

目次

|                                                                |                                                            |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 气候变化对中国夏季臭氧影响                                                  | 胡安琪, 谢晓栋, 龚康佳, 侯宇晖, 胡建林 (1801)                             |
| 基于 EOF 分解和 KZ 滤波的 2019~2021 年中国臭氧时空变化及驱动因素分析                   | 王浩琪, 张裕芬, 罗忠伟, 王艳阳, 戴启立, 毕晓辉, 吴建会, 冯银厂 (1811)              |
| 华北工业城市夏季大气臭氧生成机制及减排策略                                          | 郑镇森, 姜建平, 张国涛, 李丽明, 徐勃, 杨文, 白志鹏 (1821)                     |
| 2015~2020 年中国城市 PM <sub>2.5</sub> -O <sub>3</sub> 复合污染时空演变特征   | 牛笑笑, 钟艳梅, 杨璐, 易嘉慧, 慕航, 吴倩, 洪松, 何超 (1830)                   |
| 2015~2021 年京津冀及周边地区 PM <sub>2.5</sub> 和臭氧复合污染时空特征分析            | 宋小涵, 燕丽, 刘伟, 贺晋瑜, 王亚晨, 黄同林, 李园园, 陈敏, 孟静静, 侯战方 (1841)       |
| 2000~2020 年中国典型经济区 PM <sub>2.5</sub> 时空变化及其与植被景观格局的关系          | 徐勇, 李欣怡, 黄雯婷, 郭振东, 盘钰春, 郑志威, 戴强玉 (1852)                    |
| 北京市核心区冬春季大气离子沉降量特征及来源解析                                        | 赵宇, 李贝贝, 黄玉虎, 梁静, 杨洪玲, 秦建平, 朱玲 (1865)                      |
| 南京近郊农田大气颗粒物及金属干沉降输入特征                                          | 刘翠英, 靳浩, 樊建凌 (1873)                                        |
| 西安冬季 PM <sub>2.5</sub> 中不同极性水溶性有机物的污染特征及氧化潜势                   | 罗玉, 黄沙沙, 张甜, 孙健, 沈振兴 (1882)                                |
| 机动车源和民用燃料源颗粒物中有机碳和元素碳的排放特征                                     | 王红磊, 刘思略, 孙杰娟, 刘煥武, 赵天良, 裴宇僊, 可玥, 武自豪, 刘诗云 (1890)          |
| 伊犁河谷核心区春季 PM <sub>2.5</sub> 组分特征及来源解析                          | 谷超, 徐涛, 马超, 伊布提哈尔·加帕尔, 郭丽瑶, 李新琪, 杨文 (1899)                 |
| 基于高分辨率网格的郑州市城镇居民 PM <sub>2.5</sub> 暴露浓度与健康风险变化评估               | 李媛, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 王申博, 王克, 张瑞芹 (1911)                     |
| 基于多源数据融合的河南省建材行业排放清单                                           | 刘晓, 胡京南, 王红梅, 杨丽, 张皓 (1924)                                |
| 开封市城区冬季大气挥发性有机物污染特征及来源解析                                       | 施雨其, 郑凯允, 丁玮婷, 刘金平, 陈洪光, 高光, 王玲玲, 王楠, 马双良, 郑瑶, 谢绍东 (1933)  |
| 2020 年和 2021 年南京城区臭氧生成敏感性和 VOCs 来源变化分析                         | 陆晓波, 王鸣, 丁峰, 喻义勇, 张哲海, 胡崑 (1943)                           |
| 北京市城区夏季大气 VOCs 变化特征及臭氧生成潜势                                     | 张蕊, 孙雪松, 王裕, 王飞, 罗志云 (1954)                                |
| 青岛市臭氧污染与非污染期间 VOCs 化学特征及来源解析                                   | 贾智海, 顾瑶, 孔翠丽, 宋江邦, 孟赫, 石来元, 吴建会, 刘保双 (1962)                |
| 基于总过氧自由基观测研究合肥市西郊夏季 O <sub>3</sub> 生成特征                        | 俞辉, 韦娜娜, 徐学哲, 刘芊芊, 姚易辰, 赵卫雄, 张为俊 (1974)                    |
| “大气十条”政策的节能降碳效果评估与创新中介效应                                       | 李少林, 王齐齐 (1985)                                            |
| 北京市减污降碳协同控制情景模拟和效应评估                                           | 俞珊, 张双, 张增杰, 翟艳芝, 刘桐坤 (1998)                               |
| 基于不同排放清单的长三角人为 CO <sub>2</sub> 排放模拟                            | 马心怡, 黄文晶, 胡凝, 肖薇, 胡诚, 张弥, 曹畅, 赵佳玉 (2009)                   |
| 武汉汉江水源水质变化趋势及风险分析                                              | 卓海华, 姜保峰, 徐杰, 陈洁, 陈杰, 兰秀薇, 范文重, 欧阳雪姣, 兰静 (2022)            |
| 长江武汉段水源地典型抗生素及抗性基因污染特征与生态风险评价                                  | 李柏林, 张贺, 王俊, 沙雪妮, 陈晓飞, 卓海华 (2032)                          |
| 陕北矿区典型河流多环芳烃的赋存特征、来源及毒性风险分析                                    | 吴喜军, 董颖, 赵健, 刘静, 张亚宁 (2040)                                |
| 典型湖泊有机聚集体时空特征及驱动因子                                             | 谢贵娟, 龚伊, 朱富成, 刘昌利, 卢宝伟, 邓辉, 汤祥明 (2052)                     |
| 桂林市不同功能型公园水体微塑料的分布特征及风险评估                                      | 李沛钊, 吴莉, 黄菲菲, 林才霞, 舒小华, 张倩 (2062)                          |
| 长江流域浮游植物群落的环境驱动及生态评价                                           | 张静, 胡愈圻, 胡圣, 黄杰 (2072)                                     |
| 环境异质性对三峡库区支流香溪河附石硅藻群落的影响及驱动作用                                  | 纪璐璐, 赵璐, 欧阳添, 杨宋琪, 郑保海, 杜雨欣, 李玉鑫, 李佳欣, 施军琼, 吴忠兴 (2083)     |
| 武汉市 3 种类型湖泊浮游植物群落特点及关键影响因素                                     | 张浩坤, 闵奋力, 崔慧荣, 彭雪, 张心怡, 张淑烟, 李竹栖, 葛芳杰, 张璐, 吴振斌, 刘碧云 (2093) |
| 重金属污染对不同生境中微生物群落结构的影响                                          | 何一凡, 肖新宗, 王佳文 (2103)                                       |
| 毫清河水体细菌群落的结构和分布特征                                              | 王森, 陈建文, 张红, 李君剑 (2113)                                    |
| 微塑料暴露对小棒指软珊瑚 ( <i>Sinularia microclavata</i> ) 共附生细菌群落结构和功能的影响 | 刘敏, 车文学, 曾映旭, 边伟杰, 吕淑果, 穆军 (2122)                          |
| 上海市从源头到龙头的饮用水新型污染物分布特征及健康风险评价                                  | 严棋 (2136)                                                  |
| 铝改性生物炭对水体低浓度氟的吸附特性                                             | 刘艳芳, 高玮, 刘蕊, 尹思婕, 张妙雨, 刘晓帅, 李再兴 (2147)                     |
| 典型雌激素在微塑料上的吸附特征及位点能量分布                                         | 刘姜艳, 郑密密, 胡嘉梧, 柳玉荣, 贺德春, 潘杰 (2158)                         |
| 面向工业园区废水臭氧氧化深度处理性能评价的模型污染物选择与评估                                | 辛勃, 单超, 吕路 (2168)                                          |
| 基于地理探测器和多源数据的耕地土壤重金属来源驱动因子及其交互作用识别                             | 张宏泽, 崔文刚, 刘绥华, 崔瀚文, 黄月美 (2177)                             |
| 基于 APCS-MLR 和 PMF 模型的煤矸山周边耕地土壤重金属污染特征及源解析                      | 马杰, 沈智杰, 张萍萍, 刘萍, 刘今朝, 孙静, 王玲灵 (2192)                      |
| 基于蒙特卡罗模拟的铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属健康风险评估                                  | 黄剑波, 姜登登, 温冰, 王磊, 石佳奇, 周艳 (2204)                           |
| 基于 BP 神经网络预测北京市加油站周边土壤多环芳烃含量                                   | 马赛炎, 魏海英, 马瑾, 刘奇缘, 吴颐杭, 屈雅静, 田雨欣, 赵文浩 (2215)               |
| 石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素时空分布及其风险评估                                       | 赵鑫宇, 陈慧, 赵波, 宋圆梦, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐, 李双江 (2223)                |
| 典型黑色岩系地质高背景区土壤和农产品重金属富集特征与污染风险                                 | 邓帅, 段佳辉, 宁墨兔, 谭林, 蒲刚, 陈际行, 齐小兵, 蒋尚智, 谢桃园, 刘意章 (2234)       |
| 岩溶区不同母质土壤 Cd 地球化学特征及玉米籽实 Cd 含量预测                               | 戴亮亮, 徐宏根, 巩浩, 彭志刚, 肖凯琦, 吴欢欢, 许青阳, 郭军, 汤媛媛, 张俊 (2243)       |
| 龙岩市不同利用类型土壤及农作物 Pb、Cd 和 As 污染风险与贡献分析                           | 王蕊, 陈楠, 张二喜 (2252)                                         |
| 小麦籽粒镉含量影响因素 Meta 分析和决策树分析                                      | 刘娜, 张少斌, 郭欣宇, 宁瑞艳 (2265)                                   |
| 黄土高原次生林演替过程土壤有机碳库及其化学组成响应特征                                    | 刘涵宇, 刘颖异, 张琦, 封伦, 高起乾, 任成杰, 韩新辉 (2275)                     |
| 短期氮磷添加对祁连山亚高山草地土壤呼吸组分的影响                                       | 江原, 甘小玲, 曹丰丰, 赵传燕, 李伟斌 (2283)                              |
| 黄河源区斑块退化高寒草甸土壤微生物多样性对长期封育的响应                                   | 杨鹏年, 李希来, 李成一, 段成伟 (2293)                                  |
| 不同海拔箭筈锦鸡儿根际和非根际土壤细菌群落多样性及 PICRUSt 功能预测                         | 李媛媛, 徐婷婷, 艾喆, 魏庐璐, 马飞 (2304)                               |
| 模拟酸雨及氮沉降对马尾松林土壤细菌群落结构及其多样性的影响                                  | 王楠, 钱少郁, 潘小承, 陈一磊, 白尚斌, 徐飞 (2315)                          |
| 磷石膏和碱蓬对盐渍化土壤盐及细菌群落结构的影响                                        | 刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (2325)                                    |
| 菌渣与化肥肥施对稻田土壤微生物群落组成及多样性的影响                                     | 耿和田, 王旭东, 石思博, 叶正钱, 周文晶 (2338)                             |
| 增氧对不同秸秆还田稻田田面水养分动态及温室气体排放的影响                                   | 胡锦涛, 薛利红, 钱聪, 魏利祥, 曹帅 (2348)                               |
| 外源褪黑素对胁迫下水稻幼苗生长和抗氧化系统的影响                                       | 储玉檀, 李颜, 黄益宗, 保琼莉, 孙红羽, 黄永春 (2356)                         |
| 面向 2035 的节能与新能源汽车全生命周期碳排放预测评价                                  | 付佩, 兰利波, 陈颖, 郝卓, 邢云翔, 蔡旭, 张春梅, 陈轶嵩 (2365)                  |
| 农田土壤微塑料分布、来源和行为特征                                              | 薄录吉, 李冰, 张凯, 马荣辉, 李彦, 王艳芹, 孙斌, 刘月岩 (2375)                  |
| 农田土壤除草剂污染的修复技术研究进展                                             | 胡芳雨, 安婧, 王宝玉, 徐明恺, 张惠文, 魏树和 (2384)                         |
| 我国黑土地农田土壤除草剂残留特征研究及展望                                          | 李睿, 吴秋梅, 赵归梅, 胡文友, 田康, 黄标, 吴祥为, 刘峰, 赵玉国, 赵永存 (2395)        |
| 《环境科学》征订启事(1910)                                               | 《环境科学》征稿简则(1984)                                           |
| 信息                                                             | (2167, 2191, 2324)                                         |

