

目次

2018~2020年北京市大气PM_{2.5}污染特征及改善原因 刘保献, 李倩, 孙瑞雯, 董瑞, 王书肖, 郝吉明 (2409)

京津冀城市群冬季二次PM_{2.5}的时空分布特征 姚青, 杨旭, 唐颖潇, 樊文雁, 蔡子颖, 韩素芹 (2421)

COVID-19管控前后不同污染阶段PM_{2.5}中二次无机离子变化特征 姜楠, 郝雪新, 郝祺, 魏云飞, 张瑜, 吕政卿, 张瑞芹 (2430)

基于在线观测的太原市冬季PM_{2.5}中金属元素污染水平及来源解析 崔阳, 郭利利, 李宏艳, 李永麒, 李滨, 何秋生, 王新明 (2441)

青藏高原东缘黑碳气溶胶变化特征及其来源 王红磊, 刘思晗, 赵天良, 卢文, 夏俊荣, 施双双 (2450)

湛江市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 鹿晓蝶, 高博, 陈来国, 刘明, 陆海涛, 王硕, 赵伟, 梁小明, 郭送军 (2461)

2021年夏季新乡市区臭氧超标日污染特征及敏感性 侯墨, 蒋小梅, 赵文鹏, 马琳, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (2472)

台风“浪卡”过程对海南岛臭氧污染的影响分析 符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅 (2481)

天津市空气污染的健康影响分析 华琨, 罗忠伟, 贾斌, 薛倩倩, 李亚菲, 肖致美, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂 (2492)

2002~2020年中国河流环境质量演变及驱动因子分析 杨传玺, 薛岩, 高畅, 万孜恒, 王小宁, 刘永林, 刘琳, 刘长青, 王炜亮 (2502)

1990~2020年黄河流域典型生态区生态环境质量时空格局及驱动力分析 王芳, 李文慧, 林妍敏, 南雄雄, 胡志瑞 (2518)

长江上游小型水库枯水期水质对景观组成、配置和水库特征的响应 钟泳林, 冉娇娇, 文雯, 张名瑶, 吕明权, 吴胜军 (2528)

宁夏入黄排水沟中典型内分泌干扰物的污染特征与风险评价 李凌云, 高礼, 郑兰香, 李富娟, 陶红, 马兰 (2539)

微塑料及金属在黄浦江地表水环境的赋存特征及与金属抗性基因的相关性分析 陆嘉玮, 徐晨晔, 胡纯, 刘树仁, 李方 (2551)

黄河兰州段城市河道表层沉积物重金属空间分布特征及来源解析 李军, 李旭, 李开明, 焦亮, 臧飞, 毛满萱, 潘文惠, 米璇 (2562)

三峡库区支流库湾消落带土壤磷形态赋存特征及其释放风险 张雪, 朱波 (2574)

霍邱县城湖泊沉积物营养盐分布及污染评价 刘海, 赵国红 (2583)

基于贝叶斯网络的太湖叶绿素a影响因素分析 刘杰, 何云川, 邓建明, 汤祥明 (2592)

河北省顺平县地下水化学特征及其成因分析 刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 路小慧, 郑一迪, 孟顺祥 (2601)

饮用水处理过程中全氟化合物的分布、转化及去向 钟婷婷, 林涛, 刘威 (2613)

镍铁氧体@活性炭复合材料去除六价铬的表征、性能及机制 张华, 李荣华, 陈金雄, 曾鸿鹄, 黄海艺, Asfandyar Shahab (2622)

纳米核壳Co@NC催化剂活化过氧乙酸降解磺胺甲噁唑 郑婷露, 张龙龙, 陈家斌, 张亚雷, 周雪飞 (2635)

富里酸改性FeMnNi-LDH复合材料对水中砷镉的吸附性能与机制 何雅馨, 柯心怡, 魏世强, 蒋珍茂 (2646)

富含钙/铝的污泥生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附机制 欧阳铸, 曹露, 王炳乾, 丁丽, 黄海明, 祝采莹, 邝晓彤 (2661)

污泥生物炭掺杂改性及其对水中1,2-二氯乙烷吸附行为和机制 周佳伟, 施维林, 许伟, 魏晨军, 吴建生, 孟宪荣 (2671)

森林生态系统对大气氮沉降降低的响应 谢丹妮, 仰东星, 段雷 (2681)

气候变化和人类活动对我国典型草原区植被恢复的影响 张良侠, 岳笑, 周德成, 樊江文, 李愈哲 (2694)

西南地区陆地植被生态系统NPP时空演变及驱动力分析 徐勇, 黄海艳, 戴强玉, 郭振东, 郑志威, 盘钰春 (2704)

不同碳输入对天山雪岭云杉林土壤化学计量特征的影响 马鑫钰, 贡璐, 朱海强, 张甜, 殷珂洁, 陆星宇 (2715)

氮磷添加对荒漠草原土壤养分含量及生态化学计量特征的影响 刘姝萱, 安慧, 张馨文, 邢彬彬, 文志林, 王波 (2724)

互花米草入侵对杭州湾滨海湿地土壤碳氮磷生态化学计量特征的影响 李文琦, 项琦, 解雪峰, 吴涛, 蒋国俊, 张建珍, 濮励杰, 徐飞 (2735)

黄土旱塬24 a不同秸秆还田土壤碳、氮、磷和胞外酶计量特征 姚志霞, 周怀平, 解文艳, 杨振兴, 陈浩宁, 文永莉, 程曼 (2746)

黄土高原子午岭植被自然恢复下的固碳特征 许小明, 张晓萍, 王浩嘉, 贺洁, 王妙倩, 易海杰, 薛帆, 邹亚东, 田起隆, 何亮 (2756)

短期氮添加对黄土高原人工刺槐林土壤有机碳组分的影响 简俊楠, 刘伟超, 朱玉帆, 李佳欣, 温宇豪, 刘付和, 任成杰, 韩新辉 (2767)

福建省水田土壤有机碳积累对未来温度升高的响应 车燕, 邱龙霞, 吴凌云, 龙军, 毋亭, 李晶, 邢世和, 张黎明 (2775)

中国镉超富集植物的物种、生境特征和筛选建议 赵晓峰, 雷梅, 陈同斌 (2786)

基于地理探测器的土壤重金属空间分异及其影响因素分析研究进展 龚仓, 王顺祥, 陆海川, 陈勇, 刘玖芬 (2799)

河北省土壤化学元素的背景值与基准值 张丽婷, 成杭新, 谢伟明, 齐全强, 谢晓阳, 于文龙, 王俊达 (2817)

非粮化利用下耕地土壤重金属分布特征、生态风险和来源解析 邱乐丰, 祝锦霞, 潘艺, 党云晓, 吴绍华 (2829)

基于乡镇尺度的地质高背景区耕地土壤重金属来源分析与风险评价 余飞, 王佳彬, 王锐, 王宇, 宁墨奂, 张云逸, 苏黎明, 董金秀 (2838)

长株潭地区土壤Cd和Pb固液分配特征与环境风险 李钰滢, 彭驰, 刘乐乐, 张严, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元 (2849)

贵州铅锌矿区土壤和作物重金属生态风险与迁移特征 马宏宏, 张利, 郭飞, 杨峥, 王惠艳, 彭敏, 张富贵 (2856)

贵州省旱地土壤Hg污染状况与玉米安全生产评估 马丽钧, 周浪, 宋波, 王佛鹏, 张云霞, 吴勇 (2868)

山西野生连翘生长地土壤PAHs污染特征及风险评价 郭佳佳, 王琦, 康敏捷, 焦海华, 茹文明, 白志辉 (2879)

P对小麦Cd和As吸收与转运的影响 王云, 赵鹏, 李广鑫, 胡彩霞, 王俊, 刘红恩, 高巍, 秦世玉, 睢福庆, 李畅 (2889)

施硅对水稻铁膜砷固定和体内砷转运的影响 李林峰, 文伟发, 徐梓盛, 陈勇, 李奇, 李义纯 (2899)

广东海丰湿地生态恢复进程中不同生境的土壤微生物特征分析 马姣娇, 高常军, 易小青, 吴琰, 李佳鸿, 曾向武, 蔡坚 (2908)

五台山不同退化程度亚高山草甸土壤微生物群落分类与功能多样性特征 罗正明, 刘晋仙, 胡砚秋, 赫磊, 周妍英, 郑庆荣, 柴宝峰 (2918)

天然高寒草地转变为混播人工草地对土壤微生物群落特征的影响 于皓, 刘悦, 邓晔, 芦光新, 颜璋琳, 王英成 (2928)

紫云英还田与化肥减量配施对稻田土壤细菌群落组成和功能的影响 张济世, 刘春增, 郑春风, 张琳, 张香凝, 吕玉虎, 曹卫东, 张玉亭 (2936)

长期生草栽培对山核桃人工林土壤真菌群落和酶活性的影响 胡颖榭, 梁辰飞, 金锦, 王潇璇, 叶子豪, 吴家森 (2945)

高密度聚乙烯微塑料胁迫对棉花生长、枯萎病发生和根际细菌群落的影响 张浩, 孙洁, 杨慧颖, 董联政, 滑紫微, 韩辉, 陈兆进 (2955)

菌藻复合体系氮代谢性能及菌群特征 赵志瑞, 吴海森, 马超, 李书缘, 李晴, 袁凯倪, 孟祥源, 刘硕, 方晓峰 (2965)

中国碳排放及影响因素的市域尺度分析 吴健生, 晋雪茹, 王晗, 冯喆, 张丹妮, 李雪尘 (2974)

碳交易政策如何影响工业碳生产率:来自中国省级数据的准自然实验 房琪, 李绍萍 (2983)

垃圾分类对碳减排的影响分析:以青岛市为例 陈纪宏, 卞荣星, 张昕雪, 高晨琦, 孙英杰, 李卫华, 张国栋, 占美丽 (2995)

1950~2019年中国季节平均最高气温时空演变特征及其大气环流影响定量分析 苏越, 路春燕, 黄雨菲, 苏艳琳, 王自立, 雷依凡 (3003)

《环境科学》征订启事(2480) 《环境科学》征稿简则(2538) 信息(2766, 2798, 2927)

镍铁氧体@活性炭复合材料去除六价铬的表征、性能及机制

张华^{1,2}, 李荣华^{1,2}, 陈金雄^{1,2}, 曾鸿鹄^{1,2}, 黄海艺^{1,2}, Asfandyar Shahab^{1,2}

(1. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541006; 2. 桂林理工大学广西岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541006)

摘要: 采用化学共沉淀法将镍铁氧体(NiFe_2O_4)负载到活性炭, 制备出一种磁性吸附剂镍铁氧体@活性炭($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$), 并将其用于吸附废水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$. 研究了吸附剂吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的影响因素、吸附动力学和吸附等温线. 结果表明, 在温度为 25°C 、 pH 为2、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始浓度为 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、活性炭投加量为 0.1 g 、吸附时间为 720 min 时, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ 吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率达到 96.92% , 吸附量达到 $72.62\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 实验数据符合准二级动力学和Langmuir模型, 表明其吸附过程是一个单层的化学吸附过程. 热力学研究证实, 温度升高有利于 $\text{Cr}(\text{VI})$ 在 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ 上的吸附, 该吸附过程是自发和吸热反应. $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ 吸附机制主要是通过络合作用和静电吸引来吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$, 同时, 外加磁场可从溶液中分离, 具有良好的应用前景.

关键词: 镍铁氧体(NiFe_2O_4); 磁性活性炭; 吸附; 铬(Cr); 吸附机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)05-2622-13 DOI: 10.13227/j.hjkk.202205317

Removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ via a Nickel Ferrite@Activated Carbon Composite Under Batch Experiments: Study of Characterization, Performance, and Mechanism

ZHANG Hua^{1,2}, LI Rong-hua^{1,2}, CHEN Jin-xiong^{1,2}, ZENG Hong-hu^{1,2}, HUANG Hai-yi^{1,2}, Asfandyar Shahab^{1,2}

(1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 2. Guangxi Collaborative Innovation Center of Water Pollution Control and Water Safety Assurance in Karst Areas, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

Abstract: A magnetic activated carbon adsorbent named $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ was synthesized by modifying activated carbon with NiFe_2O_4 and used for the adsorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ ions from waste water. The influencing factors, adsorption kinetics, and adsorption isotherms of $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorption by the adsorbent were investigated. The results showed that the removal rate of $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorption by $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ reached 96.92% , and the adsorption amount reached $72.62\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at the adsorption conditions of temperature (298 K), pH 2, $\text{Cr}(\text{VI})$ initial concentration ($150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), adsorbent dosage (0.1 g), and contact time (720 min). The experimental data were best described by the proposed secondary kinetics and Langmuir model, indicating that the adsorption process was a monolayer chemisorption process. The increase in temperature favored the adsorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ on $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ because the adsorption process was a spontaneous, heat-absorbing reaction. The adsorption mechanism of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ was mainly through complexation and electrostatic attraction to adsorb $\text{Cr}(\text{VI})$; meanwhile, the applied magnetic field could be separated from the solution, which has good application prospects.

