

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征	沈吉, 曹念文(4743)
2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征	宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)
武汉市PM _{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析	张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)
郑州市某生活区大气PM _{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估	何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)
厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析	王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)
2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征	霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)
太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析	闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)
东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析	陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枳亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)
艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素	陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)
中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素	侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)
石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 刘永桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)
郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估	张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)
典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用	鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)
2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征	侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)
焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险	赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)
中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价	杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)
岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素	原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)
长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送	吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)
望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价	徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)
不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响	陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 宣文怡, 黄亚文(4924)
合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价	陈娜, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)
三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征	杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)
丹江口水库氮磷内源释放对比	王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)
不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性	李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王琄(4962)
纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响	王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)
水生植物生物炭去除水体中氮磷性能	刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)
MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性	王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)
微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响	王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)
基于铁锰泥的除硝颗粒吸附剂制备及其比较	曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)
氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B	张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)
天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估	陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)
废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征	姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)
全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行	印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)
FeCl ₃ -生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀	魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)
污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响	李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)
厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征	宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)
基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响	陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文辉, 倪敏(5066)
太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析	李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)
土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例	王锐, 张凤雷, 徐姝姝, 张永文(5082)
半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响	温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)
土壤调理剂对镉污染稻田修复效果	周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)
改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复	韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)
铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应	梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)
温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤	徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)
重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应	王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)
双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响	郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)
不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响	崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)
黄土高原地区两种土地利用方式CO ₂ 和N ₂ O排放特征	韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)
生物炭对华北平原4种典型土壤N ₂ O排放的影响	张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)
优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)
《环境科学》征订启事(4995)	
《环境科学》征稿简则(5039)	
信息(4782, 4979, 5056)	

MgO 改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性

王盛华¹, 朱丹晨¹, 邵敬爱^{1,2*}, 向家涛¹, 杨海平^{1,2}, 易娟³, 张世红¹, 陈汉平^{1,2}

(1. 华中科技大学能源与动力工程学院煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 华中科技大学能源与动力工程学院新能源科学与工程系, 武汉 430074; 3. 深圳市水务(集团)有限公司, 深圳 518031)

摘要: 为了研究生物炭作为磷吸附剂的潜在应用特性, 本文通过将 MgO 与莲蓬壳混合物快速热解制备纳米 MgO-生物炭吸附剂。采用 XRD、BET、SEM 和 TEM 对其理化特性进行表征, 并进行了吸附实验。结果表明, MgO 主要以薄片状和颗粒状形态负载在炭表面, 使吸附活性位点增加, MgO-生物炭 MBC3 吸附量是未负载 MgO 生物炭 MBC1 的 14 倍, 热解通 10% CO₂ 载气, MBC9 的吸附量进一步增加为 MBC1 的 16 倍。准二级动力学能更好地描述吸附过程, 磷酸根在 MgO-生物炭上的吸附是以化学吸附为主导。MBC3 和 MBC9 的 Langmuir 最大吸附量分别可达到 283.26 mg·g⁻¹ 和 297.96 mg·g⁻¹。MgO-生物炭是一种高效的磷吸附剂, 可用来治理水体富营养化问题。

关键词: 莲蓬壳; MgO 改性; 磷酸根; 吸附动力学; 等温吸附

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)11-4987-09 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201903143

Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics

WANG Sheng-hua¹, ZHU Dan-chen¹, SHAO Jing-ai^{1,2*}, XIANG Jia-tao¹, YANG Hai-ping^{1,2}, YI Juan³, ZHANG Shi-hong¹, CHEN Han-ping^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Department of New Energy Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 3. Shenzhen Water Group Co., Ltd., Shenzhen 518031, China)

Abstract: To study the potential application characteristics of biochar as a phosphate adsorbent, nano-MgO-biochar was prepared by rapid pyrolysis of a mixture of MgO and lotus shells. The physicochemical properties were characterized by XRD, BET, SEM, and TEM, and adsorption experiments were conducted. The results showed that MgO was mainly supported on the surface of carbon in the form of flakes and granules, which increased the adsorption active site, and the adsorption amount of MgO-biochar MBC3 was 14 times higher than that of biochar MBC1 without MgO. The adsorption capacity of MBC9, which was prepared by rapid pyrolysis under 10% CO₂ atmosphere, was further increased 16 times higher than that of MBC1. The adsorption kinetics followed a pseudo-second-order model, which indicated the adsorption of phosphate on MgO-biochar was dominated by chemical adsorption. According to the Langmuir equation, the maximum adsorption capacity of MBC3 and MBC9 could reach 283.26 mg·g⁻¹ and 297.96 mg·g⁻¹, respectively. MgO-biochar is a high-efficiency phosphate adsorbent, which can be used to control the eutrophication of water.

