	43 243.20	-11.5881	-14.7515	-33.4780	0.9976

炭上的吸附是熵减小的过程,固/液界面上分子运动随着吸附量的增加而变得更加稳定.

### 3 结论

(1)190℃和 4 h 为制备污泥吸附剂的最佳水热条件. SS190-4 的炭产率为 57.3%; $BET_{max}$  为  $11.916 m^2 \cdot g^{-1}$ ;对 MB 的去除效果最佳,达到 96.44%.

(2) $pH_{pzc}$ 水热炭 值为 6.07,在碱性条件下更有利于对 MB 的吸附. 溶液 pH 值为 11 时,对 MB 去除率可达 99.38%.  $0.5 g \cdot L^{-1}$  为经济投加量,其对 MB 的去除率为 92.6%. 共存离子会影响水热炭对 MB 的吸附效果,影响能力: $Cl^- > NO_3^- > Na^+ > K^+$ .

(3)水热炭对 MB 的吸附符合 Langmuir 等温方程 ( $R^2 > 0.96$ ) 和准二级动力学模型 ( $R^2 > 0.999$ ),在 50℃下,最大模型吸附量为  $400 mg \cdot g^{-1}$ . 热力学分析表明水热炭吸附 MB 是自发的放热反应.

### 参考文献:

[1] Yao Y J, Xu F F, Chen M, et al. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(9): 3040-3046.  
 [2] Liu Q S, Zheng T, Li N, et al. Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(10): 3309-3315.  
 [3] 孟波,郭巧霞,王凯,等. 合改性膨润土对亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 业水处理, 2018, 38(2): 35-39.  
 Meng B, Guo Q X, Wang K, et al. Research on the adsorption