Key words: nickel ferrite(NiFe_2O_4); magnetic activated carbon; adsorption; chromium(Cr); adsorption mechanism

水中重金属污染一直是人类发展过程中的一个棘手问题, 严重威胁着公众健康和环境安全. 重金属铬主要来源于制革、木材防腐、金属抛光、电镀和采矿等行业^[1]. 铬(Cr)通过泄漏、储存不良或工业废水处理方法不充分而释放到环境中. 排入到环境中废水的铬, 以+3和+6这两种价态最为稳定^[2]. 其中, $\text{Cr}(\text{III})$ 离子毒性及其危害性不大, 而 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子具有致癌性、致畸性和致突变性, 即使是在低浓度的情况下, 也拥有很高的毒性^[3]. 此外, $\text{Cr}(\text{VI})$ 化合物具有较强的迁移、富集和氧化能力. 根据世界卫生组织(WHO)的规定, 水中的六价铬对生物体的允许含量是 $0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[4], 因此, 对于任何含有 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的废水在排放到环境之前都应进行处理, 以保护水体和人类健康. 目前, 处理含铬废水的主要方法有化学沉淀法^[5]、电化学法^[6]、生物法^[7]、溶剂萃取^[8]和吸附法^[9]. 与其他处理方法相比, 吸附法

是利用其活性表面吸附来实现废水中重金属的去除和富集, 其过程是建立在分子扩散基础上的一种物质表面现象. 其主要优点是原料来源广, 价格便宜, 对有毒污染物不敏感, 且减少了化学药剂的使用量和反应后吸附剂的可再生性^[10,11].

多孔碳质材料被广泛应用于许多领域, 如二氧化碳捕获^[12]、催化^[13]、超级电容器电极^[14]、去除有害物质^[15]和能源转换^[16]. 具有较高的比表面积、发达的孔隙结构、丰富的官能团、稳定的化学性质和高性价比^[17]. 活性炭是无序多孔碳材料的典型代表, 因其天然和合成材料的种类繁多, 可以用作前体, 制备过程简单且可扩展, 基于上述优点使它成为

收稿日期: 2022-05-29; 修订日期: 2022-07-27

基金项目: 广西创新研究团队项目(2018GXNSFGA281001); 广西“八桂学者”岗位专项

作者简介: 张华(1974~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境功能材料制备及水污染控制, E-mail: zhanghua5127@163.com

了一种最常用的吸附剂,同时也是最早得到工业化应用的多孔碳材料.但由于活性炭从溶液中分离困难以及回收成本问题,从而限制了其大规模的使用.为了优化活性炭的应用,同时增加材料的重复利用率,将其赋磁是另一种策略,而后采用磁分离方法可将吸附剂从水中或者含油污水中(具有破乳性能)提取出来,能有效地解决吸附剂回收困难的问题^[18].

磁性材料中最常见的是铁氧体材料,它们各有特点,但可以通过化学反应进行转化.镍铁氧体(NiFe_2O_4)是一种具有反尖晶石结构的磁性材料,它具有化学性质稳定,耐腐蚀性强,优异的磁性和电性等特性^[19,20].由于纳米颗粒作为磁性材料的应用在某些参数上取决于颗粒尺寸、表面积、形貌和磁性材料的性质,因此能够调节材料的特性是合成方法的一个必要特征^[21].在非磁性多孔碳质材料主体中引入的具有磁性的纳米颗粒结合了多孔碳质材料的独特性质和磁化的优点.Prabu等^[22]以动物骨骼废弃物(羊骨)为原料,采用共沉法制备磁性 Fe_3O_4 活性炭复合材料,可获得较高的Cr(VI)吸附量(最大吸附量为 $27.86\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),其吸附后的磁饱和值为 $0.62\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$.Demarchi等^[23]以白蚁粪便为原料,采用共沉法制备磁性 Fe_3O_4 活性炭(MAC-600)复合材料,用于去除Cr(VI)(最大吸附量为 $35\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),其吸附后的磁饱和值为 $1.25\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$.Zhang等^[24]以苦楝木为原料,采用热解法制备磁性 Fe_3O_4 活性炭复合材料,用于去除Cr(VI)(最大吸附量为 $25.27\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),其吸附后的磁饱和值为 $16.1\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$.在功能化方式中,磁化方式具有很大的吸引力,这对高效的固液分离(避免水处理厂运行过程中产生泥浆)和提高污染物的吸附能力有好处.本研究内容包括:①采用化学共沉法制备 NiFe_2O_4 @AC,对其制

备条件进行了优化.②用BET、XRD、FTIR、XPS、VSM分析测试物质内部结构、表面官能团、表面元素组成及其价态、磁饱和强度等物理化学特性;③采用制备的 NiFe_2O_4 @AC对含Cr(VI)模拟废水进行吸附研究,探讨吸附过程的影响因素,结合 NiFe_2O_4 @AC吸附前后的表征结果分析对Cr(VI)的吸附机制,以期构建含Cr(VI)废水中去除有毒重金属离子的新系统提供理论基础,并为可分离回收开辟新途径.

1 材料与方法

1.1 磁性活性炭的制备

图1展示了 NiFe_2O_4 负载活性炭的合成工艺流程^[25].首先,将商品活性炭(舒野活性炭公司,商品木质活性炭)过100目筛,经预处理过程为:(1+9) HNO_3 溶液浸泡720 min后用去离子水清洗表面的酸性,再将其煮沸120 min,然后用去离子水清洗数遍至pH值为中性,置于烘箱中在 105°C 下烘干后备用.接着,分别将 $3.56\text{ g NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $8.11\text{ g FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于150 mL去离子水中,并称取 8.225 g 经预处理后的商品活性炭加入其中,快速搅拌混合,同时滴加 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液调节悬浮液的pH值至10,pH值用PHS-3C型精密pH计(上海雷磁仪器厂)测定,持续搅拌30 min.然后,将混合物用去离子水反复洗涤至中性后,放入DNG-9036A型电热鼓风烘箱(上海精宏实验设备有限公司)中 80°C 烘干12 h,再放入SX2-4-10型马弗炉(沈阳市节能电炉厂)中,从室温煅烧至 900°C (升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),并恒温100 min.最后,将所得固体物质放入干燥器中冷却.冷却后试样研磨过100目筛,即得到 NiFe_2O_4 @AC,存放于干燥皿中,以进行后续实验.

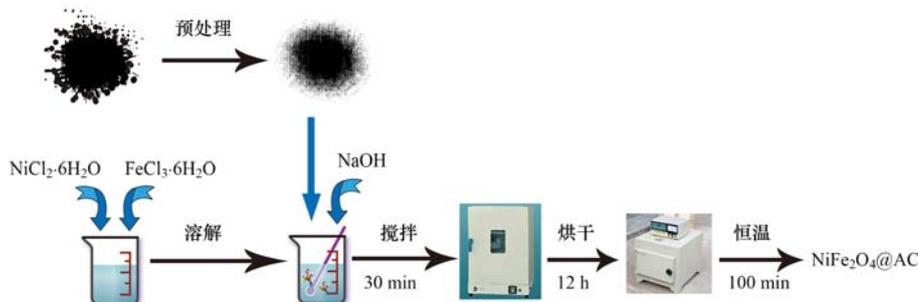


图1 NiFe_2O_4 负载活性炭的合成工艺流程示意

Fig. 1 Synthesis process flow chart of NiFe_2O_4 -loaded activated carbon

1.2 磁性活性炭的表征

NiFe_2O_4 @AC的比表面积采用NOVAe1200型比表面与孔隙度分析仪(美国Quantachrome公司)测定.测样条件是将样品在 200°C 下脱气4 h左右,以

N_2 为吸附质,在液氮温度 77.3 K 下进行吸附,采用Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算比表面积.用XPS(ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪,美国热电公司)测定样品表面组分.样品制备

采用 KBr 压片法(样品与 KBr 的比例约为 1:100),分析记录采用 470FT-IR 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),分辨率为 4 cm^{-1} ,范围是 $500 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$. XRD 分析是在 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker-axs)上进行的, 2θ 角测定范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$,衍射速率 $4(\text{^\circ})\cdot\text{min}^{-1}$. 磁性分析采用 MicroSense 型振动样品磁强计(美国),可测定磁性材料的饱和磁化强度、磁滞回线、矫顽力和剩磁等参数. 采用 UV-6100A 型紫外-可见分光光度计(上海元析仪器有限公司)测定残留 Cr(VI) 浓度.

1.3 吸附实验

进行多组吸附实验,在控制实验的不同变量[溶液的 pH 值(采用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节)、吸附剂投加量和吸附温度等条件]来研究 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{@AC}$ 对 Cr(VI) 吸附性能的影响. 后置于水浴恒温振荡器中以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的振荡速度进行振荡吸附,待到吸附平衡后过滤取上清液于比色管中,用紫外分光光度法测其吸光度,得出溶液中 Cr(VI) 剩余浓度,计算两者对 Cr(VI) 的吸附量和去除率,并确定最佳实验条件. 式(1)和式(2)用于计算平衡时溶液中 Cr(VI) 的吸附量(q , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)和去除率(η):

$$q = (c_0 - c_t)V/m \quad (1)$$

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, c_0 和 c_t 分别为 Cr(VI) 溶液的初始时刻浓度和 t 时刻的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, mL ; m 为吸附剂投加量, g .

1.4 吸附等温线实验

在 pH 值为 2, 吸附剂用量为 0.1 g , 振荡时间为 12 h , 温度分别设定为 25 、 35 和 45°C 的条件下, 改变 Cr(VI) 初始浓度 ($50 \sim 400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡, 进行平衡吸附研究, 并采用 Langmuir[式(3)]、Freundlich[式(4)]和 Temkin[式(5)]等温线模型对吸附平衡数据进行拟合分析. 吸附等温线是关于溶质-表面相互作用性质的定性信息, 也是吸附物浓度与其在吸附剂表面的积累程度之间的关系.

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

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

$$q_e = B_1 \ln c_e + B_2 \ln K_t \quad (5)$$

式中, c_e 为吸附达到平衡时剩余 Cr(VI) 的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_m 为吸附达到

饱和时最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 模型的吸附平衡常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 模型的吸附平衡常数, $\text{L}^n\cdot(\text{g}\cdot\text{mg}^{1/n})^{-1}$, n 代表吸附强度和吸附率, 与吸附剂和吸附质之间的亲和力有关; B_1 为吸附热常数, K_t 为 Temkin 模型的吸附平衡常数, $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$.

1.5 吸附动力学实验

确定吸附速率是吸附过程中最重要的因素. 本文采用准一级[非线性式(6)与线性式(7)]、准二级[非线性式(8)与线性式(9)]和颗粒内扩散[式(10)]等 3 种动力学模型对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{@AC}$ 吸附 Cr(VI) 的过程进行拟合分析. 在 pH 值为 2, Cr(VI) 离子浓度为 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附剂用量为 0.1 g , 温度分别控制在 25 、 35 和 45°C , 振荡转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 不同振荡时间 ($0 \sim 720\text{ min}$) 的条件下, 研究反应动力学. 溶质吸附受吸附剂表面金属离子扩散速率控制, 吸附机制取决于吸附剂的物理化学性质.

$$q_t = q_e \times [1 - \exp(-K_1 t)] \quad (6)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (7)$$

$$q_t = (q_e^2 K_2 t) / (1 + q_e K_2 t) \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

$$q_t = K_{di} t^{0.5} + C_i \quad (10)$$

式中, t 为吸附时间, min ; q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_1 为准一级动力学模型速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级动力学模型速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$; K_{di} 为粒子内扩散速率常数, $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$; C_i 为与边界层厚度相关常数.