# 铝锆改性生物炭对水体低浓度氟的吸附特性

刘艳芳<sup>1,2</sup>, 高玮<sup>3</sup>, 刘蕊<sup>3</sup>, 尹思婕<sup>1,2</sup>, 张妙雨<sup>1,2</sup>, 刘晓帅<sup>1,2</sup>, 李再兴<sup>1,2\*</sup>

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018; 2. 河北省污染防治生物技术实验室, 石家庄 050018; 3. 河北科技大学建筑工程学院, 石家庄 050018)

**摘要:** 针对低浓度含氟水难处理, 氟超标排放造成水污染等问题, 制备了铝锆改性生物炭 (AZBC), 研究其对水体低浓度氟离子 ( $F^-$ ) 的吸附特性及吸附机制。结果表明, AZBC 是具有均匀孔隙结构的介孔生物炭, 能够快速吸附水体  $F^-$ , 可在 20 min 内达到吸附平衡。当初始  $\rho(F^-)$  为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , AZBC 投加量为  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $F^-$  去除率为 90.7%, 出水浓度低于  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。AZBC 的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  为 8.9, 推荐 pH 使用范围为 3.2~8.9。其吸附动力学符合拟二级动力学, 吸附过程符合 Langmuir 模型, 在 25、35 和 45℃ 下的最大吸附量分别为 8.91、11.40 和  $13.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 脱附  $F^-$ , 5 次循环使用后, AZBC 的吸附量下降约 15.9%。AZBC 的吸附机制为静电吸附和离子交换共同作用。以某工业园区污水厂污水为实验对象, 投加量为  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\rho(F^-)$  可降至  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下。

**关键词:** 生物炭; 氟化物; 吸附特性; 改性; 抗生素菌渣

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)04-2147-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202205104

## Adsorption Characteristics of Fluoride in Low-Concentration Water by Aluminum and Zirconium-Modified Biochar

LIU Yan-fang<sup>1,2</sup>, GAO Wei<sup>3</sup>, LIU Rui<sup>3</sup>, YIN Si-jie<sup>1,2</sup>, ZHANG Miao-yu<sup>1,2</sup>, LIU Xiao-shuai<sup>1,2</sup>, LI Zai-xing<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, Shijiazhuang 050018, China; 3. School of Civil Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** To deal with problems such as the difficult treatment of low-concentration fluoride-containing water and water pollution caused by excessive fluoride ( $F^-$ ) discharge, aluminum and zirconium-modified biochar (AZBC) was prepared and its adsorption characteristics and adsorption mechanism for low-concentration fluoride in water were studied. The results showed that AZBC was a mesoporous biochar with uniform pore structure. It could rapidly adsorb  $F^-$  from water and reach adsorption equilibrium within 20 min. When the initial  $\rho(F^-)$  was  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and the AZBC dosage was  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , the removal rate was 90.7%, and the effluent concentration was lower than  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . The  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  of AZBC was 8.9, and the recommended pH in practical application was 3.2~8.9. The adsorption kinetics accorded with pseudo-second order kinetics, and the adsorption process accorded with the Langmuir model. The maximum adsorption capacities at 25, 35, and 45℃ were 8.91, 11.40, and  $13.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. Fluoride could be desorbed by  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH. The adsorption capacity of AZBC decreased by approximately 15.9% after 5 cycles. The adsorption mechanisms of AZBC were the combination of electrostatic adsorption and ion exchange. Taking actual sewage as the experimental object, when the AZBC dosage was  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , the  $\rho(F^-)$  was reduced to below  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Key words:** biochar; fluoride; adsorption characteristics; modification; antibiotic residue

氟是人体所必需的微量元素, 而氟过量摄入则会导致氟斑牙、氟骨症和癌症等疾病<sup>[1]</sup>。我国对水体氟含量有着严格的规定, 氟化物污水排放标准为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[2]</sup>, 饮用水源中氟化物的限值为  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[3]</sup>, 不同的工业产业对氟排放也做出了不同规定。日趋严格的排放标准使得水体除氟技术引起了广泛关注。

目前, 水体除氟技术主要有混凝-沉淀法、电化学法、膜分离法和吸附法等<sup>[4]</sup>。凝聚法和沉淀法等传统的处理方法很难将氟化物削减到令人满意的水平, 例如国内常见的钙法除氟工艺, 出水浓度为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右, 不能满足深度除氟要求<sup>[5]</sup>。而膜分离法和电化学法成本较高, 限制了其在实际工程中的应用。吸附法被视为极具前景的方法, 具有选择性好、吸附快且出水水质高等优点, 尤其适用于深度处理或低浓度含氟水体的处理<sup>[6]</sup>。根据原材料不

同, 大致可将吸附剂分为金属基吸附剂、稀土类吸附剂和生物炭吸附剂等<sup>[7,8]</sup>, 其主要通过静电作用、离子交换、表面络合和氢键作用等机制吸附氟离子 ( $F^-$ )<sup>[9,10]</sup>。生物炭吸附剂多由废弃生物质限氧热解所得, 被普遍认为是实现水处理和固废处理的双赢方案<sup>[11,12]</sup>。汤家喜等<sup>[13]</sup>制备了花生壳生物炭, 对溶液中  $F^-$  的饱和吸附量达  $1.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 当初始  $\rho(F^-)$  为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 最大去除率为 70.6%。由于生物炭表面带负电荷, 因此对  $F^-$  吸附量较小, 通常采用金属离子改性的方式提高吸附效果<sup>[8,14]</sup>。徐凌云等<sup>[15]</sup>以废弃酒糟渣为原料热解制备生物炭, 并负

收稿日期: 2022-05-09; 修订日期: 2022-06-22

基金项目: 河北省自然科学基金项目 (E2020208054); 河北省重点研发计划项目 (21373602D)

作者简介: 刘艳芳 (1984~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染治理与控制, E-mail: lyftry@126.com

\* 通信作者, E-mail: li\_zaixing@163.com

载  $\text{Al}(\text{OH})_3$  进行改性,在初始  $\rho(\text{F}^-)$  为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{F}^-$  的去除率可达 90.0% 以上,出水  $\rho(\text{F}^-)$  低于  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 王建国<sup>[16]</sup> 制备了 La 改性柚子皮生物炭,较之未改性生物炭吸附效果显著提高,在初始  $\rho(\text{F}^-)$  为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{F}^-$  的最大去除率达到 90.5%. 可见,将金属改性生物炭用于  $\text{F}^-$  吸附是行之有效的深度处理技术.

青霉素菌渣是青霉菌生物发酵过程产生的残余物,含有大量粗蛋白、粗纤维和粗脂肪等有机物质,以其为原料,通过限氧热解所制备的生物炭具有高比表面积和丰富的含氧官能团等特点,并在热解过程中实现了菌渣的无害化处理<sup>[17]</sup>. 本文制备了高孔隙率的菌渣生物炭 HBC,以 HBC 为载体,通过负载双组分铝(Al)和锆(Zr)进行改性,得到除氟吸附剂 AZBC,对 AZBC 的结构特征进行表征,研究其在低浓度含氟水体下的吸附性能,分析其吸附机制,通过解决氟超标排放问题,以期对氟的深度处理提供新的方案.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

本研究中氯化钠、无水碳酸钾、硝酸铝、氢氧化锆、氢氧化钠和盐酸等试剂购自天津永大化学试剂有限公司,试剂纯度均为分析纯,化学溶液均用去离子水配制. 青霉素抗生素菌渣取自石家庄市某制药集团,经  $80^\circ\text{C}$  鼓风干燥箱烘干至恒重,随后粉碎过 60 目筛,在干燥器中保存备用. 实际含氟污水取自石家庄循环化工园区某污水厂,水质指标见 2.9 节.

### 1.2 改性生物炭的制备

#### 1.2.1 高孔隙菌渣生物炭的制备

高孔隙菌渣生物炭是根据先前研究方法制备<sup>[18]</sup>. 将青霉素菌渣和无水碳酸钾以质量比 1:1 比例添加,加入去离子水,浸渍活化 2 h,随后离心并烘干;将预活化的菌渣在氮气氛围下,以  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至  $600^\circ\text{C}$ ,并保温 2 h,待冷却至室温后,用  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸浸泡,以去除多余碳酸钾与灰分,随后用去离子水洗至中性并烘干,得到高孔隙菌渣生物炭(HBC).

#### 1.2.2 铝锆改性生物炭的制备

称取 7.50 g 硝酸铝、3.22 g 氢氧化锆和 2 g HBC,加入 100 mL 去离子水,在磁力搅拌器上搅拌 2 h,然后逐滴加入  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液调整 pH 至 12,继续搅拌 2 h,随后陈化 10 h,过滤并用去离子水反复洗涤至上清液为中性,再置于  $110^\circ\text{C}$  烘箱中烘干,得到铝锆改性生物炭(AZBC).

## 1.3 吸附实验

### 1.3.1 投加量对氟去除率影响

分别称取 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和 1.2 g AZBC 于各离心管中,加入 40 mL 初始浓度为 5、10 和  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaF 溶液,即投加量  $5 \sim 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在 pH 为 7,温度为  $25^\circ\text{C}$ ,转速为  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下恒温振荡 2 h,过滤并测定滤液中的  $\text{F}^-$  浓度.

### 1.3.2 初始 pH 对吸附氟的影响

称取 0.1 g AZBC 于离心管中,加入 40 mL 初始浓度为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaF 溶液,调节初始 pH 为 2 ~ 12,在温度为  $25^\circ\text{C}$ ,转速为  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下恒温振荡 2 h,过滤并测定滤液中的  $\text{F}^-$  浓度.

### 1.3.3 共存阴离子对吸附氟的影响

称取 0.1 g AZBC 于离心管中,加入 40 mL 初始浓度为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaF 溶液,再分别添加  $\text{NaNO}_3$ 、NaCl、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,使  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度分别为 0、10、100  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在 pH 为 7,温度为  $25^\circ\text{C}$ ,转速为  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下恒温振荡 2 h,过滤并测定滤液中的  $\text{F}^-$  浓度.

### 1.3.4 吸附动力学

称取 0.1 g AZBC 于离心管中,加入 40 mL 初始浓度为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaF 溶液,在 pH 为 7,温度为  $25^\circ\text{C}$ ,转速为  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下恒温振荡至预定时间点,过滤并测定滤液中的  $\text{F}^-$  浓度.

### 1.3.5 吸附等温线

称取 0.1 g AZBC 于离心管中,加入 40 mL 一系列初始浓度不同( $1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的 NaF 溶液,在温度分别为 25、35 和  $45^\circ\text{C}$ ,pH 为 7,转速为  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下恒温振荡 2 h,过滤并测定滤液中的  $\text{F}^-$  浓度.

### 1.3.6 解吸与循环

称取 0.1 g 吸附饱和的 AZBC,置于 40 mL 浓度分别为 0.5、1 和  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH、NaCl 和 HCl 溶液中,在 pH 为 7,转速为  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下恒温振荡 2 h,过滤并测定滤液中的  $\text{F}^-$  浓度,计算脱附量. 在确定解吸液后,称取 0.1 g AZBC,以初始浓度  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,其他条件相同,进行吸附-脱附循环实验.

