

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, 刘思吟, 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	虎晓蝶, 高博, 陈来国, 刘明, 陆海涛, 王硕, 赵伟, 梁小雅, 郭送军	(2461)
2021年夏季新乡市城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, 徐晨辉, 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, Asfandiyar 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, 卞晓彤	(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, 杨峰, 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, 胡现秋, 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, 颜琿璘, 王英成	(2928)
紫云英还田与化肥减量施肥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	胡颖榕, 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化分析	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)

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¹, 曹露², 王炳乾¹, 丁丽², 黄海明^{1*}, 祝采莹¹, 邝晓彤¹

(1. 东莞理工学院生态环境与建筑工程学院, 东莞 523808; 2. 深圳市清蓝工程咨询有限公司, 深圳 518000)

摘要: 剩余污泥富含有机物,同时也含有重金属和病原体等有害物质。以水铝钙石和剩余污泥为原料,通过共混凝和共热解技术制备生物炭以降低污泥中重金属溶出风险,并对其磷酸盐吸附性能开展研究。结果表明,污泥生物炭中的 Zn、Cu、Cd 和 Ni 浸出量随水铝钙石投加量的增加而减少。水铝钙石与剩余污泥质量比为 1:1 时,共热解制备得到的富含钙/铝污泥生物炭复合材料(1:1HB800)重金属浸出风险最低,并对磷酸盐表现出较高的吸附能力,其过程可用 Langmuir 吸附等温线($R^2 = 0.93$)拟合,在 25℃ 条件下对磷的最大吸附容量为 51.38 mg·g⁻¹。1:1HB800 对高浓度磷的吸附过程符合拟二阶动力学模型,吸附速率由表面吸附和颗粒内扩散共同控制。相较于中性溶液,1:1HB800 对酸性和碱性水溶液中的磷酸盐具有更好的去除效果,这与 1:1HB800 中钙/铝在不同 pH 条件下的浸出量及铝元素的存在形式有关。FTIR、XRD、SEM、零点电位和钙/铝离子的浸出实验分析结果表明,1:1HB800 对磷的吸附机制主要是共沉淀(Ca²⁺/Al³⁺与磷相互作用),配体交换(羟基)和静电相互作用。因此,1:1HB800 为去除水溶液中的磷提供了一种可行的替代选择,也为剩余污泥资源化和无害化处理提供了一种潜在的新方法。

关键词: 剩余污泥; 水铝钙石(HC); 生物炭; 吸附; 磷酸盐

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)05-2661-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202206232

Adsorption Mechanism for Phosphate in Aqueous Solutions of Calcium/Aluminum-rich Sludge Biochar Composite

OUYANG Zhu¹, CAO Lu², WANG Bing-qian¹, DING Li², HUANG Hai-ming^{1*}, ZHU Cai-ying¹, KUANG Xiao-tong¹

(1. School of Environment and Civil Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China; 2. Shenzhen Qinglan Engineering Consulting Co., Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract: Excess sludge is rich in organic matter but also contains heavy metals, pathogens, and harmful substances. In this study, hydroaluminite and excess sludge were used as raw materials to reduce the risk of heavy metals leaching from sludge by coagulation and co-pyrolysis, and its phosphate adsorption characteristics were studied. The results showed that the leaching amount of Zn, Cu, Cd, and Ni in sludge biochar decreased with the increase in the hydroaluminite dosage. The sludge biochar composite (1:1HB800), prepared by co-pyrolysis of hydroaluminite and excess sludge with a mass ratio of 1:1 as well as rich in calcium and aluminum, had lowest leaching risk of heavy metals and showed the high adsorption capacity for phosphate. The process could be fitted by the Langmuir adsorption isotherm ($R^2 = 0.93$), and the maximum phosphate adsorption capacity at 25℃ was 51.38 mg·g⁻¹. The pseudo second-order kinetic model could well describe the adsorption process of 1:1HB800 for high concentration phosphate, and its adsorption rate was controlled by both surface adsorption and particle diffusion. Compared with that in the neutral solution, 1:1HB800 had better phosphate capacity in the acidic and alkaline aqueous solutions, which was related to the leaching amount of calcium/aluminum in 1:1HB800 and the existence form of aluminum under the different pH conditions. FTIR, XRD, SEM, zero potential point, and Ca²⁺/Al³⁺ leaching experiments indicated that the main adsorption mechanisms for phosphate by 1:1HB800 were co-precipitation (interaction between Ca²⁺/Al³⁺ and phosphate), ligand exchange (hydroxyl), and electrostatic interaction. Therefore, 1:1HB800 can provide a feasible alternative for the removal of phosphate in aqueous solutions and also provide a potential new method for the resource utilization and harmless treatment of excess sludge.

Key words: excess sludge; hydroaluminite (HC); biochar; adsorption, phosphate

磷是所有生物生长繁殖不可或缺的一种营养物质,也是一种不可再生和不可替代的资源^[1],在人类生产生活中发挥着重要作用^[2]。当前,因人工生态系统中磷的过量排放,不仅造成了水生生态系统的富营养化,同时还加剧了全球磷资源的短缺,使全球粮食危机愈演愈烈^[3]。因此,从含磷废水中去除和回收磷具有可持续发展的重要意义。然而,与生物处理^[4]和化学法^[5]相比,吸附法具有设计简单且易于操作等优势,被认为是一种经济、有效和可行的磷去除技术^[6,7]。

生物炭已被证实是一种能够经济有效地从废水

中去除和回收磷的吸附剂^[8]。到目前为止,制备生物炭的生物质原料主要包括芝麻、玉米、高粱、小麦和水稻等农作物废弃物和剩余污泥等副产物^[9]。但以上农业废弃物生物炭产量低,受地域性和季节性的影响,在很大程度上限制了其在生物炭上大规模的应用。剩余污泥是污水处理过程中产生的一种典型的、难处理的且数量越来越庞大的固体或半固

收稿日期: 2022-06-21; 修订日期: 2022-08-01

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金杰出青年项目(2021B1515020099)

作者简介: 欧阳铸(1997~),男,硕士研究生,主要研究方向为除磷技术及污泥资源化利用, E-mail: ouyangzhu33@163.com

* 通信作者, E-mail: huanghaiming52hu@163.com

体废弃物,我国主要通过卫生填埋的方式来处置剩余污泥,但这种处置方式存在二次污染的隐患且能提供剩余污泥进行卫生填埋的场地也越来越少^[10],因此近些年以剩余污泥作为制备生物炭的原材料得到国内外研究学者的高度关注^[11,12].有研究表明,剩余污泥热解技术制备的污泥生物炭可以作为磷吸附材料,既能缓解污泥处理的难题,降低污泥生态污染风险,同时吸附磷饱和的污泥生物炭也能作为肥料,有效提高土壤肥力,促进作物生长,实现碳循环^[11],为污泥的处理处置提供了一种全新思路.