1.6 吸附热力学实验

为深入了解吸附过程的性质, 对 Cr(VI) 在 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{@AC}$ 上的吸附进行了热力学研究, 了解在 25 、 35 、 45 、 55 和 65°C 不同温度下的能量变化. 确定的热力学参数是焓变 (ΔH^θ), 吉布斯自由能变化 (ΔG^θ) 和熵变 (ΔS^θ). 利用 Van't Hoff 方程式和 Gibbs 方程的演变方程[式(11)~(13)]可以对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{@AC}$ 吸附 Cr(VI) 过程进行热力学计算^[26].

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_c \quad (11)$$

$$K_c = c_{Ae}/c_e \quad (12)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R} \quad (13)$$

式中, ΔG^θ 为吉布斯吸附自由能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常数 [$8.314\text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$]; T 为绝对温度, K ; c_{Ae} 为吸附平衡时吸附剂上吸附质的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; c_e 为吸附平衡时剩余 Cr(VI) 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_c 为热力学平衡常数; ΔH^θ 为吸附焓变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔS^θ 为

吸附熵变, $\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$.

1.7 数据统计分析

分别运用 Origin 2021 和 Excel 软件进行图形绘制和数据处理分析.

2 结果与讨论

2.1 磁性活性炭的性质

2.1.1 比表面积和孔隙直径

吸附剂的吸收效率和污染物的吸附程度主要取决于其特定的表面积和孔隙率. 一般来说, 拥有高表面积的吸附剂具有更大的活性表面位点, 从而具有更高的吸附能力^[27]. 活性炭的吸附量及吸附特性与比表面积的大小、内部丰富的孔隙结构和分布密切相关, 根据孔径的不同, 孔隙结构一般分为微孔 ($<2\text{ nm}$)、中孔 ($2\sim 50\text{ nm}$) 和大孔 ($>50\text{ nm}$)^[28]. 原活性炭的比表面积为 $1384.398\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔的平均直径为 5.343 nm . 当负载 NiFe_2O_4 时, 纳米颗粒会阻塞活性炭的孔结构, 导致吸附剂的比表面积减小. $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{AC}$ 的比表面积为 $366\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔的平均直径为 3.713 nm . 孔隙结构多为过渡孔, 但与微孔孔径很接近, 这说明了 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{AC}$ 具备良好吸附性能的条件, 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除有一定的促进作用, 这将在下文进行讨论.

2.1.2 XRD 分析

由图 2 可看出, 不管是负载 NiFe_2O_4 前还是后的活性炭, 在 $25^\circ\sim 30^\circ$ 之间都存在一个非晶态衍射峰 (结晶面 002), 这种衍射峰表明活性炭存在乱层石墨结构的微晶, 在 $40^\circ\sim 50^\circ$ 之间, 也有一个明显的峰形, 这种衍射峰是表明石墨结构 (100) 晶面, 以上这两种峰都是属于石墨微晶结构的衍射特征^[29]. 对

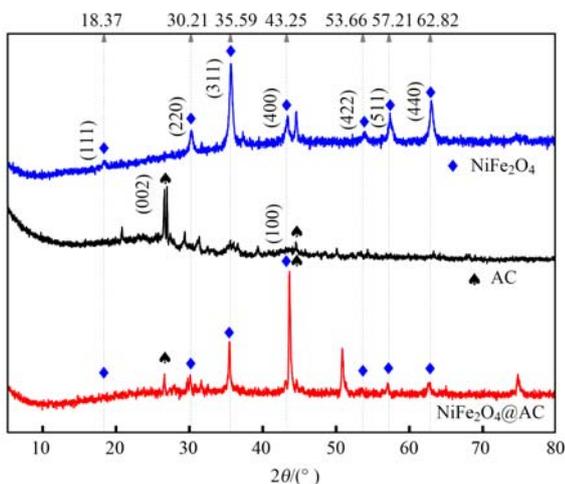


图 2 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{AC}$, 原活性炭和自制 NiFe_2O_4 的 X 射线衍射

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of the $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{AC}$, original activated carbon, and homemade NiFe_2O_4

于 NiFe_2O_4 , 主要特征峰出现在 2θ 为 18.37° 、 30.21° 、 35.59° 、 43.25° 、 53.66° 、 57.21° 和 62.82° 时, 分别对应于 (111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 面的结晶面^[30], 与 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{AC}$ 峰形进行对比, 可以发现 NiFe_2O_4 成功负载到活性炭上.

2.1.3 FT-IR 分析

图 3 展示了原活性炭和 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{AC}$ 样品在室温下的傅里叶变换红外光谱, 从中可以看出 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{AC}$ 在图谱上出现了不同强度的特征峰, 主要出现在 3440.44 、 2352.77 、 1633.44 、 1384.66 、 1108.89 和 611.33 cm^{-1} 附近. 在波数 3440.44 cm^{-1} 附近出现强度较高, 峰性较宽的特征峰, 属于羧基化合物、酚类或醇类的羟基中 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰^[31] 以及胺基的 $-\text{NH}$ 伸缩振动吸收峰^[32]; 波数 1633.44 cm^{-1} 附近属于芳环骨架中的 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰和羧基、羟基、内酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰^[33]; 波数 1384.66 cm^{-1} 附近为酚羟基的 $\text{O}-\text{H}$ 面内变形振动峰^[34]; 波数 1108.89 cm^{-1} 属于酚基的 $\text{C}-\text{OH}$ 键伸缩振动^[35] 和 $\text{C}-\text{O}$ 键伸缩振动^[36]. 与原活性炭相比, 多了 2352.77 cm^{-1} 和 611.33 cm^{-1} 这两个特征峰, 波数 2352.77 cm^{-1} 附近是一种 CO_2 吸收峰, 波数 611.33 cm^{-1} 附近的特征峰, 它可能表明是一种金属氧键^[37], 说明 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{AC}$ 吸附剂表面结构与化学性质与原活性炭一样, 表面存在芳香环的结构, 酚基、羧基、羟基、酚羟基、内酯基和胺基等化学基团, 还多了铁氧化物.

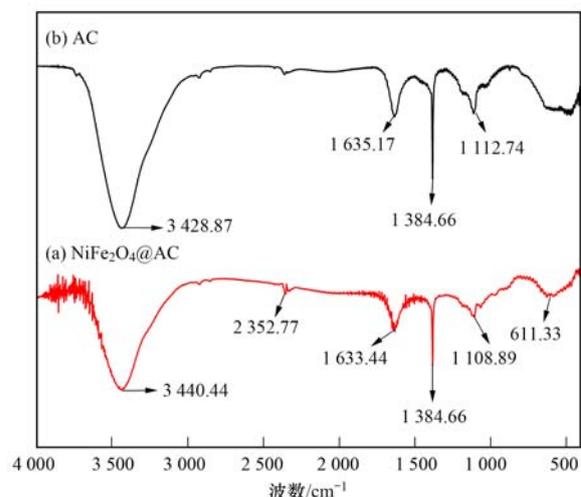


图 3 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{AC}$ 和活性炭的 FT-IR 光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of the $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{AC}$ and original activated carbon

2.1.4 VSM 分析

吸附剂从悬浮液中的方便分离对于真正的废水处理是非常重要的. $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{AC}$ 复合材料的磁化性

能和磁化曲线,相应的磁滞回线如图4(a)所示.表1总结了样品吸附前后的饱和磁化强度(M_s),剩余磁化强度(M_r)和矫顽力(H_c).制备的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$ 属于软磁体材料^[38].吸附 Cr(VI) 后的饱和磁化强度比吸附前强^[39],可能是吸附后磁性物质发生了堆

结,测定的样品为堆结处所致.图4(b)为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$ 磁分离操作示意,它们都能被磁铁吸往统一方向,说明它们都是存在磁性的.作为吸附剂时,在外加磁场作用下易于从水溶液中分离出来,这对于活性炭的回收利用具有十分重要的意义.

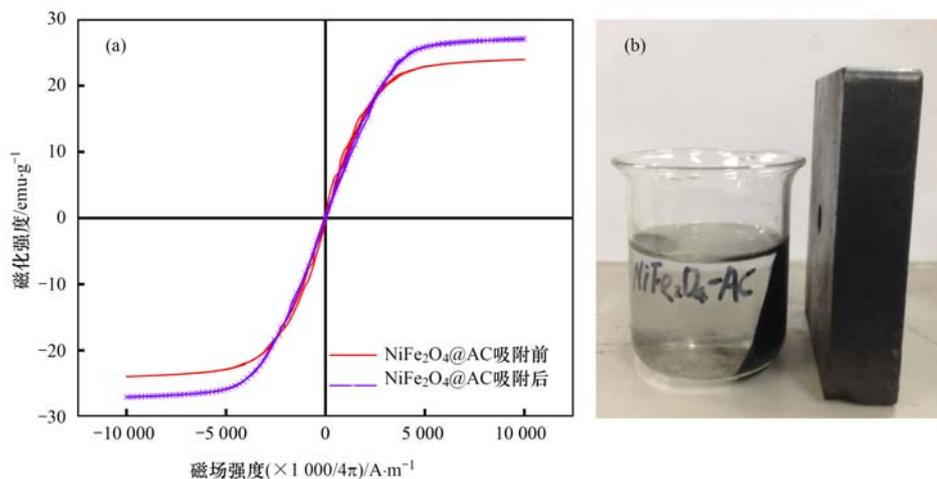


图4 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$ 吸附磁滞回线和磁分离操作示意

Fig. 4 Hysteresis loop of before and after the adsorption of Cr(VI) on $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$

表1 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$ 吸附 Cr(VI) 前后的磁特性

Table 1 Magnetic properties of before and after the adsorption of Cr(VI) on $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$

| 样品 | $M_s/\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ | $M_r/\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ | $H_c/\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ |
|--|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$ | 23.94 | 1.06 | 5166.04 |
| $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC\text{-Cr}$ | 27.04 | 0.76 | 4736.20 |

2.2 反应条件对吸附效果的影响

2.2.1 溶液 pH 的影响

吸附剂的表面电荷, Cr(VI) 的化学形态和电离度高度依赖于 pH 值,因此研究 pH 值对吸附过程的影响是非常重要的.实验结果见图5.由于相同浓度下的不同 pH 值,溶液中的铬离子是以不同的形式存在的,在 $\text{pH} < 2$ 时,溶液中的 Cr(VI) 主要以 HCrO_4^- 形式存在,而 HCrO_4^- 的吸附自由能较低,有利于产生静电吸引作用,从而以静电吸引方式吸附到活性炭质子化的活性位点上,随着 pH 值的增加, HCrO_4^- 会转化成 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ^[40].当 $\text{pH} > 6$ 时,主要以 CrO_4^{2-} 存在,此时不易产生静电吸引作用,并且当溶液中 OH^- 含量较高时,可造成 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$ 表面上负电荷的增加, CrO_4^{2-} 与 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$ 表面的活性位点将产生静电斥力,碱性越强,静电斥力作用越明显,导致去除率明显降低^[22].在酸性条件下, $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$ 的表面与过量 H^+ 结合从而带正电荷,与水溶液中的含铬阴离子反应形成吸附.在 $\text{pH} = 1$ 时去除率和吸附量最大.当 $\text{pH} > 3$ 后,水溶液中的 OH^- 也会增多,与含铬阴离子产生竞争吸附关系,

导致吸附剂的吸附能力下降,同时去除率和吸附量也有很明显的降低^[41].

由于在强酸条件下,即 pH 为 1 时, Cr(VI) 有可能会被还原成 Cr(III) ^[42];而在 pH 高的时候,溶液中含有的 Cr(III) ,其在浓度很低的条件下也能与 OH^- 结合,生成 Cr(OH)_3 沉淀,这些都会影响吸附机制.实际上工业废水的 pH 很少会出现 pH 为 1 的强酸情况,后续实验均在 pH 为 2 的条件下进行.