## 1.4 分析方法

$\text{F}^-$  浓度采用离子选择电极法(GB 7484-87)进行测定分析,该方法的检测限为  $0.05 \sim 1900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以  $\text{F}^-$  计). 采用式(1)计算氟的去除率,式(2)计算平衡吸附量,式(3)计算解吸量.

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = (c_0 - c_e)V/m \quad (2)$$

$$q_d = c_d \times V_d/m \quad (3)$$



式中,  $R$  为氟的去除率, %;  $c_0$  为初始时吸附质的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $c_e$  为平衡时吸附质的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $c_d$  为解吸时吸附质的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$  为溶液体积,  $\text{L}$ ;  $V_d$  为解吸液体积,  $\text{L}$ ;  $m$  为吸附剂质量,  $\text{g}$ .

吸附动力学采用拟一级动力学方程[式(4)]、拟二级动力学方程[式(5)]和颗粒内扩散方程[式(6)]对数据进行拟合<sup>[19]</sup>.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{4}$$

$$q_t = q_e^2 k_2 t / (1 + q_e k_2 t) \tag{5}$$

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \tag{6}$$

式中,  $t$  为吸附时间,  $\text{min}$ ;  $q_t$  为  $t$  时刻时的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_e$  为平衡时的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_1$  为准一级动力学模型的速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级动力学模型的速率常数,  $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ ;  $k_d$  为颗粒内扩散模型的速率常数,  $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$ ;  $C$  为常数, 颗粒内扩散方程的截距.

吸附等温线采用 Langmuir 模型[式(7)]和 Freundlich 模型[式(8)]对数据进行拟合<sup>[20]</sup>.

$$q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \tag{7}$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \tag{8}$$

式中,  $c_e$  为平衡时吸附质的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $q_e$  为平衡时吸附质的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_m$  为吸附剂的最大吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_L$  为 Langmuir 常数;  $K_F$  为 Freundlich 常数;  $n$  为与吸附强度有关的常数.

1.5 表征方法

采用全自动比表面积及孔隙分析仪

(Micromeritics ASAP 2460, USA)测定生物炭孔隙结构特征; 通过扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7800F, Japan) 观测生物炭的形貌结构, 能谱仪 (EDS, Oxford X-max 80, UK) 与扫描电镜连接测定生物炭的表面元素; 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Ultima IV, Japan) 测定生物炭的晶体结构; 采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Thermo Scientific Nicolet iS20, USA) 测定生物炭的官能团类型; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Fisher ESCALAB XI+, USA) 测定生物炭的化学成分和价态.

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

对生物炭改性前后进行  $\text{N}_2$  吸附-脱附实验测定生物炭孔隙结构特征, 结果如表 1 所示. 制备的 HBC 具有较大比表面积, 以微孔为主, 平均孔径为  $1.757\text{nm}$ , 总比表面积达到  $991.39\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 根据平均孔径确定 HBC 为微孔生物炭. 对 HBC 进行改性后, AZBC 孔隙结构发生变化, 总比表面积从  $991.39\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  下降至  $643.90\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 微孔数量与孔容也有所下降, 平均孔径上升至  $2.118\text{nm}$ , AZBC 由改性前的微孔生物炭转变为介孔生物炭, 但仍保持了 76.3% 的微孔结构. 这可能是 Al 和 Zr 以氧化物形式占据了 HBC 部分微孔与表面, 使得 AZBC 孔隙结构发生变化. 有研究表明<sup>[21]</sup>, 介孔材料可以快速运输污染物到介孔表面的活性位点, 减少传质阻力, 并且提高材料再生效果.

表 1 改性前后生物炭孔隙结构特征

Table 1 Pore structure before and after biochar modification

| 样品   | 总比表面积<br>/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | 微孔比表面积<br>/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | 孔容<br>/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ | 平均孔径<br>/ $\text{nm}$ |
|------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|
| HBC  | 991.39                                    | 901.45                                     | 0.435                                   | 1.757                 |
| AZBC | 643.90                                    | 491.27                                     | 0.341                                   | 2.118                 |

对生物炭改性前后进行 SEM 表征, 并对 AZBC 进行 EDS-Mapping 分析, 结果如图 1 和图 2 所示. HBC 表面粗糙, 具有丰富的孔隙结构, 并且孔隙大小均匀, 表面的颗粒状物质可能是酸洗疏通孔道后的残留结构. 改性后, AZBC 的孔隙更为密致, 但仍保持了有序的孔道结构, 这使得  $\text{F}^-$  可以快速进入 AZBC 的孔道内, 与 AZBC 表面的吸附位点结合. SEM 与 BET 结果证实了负载金属氧化物极大地改变了 HBC 的结构. 根据 EDS-Mapping 结果, AZBC 表面检测出 Al 元素和 Zr 元素的存在, 说明金属离子被成功负载, 并且 AZBC 表面 Zr 元素密度大于 Al 元素. 通过金属离子的负载, 能够提高 AZBC 表面正电荷, 这对于  $\text{F}^-$  的吸附是有利的. 有关 AZBC 表面

电荷将在 2.3 节详细讨论.

对生物炭改性前后进行 XRD 表征, 结果如图 3 所示. HBC 没有出现明显衍射峰, 不含有晶体结构. 改性后, AZBC 在  $18.8^\circ$ 、 $20.2^\circ$ 、 $27.8^\circ$ 、 $40.6^\circ$ 、 $53.2^\circ$ 、 $63.8^\circ$ 、 $64.4^\circ$ 、 $70.7^\circ$  和  $78.9^\circ$  处出现衍射峰, 经过比对, 符合标准卡片 (PDF#74-1119), 鉴定为三羟铝石, 即 Al 以  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  形式负载于 HBC 上, 有研究表明<sup>[22]</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  可通过其羟基结构与  $\text{F}^-$  进行离子交换, 从而有效去除水体  $\text{F}^-$ . AZBC 没有检测出 Zr 相关峰值, 在  $25^\circ$  附近显示为短程有序而长程无序的宽峰, 结合 EDS-Mapping 结果和文献[23]分析, 表明 Zr 以低结晶度的无定形水合氧化物形式负载于 HBC. 有研究表明<sup>[24]</sup>, 无定形氧化锆

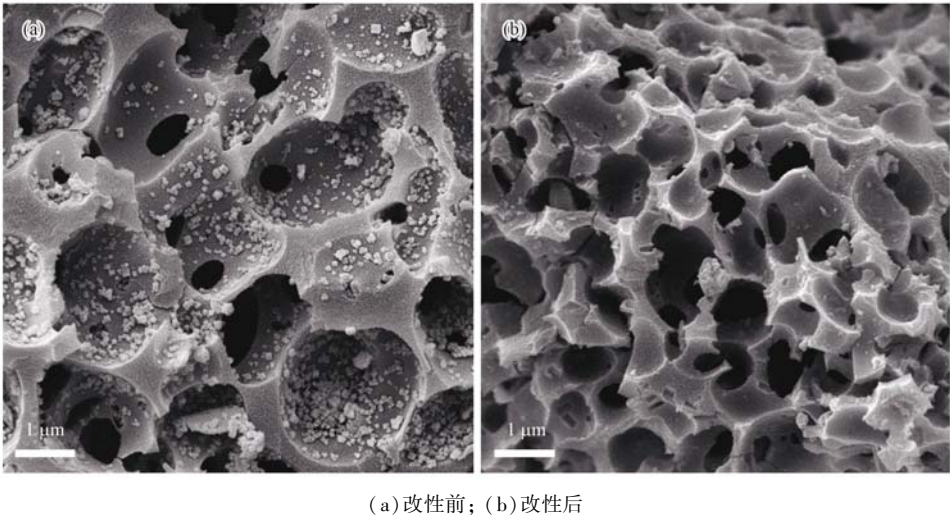


图 1 改性前后生物炭 SEM 表征结果

Fig. 1 SEM before and after modification of biochar

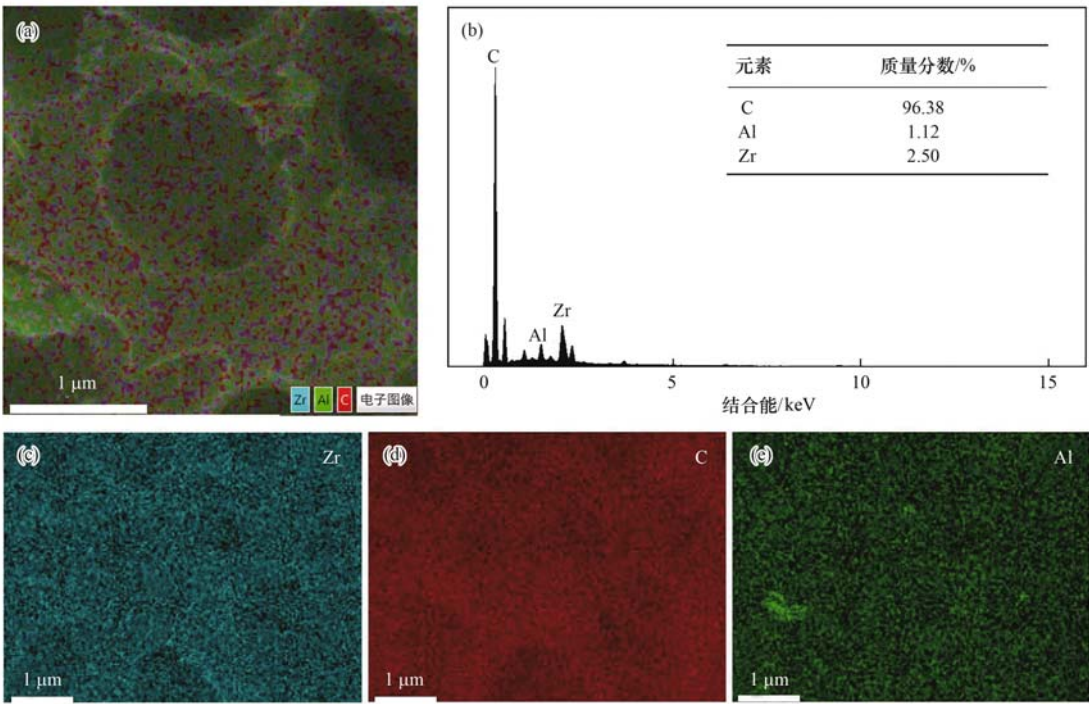


图 2 AZBC EDS-Mapping 表征结果

Fig. 2 EDS-Mapping of AZBC

可以通过表面络合或离子交换捕获  $F^-$ , 使吸附剂具有吸附氟的能力.

对生物炭改性前后进行 FT-IR 表征, 结果如图 4 所示. HBC 的吸收峰主要出现在  $3\,412$ 、 $1\,555$  和  $1\,100\text{ cm}^{-1}$  处, 分别对应  $-OH$ 、 $C=C$  和  $C-O$  基团<sup>[25~27]</sup>, 表明 HBC 有稳定的炭结构与丰富的含氧官能团. 改性后,  $3\,431\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰明显增强, 这与无定形氧化锆的  $Zr-OH-Zr$  基团和三羟铝石的  $-OH$  基团负载有关<sup>[28,29]</sup>.  $1\,019\text{ cm}^{-1}$  处的偏移, 可能与  $Zr-O$  基团负载有关<sup>[30]</sup>.  $788$  和  $533\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可以归属于  $Al-O$  和  $Zr-O$  基团<sup>[30,31]</sup>.