Key words: lotus shell; MgO modification; phosphate; adsorption kinetics; isothermal adsorption

湖泊富营养化问题是我国亟待解决的重大环境问题之一^[1], 在近 30 年来, 快速的城市化、工业化和农业集约化对水资源造成严重污染^[2]。水体富营养化会使有害藻类和其他水生微生物快速生长繁殖, 大量消耗水中的氧气, 导致水体缺氧, 严重危害其他水生动植物的生存繁殖, 造成河流湖泊的生态破坏, 进而对人类的生产和生活造成严重影响^[3]。水体富营养化的主要成因是磷营养盐浓度过高, 因此处理水体富营养化的关键在于控制磷的含量^[4~6]。在众多除磷方法中, 吸附法具有工艺简单、选择性好、经济性高等特点, 得到广泛关注和使用^[7]。

吸附法使用的吸附剂包括硅胶、氧化铝、活性炭、沸石和生物炭等, 其中生物炭具有可再生、来

源广, 成本低等优势而成为研究和应用的热点。而直接热解得到的生物炭比表面积往往较低, 吸附活性位点较少, 表面官能团不够丰富, 因此有必要对生物炭进行活化改性^[8]。Alvarez 等^[9]用 H₂O 和 CO₂ 作为活化剂快速热解稻壳制备高 BET 比表面积生物炭, 并且 CO₂ 活性炭比水蒸气活性炭具有更发达的微孔结构。Chen 等^[10]利用毛竹制备了环保型蒙脱石-生物炭复合材料, 其 Langmuir 最大吸附量为 105.28 mg·g⁻¹, 吸附之后得到的样品可以作为 N、P 的有效缓释肥料。Zhang 等^[11]用液相沉积

收稿日期: 2019-03-16; 修订日期: 2019-05-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51576088, 51876077)

作者简介: 王盛华(1997~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物资源化利用与污染物控制, E-mail: wangshenghua@hust.edu.cn

* 通信作者, E-mail: jashao@hust.edu.cn

法制备了生物炭/MgAl-layered double hydroxides (LDHs)超细复合材料,结果表明,MgAl-LDHs表现出对磷酸根极强的吸附能力,最大吸附量为 $410\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,并且能在1 h内达到吸附平衡. Jung等^[12]采用 MgCl_2 、 FeCl_3 前改性裙带菜根的方法制备 MgFe_2O_4 /生物炭磁性复合材料,具有显著的吸附性能,吸附理论值达 $487.99\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 然而, MgCl_2 、 FeCl_3 在热解过程中会生成 MgO 、 Fe_2O_3 晶体^[13]和污染性的 HCl 气体^[14]. 负载在炭表面的 MgO 可以和磷酸盐形成表面沉淀,从而大大提高磷吸附量^[11].

莲是一种水生植物,其中的莲蓬壳除了较少部分用于食品和药材^[15]之外,绝大部分被当作垃圾和低热值燃料处理. 事实上,莲蓬壳经过热解活化得到的高比表面积材料,可以应用于超级电容的电极材料^[16]和 CO_2 捕集^[17].

然而,Mg改性莲蓬壳基生物炭对富营养化水

体磷的吸附研究还鲜有报道,因此本文选用莲蓬壳作为生物炭前驱体,混合一定比例的纳米 MgO ,通过适量的 N_2 和 CO_2 载气,通过快速热解制纳米 MgO 负载的生物炭(MBC),旨在获得高效去除水体中磷的吸附剂. 本实验研究了 MgO 负载量对MBC吸附磷的影响,通过BET、XRD、SEM和TEM等表征分析了MBC的理化特性,探讨了MBC对磷酸根的吸附动力学特性和等温吸附特性.

1 材料与方法

1.1 实验原料

以湖北省武汉市周边收集的废弃莲蓬壳为研究对象,对莲蓬壳水洗、干燥,粉碎过筛,得到60~120目颗粒作为实验原料,其工业分析和元素分析见表1. 纳米 MgO (50 nm, 99.9%)购自阿拉丁试剂,二水合磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)购自国药集团化学试剂有限公司.

表1 莲蓬壳工业分析及元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of lotus shells

项目	工业分析(空气干燥基)				元素分析(空气干燥基)			
	M	V	A	FC	C	H	O ¹⁾	N
质量分数/%	8.51	65.91	9.81	15.77	48.48	5.45	26.19	1.56

1)采用减差法计算

1.2 纳米MgO-生物炭吸附剂的制备

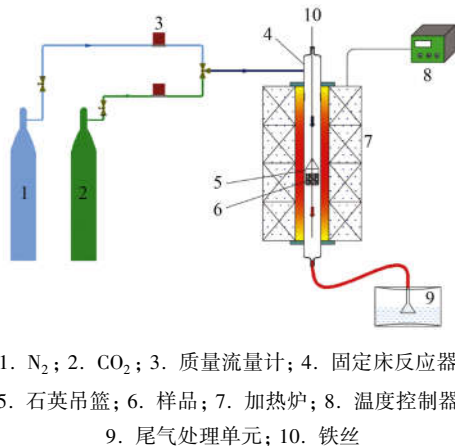
纳米 MgO -生物炭吸附剂(MBC)的制备分预混浸渍与热解两个步骤. 首先将纳米 MgO 和莲蓬壳按不同质量比例(0:10、1:9、3:7、5:5、7:3、9:1和10:0)置于烧杯中,加入50 mL去离子水,搅拌8 h(磁力搅拌器),抽滤后放入 105°C 烘箱中干燥24 h后,放置于干燥皿中备用.

莲蓬壳的快速热解制炭实验在立式炉固定床反应系统(图1)中进行,反应器内径42 mm,长690 mm.

本实验分A、B两组进行. A组实验中样品为不同比例预混浸渍后的纳米 MgO /莲蓬壳粉末,样品量为2g. 载气为高纯 N_2 (99.99%),流量为 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,热解温度为 700°C ,保温2h,反应后冷却至室温,得到纳米 MgO 负载生物炭吸附剂,分别记为MBC1、MBC2、MBC3、MBC4、MBC5、MBC6和MBC7. B组实验样品中纳米 MgO 与莲蓬壳的混合比例为0:10、1:9、3:7和5:5,载气为高纯 N_2 和高纯 CO_2 混合气氛,载气流量分别为 $180\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 与 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,其他条件与A组实验相同,得到的纳米 MgO 负载生物炭吸附剂,分别记为MBC8、MBC9、MBC10和MBC11.