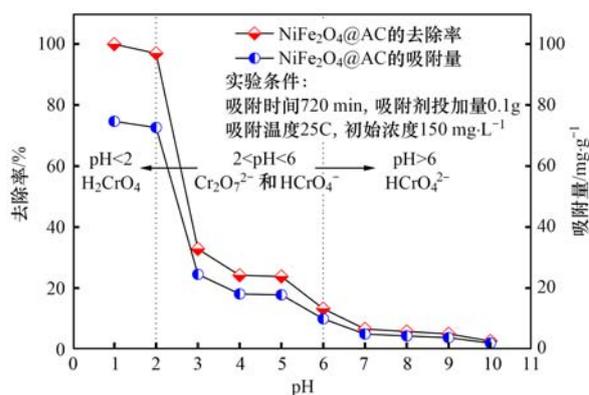


图5 pH 值对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$ 吸附 Cr(VI) 的影响

Fig. 5 Effect of pH on adsorption of Cr(VI) by $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$

2.2.2 吸附剂投加量的影响

在吸附过程中, $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$ 对 Cr(VI) 的最佳吸附剂量对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$ 的实际应用非常重要.为了最大限度地提高 $\text{NiFe}_2\text{O}_4@AC$ 的活性位点和 Cr(VI) 之间的相互作用,研究了吸附剂用量对吸附能力和去除效率的影响.图6显示了在 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI)

溶液中,有效吸附剂剂量对Cr(VI)的去除能力.随着吸附剂投加量从0.05 g增加到0.1 g, Cr(VI)的去除率从57.52%增长到99.85%,吸附量从86.11 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到71.76 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.随着 NiFe_2O_4 @AC剂量从0.1 g增加到0.175 g, Cr(VI)的去除率增长缓慢,吸附量仍然从71.76 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到42.70 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.这一结果表明, NiFe_2O_4 @AC对Cr(VI)的最合适的吸附剂量为0.1 g.一般来说, NiFe_2O_4 @AC剂量增加,其总的比表面积也相应增加,提供更多的吸附位点,可以提高溶液中Cr(VI)的去除率.但由于在较高的吸附剂用量下,许多吸附位点在吸附过程中保持不饱和的状态,因此造成了在较高的 NiFe_2O_4 @AC用量下, NiFe_2O_4 @AC的吸附率较低^[43].

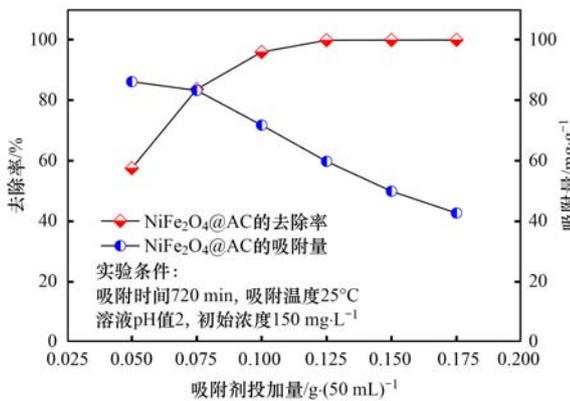


图6 吸附剂投加量对 NiFe_2O_4 @AC吸附Cr(VI)的影响

Fig. 6 Effect of dosage on adsorption of Cr(VI) by NiFe_2O_4 @AC

2.2.3 吸附等温线研究

在温度为25℃,吸附剂投加量0.1 g,吸附时间为720 min,溶液pH值为2, Cr(VI)初始浓度分别为50、100、150、200、250、300、350和400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.由图7可以看出,初始浓度逐渐增大时, NiFe_2O_4 @AC对Cr(VI)的吸附去除率呈逐渐降低的趋势,但平衡吸附量却逐渐上升.原因是

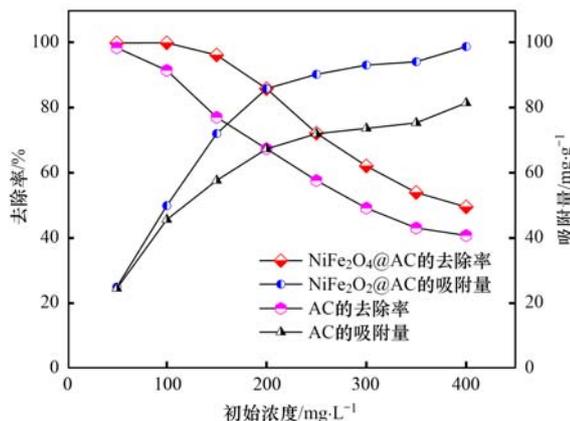


图7 初始浓度对 NiFe_2O_4 @AC和AC吸附Cr(VI)的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration on adsorption of Cr(VI) by NiFe_2O_4 @AC and AC

NiFe_2O_4 @AC表面的吸附位点有限,在溶液低浓度时,Cr(VI)能充分地占据其表面的吸附位点,达到较高的去除率,但单位吸附量较小.当溶液浓度增大时,Cr(VI)的扩散速度增大, NiFe_2O_4 @AC单位表面上吸附的Cr(VI)随之增加.随着反应的进行,吸附量逐渐增加直至饱和,反应受到抑制,去除率逐渐降低^[44].

原活性炭对Cr(VI)的去除率从98.33%降低至35.37%,平衡吸附量从24.53 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 升高至88.43 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. NiFe_2O_4 @AC对Cr(VI)的吸附去除率从99.80%降低至49.53%,平衡吸附量从24.95 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 升高至98.66 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. NiFe_2O_4 @AC的吸附去除率和平衡吸附量对于原活性炭有相对提高,可能是铁酸镍这种物质存在着一定吸附行为,活性炭负载上铁酸镍后,总体吸附性会比原活性炭有稍微的提高^[45].

吸附等温线模型除了了解吸附效率外,还被用来描述吸附剂和吸附物的相互作用机制,如吸附平衡后吸附物在固/液界面的分布.在上述实验条件不变的情况下,额外增加两个温度梯度对其得到的实验数据进行等温线模型拟合分析,图8显示了 NiFe_2O_4 @AC的吸附等温线数据以及Langmuir、Freundlich和Temkin等温线模型的线性拟合结果.表2总结了等温线模型的相关参数.从表2中可以看出,3个等温线模型的 R^2 值依次为:Langmuir > Temkin > Freundlich, NiFe_2O_4 @AC对溶液中Cr(VI)的吸附实验数据与Langmuir方程拟合最好,相关性显著, R^2 大于0.99,且实验所确定的最大吸附容量(q_{exp})接近于使用Langmuir模型估计的 q_m ,这一结果表明, NiFe_2O_4 @AC对Cr(VI)的主要吸附方式是在其表面进行单层吸附^[46].溶液温度从25℃升高到45℃时, K_L 也逐渐增大,说明在吸附过程中发生了吸热反应. Freundlich方程的线性相关性相对于Langmuir方程偏低,但也可以说明吸附特性.

表2 NiFe_2O_4 @AC吸附剂吸附Cr(VI)的等温方程拟合结果

| Table 2 Isothermal model constants and correlation coefficients for adsorption of Cr(VI) onto NiFe_2O_4 @AC | | | | |
|---|--|--------|--------|--------|
| 模型 | 温度/℃ | 25 | 35 | 45 |
| Langmuir | $q_{\text{exp}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 97.66 | 99.24 | 101.49 |
| | $K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ | 0.503 | 0.543 | 0.617 |
| | $q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 96.81 | 99.01 | 100.60 |
| | R^2 | 0.999 | 0.999 | 0.999 |
| Freundlich | $K_F/\text{L}^n\cdot(\text{g}\cdot\text{mg}^{1/n})^{-1}$ | 47.542 | 49.117 | 50.705 |
| | $1/n$ | 0.152 | 0.151 | 0.151 |
| | R^2 | 0.861 | 0.866 | 0.889 |
| Temkin | $K_T/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ | 450.80 | 532.73 | 675.16 |
| | B_1 | 8.765 | 8.858 | 8.879 |
| | R^2 | 0.953 | 0.957 | 0.963 |

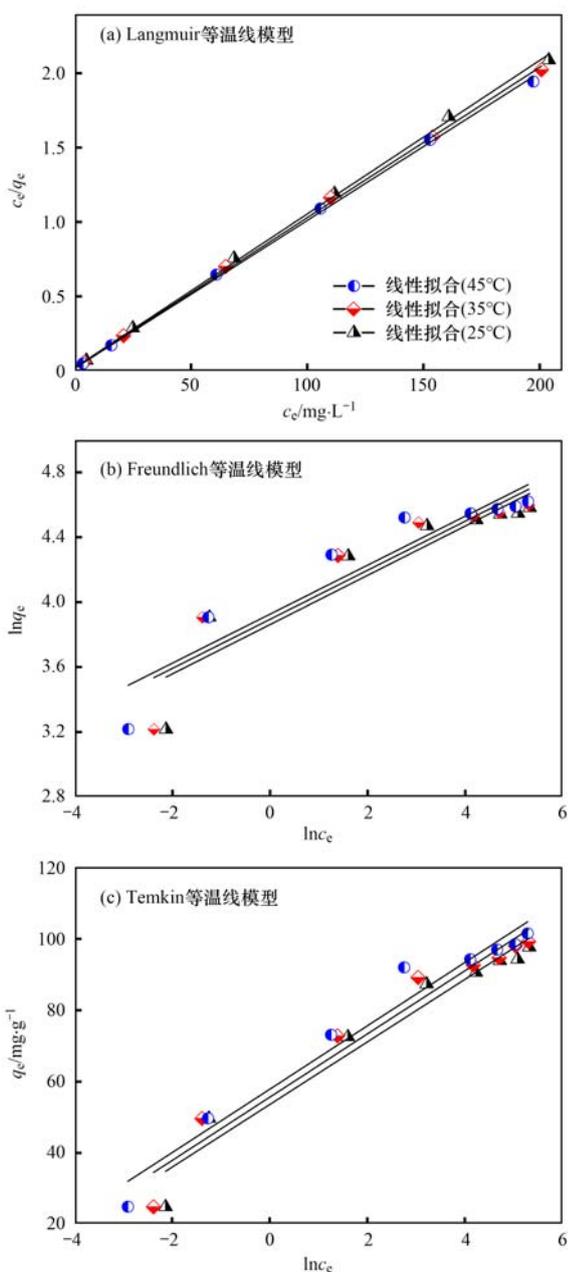
图8 NiFe₂O₄@AC吸附Cr(VI)的吸附等温线模型

Fig. 8 Isotherm model for the adsorption of Cr(VI) on NiFe₂O₄@AC

Freundlich 等温线模型假定吸附过程发生在异质表面, $1/n$ 可用于估计吸附强度. 一般认为 $0.1 < 1/n < 0.5$ 时吸附容易进行. Cr(VI) 在 NiFe₂O₄@AC 上的 $1/n$ 值分别为 0.152、0.151 和 0.151, 表明吸附过程容易^[47]. Temkin 等温拟合曲线线性相关系数都在 0.95 左右, 但是吸附热没有随着 Cr(VI) 分子在吸附剂表面的覆盖呈线性下降, 可能是由于吸附温度的提高从而提供了吸附热.

2.2.4 吸附动力学研究

吸附时间对 Cr(VI) 在 NiFe₂O₄@AC 上的去除率和吸附量的影响如图 9 所示. 结果表明, 随着吸附时间的延长, NiFe₂O₄@AC 对 Cr(VI) 的吸附量呈现出先

快速增加而后趋于稳定的变化规律. 可能是因为吸附反应刚开始时, NiFe₂O₄@AC 上的吸附位点较多, NiFe₂O₄@AC 表面和溶液中 Cr(VI) 的浓度差较大导致传质动力也较大, 随着吸附的进行, 吸附位点不断减少, NiFe₂O₄@AC 表面和溶液中 Cr(VI) 的浓度差逐渐减小, 加之 Cr(VI) 与活性炭表面间静电斥力增大, 最终造成吸附速率不断降低.

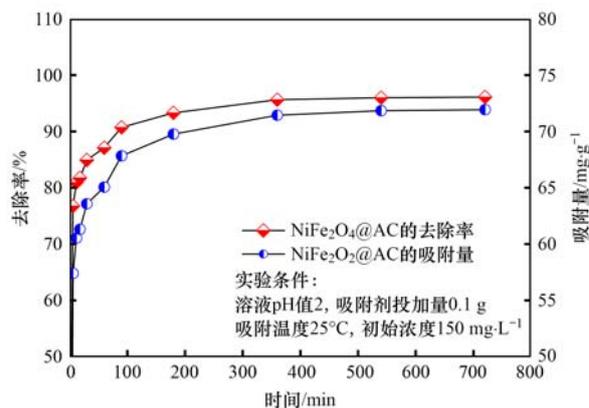
图9 吸附时间对NiFe₂O₄@AC吸附Cr(VI)的影响

Fig. 9 Effect of adsorption time on NiFe₂O₄@AC adsorption of Cr(VI)

用准一级模型(PFO)和准二级模型(PSO)研究了NiFe₂O₄@AC对Cr(VI)的吸附动力学, 分别对应于物理吸附和化学吸附. 两个模型的动力学参数由拟合结果得到, 如图10和表3所示. 从 R^2 值分析可知, PSO模型在不同初始浓度下的非线性和线性拟合度均远高于PFO模型. 此外, 为了验证数据的可靠性, 计算了PSO模型和PFO模型调整后的 R^2 (R_{adj}^2)值, 结果表明 PSO模型较好地逼近了动力学吸附过程. 同样, 还计算了不同温度下Cr(VI)在NiFe₂O₄@AC表面的非线性和线性拟合度(R^2)和 R_{adj}^2 值, 结果表明, Cr(VI)在NiFe₂O₄@AC表面的吸附动力学过程也符合PSO模型. 吸附动力学中, 不同温度对吸附容量的影响很小, 这是因为在特定温度下, 溶液中的Cr(VI)浓度下降到某一最低值以下, Cr(VI)到吸附/溶液界面的质量通量实际上变得微不足道, 并且不能进一步增强对Cr(VI)的去除^[48].