FT-IR 结果证实了 AZBC 成功负载 Al 和 Zr, 并保持了稳定的炭结构.

### 2.2 投加量对氟去除率影响

本文研究了 AZBC 在 3 种不同浓度  $F^-$  溶液下的去除率, 结果如图 5 所示, 可以看到去除率随着 AZBC 的投加量增加而提高. 当初始  $\rho(F^-)$  为  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 投加量大于  $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  即可满足剩余浓度小于  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 达到《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 要求, 当投加量为  $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 最大去除率达到  $90.5\%$ . 当初始  $\rho(F^-)$  为  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 去除率随投加量的增加由  $45.1\%$  上升至  $90.7\%$ , 投加量分别



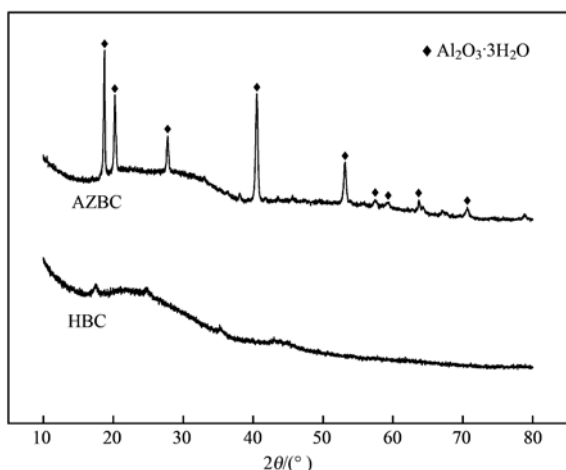


图3 改性前后生物炭 XRD 表征结果

Fig. 3 XRD pattern before and after modification of biochar

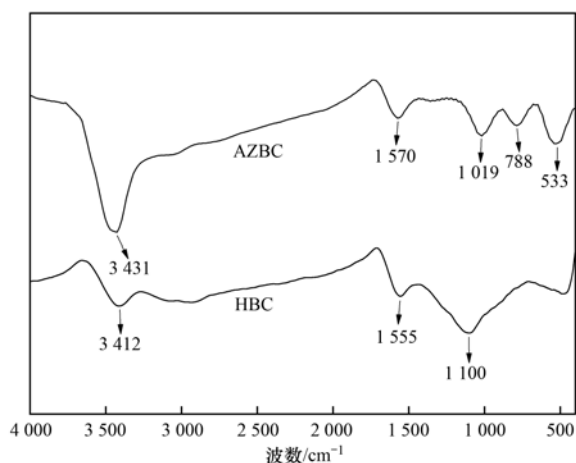


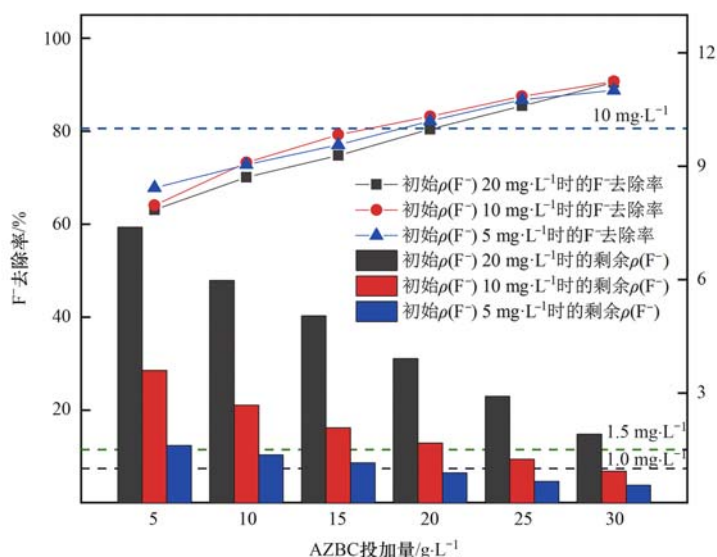
图4 改性前后生物炭 FT-IR 表征结果

Fig. 4 FT-IR spectrum of AZBC before and after modification

为  $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,可控制剩余浓度分别在  $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下,达到《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) V 类水和 III 类水要求. 当处理初始  $\rho(\text{F}^-)$  为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的低浓度含氟水体,投加量大于  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,可控制剩余浓度在  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以下,满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) III 类水要求. 因此 AZBC 可有效控制  $\text{F}^-$  浓度,可用于含氟水体的深度处理.

### 2.3 初始 pH 对氟吸附影响

本文研究了初始 pH 对  $\text{F}^-$  吸附量的影响,当初始 pH 为 2、4、6、8、10 和 12 时, $\text{F}^-$  吸附量分别为  $5.80$ 、 $4.19$ 、 $3.68$ 、 $3.49$ 、 $2.88$  和  $1.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . AZBC 对  $\text{F}^-$  的吸附量随 pH 的升高而减小,这与 AZBC 在不同 pH 水溶液下的表面电荷有关<sup>[32]</sup>. 根据文献<sup>[33]</sup>所描述的方法,测量了 HBC 和 AZBC 的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ,分别为 4.9 和 8.9. 负载金属 Al 和 Zr,成功提高了 AZBC 的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . 当溶液  $\text{pH} < 8.9$  时,AZBC 表面质子化,带正电荷. 当溶液  $\text{pH} > 8.9$  时,AZBC 表面去质子化,带负电荷. 酸性条件下,AZBC 通过静电吸附作用协同离子交换机制捕获  $\text{F}^-$ ,而碱性条件下 AZBC 因去质子化与  $\text{F}^-$  产生静电排斥,削弱离子交换过程. 另外,pH 过高,也会导致  $\text{OH}^-$  与  $\text{F}^-$  竞争,降低吸附效果<sup>[27]</sup>. 因此酸性条件下有利于  $\text{F}^-$  的吸附. 值得注意的是,当  $\text{pH} < 3.2$  时,部分  $\text{F}^-$  发生水解反应形成  $\text{HF}$ <sup>[27]</sup>,AZBC 无法通过静电作用或离子交换直接吸附  $\text{HF}$ ,导致  $\text{F}^-$  不能充分去除. 因此,当 AZBC 用于低浓度含氟水体的去除时,推荐 pH 使用

图5 AZBC 投加量对  $\text{F}^-$  去除率影响Fig. 5 Effect of dosage of AZBC on  $\text{F}^-$  removal rate

范围为 3.2 ~ 8.9.

### 2.4 共存阴离子对氟吸附影响

实际水体中不可避免地存在其他阴离子,因此

研究共存阴离子对  $\text{F}^-$  去除的影响,结果如图 6 所示.  $\text{Cl}^-$  对  $\text{F}^-$  吸附没有干扰, $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  仅在高浓度条件下有轻微干扰,与龙敏等<sup>[34]</sup>研究的结果一致.

而  $\text{CO}_3^{2-}$  会与  $\text{F}^-$  吸附产生严重竞争,在  $\rho(\text{CO}_3^{2-})$  为  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时降至原有吸附量的 43%,在  $\rho(\text{CO}_3^{2-})$  为  $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时降至原有吸附量的 25%。这是因为,在 pH 为 7 的条件下,AZBC 主要通过  $-\text{OH}$  离子交换吸附  $\text{F}^-$ 。有研究表明, $\text{CO}_3^{2-}$  会和吸附剂上的一  $\text{OH}$  通过配体交换形成内球络合物<sup>[35]</sup>,与  $\text{F}^-$  竞争吸附位点,导致  $\text{F}^-$  吸附能力严重下降。

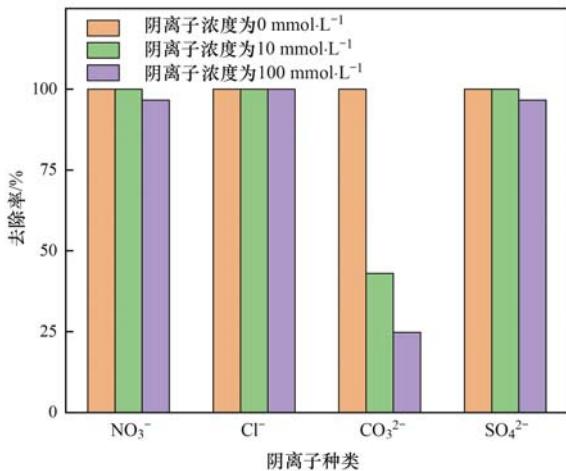


图 6 共存阴离子对 AZBC 氟去除率影响

Fig. 6 Effect of coexisting anions on fluoride removal rate of AZBC

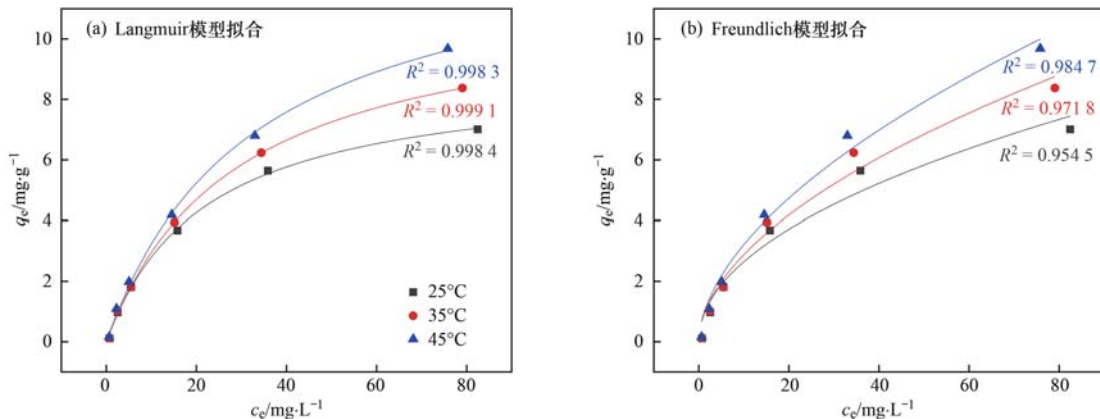


图 7 氟吸附等温线模型拟合曲线

Fig. 7 Fitting curve of fluoride adsorption isotherm

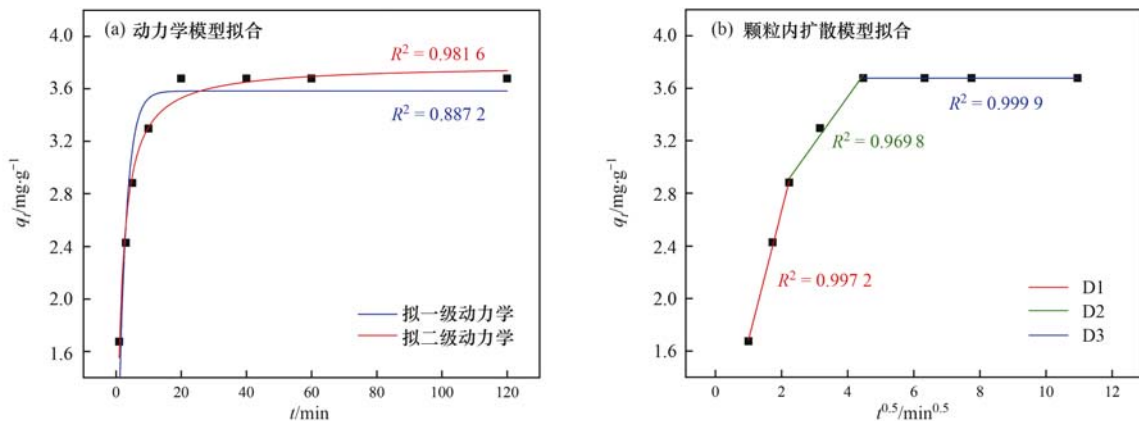


图 8 氟吸附动力学拟合曲线

Fig. 8 Fitting curve of fluoride adsorption kinetics

## 2.5 吸附等温线

本文研究了不同初始浓度及不同温度对  $\text{F}^-$  吸附量的影响,并对结果进行吸附等温线模型拟合,结果如图 7 所示。可以看到随着  $\text{F}^-$  浓度的增加,AZBC 吸附量也随之增加,这与 AZBC 表面可吸附利用位点数量比率有关<sup>[36]</sup>。在初始  $\rho(\text{F}^-)$  为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,在 25、35 和 45℃ 下的  $\text{F}^-$  吸附量分别达到了 7.00、8.37 和 9.68  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。另一方面,随着反应温度的增加,AZBC 吸附量同样上升,说明 AZBC 吸附  $\text{F}^-$  的过程是吸热反应,温度升高有利于吸附反应的进行。从模型拟合结果来看,Langmuir 模型 ( $R^2 > 0.99$ ) 较之 Freundlich 模型 ( $R^2 > 0.95$ ),可以更好地描述 AZBC 的吸附过程,AZBC 的最大吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 分别达到 8.91 (25℃)、11.40 (35℃) 和 13.76 (45℃)。Langmuir 模型假设吸附过程为单层吸附,一旦该位点被吸附质占据,该位点将不再继续吸附,适用于描述均匀表面上的吸附过程<sup>[37]</sup>。