剩余污泥中通常含有大量重金属,如 Cu、Cd、Zn、Pb 和 Ni 等,常规制备方法易导致污泥生物炭在应用过程中存在重金属浸出风险^[13].此外,污泥生物炭表面的羧基和酚类化合物的存在不利于阴离子吸附^[14].为解决上述的两个关键科学问题,Li 等^[15]利用共沉淀法合成含镧基的改性污泥生物炭可以显著地降低重金属的浸出和提高水体中磷的去除效果;Cai 等^[16]采用 Fe(II) 混凝、水热反应和热解相结合的技术稳定污泥中的重金属且其产物污泥生物炭对泰乐菌素有良好的吸附效果;Liu 等^[13]通过硫酸钙和污泥共热解固化污泥生物炭中的重金属;Wang 等^[17]提出将剩余污泥与其他物料共热解制备得到的污泥生物炭能够降低重金属浸出,避免其对环境造成二次污染的风险.上述所提及的污泥生物炭,有的制备方式过于复杂、成本高,有的只涉及污泥中重金属的固化,不包括污泥生物炭的资源化利用.为了解决上述问题,本研究提出采用水铝钙石和剩余污泥共混凝和共热解制备富含钙/铝的污泥生物炭复合材料,以起到固化重金属的同时提高生物炭对磷吸附性能的目的.水铝钙石[hydrocalumite, $\text{Al}_2\text{Ca}_6(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, HC]是一种层状双金属氢氧化物的阴离子黏土^[18,19],其结构中含有丰富的钙盐、铝盐和碳酸盐,其与剩余污泥共热解可增加污泥生物炭的碱度,生成金属氧化物基团,并形成丰富的孔径,有助于减少污泥生物炭中重金属的溶出量,提高磷的去除效果.本文考察了水铝钙石和剩余污泥共热解制备富含钙/铝的污泥生物炭复合材料,在不同 pH 水溶液应用时,其重金属的浸出量,并通过批量吸附实验探究其吸附性能和考察 pH、投加量和温度对吸附的影响.

1 材料与方法

1.1 材料

剩余污泥来自广东省东莞市某污水处理厂,水铝钙石购自山东优素化工科技有限公司.首先,将剩余污泥置于鼓风干燥箱中,在 105℃ 的电热鼓风干

燥箱中干燥 24 h. 随后使用粉碎机将干燥后的污泥破碎并过 100 目筛,过筛后得到的干污泥命名为 SS.

1.2 生物炭复合材料的制备

污泥衍生生物炭的制备过程与 Li 等^[20]的方法相似.即以 SS 和 HC 为原料,按质量比 1:0、2:1、3:2 和 1:1 配置混合物,加入 50 mL 去离子水通过磁力搅拌器共混凝 3 h,置于在 105℃ 的鼓风干燥箱中 12 h. 然后冷却后研磨,分别置于可编程管式电炉中,以 5℃·min⁻¹ 的升温速率,在氮气气流中升温至 800℃,保温 2 h 后冷却至室温取出保存. 800℃ 合成的生物炭(SS 和 HC 的质量比为 1:0、2:1、3:2 和 1:1)分别标记为 SB800、2:1HB800、3:2HB800 和 1:1HB800.

1.3 实验内容

1.3.1 重金属的浸出实验

为明确污泥生物炭在应用过程中重金属溶出特性,将 0.1 g SS 和各种污泥生物炭分别加入到 100 mL 不同 pH 值(pH 分别为 3、5、7、9 和 11)的去离子水中,将装有上述混合液的锥形瓶置于 25℃ 恒温水浴摇床上,转速 180 r·min⁻¹,24 h 后取出,经 0.45 μm 滤膜过滤后,测定 Zn、Cu、Cd 和 Ni 的浓度.最后,依据重金属的浸出量,筛选出重金属浸出风险相对较低的合成材料进行下一步的吸附实验.

1.3.2 初始 pH 对吸附性能的影响

上述方法筛选出的最佳合成材料为 1:1HB800,利用该生物炭探究其磷吸附性能.首先采用 1 mol·L⁻¹ HCl 和 NaOH 溶液调节 100 mL 磷溶液(50 mg·L⁻¹),初始 pH 分别为 3、5、7、9 和 11,然后取 0.075 g 1:1HB800 与上述磷溶液在 150 mL 锥形瓶中混合,考察初始溶液 pH 对该生物炭的磷吸附性能影响.锥形瓶固定在恒温水浴摇床上,24 h 后取出用 0.45 μm 滤膜过滤,测定溶液中的磷浓度,用 pH 计测定吸附后溶液的 pH 值.按公式(1)计算磷的吸附量 Q_t . 另外,为探究 1:1HB800 表面的钙和铝化合物对去除磷的影响及其机制,在不同初始 pH 值(3、5、7、9 和 11)溶液中对离子进行浸出实验,测定浸出液中 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 浓度.24 h 后释放到溶液中的离子量用 1 g 1:1HB800 浸出的钙和铝的质量来表示,如式(2)所示.

$$Q_t = (c_i/c_t)V/M \quad (1)$$

$$\beta = c_m V/M \quad (2)$$

式中, c_i 和 c_t 分别表示初始和不同时间 t 的磷浓度, mg·L⁻¹; V 表示溶液的体积, L; M 表示 1:1HB800 的投加量, g; Q_t 和 β 分别表示 t 时刻的磷的吸附量和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 的浸出量, mg·g⁻¹; c_m 表示

$\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 的浸出浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.3.3 投加量对吸附性能的影响

将 100 mL 磷浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟磷溶液置于 150 mL 锥形瓶中, 溶液 pH 为 3.0, 向锥形瓶中投加不同量的 1:1HB800 (0.50、0.75、1.00、1.25 和 $1.50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 锥形瓶置于 25°C 的恒温水浴摇床中振荡 24 h, 剩余步骤同上. 按公式(3) 计算磷的去除率 α :

$$\alpha = \frac{c_i - c_t}{c_i} \times 100\% \quad (3)$$

1.3.4 吸附动力学实验

分别将 100 mL 不同初始磷浓度 (25、50 和 $75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH = 3.0) 的溶液和 0.1 g 1:1HB800 在 150 mL 锥形瓶中混合. 锥形瓶置于 25°C 的恒温水浴摇床中, 测定不同时间 (0、0.5、1、2、4、6、8、12、24、30、36 和 48 h) 的残余磷浓度 c_t . 此外, 为了进一步了解 1:1HB800 表面的钙/铝氧化物对磷吸附的影响. 在初始 pH = 3 的水溶液中也加入 0.1 g 1:1HB800 置于摇床中以 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡, 并分别在相同时间取样测定溶液 pH 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 浓度.

1.3.5 吸附等温线实验

在溶液温度为 25、30 和 35°C 以及 pH = 3.0 的条件下, 分别将 0.1 g 1:1HB800 加入到 100 mL 磷溶液中进行吸附等温线实验, 批量的磷初始浓度分别为 25、50、75、100、150、250 和 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 将上述 150 mL 锥形瓶置于恒温水浴摇床振荡 24 h 取

出, 然后用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 测定溶液磷浓度.

1.4 表征与检测方法

采用火焰原子吸收分光光度计 (ThermoFisher ICE3500, America) 测定 Zn、Cu、Cd 和 Ni 的浓度, 用 Mo-SS 抗分光光度法测定溶液中的磷浓度, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察污泥生物炭吸附磷前后固体的表面形貌. 采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 记录样品的特征官能团. 运用 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 观察样品的晶体结构. 1:1HB800 表面的零点电位测定方法如下^[21]: 将一系列 25 mL $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液的初始酸碱度 (pH_i) 调至 2 ~ 12 之间, 再将 0.1 g 1:1HB800 加入到溶液中, 接着将其置于 25°C 下振荡 48 h. 然后, 测定最终的 pH 值 (pH_f). pH_f 和 pH_i 之差 ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$) 相对于 pH_i 绘图. 最后, pH_{pzc} 可以在 $\Delta\text{pH} = 0$ 时计算得到.