为了进一步研究吸附动力学, 采用了颗粒内扩散模型(IPD)来探讨其扩散机制. 如图11和表3所示, 即使在不同的浓度条件下, Cr(VI)的吸附也可以分为3个阶段, 坡度都呈现出 $K_{d1} > K_{d2} > K_{d3}$ 的规律. 在第一阶段, 可能是因为吸附剂表面存在着大量能与Cr(VI)结合的部位, 使得二者能进行快速结合. 而第二阶段所拟合出的曲线变缓, 可能与Cr(VI)在NiFe₂O₄@AC的孔内扩散有关. 第三阶段,

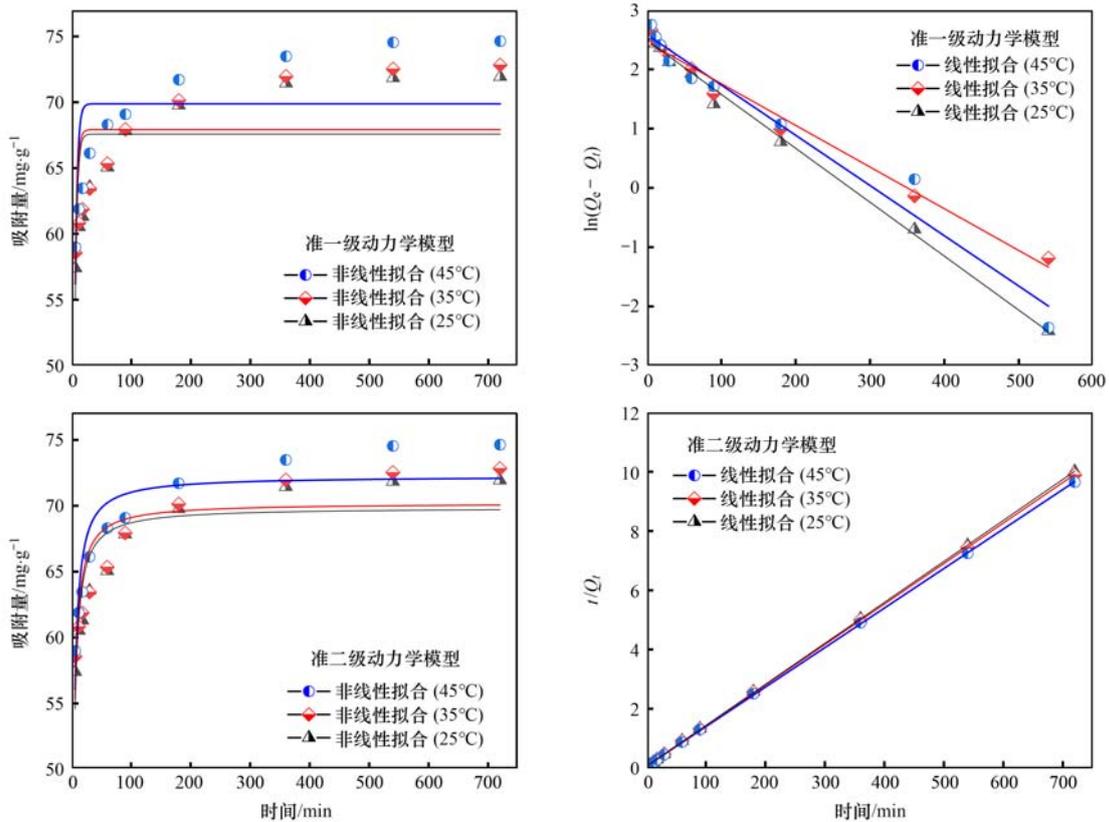


图 10 NiFe₂O₄@AC对Cr(VI)的吸附动力学研究

Fig. 10 Kinetic study of Cr(VI) adsorption by NiFe₂O₄@AC

随着时间的推移, 吸附逐渐稳定. Cr(VI)的吸附动力学也显示出类似的结果. 总体而言, 颗粒内扩散不是吸附动力学的主要控制步骤.

表 3 NiFe₂O₄@AC吸附剂吸附Cr(VI)的线性和非线性动力学参数

Table 3 Linear and nonlinear kinetic parameters of Cr(VI)

| adsorption onto NiFe ₂ O ₄ @AC | | | | |
|--|---------------------------|--------|--------|--------|
| 模型 | 温度/°C | 25 | 35 | 45 |
| PFO | $q_{exp}/mg \cdot g^{-1}$ | 71.93 | 72.83 | 74.63 |
| | $q_e/mg \cdot g^{-1}$ | 67.576 | 67.916 | 69.879 |
| | K_{f1} | 0.281 | 0.294 | 0.272 |
| | R^2 | 0.433 | 0.369 | 0.459 |
| | R^2_{adj} | 0.362 | 0.290 | 0.391 |
| | K_{f2} | 0.009 | 0.007 | 0.009 |
| | $R^2-linear$ | 0.994 | 0.986 | 0.968 |
| PSO | $q_e/mg \cdot g^{-1}$ | 69.858 | 70.214 | 72.252 |
| | K_{s1} | 0.009 | 0.009 | 0.008 |
| | R^2 | 0.821 | 0.770 | 0.843 |
| | R^2_{adj} | 0.798 | 0.742 | 0.823 |
| | K_{s2} | 0.003 | 0.003 | 0.003 |
| IPD- I | $R^2-linear$ | 0.999 | 0.999 | 0.999 |
| | C_1 | 53.049 | 54.984 | 53.510 |
| | K_{d1} | 1.958 | 1.583 | 2.330 |
| | R^2 | 0.963 | 0.977 | 0.993 |
| IPD- II | R^2_{adj} | 0.944 | 0.965 | 0.990 |
| | C_2 | 59.655 | 59.672 | 63.434 |
| | K_{d2} | 0.773 | 0.796 | 0.613 |
| | R^2 | 0.900 | 0.930 | 0.997 |
| IPD- III | R^2_{adj} | 0.800 | 0.860 | 0.987 |
| | C_3 | 70.263 | 69.865 | 70.758 |
| | K_{d3} | 0.064 | 0.112 | 0.150 |
| | R^2 | 0.910 | 0.985 | 0.848 |
| | R^2_{adj} | 0.820 | 0.970 | 0.696 |

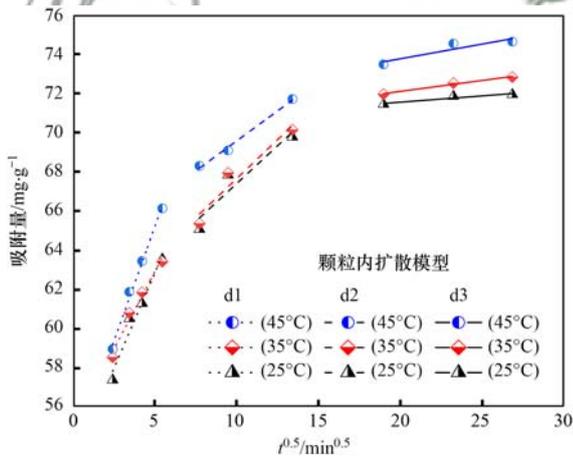


图 11 NiFe₂O₄@AC吸附Cr(VI)的颗粒内扩散模型

Fig. 11 Particle diffusion model for Cr(VI) adsorption by NiFe₂O₄@AC

2.2.5 吸附热力学研究

考察了吸附温度在 25 ~ 65°C 范围内对Cr(VI)的吸附效果. 如图 12 所示, NiFe₂O₄@AC吸附Cr(VI)的去除率和吸附量随着温度的升高而增大, 表现出典型的化学吸附特征, 这是因为温度升高加速了溶液中离子的运动, 有利于Cr(VI)克服活性炭

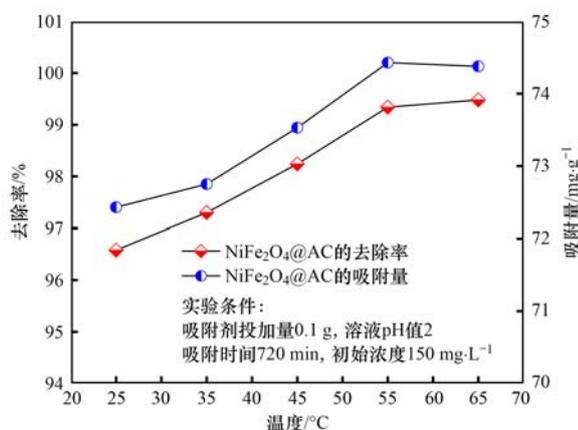
图 12 温度对NiFe₂O₄@AC吸附Cr(VI)的影响

Fig. 12 Effect of temperature on adsorption of Cr(VI) by NiFe₂O₄@AC

表面阻力向孔道内扩散,此外,温度的升高增加了Cr(VI)离子的迁移性,降低了吸附剂的溶胀效应。因此,Cr(VI)离子很容易转移到吸附剂表面^[49]。

改变温度可以影响溶液的动能和重金属离子的溶解度。NiFe₂O₄@AC吸附Cr(VI)过程的热力学拟合如图13所示,拟合相关参数见表4。从中可以看出,NiFe₂O₄@AC吸附Cr(VI)的过程中, ΔG^θ 在所有温度下的值都是 $<0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,反映了吸附过程的自发性和可行性,随着温度的升高, ΔG^θ 的绝对值增加,表明在高温下吸附更有利,可能是温度的升高提供了活化能,打开了NiFe₂O₄@AC的网络结构,使吸附物更适合通过并吸附在内部结构上,且 $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < \Delta G^\theta < 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明吸附过程有物理吸附参与^[50]。此外, $\Delta H^\theta > 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明其吸附Cr(VI)的过程是吸热反应,与Temkin等温线一致^[51]。通过 ΔH^θ 的值也可以分析其吸附机制,当 ΔH^θ 为 $8 \sim 60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,反应包含有络合的作用;当 $\Delta H^\theta > 29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,吸附反应是化学吸附^[52]。由表4可知, ΔH^θ 的值都在 $8 \sim 60$

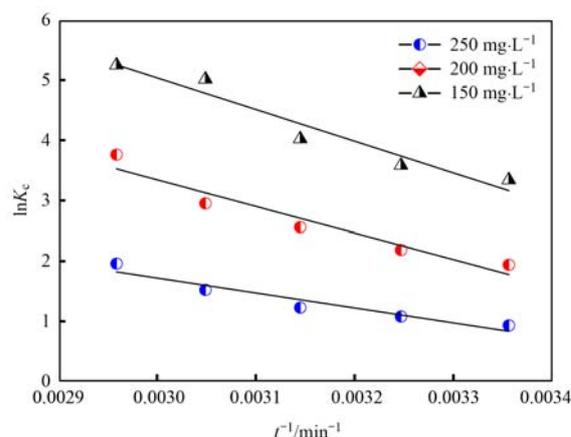
图 13 NiFe₂O₄@AC吸附Cr(VI)的Van't Hoff拟合图

Fig. 13 Van't Hoff plot for the adsorption of Cr(VI) on NiFe₂O₄@AC

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,说明吸附过程既是化学吸附,同时也含有络合作用。其吸附作用力主要有氢键力和偶极间作用力。吸附熵变 ΔS^θ 值随浓度的增大逐渐减小,且都大于零,说明增加NiFe₂O₄@AC表面的混乱度,有利于活性炭的吸附^[53]。