- capability of compound modified bentonite for methylene blue [J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, **38**(2): 35-39.
- [ 4 ] Luo X P, Fu S Y, Du Y M, *et al.* Adsorption of methylene blue and malachite green from aqueous solution by sulfonic acid group modified MIL-101 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **237**: 268-274.
- [ 5 ] Wang K G, Zheng Y, Zhu X F, *et al.* *Ex-situ* catalytic pyrolysis of wastewater sewage sludge - a micro-pyrolysis study [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **232**: 229-234.
- [ 6 ] Rivera-Utrilla J, Gómez-Pacheco C V, Sánchez-Polo M, *et al.* Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, **131**: 16-24.
- [ 7 ] Singh R P, Agrawal M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge [J]. *Waste Management*, 2008, **28**(2): 347-358.
- [ 8 ] Garlapalli R K, Wirth B, Reza M T. Pyrolysis of hydrochar from digestate: effect of hydrothermal carbonization and pyrolysis temperatures on pyrochar formation [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **220**: 168-174.
- [ 9 ] Deng L Y, Xu G R, Yan Z C, *et al.* Removal effect of Cr (VI) by adsorbent made from sewage sludge [J]. *Water Science & Technology*, 2010, **62**(12): 2961-2969.
- [ 10 ] 王定美, 徐荣险, 秦冬星, 等. 水热炭化终温对污泥生物炭产量及特性的影响 [J]. *生态环境学报*, 2012, **21**(10): 1775-1780.
- Wang D M, Xu R X, Qin D X, *et al.* Influence of final hydrothermal carbonization temperatures on the yields and characteristics of sludge biochars [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, **21**(10): 1775-1780.
- [ 11 ] Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering [J]. *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, 2010, **4**(2): 160-177.
- [ 12 ] 赵丹, 张琳, 郭亮, 等. 水热碳化与干法碳化对剩余污泥的处理比较 [J]. *环境科学与技术*, 2015, **38**(10): 78-83.
- Zhao D, Zhang L, Guo L, *et al.* Comparison of hydrothermal carbonization and dry pyrolysis for domestic wastewater sludge treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **38**(10): 78-83.
- [ 13 ] Zhu X D, Liu Y C, Feng Q, *et al.* Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **154**: 209-214.
- [ 14 ] Alonso D M, Wettstein S G, Dumesic J A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**(24): 8075-8098.
- [ 15 ] Liu Z G, Quek A, Hoekman S K, *et al.* Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization [J]. *Fuel*, 2013, **103**: 943-949.
- [ 16 ] Gao P, Zhou Y Y, Fang M, *et al.* Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization [J]. *Energy*, 2016, **97**: 238-245.
- [ 17 ] Chen X J, Lin Q M, He R D, *et al.* Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal carbonization [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **241**: 236-243.
- [ 18 ] Nizamuddin S, Baloch H A, Griffin G J, *et al.* An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **73**: 1289-1299.
- [ 19 ] 俞盈, 韩兰芳, 姜晓满. 水热炭的制备、结构特征和应用 [J]. *环境化学*, 2018, **37**(6): 1232-1244.
- Yu Y, Han L F, Jiang X M. Production, properties and environmental application of hydrochar [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(6): 1232-1244.
- [ 20 ] Wang T F, Zhai Y B, Yun Z, *et al.* A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: process conditions, fundamentals, and physicochemical properties [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **90**: 223-247.
- [ 21 ] Romero-Anaya A J, Ouzzine M, Lillo-Ródenas M A, *et al.* Spherical carbons: synthesis, characterization and activation processes [J]. *Carbon*, 2014, **68**: 296-307.
- [ 22 ] Islam M A, Benhouria A, Asif M, *et al.* Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, **52**: 57-64.
- [ 23 ] Spataru A, Jain R, Chung J W, *et al.* Enhanced adsorption of orthophosphate and copper onto hydrochar derived from sewage sludge by KOH activation [J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(104): 101827-101834.
- [ 24 ] Liu Y Y, Ma S Q, Chen J W. A novel pyro-hydrochar via sequential carbonization of biomass waste: preparation, characterization and adsorption capacity [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **176**: 187-195.
- [ 25 ] 郑孟杰, 李继洲, 靳红梅, 等. 沉水植物生物炭对  $\text{Cr}^{6+}$  和磷的吸附特性 [J]. *生态与农村环境学报*, 2017, **33**(12): 1132-1139.
- Zheng M J, Li J Z, Jin H M, *et al.* Characterization of  $\text{Cr}^{6+}$  and phosphorus adsorptions of biochars derived from submerged plants [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2017, **33**(12): 1132-1139.
- [ 26 ] 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 等. 铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(3): 1220-1232.
- Zheng X Q, Wei A L, Zhang Y X, *et al.* Characteristic of nitrate adsorption in aqueous solution by iron and manganese Oxide/Biochar Composites [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(3): 1220-1232.
- [ 27 ] 常春, 刘天琪, 王踯婷, 等. 水热法制备玉米叶基生物炭对亚甲基蓝的吸附性能研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(7): 2680-2690.
- Chang C, Liu T Q, Wang Y T, *et al.* Hydrothermal preparation of maize leaf based biochar and its adsorption performance for methylene blue [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(7): 2680-2690.
- [ 28 ] Islam M A, Ahmed M J, Khanday W A, *et al.* Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, **203**: 237-244.
- [ 29 ] Qian W C, Luo X P, Wang X, *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **157**: 300-306.
- [ 30 ] Aljeboree A M, Alshirifi A N, Alkaim A F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, **10** Suppl 2: S3381-S3393.
- [ 31 ] 龚新怀, 辛梅华, 李明春, 等. 磁性响应茶渣制备及其对水溶液中亚甲基蓝的吸附 [J]. *化工进展*, 2019, **38**(2): 1113-1121.

- Gong X H, Xin M H, Li M C, *et al.* Preparation of magnetically responsive tea waste and its adsorption of methylene blue from aqueous solution [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, **38**(2): 1113-1121.
- [32] 李腾飞, 王利平, 杜嘉玮, 等. 污泥活性炭对亚甲基蓝吸附性能的研究[J]. *给水排水*, 2017, **43**(6): 20-25.
- [33] Foo K Y, Hameed B H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced  $K_2CO_3$  activation[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **104**: 679-686.
- [34] 高欢, 韦安磊, 郑晓青, 等. 小麦秸秆生物炭对水中对羟基苯甲酸乙酯的吸附特性[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(7): 2667-2679.
- Gao H, Wei A L, Zheng X Q, *et al.* Adsorption characteristic of ethyl paraben from aqueous solution using wheat straw biochar [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(7): 2667-2679.