1.3 纳米MgO-生物炭的特性分析

采用全自动比表面积吸附仪(BET,美国麦克仪器公司,ASAP-2020)测MBC的比表面积等孔隙结构;通过X型射线衍射仪(XRD,荷兰帕纳科公司,X'Pert PRO)对 MgO -生物炭复合材料的晶体成分进行分析;采用扫描电镜(SEM,荷兰FEI公司,Quanta 200)观察MBC的微观形貌;通过透射电子显微镜(TEM,荷兰FEI公司,Tecnai G2 20)观察纳米 MgO 晶体在生物炭上的负载情况. 溶液中磷酸根离子浓度用紫外/可见分光光度计(上海翱艺仪器有限公司,A系列)测量.



1. N_2 ; 2. CO_2 ; 3. 质量流量计; 4. 固定床反应器;
5. 石英吊篮; 6. 样品; 7. 加热炉; 8. 温度控制器;
9. 尾气处理单元; 10. 铁丝

图1 立式炉固定床反应系统示意

Fig. 1 Vertical fixed bed reaction system

1.4 吸附实验

模拟含磷水溶液是通过将1 200 mg $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于1 L 去离子水制备1 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐原溶液,吸附实验在 20℃室温下进行,将 30 mL 磷酸盐原溶液与 0.050 g 各吸附剂加入离心管,通过加入 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液或 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液来调节 pH 至 5.0 ± 0.1 ,密封后置于旋转振荡仪上振荡 24 h 后,取下离心管,用 0.22 μm 的水系一次性针头过滤器将混合物过滤,将滤液稀释一定倍数,借助紫外分光光度计,通过钼酸铵法(GB 11893-89)测定磷酸根离子浓度。

吸附动力学实验方法与上述实验相同,分别在 10、30、60、120、240、480、720 和1 440 min 取样,测定溶液浓度;在等温吸附实验中, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液初始浓度为 50 ~ 2 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 孔隙结构分析

MBC 的孔隙结构参数如表 2 所示。在 A 组中,根据平均孔径来看,MBC 主要为介孔材料,随着 MgO 比例的增加,平均孔径逐渐变大,微孔体积和比表面积减小,总孔体积增大。MBC6 微孔消失不见,转化为介孔和大孔。在 B 组中,未负载 MgO 的莲蓬壳炭 MBC8 主要为微孔,比表面积为 752.749 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,是 MBC1 的 2.48 倍,这归因于 10% CO_2 载气作为一种改性剂,起到了良好的扩微孔作用,微孔比面积和体积分别增加了 1.75 倍和 1.05 倍;值得注意的是,负载 MgO 后,B 组 MBC9 ~ MBC11 分别对应于 A 组 MBC2 ~ MBC4,由于纳米 MgO 颗粒堵塞了微孔和部分介孔,导致微孔体积和比表面

表 2 纳米 MgO-生物炭孔隙结构特性
Table 2 Pore structure characteristics of MBC

MgO-生物炭	BET 比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/nm	微孔体积 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔体积 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
A 组	MBC1	303.828	2.235	0.100	0.170
	MBC2	283.477	3.079	0.075	0.218
	MBC3	189.674	8.059	0.028	0.382
	MBC4	157.698	11.08	0.014	0.437
	MBC5	94.962	21.78	0.005	0.517
	MBC6	56.412	50.85	0.000	0.717
	MBC7	19.765	19.69	0.000	0.973
B 组	MBC8	752.749	1.847	0.265	0.348
	MBC9	149.080	4.490	0.036	0.167
	MBC10	27.699	16.757	0.000	0.116
	MBC11	43.925	11.000	0.000	0.121

积大幅减小^[18],其中 MBC10 微孔面积为零,比表面积仅为 27.699 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2 MBC 晶体成分分析

MBC 的 X 射线衍射分析图谱如图 2 所示。在 A 组 MBC 中,整体来看,除了明显的特征衍射峰外,没有观察到杂峰。原始莲蓬壳生物炭 MBC1 在 2 θ

为 28.346°和 40.509°位置可观察到 KCl 衍射特征峰。说明莲蓬壳中存在 K 和 Cl 元素。随着 MgO 比重的增加,特征峰强度逐渐降低,KCl 质量分数减少,MBC5 之后基本观察不到;从 MBC2 开始可以在 2 θ 为 36.889°、42.856°、62.217°、74.578°和 78.510°的位置观察到 MgO 晶体的特征峰,并且峰

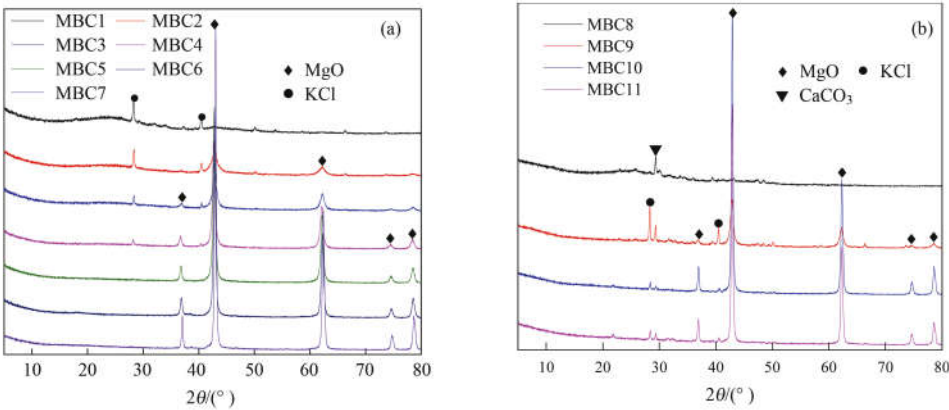


图 2 X 射线衍射图谱

Fig. 2 Wide angle XRD patterns of MBC

的强度逐渐增大.