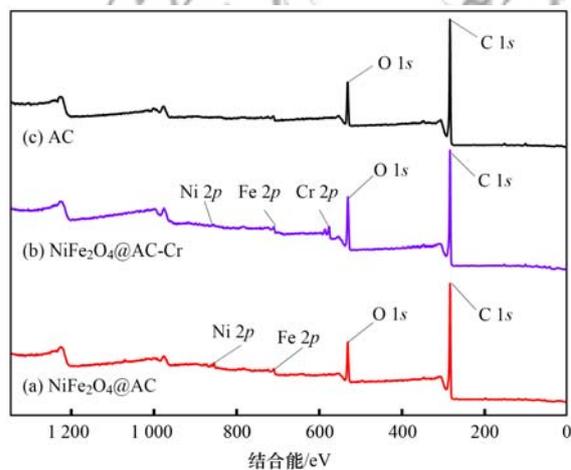
图 14 NiFe₂O₄@AC的XPS全谱

Fig. 14 XPS full spectrum of NiFe₂O₄@AC

表 4 NiFe₂O₄@AC吸附Cr(VI)的热力学参数Table 4 Thermodynamic parameters for adsorption of Cr(VI) onto NiFe₂O₄@AC

| 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 温度/ $^\circ\text{C}$ | NiFe ₂ O ₄ @AC吸附Cr(VI)的热力学参数 | | | |
|-----------------------------------|----------------------|--|---|---|--|
| | | K_c | $\Delta G^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\Delta H^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\Delta S^\theta/\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ |
| 150 | 25 | 28.33 | -8.27 | 43.75 | 0.17 |
| | 35 | 35.98 | -9.18 | | |
| | 45 | 55.83 | -10.63 | | |
| | 55 | 150.40 | -13.67 | | |
| | 65 | 190.23 | -14.75 | | |
| 200 | 25 | 6.95 | -4.80 | 36.59 | 0.14 |
| | 35 | 8.88 | -5.59 | | |
| | 45 | 12.90 | -7.76 | | |
| | 55 | 19.12 | -8.05 | | |
| | 65 | 42.92 | -10.56 | | |
| 250 | 25 | 2.54 | -2.31 | 20.65 | 0.08 |
| | 35 | 2.94 | -2.76 | | |
| | 45 | 3.41 | -3.25 | | |
| | 55 | 4.58 | -4.15 | | |
| | 65 | 7.07 | -5.50 | | |

2.2.6 吸附/解吸循环

在温度为 25℃, 吸附剂投加量 0.1 g, 吸附时间为 720 min, 溶液 pH 值为 2 和 Cr(VI) 初始浓度为 100 mg·L⁻¹ 的条件下, 利用 NiFe₂O₄@AC 进行新的吸附/解吸循环, 探讨了该复合材料的再生潜力, 使吸附过程经济可行. 以 0.25 mol·L⁻¹ 氢氧化钠为解吸剂(解吸时间为 720 min)对 NiFe₂O₄@AC 在每次吸附循环后的 Cr(VI) 进行解吸. Cr(VI) 的去除率分别为 99.27% (第 1 个循环)、92.58% (第 2 个循环)、73.09% (第 3 个循环)、67.85% (第 4 个循环) 和

60.87% (第 5 个循环). 4 次循环后, NiFe₂O₄@AC 对 Cr(VI) 的吸附不明显. 这些重复吸附、解吸和再生的研究表明, NiFe₂O₄@AC 可以有效地重复使用, 最多可进行 4 次吸附循环. 循环过程中吸附能力的下降是由于解吸剂的强碱性导致吸附活性中心 N 基质子化和 O 基团被破坏^[54].

2.3 吸附机制分析

为了更好地了解 NiFe₂O₄@AC 复合材料去除 Cr(VI) 的机制, 图 14 所示为 NiFe₂O₄@AC 样品吸附 Cr(VI) 前、后和原活性炭的 XPS 全扫描图谱. 从中

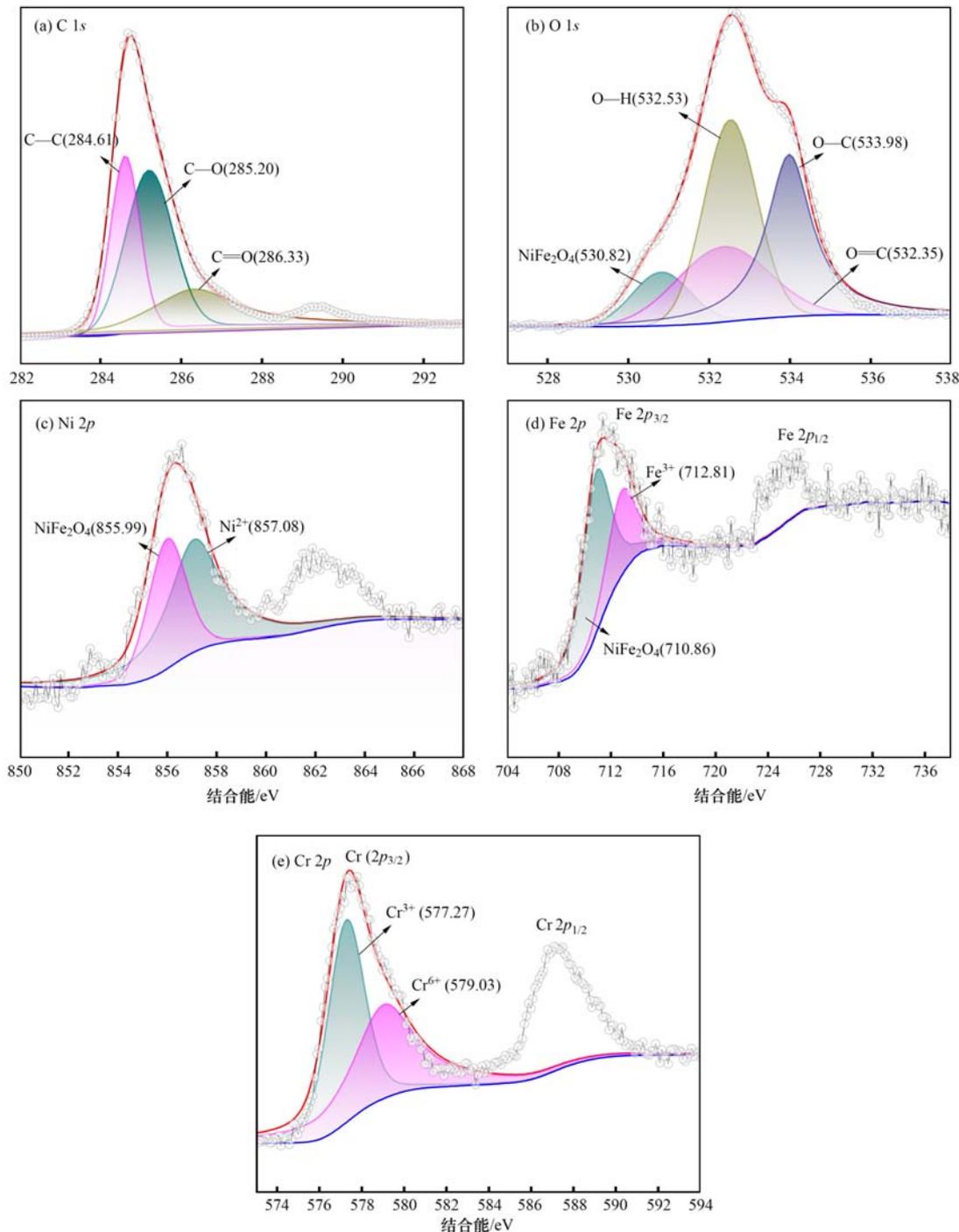


图 15 NiFe₂O₄@AC 的元素分析

Fig. 15 Results of the XPS analysis of NiFe₂O₄@AC

可以看出, (a) 和 (b) 含有镍铁氧体, (b) 中存在 Cr(VI), 说明 NiFe₂O₄@AC 有吸附 Cr(VI) 的作用. 图 15 为 NiFe₂O₄@AC 的 XPS 结果进行各元素分峰拟合, 各元素价态及形式的结合能. 从图 15(a) 可看出, C 1s 能谱图中有 3 个峰, 为 C—C、C—O 和 C=O^[55]; 从图 15(b) 可看出, O 1s 能谱图中有 4 个峰, 为 O=C、O—H、O—C 和 NiFe₂O₄; 从图 15(c) 可看出, Ni 2p 能谱图中有两个峰, 为 NiFe₂O₄ 和 Ni(II); 从图 16(d) 可看出, Fe 2p 能谱图中有两个峰, 为 NiFe₂O₄ 和 Fe(III); 从图 15(e) 可看出, NiFe₂O₄@AC 吸附 Cr(VI) 后, Cr 2p 能谱图中出现两个峰, 为 Cr(III) 和 Cr(VI), 说明 Cr(VI) 并不是全部由吸附作用去除, 可能被活性炭表面的电子供体直接还原为 Cr(III)^[56]. XPS 分析的结果提供了对吸附机制的基本理解, 但表面官能团和吸附物之间的相互作用没有得到充分解释. 化学键的过程通过 FT-IR 分析得到了进一步验证.

图 16 显示了 NiFe₂O₄@AC 吸附 Cr(VI) 前后的红外吸收光谱. NiFe₂O₄@AC 吸附 Cr(VI) 后的特征峰在 3 440.44、2 360.48、1 633.44、1 384.66、1 106.96 和 669.19 cm⁻¹ 附近. 与原 NiFe₂O₄@AC 吸附剂相比, 酚基的 C—OH 键伸振动和 C—O 键伸缩振动由 1 108.89 cm⁻¹ 降低到 1 106.96 cm⁻¹. 这说明 NiFe₂O₄@AC 在吸附 Cr(VI) 的过程中, C—OH、C—O 和含金属物质参与了反应.

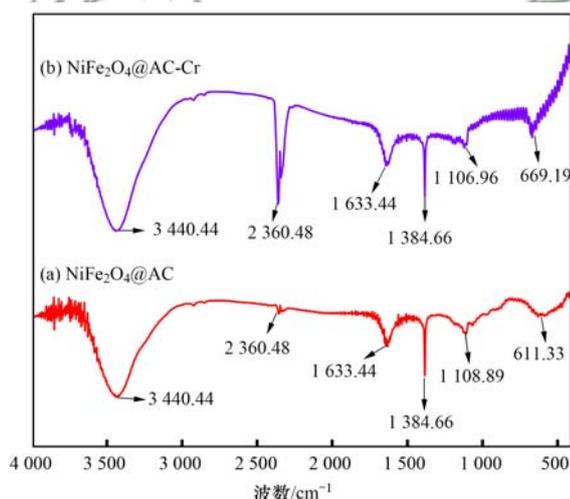


图 16 NiFe₂O₄@AC 吸附 Cr(VI) 前后的 FT-IR 光谱图

Fig. 16 FT-IR spectra before and after the adsorption of Cr(VI) on NiFe₂O₄@AC

本研究结果证明, 吸附机制是 Cr(VI) 与 NiFe₂O₄@AC 之间以化学吸附为主, 物理吸附为辅的单层分子吸附, 同时伴有络合作用和静电吸引发生, 其吸附作用力主要有氢键力和偶极间作用力.

3 结论

本文以商业活性炭为原料, 采用化学共沉法制备出吸附剂, 以改善其对废水中 Cr(VI) 的吸附性能. 在最佳条件下, NiFe₂O₄@AC 吸附 Cr(VI) 的去除率达到 96.92%, 吸附量达到 72.62 mg·g⁻¹. 吸附过程符合准二级动力学和 Langmuir 等温线模型. 热力学结果表明, 吸附过程为自发 (-ΔG⁰)、吸热 (+ΔH⁰)、熵增 (+ΔS⁰), 以化学吸附为主. 进一步的吸附机制研究表明, 静电吸引和络合作用是 NiFe₂O₄@AC 吸附 Cr(VI) 的主要吸附机制. 此外, NiFe₂O₄@AC 还具有以下优点: ① NiFe₂O₄@AC 的饱和磁化强度为 23.94 emu·g⁻¹, 利用外加磁场可以方便、有效地将其从水中分离出来, 有利于其重复使用. ② NiFe₂O₄@AC 具有良好的再生性能和重复使用性能. 经过 4 次吸附/解吸循环后, Cr(VI) 的吸附效率仍在 67% 以上.