## 《环境科学》连续 8 次荣获 “中国最具国际影响力学术期刊”称号

2019 年 10 月 28 日, 中国学术期刊(光盘版)电子杂志社(CNKI)等机构发布“2019 中国最具国际影响力学术期刊”评选结果。《环境科学》荣获“2019 中国最具国际影响力学术期刊”称号, 是唯一入选的环境科学与资源科学类中文期刊, 也是自首次评选以来连续 8 次获此殊荣。评选以期刊国际影响力指数进行排序, 遴选出排名前 5% (Top5%) 的期刊获评“中国最具国际影响力学术期刊”。

环境科学

## CONTENTS

PM <sub>2.5</sub> Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning .....	LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, <i>et al.</i> (1513)
Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities .....	LI Rui, LI Qing, XU Jian, <i>et al.</i> (1520)
Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models .....	HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (1535)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM <sub>2.5</sub> in Beijing and Six Surrounding Cities .....	ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, <i>et al.</i> (1544)
Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period .....	LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, <i>et al.</i> (1550)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu .....	WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1561)
Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer .....	YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1573)
Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry .....	WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, <i>et al.</i> (1582)
Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants .....	DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1589)
Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China .....	ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, <i>et al.</i> (1594)
Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea .....	YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, <i>et al.</i> (1607)
Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaoqing River Estuary in Recent Ten Years .....	FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, <i>et al.</i> (1619)
Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province .....	MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, <i>et al.</i> (1629)
Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir .....	MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, <i>et al.</i> (1636)
Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province .....	ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (1648)
Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland .....	WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (1657)
Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir .....	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (1666)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake .....	ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1676)
Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone .....	LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684)
Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar .....	DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (1692)
Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments .....	YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (1700)
Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing .....	CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, <i>et al.</i> (1709)
3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment .....	HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, <i>et al.</i> (1716)
Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO <sub>2</sub> Ceramic Ring Particle Electrode .....	SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, <i>et al.</i> (1725)
Degradation of AO7 with Magnetic Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System .....	XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (1734)
Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism .....	SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, <i>et al.</i> (1743)
Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation .....	ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, <i>et al.</i> (1752)
Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue .....	CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, <i>et al.</i> (1761)
Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II) .....	BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, <i>et al.</i> (1770)
Construction and Denitrification Performance of A <sup>2</sup> /O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System .....	LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, <i>et al.</i> (1779)
Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants .....	YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, <i>et al.</i> (1787)
Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor .....	WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (1794)
Realization Process of Nitrification and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment .....	ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, <i>et al.</i> (1801)
Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs .....	CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (1808)
Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO <sub>2</sub> ) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge .....	YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, <i>et al.</i> (1816)
Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities .....	LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, <i>et al.</i> (1825)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests .....	HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, <i>et al.</i> (1838)
Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China .....	YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, <i>et al.</i> (1847)
Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi .....	CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, <i>et al.</i> (1855)
Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing .....	WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, <i>et al.</i> (1864)
Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar .....	LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, <i>et al.</i> (1871)
Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer .....	XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, <i>et al.</i> (1880)
Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil .....	DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888)
Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals .....	YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, <i>et al.</i> (1904)
Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland .....	YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914)
Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field .....	ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (1921)
Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw .....	XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (1930)
Effect and Approach of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar to Improve Coastal Saline Soil .....	WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, <i>et al.</i> (1941)
Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert .....	MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, <i>et al.</i> (1950)
Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation .....	LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, <i>et al.</i> (1960)
Consumption Capacity of N <sub>2</sub> O in Paddy Soil and the Response Mechanism of <i>nosZ-I</i> -containing Communities .....	GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1968)
Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei .....	CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976)
Relationship Between Urban Industrialization and PM <sub>2.5</sub> Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC .....	LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, <i>et al.</i> (1987)