2 结果与讨论

2.1 污泥生物炭中的重金属浸出

如图 1 所示, 高温共热解可以显著降低污泥生物炭中重金属的浸出量. 这可能是高温热解使部分含氧官能团分解, 促进污泥生物炭形成丰富的孔隙和提高其芳香性及稳定性, 促进污泥中的重金属从生物可利用部分向更稳定状态的转换, 从而极大地限制了污泥生物炭中重金属的浸出能力^[13, 22]. 此外, 剩余污泥与 HC 共热解制备得到的富含钙/铝的污泥生物炭复合材料, 其重金属的浸出量普遍小于

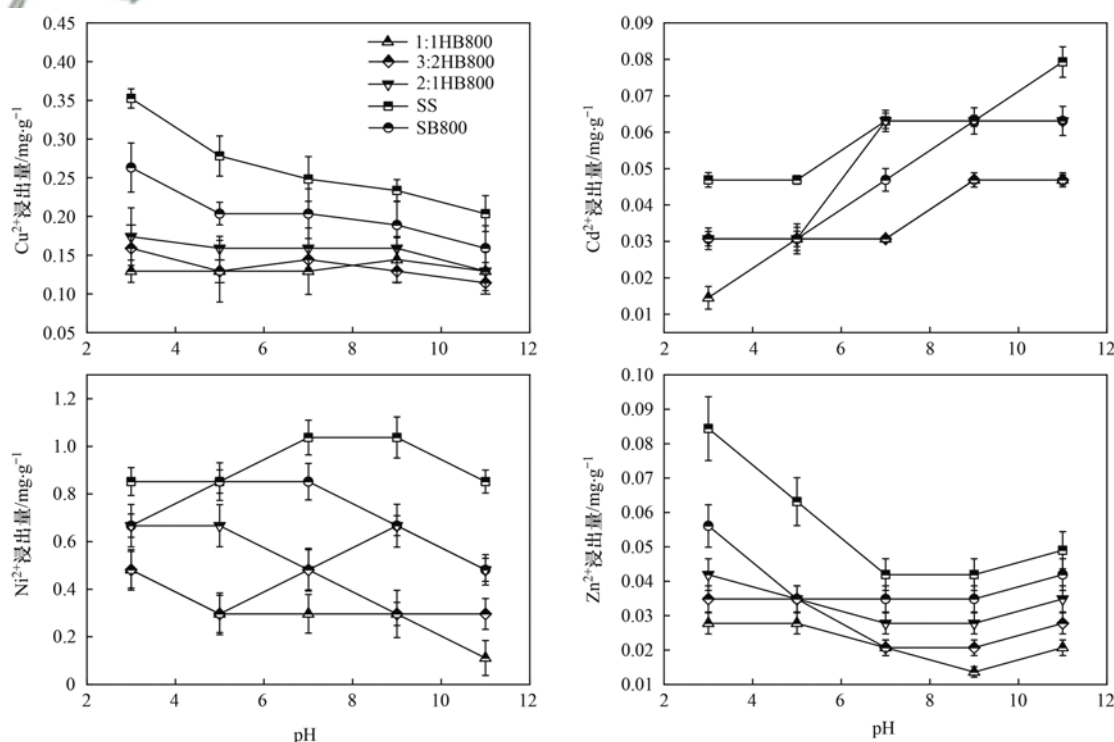


图 1 剩余污泥和污泥生物炭中的重金属浸出量

Fig. 1 Heavy metal leaching amount from surplus sludge and sludge biochar

SS 和 SB800 的浸出量,这主要归因于 HC 和剩余污泥共热解使污泥生物炭碱度增加,促进有机物分解和水分(来源于 HC 分解)蒸发,导致更大的生物炭表面孔隙率^[23]和 SiO_2 、 CaCO_3 和 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 等新结晶结构的形成^[17,22]. 结果进一步表明富含钙/铝的污泥生物炭复合材料中的 HC 投加量越大,其各种重金属的浸出量越少,可以确定 HC 在热解过程中对抑制污泥重金属的浸出起到关键性作用. 通过对比污泥生物炭中重金属的潜在风险和经济成本,选取 1:1HB800 进一步探究其去除水溶液中磷的影响因素和机制.

2.2 材料的表征分析

图 2 为 SS、SB800 和 1:1HB800 吸附磷前后的 FTIR 光谱. 在高温热解后,SS 中与水、醇和羧酸等相关的羟基 ($\text{O}-\text{H}$) 大量被分解,导致 SS 在 $3\,691\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,653\text{ cm}^{-1}$ 的对称伸缩振动带消失. 在 $712.14 \sim 687.42\text{ cm}^{-1}$ 之间的低强度峰属于芳香基团和杂芳香化合物^[24]. 在 $1\,410.65\text{ cm}^{-1}$ 附近显示出 CO_3^{2-} 离子的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩模式, 833 cm^{-1} 附近的强峰属于 Al_2O_3 的 $\text{Al}-\text{O}$ 拉伸振动带. 与原料 SS 和 SB800 相比,由于水铝钙石的掺杂,1:1HB800 的 CO_3^{2-} 基团显著增强和 Al_2O_3 基团出现,表明水铝钙石成功负载到污泥生物炭复合材料上,这为去除废水中的磷酸盐提供丰富的吸附活性点位. 比较 1:1HB800 吸附前后,发现吸附后 $\text{Al}-\text{O}$ 的拉伸振动带减弱而 $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{P}-\text{O}$ 拉伸振动峰强度增强,表明 $\text{Al}-\text{O}$ 参与了溶液中磷的去除,它们形成新的表面复合物^[25].

为了进一步表征 SS、SB800 和 1:1HB800 吸附磷前后的晶体结构和化学成分,其 XRD 图谱如图 3 所示. SS 和 SB800 的 XRD 图谱显示,其衍射峰以 SiO_2 (PDF#46-1045) 为主,高温热解前后剩余污泥的晶体结构没有发生明显的变化[图 3(a)]. 与 SB800 相比,1:1HB800 的 XRD 图谱发生了显著变

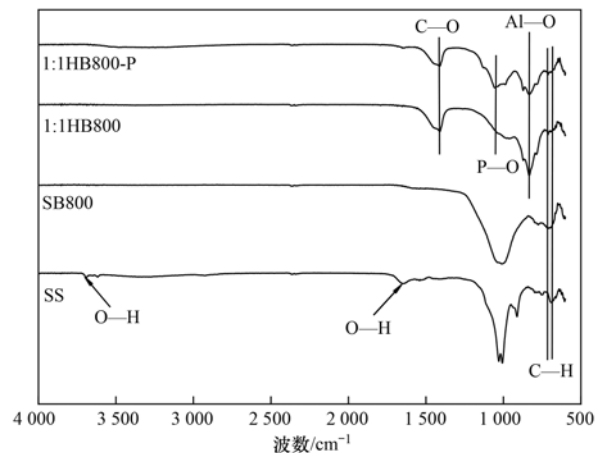


图 2 SS、SB800 和 1:1HB800 吸附磷前后的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of SS, SB800, and 1:1HB800 before and after phosphate adsorption

化. 在吸附前,1:1HB800 具有 CaCO_3 (PDF#86-2334) 和 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF#70-2144) 的特征峰,表明 CaCO_3 和 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 是 1:1HB800 吸附磷的活性成分. 而吸附磷之后,1:1HB800 具有一个较强的 AlPO_4 衍射峰[图 3(b)],这归因于磷酸盐与 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的反应,从而实现磷酸盐的去除,进一步证明了上述 FTIR 图谱分析的结果,表明新的表面复合物有可能是 AlPO_4 .