在 B 组中, 热解气氛为 10% CO_2 和 90% N_2 , 可以观察到莲蓬壳生物炭 MBC8 的 XRD 图在 2θ 为 29.5° 处有 CaCO_3 的特征峰, 这可能是因为热解结束后的冷却过程中 CO_2 与 CaO 生成 CaCO_3 , 随着 MgO 比重的增加, MBC8 ~ MBC11 的 CaCO_3 特征峰的强度减弱; KCl 特征峰在 MBC8 的 XRD 曲线上不明显, 在 MBC9 ~ MBC11 的 XRD 曲线中的峰强减弱; MgO 特征峰强度先增加后不变.

2.3 MBC 微观形貌分析

为了更好地分析 MgO -生物炭的形态结构, 对 MBC 进行了扫描电镜 (SEM-EDS) 和透射电镜 (TEM) 分析. 图 3 为 MBC 样品的扫描电镜图, MgO 在生物炭表面主要呈现为颗粒状和薄片状, 在 A 组的 MBC2 中 MgO 为颗粒状晶体形态, 随着 MgO 比例的增加, 在 MBC3、MBC4 中 MgO 呈晶体薄片均匀地沉积在炭表面, 可以从 MBC4 的 X 射线能谱分析 (EDS) 可以得到证明; 在 B 组 MBC9 ~ MBC11 中, 可以观察到大多是颗粒状 MgO 晶体, 而在 MBC11 中可以观察到少量的薄片状 MgO .

透射电镜 TEM 图 (图 4) 观察到的 MgO 形貌与 SEM 图具有相同的特征. 可以看到, 在 CO_2 的活化下, 未混合 MgO 的 MBC8 相对于 MBC1 表面更加粗糙, 孔隙率高. 随着 MgO 比例的增加, MBC3 中可观察到一簇簇和一片片的晶体, 而在 MBC4、MBC5 中观察到的是一片片的晶体, 这是因为观察角度的不同. 透射图中颜色较深部位是 MgO 发生团聚的结果. MgO /莲蓬壳混合比例越高, 团聚越严重,

MBC10 相对于 MBC9 来说团聚较为严重, 这是因为 MBC10 中莲蓬壳生物质质量分数低于 MBC9, 另外 CO_2 与生物炭发生反应消耗了部分炭.

2.4 MgO /生物质比例对吸附效果的影响

通过一系列的吸附实验得到了 11 种 MgO -生物炭吸附剂的磷吸附量 (单位以 P 计), 如图 5 所示.

可以看出, 莲蓬壳生物炭负载 MgO 可以大大提高对磷酸根的吸附量, 在 A 组中, 未负载 MgO 的 MBC1 的吸附量仅为 $8.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 负载纳米 MgO 的 MBC3 和 MBC9 的磷吸附量分别达到 $119.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $135.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别是 MBC1 的 14 倍和 16 倍左右. 结合孔隙特征和微观形貌分析来看, 莲蓬壳炭表面负载上大量薄片状 MgO 晶体, 这种薄片状结构增加了吸附位点, 更容易传质, 有利于增加对磷酸根吸附量^[13]. 随着 MgO /生物质比例的增加, MBC 总孔体积增加, 这有利于容纳更多的磷酸根离子, 同时 MgO 在莲蓬壳炭上的团聚程度不断提高, MBC 的磷酸根吸附量不断增加, MBC6 吸附量达到最大. 在 B 组中, 未负载 MgO 的 MBC8 的磷吸附量为 $7.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, MBC9 的吸附量最大, 为 $135.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 是 MBC8 的 18 倍左右. 随着 MgO /生物质比重增加, MBC 的吸附量迅速增加, MBC9 的吸附量达到最大值, 而在 MBC10 的 TEM 和 SEM 图中, 观察到 MgO 团聚程度过高, MgO 晶体相互覆盖, 有效的吸附活性位点减少, 吸附量略有降低.