## 2.6 吸附动力学

本文研究了吸附时间对  $\text{F}^-$  吸附量的影响,并对结果进行动力学模型拟合,结果如图 8 所示。可以看到,AZBC 在 5 min 就达到了平衡吸附量的 78.3%,

实现污染物的快速吸附. 在随后的 5 ~ 10 min 吸附反应趋向平衡, 在 20 min 时达到了吸附平衡,  $F^-$  平衡吸附量为  $3.68\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 溶液剩余  $F^-$  浓度不再降低. 这与反应初期, AZBC 表面具有充足的吸附位点有关, 随后由于  $F^-$  浓度降低, 传质力降低, 反应速度减缓, 逐渐达到吸附平衡.

采用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型对数据进行拟合, 拟合结果见图 8(a). 拟一级动力学基于吸附速率受扩散步骤控制的假设, 而拟二级动力学基于吸附速率受化学吸附机制控制的假设<sup>[38,39]</sup>. 根据拟合结果, 拟二级动力学 ( $R^2 = 0.9816$ ) 比拟一级动力学 ( $R^2 = 0.8872$ ) 能更好地描述吸附过程, 表明 AZBC 对  $F^-$  的吸附过程主要为化学吸附, 受多种因素影响, 如离子交换、配体交换和静电吸附等.

为确定吸附反应的速率控制步骤, 采用颗粒内扩散模型对数据进行拟合, 拟合结果见图 8(b). 颗粒内扩散模型包含 3 个阶段, 吸附质从溶液扩散到吸附剂的外表面(外部扩散, D1)、吸附质在吸附剂孔隙内的扩散(颗粒内扩散, D2)和吸附质被吸附在吸附剂上的吸附位点上(吸附平衡, D3)<sup>[38]</sup>. 观察到吸附速率逐渐降低. 在 D1 阶段, 溶液和 AZBC 之间的浓度差是吸附反应的驱动力, 此阶段吸附速率最快. 当 AZBC 的外表面吸附饱和时,  $F^-$  继续沿着孔道扩散到 AZBC 内部. 由于传质阻力的增加, D2 阶段的吸附速率明显降低. 最后 AZBC 的吸附位点饱和, 达到吸附平衡. 颗粒内扩散模型的线性拟合曲线没有经过原点, 可以推断吸附速率由表面吸附阶段和颗粒内扩散阶段共同控制<sup>[39,40]</sup>.

2.7 循环性能和吸附性能对比

本文首先探究了 3 种不同解吸液在不同浓度下的解吸效果, 用于确定最佳解吸条件. 本实验显示, HCl 解吸液未检测出  $F^-$  的存在. NaCl 解吸量极低, 在  $c(\text{NaCl})$  为  $0.5 \sim 2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 解吸量约  $0.19\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 只有 NaOH 可有效解吸 AZBC, 在  $c(\text{NaOH})$  为  $0.5$ 、 $1$  和  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 解吸量分别为

$1.27$ 、 $1.57$  和  $1.63\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 当  $c(\text{NaOH})$  由  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 解吸量仅增加了  $3.8\%$ , 说明  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  能够充分解吸 AZBC. 解吸液的解吸效果可能与 AZBC 的吸附机制有关, 当采用 NaOH 作为解吸液时, 溶液呈碱性, AZBC 表面去质子化, 呈负电荷排斥  $F^-$ , 并且溶液中  $\text{OH}^-$  可能与 AZBC 发生离子交换反应, 置换出  $F^-$ , 因此解吸效果远超其他 2 种解吸液. 所以确定  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 作为 AZBC 最佳解吸液, 用于接下来的吸附-解吸循环实验.

随后在设定的条件下进行 5 次吸附-解吸循环实验, 结果如图 9 所示. 吸附量由第 1 次的  $3.68\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  降至第 5 次的  $3.09\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 下降约  $15.9\%$ . 解吸量由  $1.57\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  下降至  $1.38\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 保持较为稳定的解吸效果. AZBC 显示出优秀的循环性能, 可有效降低使用成本.

表 2 对比了 AZBC 与其他研究所报道的除氟吸附剂, 其中 AZBC、 $\text{ZrO}_2/\text{BC}$ 、WMRBC 和 ACRPSAC 均为生物炭基吸附剂, 载钼天然沸石为天然硅铝酸盐基吸附剂, 磁性氧化镁和多孔球状活性  $\text{MgO}$  为金属基吸附剂. 对比其他吸附剂, AZBC 的主要优势在于其快速的吸附速度, 20 min 即达到了吸附平衡, 同

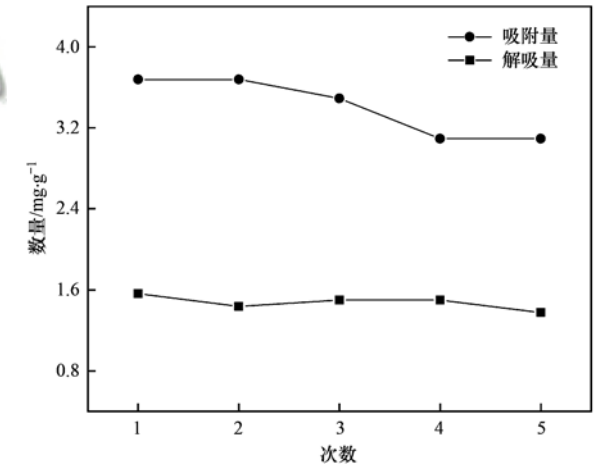


图9 循环次数对氟吸附和解吸能力影响

Fig. 9 Effect of cycle time on adsorption and desorption capacity of fluoride

表 2 不同吸附剂对氟化物吸附效果对比

Table 2 Comparison of fluoride adsorption effect of different adsorbents

| 样品                       | 主要原料     | 制备或改性方法   | 最大吸附量<br>/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 吸附平衡时间<br>/ $\text{min}$ | 文献   |
|--------------------------|----------|-----------|------------------------------------------|--------------------------|------|
| AZBC                     | 青霉素菌渣    | 共沉淀法      | 8.91                                     | 20                       | 本研究  |
| $\text{ZrO}_2/\text{BC}$ | 茶树籽壳     | Zr 浸渍-热解法 | 9.63                                     | 180                      | [41] |
| WMRBC                    | 西瓜皮      | 热解法       | 9.50                                     | 180                      | [42] |
| ACRPSAC                  | 棕榈壳      | Al 沉淀法    | 4.10                                     | 120                      | [43] |
| 载钼天然沸石                   | 天然沸石     | La 浸渍-煅烧法 | 1.23                                     | 180 ~ 300                | [44] |
| 磁性氧化镁                    | 硫酸亚铁和硝酸镁 | 微波-煅烧法    | 36.48 ~ 62.35                            | 240                      | [45] |
| 多孔球状活性 $\text{MgO}$      | 氯化镁      | 均匀沉淀法     | 52.67                                    | 60                       | [46] |

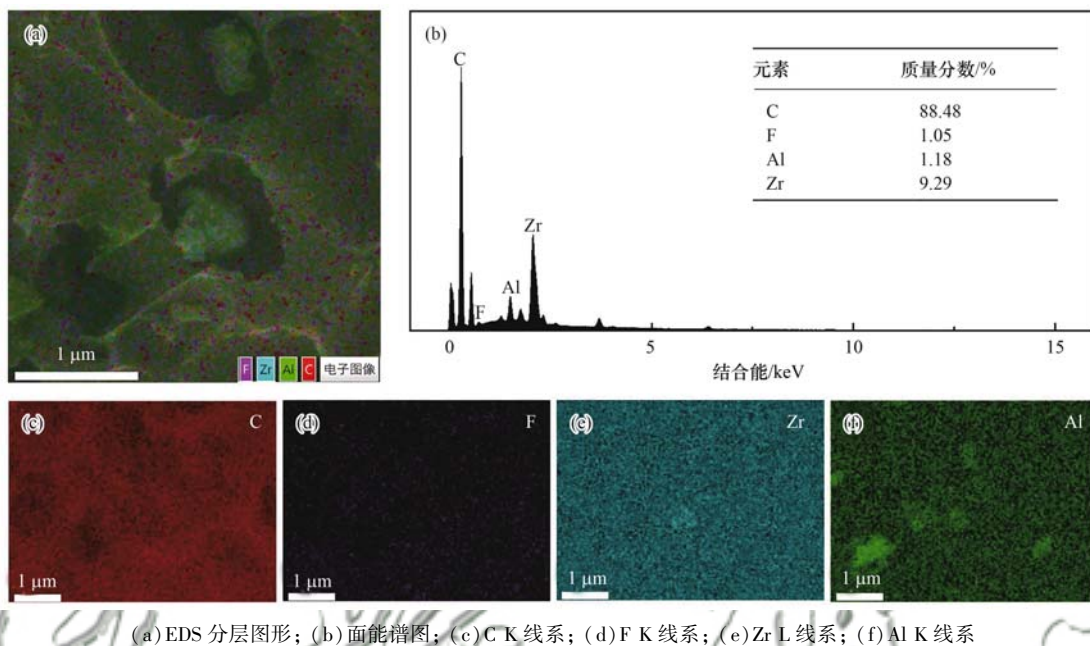


时 AZBC 在低浓度含氟水体的去除率较高,是其他吸附剂所不具备的优势. 虽然 AZBC 的最大吸附量较之金属基吸附剂的最大吸附量仍有一定差距,但 AZBC 表现出了优秀的循环使用能力,弥补了最大吸附量上的差距. 综合低浓度含氟水体处理效率和吸附剂制备成本,AZBC 具有一定优势.

## 2.8 吸附机制

对吸附后的 AZBC 进行 EDS-mapping 分析,见图 10. AZBC 表面检测出了均匀分布的 F 元素, $F^-$  被成功吸附,这与 Langmuir 模型所描述的均匀表面上的吸附过程一致.