参考文献:

- [1] Wang Y M, Peng C S, Padilla-Ortega E, *et al.* Cr(VI) adsorption on activated carbon: mechanisms, modeling and limitations in water treatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8**(4), doi: 10.1016/j.jece.2020.104031.
- [2] Rajapaksha A U, Selvasembian R, Ashiq A, *et al.* A systematic review on adsorptive removal of hexavalent chromium from aqueous solutions; recent advances [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **809**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152055.
- [3] Ying Z W, Ren X L, Li J, *et al.* Recovery of chromium(VI) in wastewater using solvent extraction with amide [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, **196**, doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105440.
- [4] Bahador F, Foroutan R, Esmacili H, *et al.* Enhancement of the chromium removal behavior of *Moringa oleifera* activated carbon by chitosan and iron oxide nanoparticles from water [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, **251**, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117085.
- [5] Yan K, Liu Z L, Li Z L, *et al.* Selective separation of chromium from sulphuric acid leaching solutions of mixed electroplating sludge using phosphate precipitation [J]. *Hydrometallurgy*, 2019, **186**: 42-49.
- [6] Jashni E, Hosseini S M. Promoting the electrochemical and separation properties of heterogeneous cation exchange membrane by embedding 8-hydroxyquinoline ligand; chromium ions removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, **234**, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116118.
- [7] Dias R M, da Costa E J X, Cardoso V L, *et al.* Interference of a magnetic field generated by circular magnets in the retention of chromium by microbial cells and in the morphology of a mixed culture during the bio-removal of chromium from effluent [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2020, **154**, doi: 10.1016/j.cep.2020.108019.
- [8] Kumar A, Thakur A, Panesar P S. Extraction of hexavalent chromium by environmentally benign green emulsion liquid membrane using tridodecylamine as an extractant [J]. *Journal of*

- Industrial and Engineering Chemistry, 2019, **70**: 394-401.
- [9] 屈敏, 王源, 陈辉霞, 等. 硫化铁铜双金属复合材料的制备及除铬机制[J]. 环境科学, 2021, **42**(5): 2370-2377.
Qu M, Wang Y, Chen H X, *et al.* Preparation of sulfidated copper-iron bimetallic composited material and its mechanism for chromium removal[J]. Environmental Science, 2021, **42**(5): 2370-2377.
- [10] Samuel M S, Bhattacharya J, Raj S, *et al.* Efficient removal of chromium (VI) from aqueous solution using chitosan grafted graphene oxide (CS-GO) nanocomposite [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, **121**: 285-292.
- [11] Mishra S P, Ghosh M R. Use of silver impregnated activated carbon (SAC) for Cr(VI) removal [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, **8**(1), doi: 10.1016/j.jece.2019.103641.
- [12] Khoshraftar Z, Ghaemi A. Presence of activated carbon particles from waste walnut shell as a biosorbent in monoethanolamine (MEA) solution to enhance carbon dioxide absorption [J]. Heliyon, 2022, **8**(1), doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e08689.
- [13] Mathew A T, Bhat V S, Akshaya K B, *et al.* TEMPO mediated electrocatalytic oxidation of pyridyl carbinol using palladium nanoparticles dispersed on biomass derived porous nanoparticles [J]. Electrochimica Acta, 2020, **354**, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136624.
- [14] Acharya S, Sahoo S, Sonal S, *et al.* Adsorbed Cr(VI) based activated carbon/polyaniline nanocomposite: a superior electrode material for asymmetric supercapacitor device [J]. Composites Part B: Engineering, 2020, **193**, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.107913.
- [15] Chen H J, Gong Z H, Zhuo Z J, *et al.* Tuning the defects in lignin-derived-carbon and trimetallic layered double hydroxides composites (LDH@LDC) for efficient removal of U(VI) and Cr(VI) in aquatic environment [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **428**, doi: 10.1016/j.cej.2021.132113.
- [16] Hu W Q, Zhang W C, Zheng M T, *et al.* Sodium alginate assisted preparation of oxygen-doped microporous carbons with enhanced electrochemical energy storage and hydrogen uptake [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, **46**(1): 896-905.
- [17] Chen C J, Mi S, Lao D M, *et al.* Single-step synthesis of eucalyptus sawdust magnetic activated carbon and its adsorption behavior for methylene blue[J]. RSC Advances, 2019, **9**(39): 22248-22262.
- [18] Zhu R Y, Xia J, Zhang H J, *et al.* Synthesis of magnetic activated carbons from black liquor lignin and fenton sludge in a one-step pyrolysis for methylene blue adsorption [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, **9**(6), doi: 10.1016/j.jece.2021.106538.
- [19] Qin H, He Y Z, Xu P, *et al.* Spinel ferrites (MFe₂O₄): synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, **294**, doi: 10.1016/j.cis.2021.102486.
- [20] Yao B, Luo Z R, Du S Z, *et al.* Magnetic MgFe₂O₄/biochar derived from pomelo peel as a persulfate activator for levofloxacin degradation: effects and mechanistic consideration [J]. Bioresource Technology, 2022, **346**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126547.
- [21] Yahya M D, Obayomi K S, Abdulkadir M B, *et al.* Characterization of cobalt ferrite-supported activated carbon for removal of chromium and lead ions from tannery wastewater via adsorption equilibrium [J]. Water Science and Engineering, 2020, **13**(3): 202-213.
- [22] Prabu D, Kumar P S, Rathi B S, *et al.* Feasibility of magnetic nano adsorbent impregnated with activated carbon from animal bone waste: application for the chromium (VI) removal [J]. Environmental Research, 2022, **203**, doi: 10.1016/j.envres.2021.111813.
- [23] Demarchi C A, Michel B S, Nedelko N, *et al.* Preparation, characterization, and application of magnetic activated carbon from termite feces for the adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions[J]. Powder Technology, 2019, **354**: 432-441.
- [24] Zhang X, Lv L, Qin Y Z, *et al.* Removal of aqueous Cr(VI) by a magnetic biochar derived from *Melia azedarach* wood [J]. Bioresource Technology, 2018, **256**: 1-10.
- [25] Livani M J, Ghorbani M, Mehdipour H. Preparation of an activated carbon from hazelnut shells and its hybrids with magnetic NiFe₂O₄ nanoparticles [J]. New Carbon Materials, 2018, **33**(6): 578-586.
- [26] Eghosiuba T C, Abdulkareem A S, Kovo A S, *et al.* Ultrasonic enhanced adsorption of methylene blue onto the optimized surface area of activated carbon: adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2020, **153**: 315-336.
- [27] Khan T A, Nouman M, Dua D, *et al.* Adsorptive scavenging of cationic dyes from aquatic phase by H₃PO₄ activated Indian jujube (*Ziziphus mauritiana*) seeds based activated carbon: isotherm, kinetics, and thermodynamic study [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2022, **26**(2), doi: 10.1016/j.jscs.2021.101417.
- [28] Haroon H, Shah J A, Khan M S, *et al.* Activated carbon from a specific plant precursor biomass for hazardous Cr(VI) adsorption and recovery studies in batch and column reactors: isotherm and kinetic modeling [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, **38**, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101577.
- [29] Gohr M S, Abd-Elhamid A I, El-Shanshory A A, *et al.* Adsorption of cationic dyes onto chemically modified activated carbon: kinetics and thermodynamic study [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, **346**, doi: 10.1016/j.molliq.2021.118227.
- [30] Majid F, Rauf J, Ata S, *et al.* Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ ferrite: sol-gel and hydrothermal synthesis routes effect on magnetic, structural and dielectric characteristics [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, **258**, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123888.
- [31] Kharrazi S M, Soleimani M, Jokar M, *et al.* Pretreatment of lignocellulosic waste as a precursor for synthesis of high porous activated carbon and its application for Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solutions [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, **180**: 299-310.
- [32] Vilela P B, Dalalibera A, Duminelli E C, *et al.* Adsorption and removal of chromium (VI) contained in aqueous solutions using a chitosan-based hydrogel [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, **26**(28): 28481-28489.
- [33] 毕景望, 单锐, 韩静, 等. 改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性[J]. 环境科学, 2020, **41**(4): 1770-1778.
Bi J W, Shan R, Han J, *et al.* Preparation of modified watermelon biochar and its adsorption properties for Pb(II) [J]. Environmental Science, 2020, **41**(4): 1770-1778.
- [34] Lesaona M, Mlaba R P V, Mtunzi F M, *et al.* Influence of inorganic acid modification on Cr(VI) adsorption performance and the physicochemical properties of activated carbon [J]. South African Journal of Chemical Engineering, 2019, **28**: 8-18.

- [35] Wang T, Zheng L W, Liu Y H, *et al.* A novel ternary magnetic Fe₃O₄/g-C₃N₄/carbon layer composite for efficient removal of Cr(VI): a combined approach using both batch experiments and theoretical calculation [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **730**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138928.
- [36] Yang G Z, Song S, Li J, *et al.* Preparation and CO₂ adsorption properties of porous carbon by hydrothermal carbonization of tree leaves [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, **35** (5): 875-884.
- [37] Wang C, Xiong C, He Y L, *et al.* Facile preparation of magnetic Zr-MOF for adsorption of Pb(II) and Cr(VI) from water: adsorption characteristics and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **415**, doi: 10.1016/j.cej.2021.128923.
- [38] Jiles D C. Recent advances and future directions in magnetic materials [J]. *Acta Materialia*, 2003, **51**(19): 5907-5939.
- [39] Yin Z B, Xu S, Liu S, *et al.* A novel magnetic biochar prepared by K₂FeO₄-promoted oxidative pyrolysis of pomelo peel for adsorption of hexavalent chromium [J]. *Bioresource Technology*, 2020, **300**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122680.
- [40] Zhang H, Tian Y X, Niu Y R, *et al.* Lignosulfonate/N-butylaniline hollow microspheres for the removal of Cr(VI): fabrication, adsorption isotherm and kinetics [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, **46**, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102588.
- [41] Zhang L, Fu F L, Tang B. Adsorption and redox conversion behaviors of Cr(VI) on goethite/carbon microspheres and akaganeite/carbon microspheres composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **356**: 151-160.
- [42] Cui Y B, Masud A, Aich N, *et al.* Phenol and Cr(VI) removal using materials derived from harmful algal bloom biomass: characterization and performance assessment for a biosorbent, a porous carbon, and Fe/C composites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **368**: 477-486.
- [43] Tan Y H, Wan X R, Zhou T, *et al.* Novel Zn-Fe engineered kiwi branch biochar for the removal of Pb(II) from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **424**, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2021.127349.
- [44] Zhao J M, Yu L H, Ma H X, *et al.* Corn stalk-based activated carbon synthesized by a novel activation method for high-performance adsorption of hexavalent chromium in aqueous solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **578**: 650-659.
- [45] Siddiqui M T H, Baloch H A, Nizamuddin S, *et al.* Dual-application of novel magnetic carbon nanocomposites as catalytic liquefaction for bio-oil synthesis and multi-heavy metal adsorption [J]. *Renewable Energy*, 2021, **172**: 1103-1119.
- [46] 赵敏, 张小平, 王梁嵘. 硅改性花生壳生物炭对水中磷的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(11): 5433-5439.
- Zhao M, Zhang X P, Wang L R. Characteristics of phosphorus adsorption in aqueous solution by Si-modified peanut shell biochar [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(11): 5433-5439.
- [47] Khan Z H, Gao M L, Qiu W W, *et al.* Properties and adsorption mechanism of magnetic biochar modified with molybdenum disulfide for cadmium in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2020, **255**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126995.
- [48] Qhubu M C, Mgidlana L G, Madikizela L M, *et al.* Preparation, characterization and application of activated clay biochar composite for removal of Cr(VI) in water: isotherms, kinetics and thermodynamics [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, **260**, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.124165.
- [49] Pathania D, Sharma A, Srivastava A K. Modelling studies for remediation of Cr(VI) from wastewater by activated *Mangifera indica* bark [J]. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, **3**, doi: 10.1016/j.crgsc.2020.100034.
- [50] Asimakopoulos G, Baikousi M, Salmas C, *et al.* Advanced Cr(VI) sorption properties of activated carbon produced via pyrolysis of the "*Posidonia oceanica*" seagrass [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **405**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124274.
- [51] Fang Y, Yang K, Zhang Y P, *et al.* Highly surface activated carbon to remove Cr(VI) from aqueous solution with adsorbent recycling [J]. *Environmental Research*, 2021, **197**, doi: 10.1016/j.envres.2021.111151.
- [52] Xia S M, Deng L, Liu X, *et al.* Fabrication of magnetic nickel incorporated carbon nanofibers for superfast adsorption of sulfadiazine: performance and mechanisms exploration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **423**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127219.
- [53] 王芳君, 桑倩倩, 邓颖, 等. 磁性铁基改性生物炭去除水中氨氮 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(4): 1913-1922.
- Wang F J, Sang Q Q, Deng Y, *et al.* Synthesis of magnetic iron modifying biochar for ammonia nitrogen removal from water [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(4): 1913-1922.
- [54] Liang H X, Ding W, Zhang H W, *et al.* A novel lignin-based hierarchical porous carbon for efficient and selective removal of Cr(VI) from wastewater [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, **204**: 310-320.
- [55] Tian Y X, Zhou H F. A novel nitrogen-doped porous carbon derived from black liquor for efficient removal of Cr(VI) and tetracycline: comparison with lignin porous carbon [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **333**, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.130106.
- [56] Chen Y N, Qian Y K, Ma J X, *et al.* New insights into the cooperative adsorption behavior of Cr(VI) and humic acid in water by powdered activated carbon [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **817**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153081.