A、B 组比较来看, MBC8 孔隙率比 MBC1 的更加发达, 但是二者吸附量都很低且相差不大, 说明

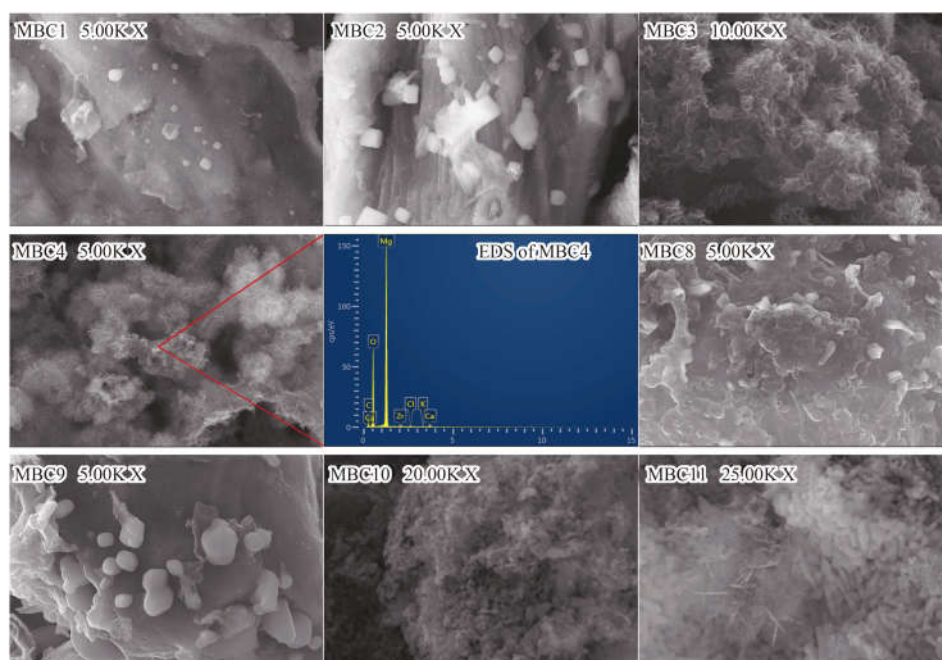


图 3 MBC 的扫描电镜 SEM 图

Fig. 3 SEM image of MBC

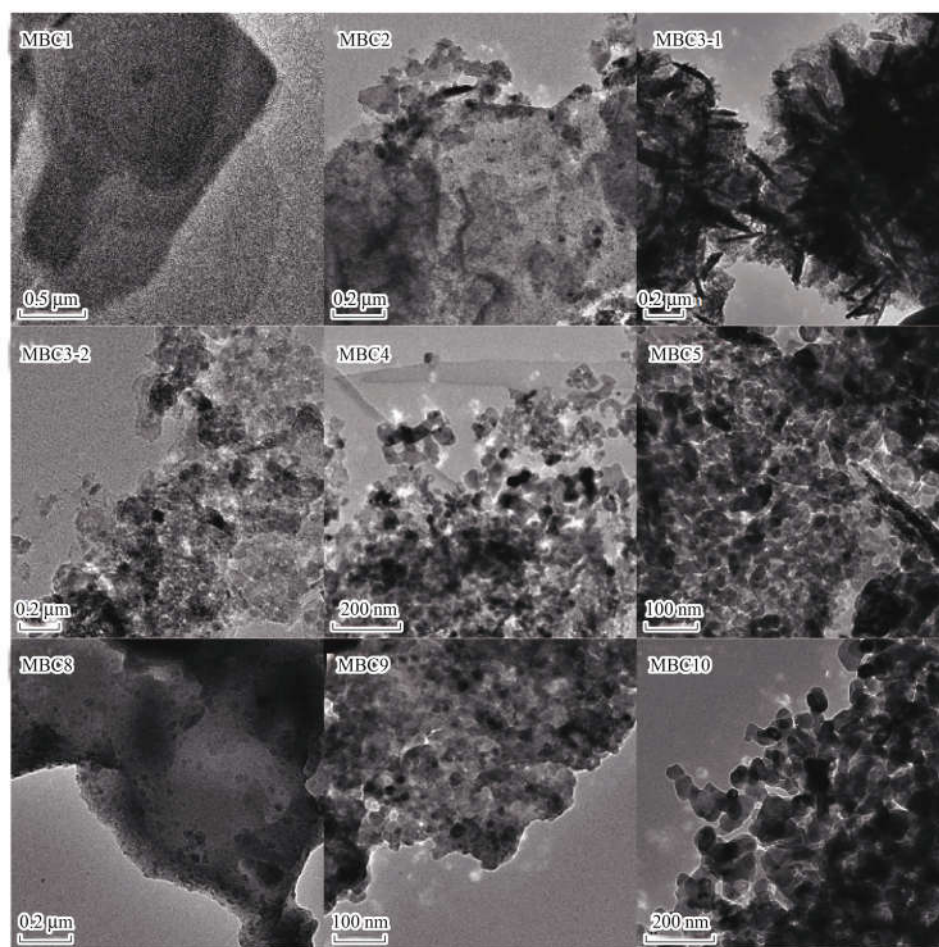


图4 MBC的TEM透射电镜图

Fig. 4 TEM image of MBC

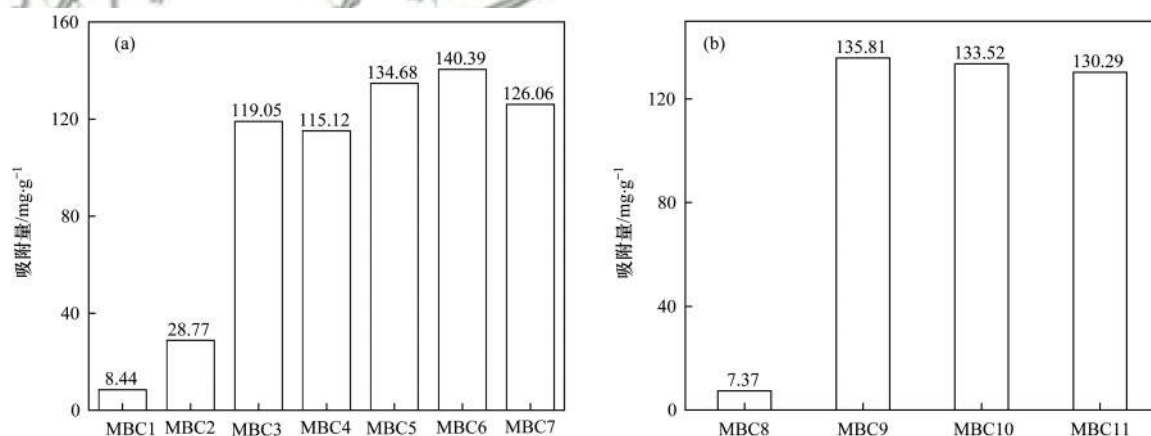


图5 MBC的磷吸附量

Fig. 5 Effects of MgO/biochar ratio on adsorption

在莲蓬壳炭未负载纳米 MgO 时,孔隙率不是影响磷吸附的主导因素;莲蓬壳炭负载 MgO 时,由于 CO₂ 的扩孔作用,比表面积增加,使得 MgO 更好地负载在炭表面,有效吸附活性位点增加,因此 B 组中 MBC 吸附量要普遍高于 A 组。

2.5 吸附动力学

在 A 和 B 组分别选择了磷吸附量较高,同时 MgO 混合比例低的 MBC3 和 MBC9 进行吸附动力学

实验,实验测得了 MBC3 和 MBC9 在不同时间的吸附量,如图 6 所示,二者的吸附可分为快速吸附阶段和缓慢吸附阶段。吸附的前 4 h 为快速吸附阶段,生物炭与溶液中磷浓度相差较大,吸附势大, MgO-生物炭表面的活性吸附位点丰富,吸附速率较快;4 h 之后为慢速吸附阶段,吸附位点减少,吸附速率逐渐变慢,吸附逐渐达到饱和值。

为了研究吸附机制,使用常见的准一级动力学

模型、准二级动力学模型和 Elovich 模型来对实验值进行拟合^[11, 19, 20], 准一级动力学模型是理想模型, 假设吸附速率与被吸附物浓度呈线性关系, 准二级动力学方程假设吸附速率主要受化学吸附机制控制^[21, 22], Elovich 模型是考虑了吸附剂脱附因素的经验公式. 模型方程分别为公式(1)~(3).

准一级动力学模型:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t})$$

(1)

准二级动力学模型:

$$q_t = \frac{k_2q_e^2t}{1 + k_2q_et}$$

(2)

Elovich 模型:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t + 1)$$

(3)

式中, t 表示吸附时间(h); q_t 和 q_e 分别表示吸附剂在 t 时刻和吸附平衡时的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 为准一级动力学模型平衡常数(h^{-1}); k_2 为准二级动力学模型平衡常数 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$]; α 是吸附速率($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); β 是解吸常数($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$).