通过 FT-IR 对比 AZBC 吸附前后官能团变化,



(a) EDS 分层图形; (b) 面能谱图; (c) C K 线系; (d) F K 线系; (e) Zr L 线系; (f) Al K 线系

图 10 AZBC 吸附后 EDS-Mapping 表征结果

Fig. 10 EDS-Mapping of AZBC after fluoride adsorption

结果如图 11.  $3\,431\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰消失,并偏移至  $3\,045\text{ cm}^{-1}$  处,说明吸附过程中主要参与反应的基团为  $-\text{OH}$ . 而其他峰值无明显变化,说明没有直接参与到吸附反应中. 有研究报道<sup>[24]</sup>,  $F^-$  和  $\text{OH}^-$  是等电子体,具有相似的离子半径,并且与  $\text{OH}^-$  相比, $F^-$  与  $\text{Zr}^{4+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  的配位能力更强,因此  $F^-$  能够通过与  $-\text{OH}$  进行离子交换或配体交换实现  $F^-$  吸附.

通过 XPS 进一步分析 AZBC 的吸附机制,结果如图 12. 对 AZBC 进行全谱图扫描,检测出强烈的 C、O、Zr 和 Al 峰. 吸附后,在  $684.42\text{ eV}$  处检测到 F 1s 峰值,原子比为 1.58%,表明  $F^-$  被成功吸附. 随后对 O 1s 进行分峰拟合,结果显示在  $530.30$ 、 $531.90$  和  $532.88\text{ eV}$  出现了 3 个峰值,分别对应晶格氧  $\text{M}-\text{O}$ 、羟基氧  $\text{M}-\text{OH}$  和吸附水  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[30,32]</sup>. 吸附后, $\text{M}-\text{O}$  由 15.48% 上升至 23.63%, $\text{M}-\text{OH}$  由 62.73% 下降至 45.34%, $\text{H}_2\text{O}$  由 21.78% 上升至 31.03%.  $\text{M}-\text{OH}$  的降低表明  $-\text{OH}$  在  $F^-$  吸附过程中起着重要作用,主要是通过  $F^-$  置换  $-\text{OH}$  进行离子交换<sup>[47]</sup>,而  $\text{H}_2\text{O}$  的增加是由于  $\text{M}-\text{OH}$  中的羟基被  $F^-$  取代,在吸附  $F^-$  过程中形成水<sup>[32]</sup>.

根据  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  分析,当溶液  $\text{pH} < 8.9$ ,由于 AZBC 的质子化,会对  $F^-$  产生强烈静电吸附作用,初始 pH

影响实验也证实了静电吸附在 AZBC 吸附过程中的贡献.

因此, AZBC 对  $F^-$  的吸附机制可以总结为: (I) 静电吸附; 和 (II)  $-\text{OH}$  与  $F^-$  间的离子交换.

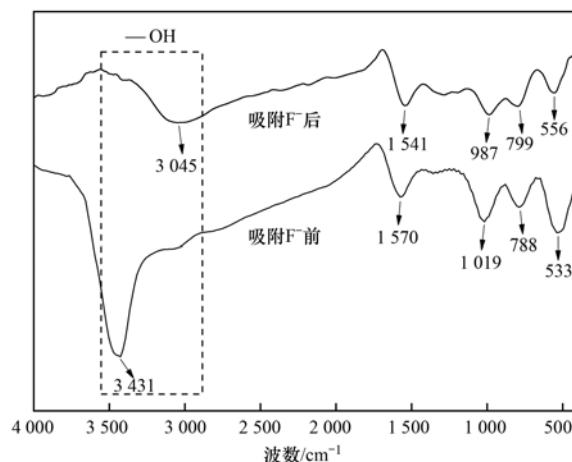


图 11 AZBC 吸附前后 FT-IR 分析

Fig. 11 FT-IR spectrum of AZBC before and after fluoride adsorption

## 2.9 实际水体除氟性能研究

对某污水厂实际水样进行除氟实验,一周内随机 3 d 进行取水测定,水样水质与实验结果如表 3 所示. 投加量是根据 2.2 节实验结果和实际水体  $F^-$  浓度确定的,最终确定投加量为  $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . 经过 20

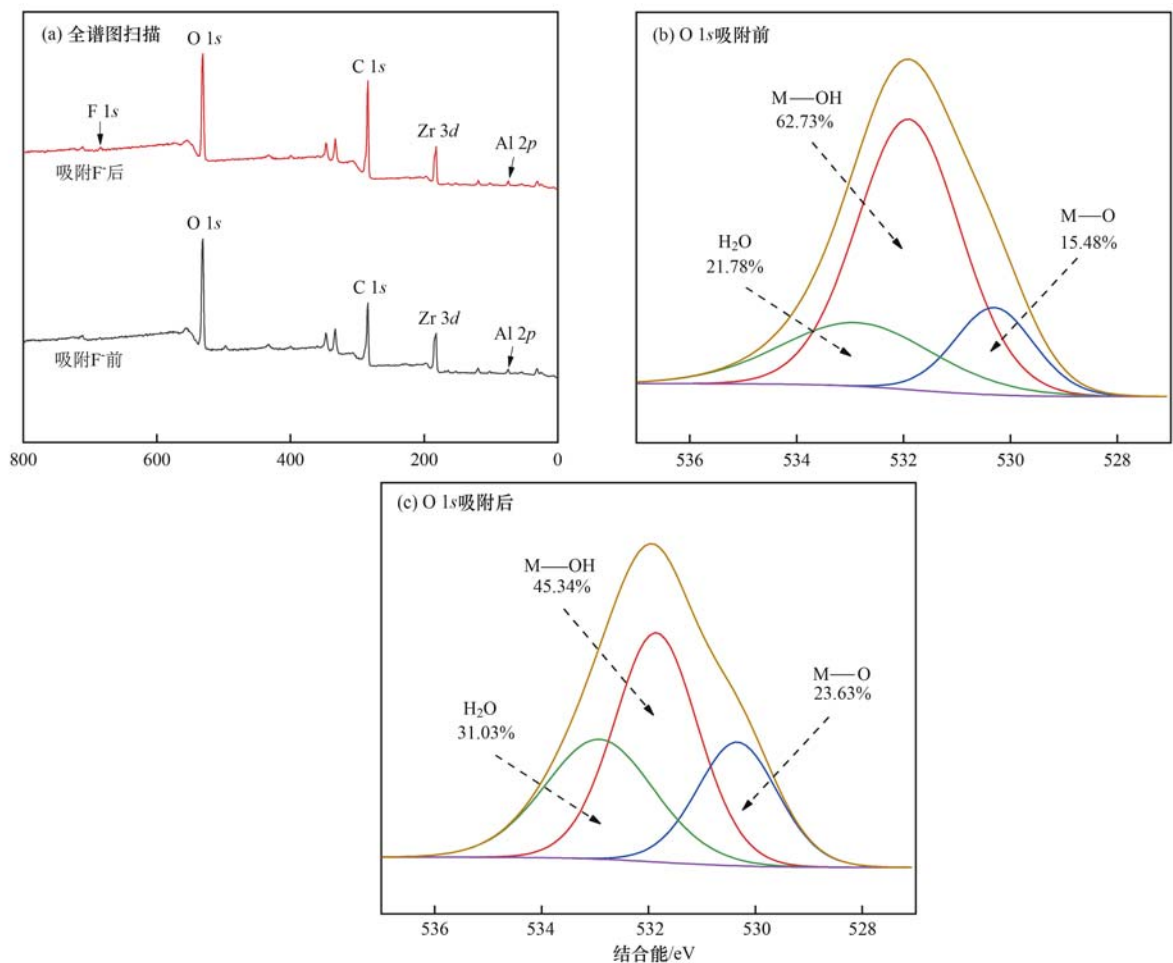


图 12 AZBC 吸附前后 XPS 分析

Fig. 12 XPS spectrum of AZBC before and after fluoride adsorption

表 3 实际水体处理前后水质变化/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

| 水质指标         | 第 1 次 |      | 第 2 次 |      | 第 3 次 |      |
|--------------|-------|------|-------|------|-------|------|
|              | 处理前   | 处理后  | 处理前   | 处理后  | 处理前   | 处理后  |
| COD          | 83    | 81   | 110   | 101  | 100   | 95   |
| TN           | 59.3  | 58.9 | 68.5  | 68.2 | 62.1  | 61.5 |
| TP           | 3.1   | 0.3  | 2.8   | 0.2  | 2.9   | 0.2  |
| $\text{F}^-$ | 2.2   | 0.6  | 3.3   | 0.7  | 2.8   | 0.6  |

min 的吸附,  $\rho(\text{F}^-)$  均降至  $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下, 满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) Ⅲ类水体的氟化物限值. 并且 AZBC 在处理过程中,  $\rho(\text{TP})$  均降至  $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下, 满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 一级 A 标准限值. 实验实证了 AZBC 用于实际水体吸附的可行性.

3 结论

(1) AZBC 可有效去除低浓度含氟水体中的  $\text{F}^-$ , 以某污水厂实际水体为实验对象, 当进水  $\rho(\text{F}^-)$  为  $2.2\sim3.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 投加量为  $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\rho(\text{F}^-)$  降至  $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下, 满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) Ⅲ类水体的氟化物限值.

(2) AZBC 的 pH 适应范围较广, 酸性条件下吸附效果最佳, 推荐使用范围为  $3.2\sim8.9$ , 其吸附过程主要受到  $\text{CO}_3^{2-}$  干扰.

(3) AZBC 可在 20 min 内达到吸附平衡, 其吸附过程符合拟二级动力学和 Langmuir 吸附模型, 在  $25^\circ\text{C}$  下的最大吸附量为  $8.91\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . AZBC 对  $\text{F}^-$  的吸附机制为静电吸附和  $-\text{OH}$  与  $\text{F}^-$  间的离子交换.

(4) 以  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$  作为 AZBC 解吸液, 5 次吸附-解吸循环后, 仍保持 84.1% 的吸附能力.

参考文献:

[1] 格旦, 吕学斌, 王依琳, 等. 纳米金属(氢)氧化物生物炭复合材料的制备与水中除氟的应用研究进展[J]. 环境生态学, 2021, 3(5): 75-80.