图 4(a) 显示 SS 的表面形态是比较光滑致密的. 800°C 热解后,SS 原来的光滑表面基本被破坏,许多大小不一的颗粒零星分散在 SB800 表面,使其表面形态变得粗糙和不规则[图 4(b)]. 图 4(c) 为 1:1HB800 的形态结构,经水铝钙石负载后发生了明显的变化. 与 SS 和 SB800 相比,1:1HB800 的表面出现许多不规则片状结构,这些片状结构的形成可以为磷吸附提供丰富的活性点位. 经 XRD 推断,这些片状结构的形成可能与水铝钙石在高温热解后形成的 CaCO_3 和 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 有关. 但吸附磷后,1:1HB800 表面的片状结构消失[图 4(d)],被其他化合物覆盖. 从上述的 XRD 图谱分析可以确定,这

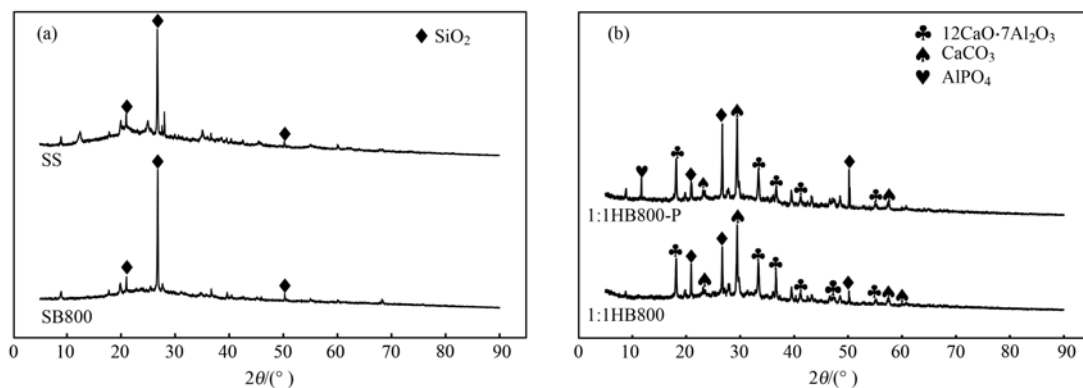
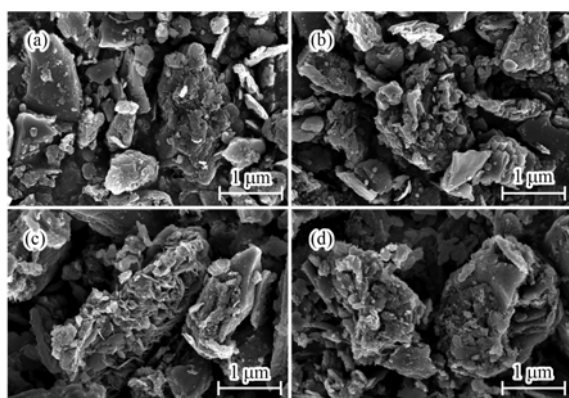


图 3 SS、SB800 和 1:1HB800 吸附磷前后的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra of SS, SB800, and 1:1HB800 before and after phosphate adsorption

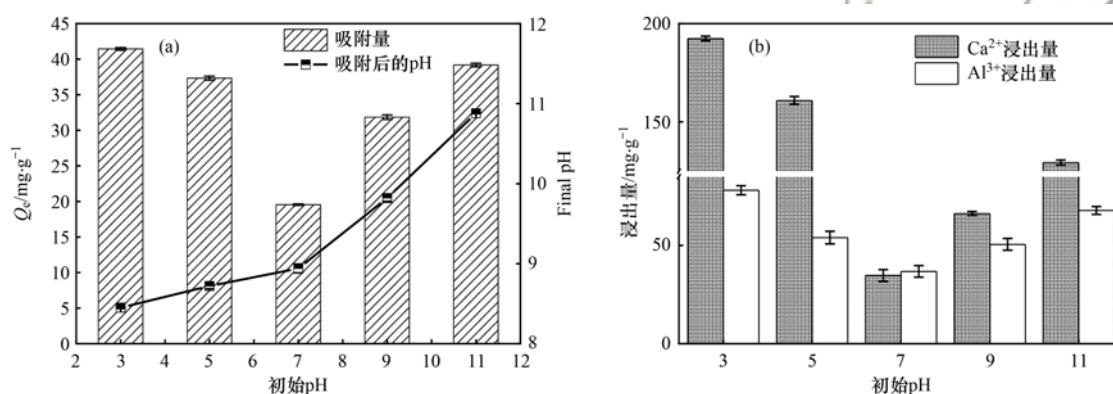
些化合物极有可能是 AlPO_4 .



(a) SS, (b) SB800, (c) 吸附前的 1:1HB800,
(d) 吸附后的 1:1HB800 (1:1HB800-P)

图 4 材料的 SEM 图

Fig. 4 SEM image of the materials



(a) 溶液初始 pH 对 1:1HB800 吸附磷的影响; (b) 1:1HB800 中 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 在不同 pH 条件下的浸出量

图 5 初始 pH 对 1:1HB800 去除磷的影响和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 的浸出量

Fig. 5 Effect of initial pH on the phosphate adsorption by 1:1HB800 and the leaching amount of $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$

1:1HB800 表面的钙/铝氧化物对磷吸附性能影响, 研究分析了不同 pH 条件下浸出液中 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 浓度. 如图 5(b) 所示, 随着 pH 的增加, $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 的浸出量呈先减少后增大的趋势, 在 pH = 7 时浸出量最低, 其浸出量变化趋势与初始 pH 值对磷吸附量的趋势一致, 这说明磷的去除与 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 的浸出量有关. 当 pH 小于 7 时, 吸附剂表面的活性吸附点位 (钙/铝氧化物) 被 H^+ 破坏, Ca^{2+} 和 Al^{3+} 被释放到溶液中, 有利于磷的去除. 根据 Huang 等^[28] 的研究报道, 在 pH 为 3 ~ 5 的范围内, Al^{3+} 逐渐转换成 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 和 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, 有利于 AlPO_4 的形成. 在本文中, 1:1HB800 吸附磷酸盐后的 XRD 图谱也能观察到 AlPO_4 形成, 因此可推断在酸性环境中 1:1HB800 释放的 Al^{3+} 可能与磷酸盐通过共沉淀形成 AlPO_4 , 从而实现磷的去除. 当 pH > 8 时, Al^{3+} 以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的形式存在, 对磷的去除不起作用^[28]. 但是当 pH ≥ 9