通过 3 种吸附动力学方程拟合得到吸附动力学吸附参数及相关系数见表 3. 从相关系数 R^2 来看, MBC3 和 MBC9 的准二级动力学模型的拟合度要优于准一级动力学模型和 Elovich 模型, 准二级动力学模型能更好地描述生物炭对磷的吸附, 这也与很多研究结果一致^[11, 12, 23], 表明了磷酸根离子在 MBC 上的吸附过程受化学吸附机制控制^[24, 25], 比如化学沉淀^[26].

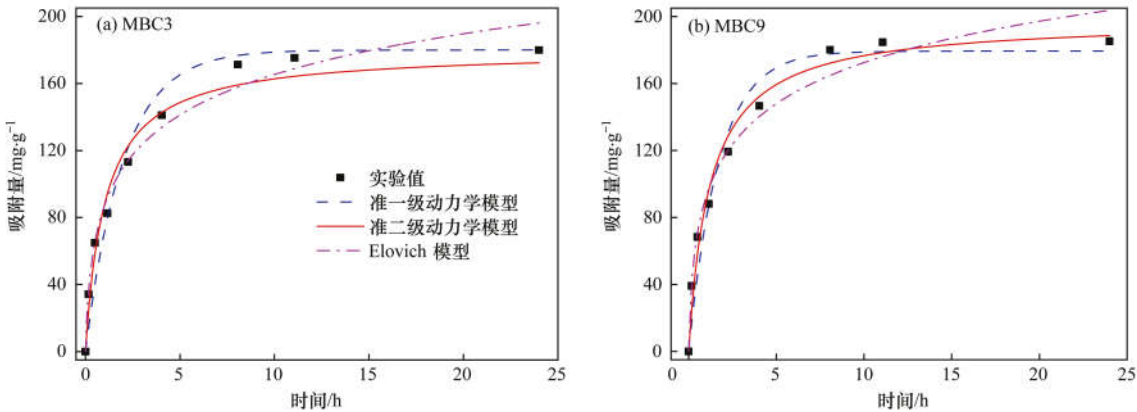


图 6 MBC3 和 MBC9 吸附动力学拟合
Fig. 6 Adsorption kinetic data and modeling for phosphate on MBC3

表 3 吸附动力学模型的吸附参数及相关系数

Table 3 Best-fit parameter values for models of kinetic data				
吸附剂	吸附动力学模型	参数 1	参数 2	相关系数 R^2
MBC3	准一级动力学模型	$k_1 = 0.560 \text{ h}^{-1}$	$q_e = 172.376 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.959 24
MBC9		$k_1 = 0.523 \text{ h}^{-1}$	$q_e = 181.614 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.959 24
MBC3	准二级动力学模型	$k_2 = 0.004 \text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$q_e = 191.303 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.983 87
MBC9		$k_2 = 0.004 \text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$q_e = 198.116 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.982 75
MBC3	Elovich 模型	$\alpha = 379.858 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\beta = 0.028 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.980 47
MBC9		$\alpha = 438.412 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\beta = 0.028 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.979 08

2.6 吸附等温线

吸附等温线是用来描述吸附平衡时溶液浓度与吸附量关系的曲线, 常见的吸附等温线方程有 Langmuir、Freundlich 和 Redlich-Peterson^[10, 27].