- Ge D, LV X B, Wang Y L, *et al.* Research progress on preparation of Nano metal (hydrogen) oxide Biochar composites and its application in fluoride removal from water [J]. *Environmental Ecology*, 2021, **3**(5): 75-80.
- [2] GB 8978-1996, 污水综合排放标准[S].
- [3] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- [4] 方文侃, 李小娣, 方菁, 等. 新型材料磁性氧化锆的除氟效能[J]. *环境科学*, 2019, **40**(5): 2295-2301.
- Fang W K, Li X D, Fang J, *et al.* Fluoride removal efficiency of novel material: magnetite core/zirconia shell nanocomposite[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(5): 2295-2301.
- [5] 卢永, 冯向文, 汪林, 等. 化学沉淀-纳米吸附工艺深度处理含氟废水的研究[J]. *工业水处理*, 2022, **42**(7): 75-79.
- Lu Y, Feng X W, Wang L, *et al.* Advanced treatment of fluoride wastewater by chemical precipitation & nano material adsorption [J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, **42**(7): 75-79.
- [6] Mohan D, Kumar S, Srivastava A. Fluoride removal from ground water using magnetic and nonmagnetic corn stover biochars[J]. *Ecological Engineering*, 2014, **73**: 798-808.
- [7] 刘航, 彭稳, 陆继长, 等. 吸附法处理含氟水体的研究进展[J]. *水处理技术*, 2017, **43**(9): 13-18.
- Liu H, Peng W, Lu J C, *et al.* Research progress of fluoride-containing wastewater treatment by adsorption method [J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, **43**(9): 13-18.
- [8] 张涛, 吴秋雨, 董岁明, 等. 载铁生物炭的制备及其对高氟水的处理研究[J]. *应用化工*, 2018, **47**(4): 656-659.
- Zhang T, Wu Q Y, Dong S M, *et al.* Preparation of iron-loaded bioactive carbon and its treatment of high fluorine water [J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, **47**(4): 656-659.
- [9] 田追, 张震, 卢嫚, 等. 新型除氟吸附材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2022, **41**(6): 3051-3062.
- Tian Z, Zhang Z, Lu M, *et al.* New adsorption materials for removing fluoride from wastewater: a review [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, **41**(6): 3051-3062.
- [10] Khan B A, Ahmad M, Iqbal S, *et al.* Effectiveness of the engineered pinecone-derived biochar for the removal of fluoride from water[J]. *Environmental Research*, 2022, doi: 10.1016/j.envres.2022.113540.
- [11] Tan X F, Liu Y G, Gu Y L, *et al.* Biochar-based Nano-composites for the decontamination of wastewater: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2016, **212**: 318-333.
- [12] Amalina F, Razak A S A, Krishnan S, *et al.* A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability-A review [J]. *Cleaner Materials*, 2022, **3**, doi: 10.1016/j.clema.2022.100045.
- [13] 汤家喜, 朱永乐, 李梦雪, 等. 不同生物炭对水中氟离子的吸附特征研究[J]. *生态环境学报*, 2020, **29**(11): 2270-2278.
- Tang J X, Zhu Y L, Li M X, *et al.* Study on adsorption characteristics of fluorine ions in water by different biochars[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, **29**(11): 2270-2278.
- [14] Kumar R, Sharma P, Yang W, *et al.* State-of-the-art of research progress on adsorptive removal of fluoride-contaminated water using biochar-based materials: Practical feasibility through reusability and column transport studies [J]. *Environmental Research*, 2022, **214**, doi: 10.1016/j.envres.2022.114043.
- [15] 徐凌云, 奚建军, 陈贵杰, 等. 酒糟生物炭负载铝对饮用水中氟的去除[J]. *环境工程学报*, 2016, **10**(10): 5624-5630.
- Xu L Y, Xi J J, Chen G J, *et al.* Removal of fluoride from drinking water using distiller's grains biochars coated by aluminum hydroxide [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, **10**(10): 5624-5630.
- [16] 王建国. 镧改性柚子皮生物炭除氟性能及机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- [17] Chen Y, Du L, Li S G, *et al.* Pyrolysis of antibiotic mycelial dreg and characterization of obtained gas, liquid and biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **402**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123826.
- [18] 刘艳芳, 高玮, 尹思婕, 等. 铁锆改性生物炭对水中磷吸附特性及机理研究[J]. *工业水处理*, 2022, **42**(11): 153-161.
- Liu Y F, Gao W, Yin S J, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of phosphorus in wastewater by iron-zirconium modified biochar [J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, **42**(11): 153-161.
- [19] 桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 等. 铁硫改性生物炭去除水中的磷[J]. *环境科学*, 2021, **42**(5): 2313-2323.
- Sang Q Q, Wang F J, Zhao Y T, *et al.* Application of iron and sulfate-modified biochar in phosphorus removal from water [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(5): 2313-2323.
- [20] 王光泽, 曾薇, 李帅帅. 铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性[J]. *环境科学*, 2021, **42**(10): 4815-4825.
- Wang G Z, Zeng W, Li S S. Adsorption characteristics of phosphate on cerium modified water hyacinth biochar [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(10): 4815-4825.
- [21] Huang W Y, Zhang Y M, Li D. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, **193**: 470-482.
- [22] Zhang Y X, Jia Y. Fluoride adsorption onto amorphous aluminum hydroxide: Roles of the surface acetate anions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **483**: 295-306.
- [23] Wang Z, Xing M C, Fang W K, *et al.* One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water[J]. *Applied Surface Science*, 2016, **366**: 67-77.
- [24] Sonal S, Mishra B K. A comprehensive review on the synthesis and performance of different zirconium-based adsorbents for the removal of various water contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **424**, doi: 10.1016/j.cej.2021.130509.
- [25] 豆帅, 邵再东, 刘芳, 等. KOH 活化鱼鳞基生物炭的制备及其对 VOCs 的高效吸附去除研究[J]. *环境科学学报*, 2022, **42**(6): 377-385.
- Dou S, Shao Z D, Liu F, *et al.* Preparation of KOH activated fish scale based biochar for the adsorptive removal of VOCs [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, **42**(6): 377-385.
- [26] 李旭光, 郭彦秀, 王婷婷, 等. 玉米秸秆生物炭活化过硫酸盐催化降解罗丹明 B 的性能研究[J]. *水处理技术*, 2022, **48**(4): 46-49, 53.
- Li X G, Guo Y X, Wang T T, *et al.* The catalytic performance of persulfate for aqueous Rhodamine B activated by corn stalk biochar [J]. *Technology of Water Treatment*, 2022, **48**(4): 46-49, 53.
- [27] 侯笛, 卫栋慧, 董岁明. 铁改性花生壳生物炭除氟性能及机理研究[J]. *应用化工*, 2021, **50**(2): 285-289.
- Hou D, Wei D H, Dong S M. Performance and mechanism of fluoride adsorption from water by iron-modified peanut shell biochar [J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, **50**(2): 285-289.
- [28] 刘景亮, 宗恩敏, 陈欢, 等. 氧化锆-活性炭纤维复合材料的制备及其对 F<sup>-</sup> 吸附性能[J]. *无机化学学报*, 2015, **31**(6): 1105-1111.