CONTENTS

| | | |
|--|---|--------|
| Pollution Characteristics and Factors Influencing the Reduction in Ambient PM _{2.5} in Beijing from 2018 to 2020 | LIU Bao-xian, LI Qian, SUN Rui-wen, <i>et al.</i> | (2409) |
| Spatio-temporal Distribution Characteristics of Secondary Aerosol in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration in Winter | YAO Qing, YANG Xu, TANG Ying-xiao, <i>et al.</i> | (2421) |
| Changes in Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} at Different Pollution Stages Before and After COVID-19 Control | JIANG Nan, HAO Xue-xin, HAO Qi, <i>et al.</i> | (2430) |
| On-line Measurement of Trace Elements in PM _{2.5} in Winter in Urban Taiyuan, China; Levels and Source Apportionment | CUI Yang, GUO Li-li, LI Hong-yan, <i>et al.</i> | (2441) |
| Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon Over the Eastern Tibetan Plateau | WANG Hong-lei, LIU Si-han, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> | (2450) |
| Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Zhanjiang in Summer | PANG Xiao-die, GAO Bo, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> | (2461) |
| Ozone Pollution Characteristics and Sensitivity During the Ozone Pollution Days in Summer 2021 of Xinxiang City | HOU Mo, JIANG Xiao-mei, ZHAO Wen-peng, <i>et al.</i> | (2472) |
| Influence of Typhoon Nangka Process on Ozone Pollution in Hainan Island | FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i> | (2481) |
| Health Impacts of Air Pollution in Tianjin | HUA Kun, LUO Zhong-wei, JIA Bin, <i>et al.</i> | (2492) |
| Analysis of Change and Driving Factors of River Environmental Quality in China from 2002 to 2020 | YANG Chuan-xi, XUE Yan, GAO Chang, <i>et al.</i> | (2502) |
| Spatiotemporal Pattern and Driving Force Analysis of Ecological Environmental Quality in Typical Ecological Areas of the Yellow River Basin from 1990 to 2020 | WANG Fang, LI Wen-hui, LIN Yan-min, <i>et al.</i> | (2518) |
| Response of Water Quality in Small Reservoirs to Landscape Composition, Landscape Configuration, and Reservoir Characteristics in the Upper Reaches of the Yangtze River During Dry Season | ZHONG Yong-lin, RAN Jiao-jiao, WEN Wen, <i>et al.</i> | (2528) |
| Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Endocrine Disrupting Chemicals in Drains Flowing into the Yellow River of Ningxia | LI Ling-yun, GAO Li, ZHENG Lan-xiang, <i>et al.</i> | (2539) |
| Occurrence Characteristics of Microplastics and Metal Elements in the Surface Water of Huangpu River and Their Associations with Metal Resistance Genes | LU Jia-wei, XU Chen-ye, HU Chun, <i>et al.</i> | (2551) |
| Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Urban River Surface Sediments from the Lanzhou Reach of the Yellow River | LI Jun, LI Xu, LI Kai-ming, <i>et al.</i> | (2562) |
| Distribution and Release Potential of Soil Phosphorus Fractions in Water-level Fluctuation Zone of the Tributary Bay, Three Gorges Reservoir | ZHANG Xue, ZHU Bo, <i>et al.</i> | (2574) |
| Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of Lake in Huoqiu County | LIU Hai, ZHAO Guo-hong, <i>et al.</i> | (2583) |
| Analysis of Influencing Factors of Chlorophyll-a in Lake Taihu Based on Bayesian Network | LIU Jie, HE Yun-chuan, DENG Jian-ming, <i>et al.</i> | (2592) |
| Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Shunping County, Hebei Province | LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, <i>et al.</i> | (2601) |
| Distribution, Transformation, and Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Treatment | ZHONG Ting-ting, LIN Tao, LIU Wei, <i>et al.</i> | (2613) |
| Removal of Cr(VI) via a Nickel Ferrite@Activated Carbon Composite Under Batch Experiments; Study of Characterization, Performance, and Mechanism | ZHANG Hua, LI Rong-hua, CHEN Jin-xiong, <i>et al.</i> | (2622) |
| Degradation of SMX with Peracetic Acid Activated by Nano Core-shell Co@NC Catalyst | ZHENG Ting-lu, ZHANG Long-long, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> | (2635) |
| Adsorption Characteristics of Arsenic and Cadmium by FeMnNi-LDH Composite Modified by Fulvic Acid and Its Mechanisms | HE Ya-xin, KE Xin-yi, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> | (2646) |
| Adsorption Mechanism for Phosphate in Aqueous Solutions of Calcium/Aluminum-rich Sludge Biochar Composite | OUYANG Zhu, CAO Lu, WANG Bing-qian, <i>et al.</i> | (2661) |
| Sludge Biochar Modified by B-doped and Its Adsorption Behavior and Mechanism of 1,2-DCA in Water | ZHOU Jia-wei, SHI Wei-lin, XU Wei, <i>et al.</i> | (2671) |
| Response of Forest Ecosystems to Decreasing Atmospheric Nitrogen Deposition | XIE Dan-ni, YANG Dong-xing, DUAN Lei, <i>et al.</i> | (2681) |
| Impacts of Climate Change and Human Activities on Vegetation Restoration in Typical Grasslands of China | ZHANG Liang-xia, YUE Xiao, ZHOU De-cheng, <i>et al.</i> | (2694) |
| Spatial-temporal Variation in Net Primary Productivity in Terrestrial Vegetation Ecosystems and Its Driving Forces in Southwest China | XU Yong, HUANG Hai-yan, DAI Qiang-yu, <i>et al.</i> | (2704) |
| Effects of Different Carbon Inputs on Soil Stoichiometry in Tianshan Mountains | MA Xin-yu, GONG Lu, ZHU Hai-qiang, <i>et al.</i> | (2715) |
| Effects of Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Nutrient Content and Stoichiometry in Desert Grassland | LIU Shu-xuan, AN Hui, ZHANG Xin-wen, <i>et al.</i> | (2724) |
| Effect of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil C:N:P Stoichiometry in Coastal Wetland of Hangzhou Bay | LI Wen-qi, XIANG Qi, XIE Xue-feng, <i>et al.</i> | (2735) |
| Effects of 24 Years Different Straw Return on Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland of the Loess Plateau, China | YAO Zhi-xia, ZHOU Huai-ping, XIE Wen-yan, <i>et al.</i> | (2746) |
| Carbon Sequestration Characteristics Under Natural Vegetation Restoration in Ziwuling Area of the Loess Plateau | XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, WANG Hao-jia, <i>et al.</i> | (2756) |
| Effects of Short-term Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Components in <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Plantation | JIAN Jun-nan, LIU Wei-chao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> | (2767) |
| Response of Soil Organic Carbon Accumulation in Paddy Fields in Fujian Province to Future Temperature Increases | CHE Yan, QIU Long-xia, WU Ling-yun, <i>et al.</i> | (2775) |
| Species, Habitat Characteristics, and Screening Suggestions of Cadmium Hyperaccumulators in China | ZHAO Xiao-feng, LEI Mei, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> | (2786) |
| Research Progress on Spatial Differentiation and Influencing Factors of Soil Heavy Metals Based on Geographical Detector | GONG Cang, WANG Shun-xiang, LU Hai-qiang, <i>et al.</i> | (2799) |
| Geochemical Background and Baseline Value of Soil Chemical Elements in Hebei Province | ZHANG Li-ting, CHENG Hang-xin, XIE Wei-ming, <i>et al.</i> | (2817) |
| Distribution Characteristics, Ecological Risks, and Source Identification of Heavy Metals in Cultivated Land Under Non-grain Production | QIU Le-feng, ZHU Jin-xia, PAN Yi, <i>et al.</i> | (2829) |
| Source Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Arable Soil at the Geological High Background, Based on the Township Scale | YU Fei, WANG Jia-bin, WANG Rui, <i>et al.</i> | (2838) |
| Solid-solution Partitioning Coefficients and Environmental Risk of Cd and Pb in Soil in Chang-Zhu-Tan Area | LI Yu-ying, PENG Chi, LIU Le-le, <i>et al.</i> | (2849) |
| Ecological Risk and Migration Patterns of Heavy Metals in Soil and Crops in the Lead-Zinc Mining Area in Guizhou, China | MA Hong-hong, ZHANG Li, GUO Fei, <i>et al.</i> | (2856) |
| Mercury Pollution in Dryland Soil and Evaluation of Maize Safety Production in Guizhou Province | MA Li-jun, ZHOU Lang, SONG Bo, <i>et al.</i> | (2868) |
| Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs in the Soil of Wild <i>Forsythia Suspensa</i> in Shanxi | GUO Jia-jia, WANG Qi, KANG Min-jie, <i>et al.</i> | (2879) |
| Effects of P on the Uptake and Transport of Cd and As in Wheat Seedlings | WANG Yun, ZHAO Peng, LI Guang-xin, <i>et al.</i> | (2889) |
| Effects of Silicon Application on Arsenic Sequestration in Iron Plaque and Arsenic Translocation in Rice | LI Lin-feng, WEN Wei-fa, XU Zi-sheng, <i>et al.</i> | (2899) |
| Characteristics of Soil Microbial Community in Different Habitats in the Process of Ecological Restoration of Haifeng Wetland in Guangdong | MA Jiao-jiao, GAO Chang-jun, YI Xiao-qing, <i>et al.</i> | (2908) |
| Taxonomic and Functional Diversity of Soil Microbial Communities in Subalpine Meadow with Different Degradation Degrees in Mount Wutai | LUO Zheng-ming, LIU Jin-xian, HU Yan-qiu, <i>et al.</i> | (2918) |
| Effects of the Transformation from Natural Alpine Grassland to Mixed Artificial Grassland on the Characteristics of Soil Microbial Community | YU Hao, LIU Yue, DENG Ye, <i>et al.</i> | (2928) |
| Effects of Chinese Milk Vetch Returning Incorporated with Chemical Fertilizer Reduction on the Composition and Function of Soil Bacterial Communities in Paddy Fields | ZHANG Ji-shi, LIU Chun-zeng, ZHENG Chun-feng, <i>et al.</i> | (2936) |
| Effects of Long-term Sod Cultivation on Chinese Hickory Plantation Soil Fungal Community and Enzyme Activities | HU Ying-bing, LIANG Chen-fei, JIN Jin, <i>et al.</i> | (2945) |
| Effects of Microplastic High-density Polyethylene on Cotton Growth, Occurrence of <i>Fusarium</i> wilt, and Rhizosphere Soil Bacterial Community | ZHANG Hao, SUN Jie, YANG Hui-ying, <i>et al.</i> | (2955) |
| Nitrogen Metabolism and Flora Characteristics of Bacteria Algae Complex System | ZHAO Zhi-rui, WU Hai-miao, MA Chao, <i>et al.</i> | (2965) |
| Analysis of Carbon Emissions and Influencing Factors in China Based on City Scale | WU Jian-sheng, JIN Xue-ru, WANG Han, <i>et al.</i> | (2974) |
| How Do Carbon Trading Policies Affect Industrial Carbon Productivity; Quasi-natural Experiments from Chinese Provincial Data | FANG Qi, LI Shao-ping, <i>et al.</i> | (2983) |
| Influence of the Classification of Municipal Solid Wastes on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions; A Case Study of Qingdao City, China | CHEN Ji-hong, BIAN Rong-xing, ZHANG Ting-xue, <i>et al.</i> | (2995) |
| Quantitative Analysis of Spatio-temporal Evolution Characteristics of Seasonal Average Maximum Temperature and Its Influence by Atmospheric Circulation in China from 1950 to 2019 | SU Yue, LU Chun-yan, HUANG Yu-fei, <i>et al.</i> | (3003) |