2.3 溶液 pH 值和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 浸出的影响

溶液初始 pH 值是影响磷吸附的重要因素. 图 5 (a) 显示 1:1HB800 对磷的吸附能力和最终溶液 pH 随初始 pH 的变化结果, 从中可见, 随着 pH 从 3 增加到 7, 1:1HB800 的磷吸附量从 $41.451 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $19.541 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 但随着 pH 从 7 增加到 11, 吸附量又从 $19.541 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $39.186 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 结果表明 pH 值是影响 1:1HB800 磷吸附能力的重要因素, 当溶液在酸性条件下 1:1HB800 对磷的效果最佳. 此外, 图 5(a) 显示反应后的水溶液均呈碱性, 且最终 pH 值均高于初始 pH 值, 这表明吸附剂表面的金属氧化物发生质子化, 使 $-\text{OH}$ 与水溶液中的 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 发生配体交换, 释放的 OH^- 最终导致溶液 pH 值升高^[26], 同时也表明 1:1HB800 去除磷的机制涉及配体交换^[27]. 为进一步了解

时, 1:1HB800 对磷仍然有明显的吸附效果, 这是因为钙改性的生物炭在碱性条件下有利于磷的吸附, 且吸附剂表面的钙氧化物可能会和溶液中丰富的 OH^- 及磷酸盐结合形成羟基磷灰石沉淀^[29]. 在 pH 为 3 ~ 5 的范围内, 观察到较低的 pH 会诱导更多的 Ca^{2+} 释放, Ca^{2+} 的浸出量均大于 $150 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 且在高浓度的含磷废水中, 沉淀可能是去除废水中磷的主要机制^[30]. 因此, 1:1HB800 表面的钙氧化物无论是在酸性环境还是在碱性环境下对磷的去除起着关键性的作用.

在本实验中, 每次实验结束后溶液的 pH 值均大于 8.0, 这有可能是吸附剂表面发生质子化消耗了氢离子造成的. 图 6 显示 1:1HB800 在不同 pH 条件下的 Zeta 电位, 从中可发现 1:1HB800 的零点电位为 $\text{pH}_{\text{pzc}} = 10.66$. 当初始溶液的 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, 使得 1:1HB800 表面的钙/铝氧化物发生质子化, 形成 CaOH^+ 和 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, 导致溶液 pH 上升和 1:1HB800 表面带正电荷的活性位点有利于磷酸根阴离子被静

电引力吸附. 在 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, 吸附剂表面带负电荷, 使其与磷离子之间的静电斥力增强, 抑制磷吸附. 综上, 磷与吸附剂中的活性成分(钙/铝氧化物)之间的化学作用, 涉及共沉淀, 配体交换和静电相互作用, 是磷在 1:1HB800 上的主要吸附机制.

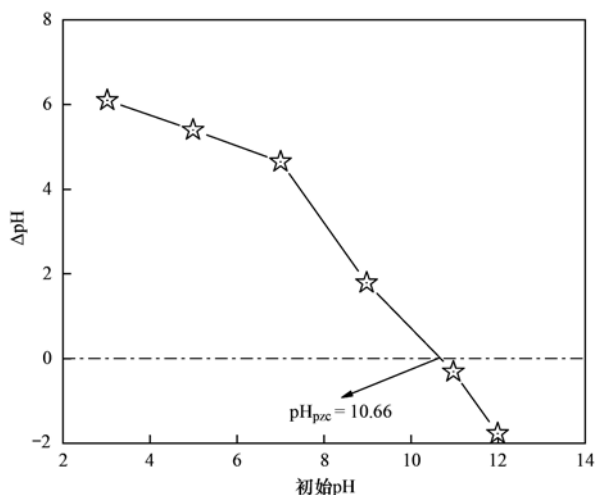


图6 1:1HB800 的零点电位

Fig. 6 Zero charge point of 1:1HB800

2.4 投加量对磷吸附的影响

吸附剂的投加量是影响其吸附能力的主要因素之一^[20]. 如图7所示, 当 1:1HB800 投加量从 $0.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 磷的吸附量从 $46.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $58.52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附量增加了 25.53%. 而当用量从 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 继续增大到 $1.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其吸附量降低至 $33.12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 当吸附剂用量在 $0.50 \sim 0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围, 磷吸附量逐渐增大主要原因是磷离子浓度的驱动力导致, 而当 1:1HB800 投加量超过 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附量随着其用量的增加而减少, 可能与吸附剂的溶解性和结合点位之间的静电排斥作用有关^[31]. 此外, 从图7中可进一步发现在所测试的吸附剂用量范围内, 磷的去除率随吸附剂用量增加逐渐增大并接近 100%. 这主要是因为 1:1HB800 投加量的增加, 其比表面积也随之增大, 有效官能团和钙/铝氧化物吸附活性点位增多, 有利于磷吸附和提高磷的去除率^[29,32]. 从经济成本和环境效益的角度分析考虑, 在该溶液体系中磷的去除最佳用量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.5 吸附动力学

在 3 种不同初始磷浓度(25、50 和 $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 条件下, 1:1HB800 磷吸附量与溶液接触时间函数关系如图 8(a) 所示. 在前 5 h 接触反应内, 因 1:1HB800 表面上有丰富的官能团和大量可用吸附活性点位, 导致磷吸附量迅速增加. 随着接触时间逐渐增加, 直到 10 h 后达到平衡阶段. 这主要是因为

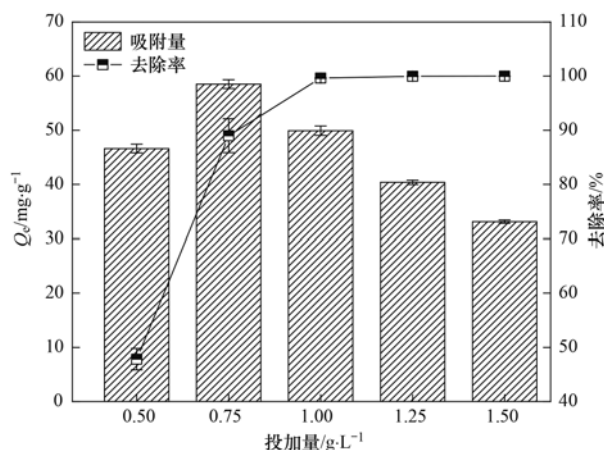


图7 1:1HB800 投加量对吸附磷的影响

Fig. 7 Effect of dosage of 1:1HB800 on phosphate adsorption

随着接触时间增加, 有效吸附点位逐渐饱和, 导致被吸附的磷酸盐之间的相互排斥力增强, 抑制了吸附剂对磷的吸附. 为验证 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 与磷酸盐共沉淀是去除磷的机制, 在初始溶液 pH 为 3 时, 对 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 浸出浓度与溶液 pH 的变化关系进行了探究, 结果如图 8(b) 所示. 随着浸出时间的增加, $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 浸出浓度和溶液 pH 逐渐增加. 该趋势与 1:1HB800 对磷吸附量随接触时间的增加而上升的趋势一致, 表明磷与钙/铝的化学沉淀对 1:1HB800 去除磷酸盐起着重要作用. 当浸出时间超过 5 h 后, 虽然浸出的 Al^{3+} 浓度还不断上升, 但溶液中的 $\text{pH} > 8$ 使 1:1HB800 浸出的 Al^{3+} 逐渐转化为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, 会显著抑制磷的去除^[28]. 这进一步解释了 1:1HB800 与磷溶液接触 5 h 后, 其吸附速率逐渐下降的原因.