- Liu J L, Zong E M, Chen H, *et al.* Adsorption of fluoride ion by zirconia functionalized activated carbon fiber [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2015, **31**(6): 1105-1111.
- [29] 王帅, 王楠, 李翠兰, 等. 赤铁矿和三羟铝石吸附  $\text{Cu}^{2+}$  的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, **31**(9): 2403-2406.
- Wang S, Wang N, Li C L, *et al.* FTIR spectroscopic analysis of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption on hematite and bayerite[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, **31**(9): 2403-2406.
- [30] Wang X Y, Pfeiffer H, Wei J J, *et al.* 3D porous Ca-modified Mg-Zr mixed metal oxide for fluoride adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **428**, doi: 10.1016/j.cej.2021.131371.
- [31] 任勇翔, 钱壮, 赵春玲, 等. 热活化水化高铝水泥颗粒吸附氟化物行为研究[J]. 建筑材料学报, 2020, **23**(2): 421-429.
- Ren Y X, Qian Z, Zhao C L, *et al.* Behavior of fluoride adsorption onto thermally dehydrated aluminate cement granules [J]. Journal of Building Materials, 2020, **23**(2): 421-429.
- [32] Liu M Y, Zang Z Y, Zhang S S, *et al.* Enhanced fluoride adsorption from aqueous solution by zirconium (IV)-impregnated magnetic chitosan graphene oxide[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, **182**: 1759-1768.
- [33] 郑宁捷. 铝铁改性芦苇生物炭吸附水体中磷的研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2018.
- [34] 龙敏, 唐艳葵, 董张法, 等. 改性铝锆柱撑膨润土去除水中氟离子[J]. 过程工程学报, 2011, **11**(1): 44-49.
- Long M, Tang Y K, Tong Z F, *et al.* Removal of fluoride from aqueous solution by modified Al-Zr pillared bentonite[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, **11**(1): 44-49.
- [35] Huang W Y, Yu X, Tang J P, *et al.* Enhanced adsorption of phosphate by flower-like mesoporous silica spheres loaded with lanthanum[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, **217**: 225-232.
- [36] 孙婷婷, 高菲, 林莉, 等. 复合金属改性生物炭对水体中低浓度磷的吸附性能[J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 784-791.
- Sun T T, Gao F, Lin L, *et al.* Adsorption of low-concentration phosphorus from water by composite metal modified biochar[J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 784-791.
- [37] Zheng Z J, Ali A, Su J F, *et al.* Layered double hydroxide modified biochar combined with sodium alginate: A powerful biomaterial for enhancing bioreactor performance to remove nitrate [J]. Bioresource Technology, 2021, **323**, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124630.
- [38] Liu L H, Yue T T, Liu R, *et al.* Efficient absorptive removal of  $\text{Cd}(\text{II})$  in aqueous solution by biochar derived from sewage sludge and calcium sulfate[J]. Bioresource Technology, 2021, **336**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125333.
- [39] Liu H, Wei Y F, Luo J M, *et al.* 3D hierarchical porous-structured biochar aerogel for rapid and efficient phenicol antibiotics removal from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **368**: 639-648.
- [40] Wen Z P, Zhang Y L, Dai C M, *et al.* Synthesis of ordered mesoporous iron manganese bimetal oxides for arsenic removal from aqueous solutions [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, **200**: 235-244.
- [41] Mei L P, Qiao H H, Ke F, *et al.* One-step synthesis of zirconium dioxide-biochar derived from *Camellia oleifera* seed shell with enhanced removal capacity for fluoride from water[J]. Applied Surface Science, 2020, **509**, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144685.
- [42] Sadhu M, Bhattacharya P, Vithanage M, *et al.* Adsorptive removal of fluoride using biochar-A potential application in drinking water treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2021, **278**, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119106.
- [43] Iwar R T, Iorhemen O T, Ogedengbe K, *et al.* Novel aluminium (hydr) oxide-functionalized activated carbon derived from *Raffia palm* (*Raphia hookeri*) shells: Augmentation of its adsorptive properties for efficient fluoride uptake in aqueous media[J]. Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 2021, **3**: 142-154.
- [44] 陈连军, 陈劲松. 载钼天然沸石对水体中  $\text{F}^-$  的去除性能研究[J]. 环境科学与技术, 2022, **45**(4): 38-46.
- Chen L J, Chen J S. Study on the removal performance of lanthanum-loaded natural zeolite for  $\text{F}^-$  in water [J]. Environmental Science & Technology, 2022, **45**(4): 38-46.
- [45] 黄洋龙, 申思月, 黄阳, 等. 磁性氧化镁的制备及其对氟离子的吸附行为研究[J]. 水处理技术, 2021, **47**(8): 81-85.
- Huang Y L, Shen S Y, Huang Y, *et al.* Study on preparation of magnetic magnesium oxide and its adsorption behavior to fluoride ions[J]. Technology of Water Treatment, 2021, **47**(8): 81-85.
- [46] 康宁, 由昆, 徐丽, 等. 多孔球状活性氧化镁的制备及除氟效能研究[J]. 工业水处理, 2022, **42**(11): 65-75.
- Kang N, You K, Xu L, *et al.* Research on preparation and defluorination of porous spherical activated  $\text{MgO}$ [J]. Industrial Water Treatment, 2022, **42**(11): 65-75.
- [47] Wang Z, Gu X Y, Zhang Y F, *et al.* Activated nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  loaded on polyurethane foam as a potential carrier for fluorine removal[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, **44**, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102444.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                 |                                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Impact of Climate Change on Summer Ozone in China .....                                                                                                                         | HU An-qi, XIE Xiao-dong, GONG Kang-jia, <i>et al.</i> (1801)       |
| Spatial-temporal Variation and Driving Factors of Ozone in China from 2019 to 2021 Based on EOF Technique and KZ Filter .....                                                   | WANG Hao-qí, ZHANG Yu-fen, LUO Zhong-wei, <i>et al.</i> (1811)     |
| Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in an Industrial City in the North China Plain .....                                   | ZHENG Zhen-sen, DOU Jian-píng, ZHANG Guo-tao, <i>et al.</i> (1821) |
| Spatiotemporal Evolution Characteristics of PM <sub>2.5</sub> -O <sub>3</sub> Compound Pollution in Chinese Cities from 2015 to 2020 .....                                      | NIU Xiao-xiao, ZHONG Yan-mei, YANG Lu, <i>et al.</i> (1830)        |
| Spatiotemporal Distribution Characteristics of Co-pollution of PM <sub>2.5</sub> and Ozone over BTH with Surrounding Area from 2015 to 2021 .....                               | SONG Xiao-han, YAN Li, LIU Wei, <i>et al.</i> (1841)               |
| Spatio-temporal Variation in PM <sub>2.5</sub> Concentration and Its Relationship with Vegetation Landscape Patterns in Typical Economic Zones in China from 2000 to 2020 ..... | XU Yong, LI Xin-yi, HUANG Wen-ting, <i>et al.</i> (1852)           |
| Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Ion Deposition During Winter and Spring in the Core Area of Beijing .....                                               | ZHAO Yu, LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (1865)             |
| Input Characteristics of Dry Deposition of Atmospheric Particulates and Metals in Farmland in the Suburb of Nanjing .....                                                       | LIU Cui-ying, JIN Hao, FAN Jian-ling (1873)                        |
| Pollution Characterizations and Oxidative Potentials of Water-Soluble Organic Matters at Different Polarity Levels in Winter PM <sub>2.5</sub> Over Xi'an .....                 | LUO Yu, HUANG Sha-sha, ZHANG Tian, <i>et al.</i> (1882)            |
| Emission Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> from Vehicle Exhaust and Civil Combustion Fuels .....                 | WANG Hong-lei, LIU Si-han, SUN Jie-juan, <i>et al.</i> (1890)      |
| Characteristics and Source Apportionment of PM <sub>2.5</sub> in the Core Area of Ili River Valley in Spring .....                                                              | GU Chao, XU Tao, MA Chao, <i>et al.</i> (1899)                     |
| Evaluation of Changes in PM <sub>2.5</sub> Exposure Concentration and Health Risk for Urban Resident in Zhengzhou Based on High Spatial Resolution Grids .....                  | LI Yuan, XU Yi-fei, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (1911)            |
| Emission Inventory of Building Material Industry in Henan Province Based on Multi-source Data Integration .....                                                                 | LIU Xiao, HU Jing-nan, WANG Hong-mei, <i>et al.</i> (1924)         |
| Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Winter in Kaifeng City .....                                                    | SHI Yu-qi, ZHENG Kai-yun, DING Wei-ting, <i>et al.</i> (1933)      |
| Changes in O <sub>3</sub> -VOCs-NO <sub>x</sub> Sensitivity and VOCs Sources at an Urban Site of Nanjing Between 2020 and 2021 .....                                            | LU Xiao-bo, WANG Ming, DING Feng, <i>et al.</i> (1943)             |
| Variation Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Urban Beijing in Summer .....                                                                        | ZHANG Rui, SUN Xue-song, WANG Yu, <i>et al.</i> (1954)             |
| Chemical Characteristics and Source Apportionment for VOCs During the Ozone Pollution Episodes and Non-ozone Pollution Periods in Qingdao .....                                 | JIA Zhi-hai, GU Yao, KONG Cui-li, <i>et al.</i> (1962)             |
| Characteristics of O <sub>3</sub> Production in the Western Suburb of Hefei in Summer Based on the Observation of Total Peroxy Radical .....                                    | YU Hui, WEI Na-na, XU Xue-zhe, <i>et al.</i> (1974)                |
| Evaluation of Energy Saving and Carbon Reduction Effect of Air Pollution Prevention and Control Action Plan and Innovation Intermediary Effect .....                            | LI Shao-lin, WANG Qi-qi (1985)                                     |
| Scenario Simulation and Effects Assessment of Co-control on Pollution and Carbon Emission Reduction in Beijing .....                                                            | YU Shan, ZHANG Shuang, ZHANG Zeng-jie, <i>et al.</i> (1998)        |
| Simulation of Anthropogenic CO <sub>2</sub> Emissions in the Yangtze River Delta Based on Different Emission Inventories .....                                                  | MA Xin-yi, HUANG Wen-jing, HU Ning, <i>et al.</i> (2009)           |
| Water Quality Change Trend and Risk Analysis of Wuhan Hanjiang River Water Source .....                                                                                         | ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, XU Jie, <i>et al.</i> (2022)           |
| Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Resistance Genes in Different Water Sources in the Wuhan Section of the Yangtze River .....                    | LI Bo-lin, ZHANG He, WANG Jun, <i>et al.</i> (2032)                |
| Occurrence Characteristics, Sources, and Toxicity Risk Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Typical Rivers of Northern Shaanxi Mining Area, China .....              | WU Xi-jun, DONG Ying, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (2040)              |
| Spatio-temporal Characteristics of Organic Aggregates and the Driving Factors in Typical Lakes .....                                                                            | XIE Gui-juan, GONG Yi, ZHU Fu-cheng, <i>et al.</i> (2052)          |
| Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Water of Different Functional Parks in Guilin .....                                                        | LI Pei-zhao, WU Li, HUANG Fei-fei, <i>et al.</i> (2062)            |
| Environmental Driving Factors and Assessment on the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae of Six Inflow Rivers in Yangtze River Basin .....                                     | ZHANG Jing, HU Yu-xin, HU Sheng, <i>et al.</i> (2072)              |
| Influence and Driving of Environmental Heterogeneity on the Epilithic Diatom Community in Xiangxi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir Area .....                   | JI Lu-lu, ZHAO Lu, OUYANG Tian, <i>et al.</i> (2083)               |
| Characteristics of Phytoplankton Communities and Key Impact Factors in Three Types of Lakes in Wuhan .....                                                                      | ZHANG Hao-kun, MIN Fen-li, CUI Hui-rong, <i>et al.</i> (2093)      |
| Effects of Heavy Metal Pollution on the Structure of Microbial Communities in Different Habitats .....                                                                          | HE Yi-fan, XIAO Xin-zong, WANG Jia-wen (2103)                      |
| Structure and Distribution Characteristics of Bacterial Community in Boqing River Water .....                                                                                   | WANG Sen, CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2113)          |
| Effects of Microplastic Exposure on the Community Structure and Function of Symbiotic Bacteria in <i>Sinularia microclavata</i> .....                                           | LIU Min, CHE Wen-xue, ZENG Ying-xu, <i>et al.</i> (2122)           |
| Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Emerging Contaminants from Raw Water to Drinking Water in Shanghai .....                                             | YAN Qi (2136)                                                      |
| Adsorption Characteristics of Fluoride in Low-Concentration Water by Aluminum and Zirconium-Modified Biochar .....                                                              | LIU Yan-fang, GAO Wei, LIU Rui, <i>et al.</i> (2147)               |
| Sorption Characteristics and Site Energy Distribution Theory of Typical Estrogens on Microplastics .....                                                                        | LIU Jiang-yan, ZHENG Mi-mi, HU Jia-wu, <i>et al.</i> (2158)        |
| Selection and Evaluation of Model Pollutants for Performance Assessment of Advanced Treatment of Industrial Park Wastewater by Ozonation .....                                  | XIN Bo, SHAN Chao, LÜ Lu (2168)                                    |
| Identifying Driving Factors and Their Interacting Effects on Sources of Heavy Metal in Farmland Soils with Geodetector and Multi-source Data .....                              | ZHANG Hong-ze, CUI Wen-gang, LIU Sui-hua, <i>et al.</i> (2177)     |
| Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of Coal Mine Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model .....         | MA Jie, SHEN Zhi-jie, ZHANG Ping-ping, <i>et al.</i> (2192)        |
| Contamination and Probabilistic Health Risk Assessment of Heavy Metals in Agricultural Soils Around a Lead-Zinc Smelter .....                                                   | HUANG Jian-bo, JIANG Deng-deng, WEN Bing, <i>et al.</i> (2204)     |
| Prediction of PAHs Content in Soil Around Gas Stations in Beijing Based on BP Neural Network .....                                                                              | MA Sai-yan, WEI Hai-ying, MA Jin, <i>et al.</i> (2215)             |
| Spatial-temporal Distribution and Risk Assessment of Quinolones Antibiotics in Soil of Shijiazhuang City .....                                                                  | ZHAO Xin-yu, CHEN Hui, ZHAO Bo, <i>et al.</i> (2223)               |
| Accumulation and Pollution Risks of Heavy Metals in Soils and Agricultural Products from a Typical Black Shale Region with High Geological Background .....                     | DENG Shuai, DUAN Jia-hui, NING Mo-huan, <i>et al.</i> (2234)       |
| Geochemical Characteristics of Cd in Different Parent Soils in Karst Area and Prediction of Cd Content in Maize .....                                                           | DAI Liang-liang, XU Hong-gen, GONG Hao, <i>et al.</i> (2243)       |
| Pollution Risk and Contribution Analysis of Pb, Cd, and As in Soils and Crops Under Different Land Use Types in Longyan City .....                                              | WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi (2252)                             |
| Influencing Factors of Cadmium Content in Wheat Grain: A Meta-analysis and Decision Tree Analysis .....                                                                         | LIU Na, ZHANG Shao-bin, GUO Xin-yu, <i>et al.</i> (2265)           |
| Response Characteristics of Soil Organic Carbon Pool and Its Chemical Composition During Secondary Forest Succession in the Loess Plateau .....                                 | LIU Han-yu, LIU Ying-yi, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (2275)            |
| Effects of Short-Term Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Respiration Components in a Subalpine Grassland of Qilian Mountains .....                                        | JIANG Yuan, GAN Xiao-ling, CAO Feng-feng, <i>et al.</i> (2283)     |
| Response of Soil Microbial Diversity to Long-term Enclosure in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Zone of the Yellow River .....                                   | YANG Peng-nian, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (2293)       |
| Diversity and Predictive Functional of <i>Caragana jubata</i> Bacterial Community in Rhizosphere and Non-rhizosphere Soil at Different Altitudes .....                          | LI Yuan-yuan, XU Ting-ting, AI Zhe, <i>et al.</i> (2304)           |
| Effects of Simulated Acid Rain and Nitrogen Deposition on Soil Bacterial Community Structure and Diversity in the Masson Pine Forest .....                                      | WANG Nan, QIAN Shao-yu, PAN Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2315)       |
| Effects of Phosphogypsum and <i>Suaeda salsa</i> on the Soil Moisture, Salt, and Bacterial Community Structure of Salinized Soil .....                                          | LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (2325)       |
| Effects of Combined Application of Fungal Residue and Chemical Fertilizer on Soil Microbial Community Composition and Diversity in Paddy Soil .....                             | GENG He-tian, WANG Xu-dong, SHI Si-bo, <i>et al.</i> (2338)        |
| Effects of Aeration on Surface Water Nutrient Dynamics and Greenhouse Gas Emission in Different Straw Returning Paddy Fields .....                                              | HU Jin-hui, XUE Li-hong, QIAN Cong, <i>et al.</i> (2348)           |
| Effects of Exogenous Melatonin Treatment on the Growth and Antioxidant System of Rice Seedlings Under Antimony Stress .....                                                     | CHU Yu-tan, LI Yan, HUANG Yi-zong, <i>et al.</i> (2356)            |
| Life Cycle Prediction Assessment of Energy Saving and New Energy Vehicles for 2035 .....                                                                                        | FU Pei, LAN Li-bo, CHEN Ying, <i>et al.</i> (2365)                 |
| Distribution, Sources, and Behavioral Characteristics of Microplastics in Farmland Soil .....                                                                                   | BO Lu-ji, LI Bing, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2375)                 |
| Research Progress on the Remediation Technology of Herbicide Contamination in Agricultural Soils .....                                                                          | HU Fang-yu, AN Jing, WANG Bao-yu, <i>et al.</i> (2384)             |
| Research Progress and Prospect of Herbicide Residue Characteristics in Black Soil Region of China .....                                                                         | LI Rui, WU Qiu-mei, ZHAO Gui-mei, <i>et al.</i> (2395)             |