Langmuir 方程:

$$q_e = \frac{q_{\max}K_lC_e}{1 + K_lC_e}$$

(4)

Freundlich 方程:

$$q_e = K_fC_e^{1/n}$$

(5)

Redlich-Peterson 方程:

$$q_e = \frac{K_rC_e}{1 + aC_e^g}$$

(6)

Langmuir 等温线方程假设吸附剂具有若干个相同的结合位点, 每个吸附物与每个结合位点的结合是相同的, 并且互不干扰^[28], $q_{\max}$ 表示最大吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_l 表示 Langmuir 等温线常数; Freundlich 等温吸附方程为经验方程, 适用于异质表面吸附, 并能预测当液相中的离子浓度增加时, 吸附在固体表面的吸附质的增加情况^[29]. K_f 为与吸附容量和吸附强度有关的常数, $1/n$ 为 Freundlich 常数, K_f 、 n 值越大表明吸附剂的吸附性能越好; Redlich-Peterson 等温线模型将 Langmuir 和 Freundlich 方程整合为一个方程, 当 $n = 1$ 和 $1/K_r = 0$ 时, 它分别等于 Langmuir 方程和 Freundlich 方程,

因此 Redlich-Peterson 拟合度最好. K_r 和 a 为 Redlich-Peterson 等温线常数, g 为 Redlich-Peterson 模型指数(通常 $0 < g < 1$).

本实验测得 MBC3 和 MBC9 在不同初始浓度下的磷吸附量, 并通过方程(4)~(6)拟合实验数据得到的结果如图 7 和表 4 所示, 从吸附方程的相关系数 R^2 来看, MBC3 和 MBC9 的 3 个吸附等温线拟合度趋势相同(R^2 : Redlich-Peterson 方程 > Langmuir 方

程 > Freundlich 方程). Redlich-Peterson 方程和 Langmuir 方程较好地描述了磷酸根在 MBC3 和 MBC9 上的吸附, g 的值分别为 0.884 和 0.916, 接近于 1, 表明磷是被单层吸附在炭表面; MBC3 和 MBC9 的 Langmuir 方程的理论最大吸附量分别为 $283.26 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $297.96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 与实验值 $283.10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $296.23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 吻合较好. MBC9 的 K_f 、 n 值均大于 MBC3, 表明 MBC9 比 MBC3 具有更好的吸附性能.

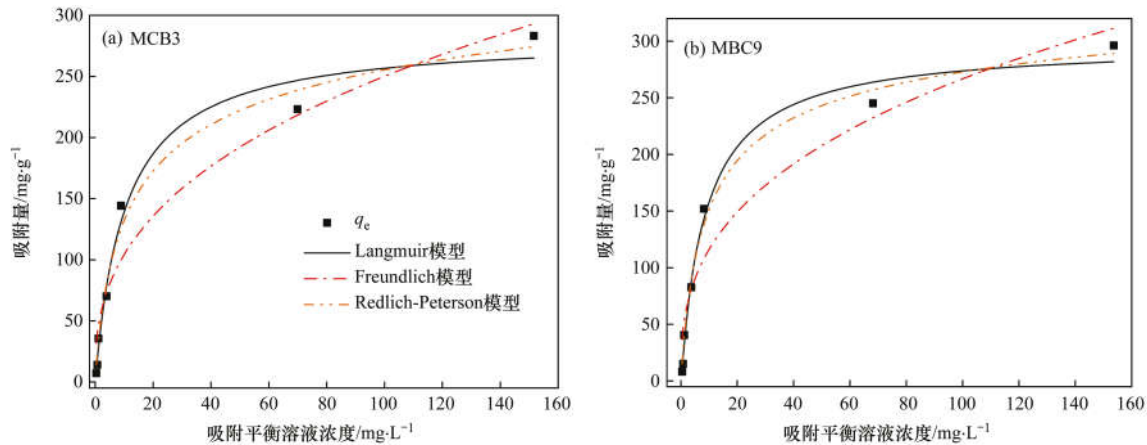


图 7 MBC3 和 MBC9 吸附等温线拟合
Fig. 7 Adsorption isotherm for phosphates on MBC3

表 4 等温线模型的吸附参数及相关系数

Table 4 Best-fit parameter values for models of isotherm data

吸附剂	吸附等温线模型	参数 1	参数 2	参数 3	R^2
MBC3	Langmuir	$q_{\max} = 283.26$	$K_l = 0.096$	—	0.979 56
MBC9		$q_{\max} = 297.96$	$K_l = 0.113$	—	0.989 82
MBC3	Freundlich	$n = 2.631$	$K_f = 43.45$	—	0.950 86
MBC9		$n = 2.773$	$K_f = 506.87$	—	0.946 18
MBC3	Redlich-Peterson	$a = 0.219$	$K_r = 35.28$	$g = 0.884$	0.980 47
MBC9		$a = 0.205$	$K_r = 40.708$	$g = 0.916$	0.992 20

MgO-生物炭的磷吸附量比很多研究的磷吸附量都要高(见表 5), 说明 MgO-生物炭可以有效去除水体中磷元素, 是一种非常有潜力的富营养水体污染吸附剂.