为深入探究 1:1HB800 吸附机制, 采用拟一阶模型^[33][式(4)]、拟二阶模型^[33][式(5)]和颗粒内扩散模型^[34][式(6)], 这 3 种动力学模型来描述污泥生物炭的吸附行为, 公式如下:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

$$Q_t = k_{ip} t^{0.5} + C \quad (6)$$

式中, k_1 、 k_2 和 k_{ip} 分别为拟一阶、拟二阶和颗粒内扩散动力学模型的速率常数, 单位分别为 h^{-1} 、 $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})^{-1}$; Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_t 为时间 t 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C 为与厚度和边界层有关的常数.

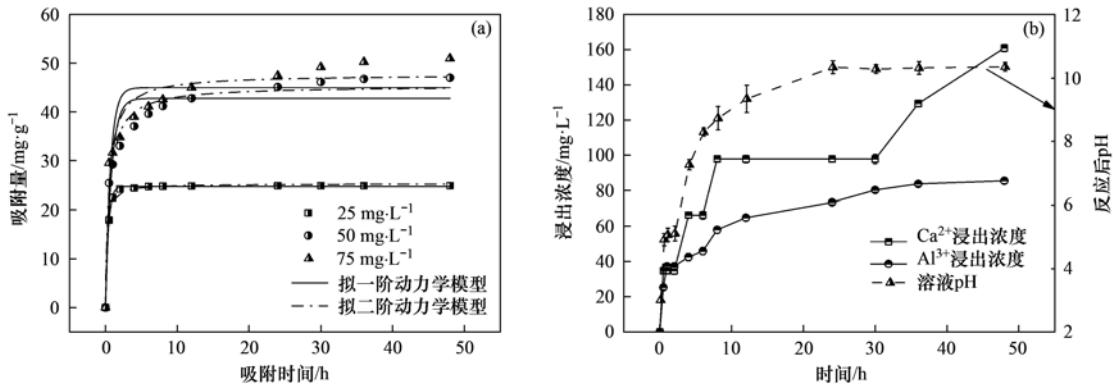
表 1 为 1:1HB800 在不同初始磷浓度下的吸附动力学参数. 可以发现, 在低初始浓度的含磷废水 ($25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 条件下, 拟一阶模型的相关系数 ($R^2 \approx 0.999$) 大于拟二阶模型的 ($R^2 \approx 0.9952$), 说明在低浓度磷溶液中拟一阶动力学

模型可以更好地拟合所有吸附数据,表明低浓度磷酸盐从水溶液中到达1:1HB800表面是受扩散步骤控制的,且只有一种结合点位^[33]. 当初始磷浓度较高时,拟二阶模型的拟合性($R^2 > 0.954$)优于拟一阶模型,计算得到的平衡吸附量(Q_e)与实验结果值吻合良好. 表明1:1HB800对磷的吸附过程主要以化学吸附过程为主^[20],包括吸附剂和吸

附质之间的交换或共享电子有可能形成共价键或新化合物^[29]. 另外,初始浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的平衡吸附量(Q_e)和速率常数(k_2)小于 $75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的相关值,这可能是由于在更高的磷初始浓度条件下,吸附质克服传质阻力,即水溶液与1:1HB800之间的浓度梯度压力的驱动力,导致平衡吸附量和吸附速率增加^[33].

表 1 不同初始磷浓度下 1:1HB800 吸附磷的动力学参数

Q_i / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	拟一阶动力学模型			拟二阶动力学模型		
	k_1/h^{-1}	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
25	2.53	24.70	0.999	0.23	25.26	0.995
50	1.23	42.78	0.917	0.04	45.36	0.976
75	1.43	44.96	0.885	0.04	47.65	0.954



(a) 1:1HB800 的吸附动力学; (b) 溶液 pH 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 浓度随浸出时间的变化

图 8 不同时间 1:1HB800 对磷的吸附量及 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 浸出浓度和溶液 pH

Fig. 8 Phosphate adsorption capacity, $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ leaching concentration of 1:1HB800, and solution pH at different times

如图 9 所示,观察到 Q_t 与 $t^{0.5}$ 的曲线为多线性,表明在低初始磷浓度下存在两个不同吸附阶段,而较高的初始磷浓度则涉及 3 个吸附步骤. 在吸附过程中,磷酸盐首先被 1:1HB800 的外表面快速吸附,该阶段吸附剂拥有丰富的官能团和大量的吸附活性

位点. 随后磷酸盐在 1:1HB800 上的吸附受到膜扩散控制,是一个渐进的吸附阶段. 最后,磷酸盐进一步进入 1:1HB800 的孔内并被内表面吸附,是吸附平衡阶段,吸附逐渐趋于平衡. 此外,所有线性截距参数 C 都不为零,说明 1:1HB800 的颗粒内扩散参与吸附过程,均不是整个反应的速率控制步骤^[35],可能是表面吸附和颗粒内扩散共同作用.

2.6 吸附等温线

采用双参数非线性等温 Langmuir 模型[式(7)]和 Freundlich 模型[式(8)]来揭示磷酸盐在富含钙/铝污泥生物炭复合材料上的吸附机制.

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \tag{7}$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{8}$$

进一步,Langmuir 的基本特征可以用无量纲因子 R_L 表示,如式(9):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \tag{9}$$

式中, K_L 和 K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 常数,单位分别为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $\text{mg}^{(1-n)}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$; c_0 为吸附达

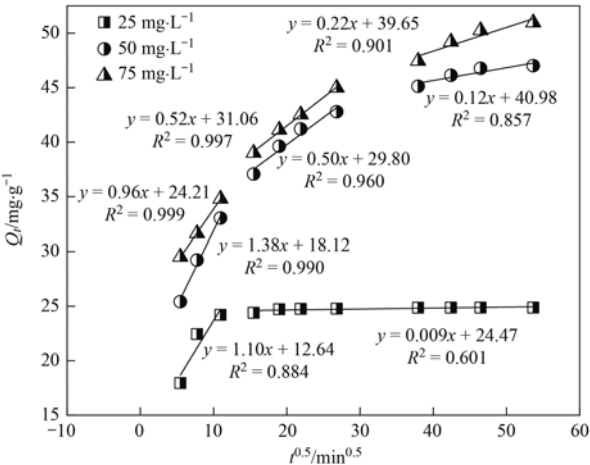


图 9 不同初始浓度下 1:1HB800 吸附磷的颗粒内扩散模型

Fig. 9 Intra-particle diffusion model of phosphate adsorption by 1:1HB800 at different initial concentrations

到平衡时的初始磷浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $1/n$ 为非均质因子, 反映吸附强度; R_L 为无量纲分离因子, 反映吸附是否有利。

图 10 和表 2 分别为 1:1HB800 在不同温度条件下对磷吸附的拟合结果和拟合参数。从图 10 中可以发现, 随着初始磷浓度的增加, 1:1HB800 吸附性能逐渐提高。这是因为更高的初始磷浓度有利于吸附质克服传质阻力^[33]。不同温度的 Langmuir 模型比 Freundlich 模型能更好地描述 1:1HB800 的整个吸附过程, 说明 1:1HB800 是均匀的单层化学吸附。根

据 Langmuir 模型计算 1:1HB800 在 25、30 和 35℃ 对磷的最大吸附容量分别为 51.38、54.64 和 65.79 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 呈上升趋势, 表明了 1:1HB800 吸附磷酸盐具有吸热特性^[8]。这是由于温度升高加快了溶液中的离子运动速度和提高了离子活化能, 使得吸附容量增大。在 Langmuir 模型中, 不同吸附温度的 R_L 值均在 0 ~ 1 范围内, 表明在任意的吸附温度下 1:1HB800 对磷的吸附均具有优势。而在 Freundlich 模型中的 $1/n$ 值均小于 0.5, 进一步确定 1:1HB800 有利于磷的吸附, 且强度较高^[36]。

表 2 不同温度下 1:1HB800 吸附磷的等温线参数

$T/^\circ\text{C}$	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_{\text{max}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	n	$K_F/\text{mg}^{(1-n)}\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
25	51.38	5.55	0.927	12.69	35.86	0.848
30	54.64	6.55	0.907	12.52	38.04	0.840
35	65.79	6.96	0.952	11.35	44.01	0.862

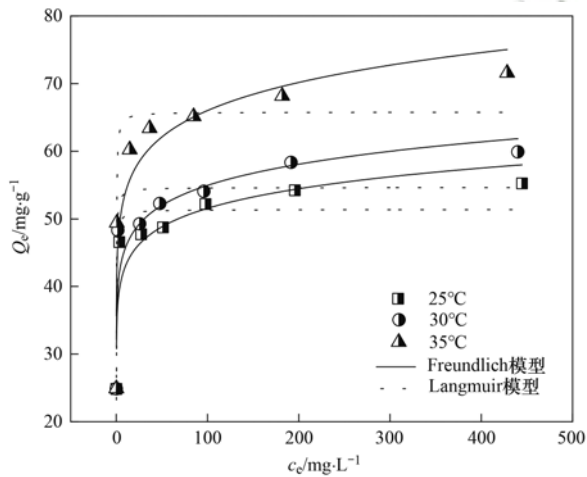


图 10 不同温度下 1:1HB800 对磷的吸附等温线

Fig. 10 Adsorption isotherms of phosphate by 1:1HB800 at different temperatures

2.7 吸附机制

根据上述讨论, 1:1HB800 对磷酸盐的吸附机制主要是以化学吸附为主, 1:1HB800 表面的吸附活性点位 (以钙/铝氧化物为主) 在很大程度上影响了溶液中的磷酸盐去除。1:1HB800 成功吸附磷后, 溶液中的 pH 值均比初始 pH 值高, 表明 1:1HB800 表面的羟基可能与磷酸盐发生配体交换, 使羟基释放导致溶液 pH 值增大。当溶液 $\text{pH} < 10.66$ 时, 1:1HB800 表面会发生质子化, 导致其表面带正电荷, 通过静电作用吸附水溶液中的磷酸盐。在不同 pH 条件下, 吸附剂的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 的浸出趋势与其磷吸附量的变化趋势一致, 且不同时间 $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 的浸出量变化趋势与 1:1HB800 对磷吸附量随接触时间的增加而上升的趋势一致, 证明了磷酸盐与钙和铝的共沉淀作用对磷去除起着重要作用。此外, 通过

对 1:1HB800 样品的表征, 可以更好地对其吸附机制进行描述。FTIR 光谱数据显示, 在吸附磷酸盐后, $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 处 P—O 峰强度增强, 但 Al—O 拉伸振动峰强度下降, 表明 Al—O 和溶液中的磷酸盐之间形成表面复合物。从吸附磷前后的 XRD 图谱可以发现, 污泥生物炭复合材料 1:1HB800 不仅成功负载 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 晶体, 吸附后没有发现有关钙与磷的晶体结构, 说明钙和磷不是以晶体形式存在, 但出现 AlPO_4 新晶体, 这是由 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和磷酸盐的反应造成的, 从而实现磷酸盐的去除。综合分析, 1:1HB800 对磷酸盐的吸附主要涉及共沉淀, 配体交换和静电作用, 如图 11 所示。

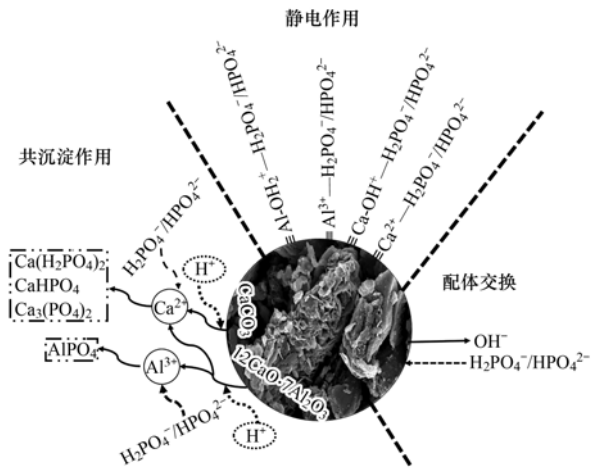


图 11 1:1HB800 对磷的吸附机制

Fig. 11 Mechanism of phosphate adsorption on 1:1HB800

3 结论

(1) 本研究以水铝钙石和剩余污泥为原料, 通过共混凝和共热解的方式增加污泥生物炭复合材料

的碱度,提高生物炭比表面积和孔隙率,促进新结晶结构 SiO_2 、 CaCO_3 和 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的形成,有助于降低富含钙/铝的污泥生物炭复合材料中的重金属浸出风险和提高其对磷的吸附性能。

(2)不同初始 pH 条件下, $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 的浸出量变化趋势与磷吸附量的变化趋势一致。在 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 1:1HB800 投加量和磷浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及初始 pH 值为 3 条件下,1:1HB800 对磷的去除率达 99.62%,吸附过程符合拟二阶动力学模型。

(3)Langmuir 模型可以更好地拟合 1:1HB800 对磷的吸附等温线,在 25、30 和 35℃ 条件下,最大磷吸附容量分别是 51.38、54.64 和 65.79 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(4)1:1HB800 磷吸附的机制主要包括:共沉淀($\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 与磷相互作用),配体交换(羟基)和静电相互作用。

参考文献:

- [1] 刘涛, 居小秋, 郑寿荣. 氢氧化镧掺杂氧化铝去除水体磷酸盐性能研究[J]. 环境科学研究, 2022, **35**(4): 1016-1024.
Liu T, Ju X Q, Zheng S R. Phosphate adsorption by aluminum oxide doped with lanthanum hydroxide [J]. Research of Environmental Sciences, 2022, **35**(4): 1016-1024.
- [2] 李晶. 污泥生物炭改性材料制备及除磷机理研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2020.
- [3] Huang H M, Li J, Li B, *et al.* Comparison of different K-struvite crystallization processes for simultaneous potassium and phosphate recovery from source-separated urine[J]. Science of the Total Environment, 2019, **651**: 787-795.
- [4] Ye Y Y, Ngo H H, Guo W S, *et al.* Insight into biological phosphate recovery from sewage[J]. Bioresource Technology, 2016, **218**: 874-881.
- [5] Barbosa S G, Peixoto L, Meulman B, *et al.* A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **298**: 146-153.
- [6] Lee S Y, Choi J W, Song K G, *et al.* Adsorption and mechanistic study for phosphate removal by rice husk-derived biochar functionalized with Mg/Al-calcined layered double hydroxides via co-pyrolysis[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, **176**, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107209.
- [7] 印学杰, 宋小宝, 丁陈蔓, 等. Mg-La-Fe/沸石复合材料的制备及其处理低浓度含磷废水的性能[J]. 环境科学, 2022, **43**(7): 3699-3707.
Yin X J, Song X B, Ding C M, *et al.* Development of zeolite loaded Mg-La-Fe ternary (hydr) oxides for treatment of low concentration phosphate wastewater[J]. Environmental Science, 2022, **43**(7): 3699-3707.
- [8] 施川, 张盼月, 郭建斌, 等. 污泥生物炭的磷吸附特性[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(12): 7202-7208.
Shi C, Zhang P Y, Guo J B, *et al.* Phosphorus adsorption performance onto sewage sludge biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(12): 7202-7208.
- [9] Wang J L, Wang S Z. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, **227**: 1002-1022.
- [10] 荆慧娟. 市政污泥生物炭改性及其对水中磷的吸附研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [11] Liu M J, Li R H, Wang J W, *et al.* Recovery of phosphate from aqueous solution by dewatered dry sludge biochar and its feasibility in fertilizer use[J]. Science of the Total Environment, 2022, **814**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152752.
- [12] Xiao Y, Raheem A, Ding L, *et al.* Pretreatment, modification and applications of sewage sludge-derived biochar for resource recovery-a review [J]. Chemosphere, 2021, **287**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131969.
- [13] Liu L H, Huang L, Huang R, *et al.* Immobilization of heavy metals in biochar derived from co-pyrolysis of sewage sludge and calcium sulfate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **403**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123648.
- [14] Peng G F, Jiang S Q, Wang Y X, *et al.* Synthesis of Mn/Al double oxygen biochar from dewatered sludge for enhancing phosphate removal[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, **251**, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119725.
- [15] Li J, Li B, Huang H M, *et al.* Investigation into lanthanum-coated biochar obtained from urban dewatered sewage sludge for enhanced phosphate adsorption [J]. Science of the Total Environment, 2020, **714**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136839.
- [16] Cai L M, Sun J, Cui L H, *et al.* Stabilization of heavy metals in piggery wastewater sludge through coagulation-hydrothermal reaction-pyrolysis process and sludge biochar for tylosin removal [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, **260**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121165.
- [17] Wang Z P, Tian Q M, Guo J, *et al.* Co-pyrolysis of sewage sludge/cotton stalks with K_2CO_3 for biochar production: improved biochar porosity and reduced heavy metal leaching[J]. Waste Management, 2021, **135**: 199-207.
- [18] 天娇, 郭清海. 水铝钙石类阴离子黏土在水污染处理领域应用的研究现状[J]. 环境化学, 2013, **32**(8): 1571-1579.
Tian J, Guo Q H. Research on water contamination treatment by hydrocalumite [J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(8): 1571-1579.
- [19] 吴秋梅, 刘刚, 王慧峰, 等. 水铝钙石对不同镉污染农田重金属的钝化效果及机制[J]. 环境科学, 2019, **40**(12): 5540-5549.
Wu Q M, Liu G, Wang H F, *et al.* Hydrocalumite passivation effect and mechanism on heavy metals in different Cd-contaminated farmland soils[J]. Environmental Science, 2019, **40**(12): 5540-5549.
- [20] Li J, Li B, Huang H M, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge[J]. Science of the Total Environment, 2019, **687**: 460-469.
- [21] Yin Q Q, Liu M T, Ren H P. Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water[J]. Journal of Environmental Management, 2019, **249**, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109410.
- [22] Zhang X, Zhao B W, Liu H, *et al.* Effects of pyrolysis temperature on biochar's characteristics and speciation and environmental risks of heavy metals in sewage sludge biochars [J]. Environmental Technology & Innovation, 2022, **26**, doi: 10.1016/j.eti.2022.102288.
- [23] Gu W H, Guo J S, Bai J F, *et al.* Co-pyrolysis of sewage sludge and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$: heavy metal stabilization, mechanism, and toxic leaching[J]. Journal of Environmental Management, 2022, **305**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.114292.

- [24] Wang X D, Chi Q Q, Liu X J, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on characteristics and environmental risk of heavy metals in pyrolyzed biochar made from hydrothermally treated sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 2019, **216**: 698-706.
- [25] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **215**: 209-214.
- [26] 杨育红, 寇丽栋, 范庆峰, 等. 镁改性污泥基生物炭去除水中磷和抗生素[J]. *中国环境科学*, 2022, **42**(9): 4137-4144.
- Yang Y H, Kou L D, Fang Q F, *et al.* Removal of phosphate and antibiotics by magnesium modified sludge-derived biochar [J]. *China Environmental Science*, 2022, **42**(9): 4137-4144.
- [27] Shan S J, Wang W, Liu D M, *et al.* Remarkable phosphate removal and recovery from wastewater by magnetically recyclable $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CO}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **397**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122597.
- [28] Huang H M, Zhang D D, Zhao Z J, *et al.* Comparison investigation on phosphate recovery from sludge anaerobic supernatant using the electrocoagulation process and chemical precipitation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **141**: 429-438.
- [29] Deng W D, Zhang D Q, Zheng X X, *et al.* Adsorption recovery of phosphate from waste streams by Ca/Mg-biochar synthesis from marble waste, calcium-rich sepiolite and bagasse[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **288**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125638.
- [30] Ren C, Li Y F, Zhou Q, *et al.* Phosphate uptake by calcite: Constraints of concentration and pH on the formation of calcium phosphate precipitates[J]. *Chemical Geology*, 2021, **579**, doi: 10.1016/j.chemgeo.2021.120365.
- [31] 王彤彤, 崔庆亮, 王丽丽, 等. Al 改性柠条生物炭对 P 的吸附特性及其机制[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(6): 2210-2222.
- Wang T T, Cui Q L, Wang L L, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of phosphate from aqueous solutions on Al modification biochar produced from *Caragana Korshinskii* [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(6): 2210-2222.
- [32] 王烽圣, 许晓毅, 时和敏, 等. Fe^{2+} 改性菖蒲生物炭制备及对水中磷的吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2021, **15**(11): 3493-3503.
- Wang F S, Xu X Y, Shi H M, *et al.* Preparation of Fe^{2+} modified calamus biochar and its adsorption characteristics towards phosphorus from aqueous solutions[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, **15**(11): 3493-3503.
- [33] Jung K W, Lee S, Lee Y J. Synthesis of novel magnesium ferrite (MgFe_2O_4)/biochar magnetic composites and its adsorption behavior for phosphate in aqueous solutions [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **245**: 751-759.
- [34] Zhao Y X, Yang Y N, Yang S J, *et al.* Adsorption of high ammonium nitrogen from wastewater using a novel ceramic adsorbent and the evaluation of the ammonium-adsorbed-ceramic as fertilizer[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **393**: 264-270.
- [35] Fiorentin L D, Trigueros D E G, Módenes A N, *et al.* Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **163**(1-2): 68-77.
- [36] 易蔓, 李婷婷, 李海红, 等. Ca/Mg 负载改性沼渣生物炭对水中磷的吸附特性[J]. *环境科学*, 2019, **40**(3): 1318-1327.
- Yi M, Li T T, Li H H, *et al.* Characteristics of phosphorus adsorption in aqueous solution By Ca/Mg-loaded biogas residue biochar[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(3): 1318-1327.

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-chuan, <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)