表 5 磷酸盐在各类吸附剂上的最大吸附量

Table 5 Maximum adsorption capacity of phosphate on various adsorbents

吸附剂	温度 / $^{\circ}\text{C}$	最大吸附量 / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
CaCl_2 苎麻生物炭	26 ± 0.5	105.41	[19]
电改性大型藻类生物炭	20	31.28	[30]
海洋大型生物炭	20	32.58	[31]
蒙脱石-生物炭复合材料	20	105.28	[10]
磁性锆铁改性钙预处理膨润土	35	11.50	[32]
MgO-莲蓬壳生物炭	20	297.96	本研究

3 结论

通过莲蓬壳混合纳米 MgO 快速热解制备了高吸附性能的 MgO-生物炭吸附剂, MgO 主要以薄片

状和颗粒状的形态负载在炭表面, 增加了吸附活性位点. MgO-生物炭 MBC3 吸附量是未负载 MgO 生物炭 MBC1 的 14 倍, 热解通 10% CO_2 载气, MBC9 的吸附量进一步增加为 MBC1 的 16 倍. 但孔隙率对吸附影响较小. 准二级动力学方程能更好地描述吸附过程, 磷酸根在 MgO-生物炭上的吸附是以化学吸附为主导. MgO-生物炭 MBC3 和 MBC9 的 Langmuir 理论最大吸附量为 $283.26 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $297.96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. MgO-生物炭是一种高效的磷吸附剂, 具有改善水体富营养化问题的巨大潜力.

参考文献:

[1] 商东耀, 肖启涛, 胡正华, 等. 富营养化湖区 CH_4 排放特征及其影响因素[J]. 环境科学, 2018, 39(11): 5227-5236.
Shang D Y, Xiao Q T, Hu Z H, et al. CH_4 emissions characteristics and its influencing factors in an eutrophic lake [J]. Environmental Science, 2018, 39(11): 5227-5236.
[2] 王圣瑞, 倪兆奎, 席海燕. 我国湖泊富营养化治理历程及策略[J]. 环境保护, 2016, 44(18): 14-19.

- Wang S R, Ni Z K, Xi H Y. Management process and strategy of lake eutrophication in China [J]. *Environmental Protection*, 2016, **44**(18): 14-19.
- [3] 吴锋, 战金艳, 邓洋征, 等. 中国湖泊富营养化影响因素研究——基于中国 22 个湖泊实证分析[J]. *生态环境学报*, 2012, **21**(1): 94-100.
- Wu F, Zhan J Y, Deng X Z. *et al.* Influencing factors of lake eutrophication in China—A case study in 22 lakes in China [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, **21**(1): 94-100.
- [4] Conley D J, Paerl H W, Howarth R W, *et al.* Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus [J]. *Science*, 2009, **323**(5917): 1014-1015.
- [5] 周启星, 俞洁, 陈剑, 等. 某城市湖泊中磷的循环特征及富营养化发生潜势[J]. *环境科学*, 2004, **25**(5): 138-142.
- Zhou Q X, Yu J, Chen J, *et al.* Cycling characteristics of phosphorus in a urban lake and its eutrophication potentiality [J]. *Environmental Science*, 2004, **25**(5): 138-142.
- [6] 桂安, 毛献忠, 陶益, 等. 深圳荔枝湖富营养化成因和总磷模型分析[J]. *环境科学*, 2008, **29**(4): 874-878.
- Gui A, Mao X Z, Tao Y, *et al.* Pollutant loading analyses and TP model calculation for eutrophication in lichee lake in Shenzhen [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(4): 874-878.
- [7] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, *et al.* Removal and recovery of phosphate from water using sorption[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, **44**(8): 847-907.
- [8] Sizmur T, Fresno T, Akgül G, *et al.* Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **246**: 34-47.
- [9] Alvarez J, Lopez G, Amutio M, *et al.* Physical activation of rice husk pyrolysis char for the production of high surface area activated carbons [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54**(29): 7241-7250.
- [10] Chen L, Chen X L, Zhou C H, *et al.* Environmental-friendly montmorillonite-biochar composites: Facile production and tunable adsorption-release of ammonium and phosphate [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **156**: 648-659.
- [11] Zhang M, Gao B, Yao Y, *et al.* Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition [J]. *Chemosphere*, 2013, **92**(8): 1042-1047.
- [12] 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.
- [13] Zhang M, Gao B, Yao Y, *et al.* Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **210**: 26-32.
- [14] Liu W J, Jiang H, Tian K, *et al.* Mesoporous carbon stabilized MgO nanoparticles synthesized by pyrolysis of MgCl_2 preloaded waste biomass for highly efficient CO_2 capture [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(16): 9397-9403.
- [15] Zeng H Y, Cai L H, Cai X L, *et al.* Amino acid profiles and quality from lotus seed proteins [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2013, **93**(5): 1070-1075.
- [16] Wang X, Wang M J, Zhang X M, *et al.* Low-cost, green synthesis of highly porous carbons derived from lotus root shell as superior performance electrode materials in supercapacitor [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, **25**(1): 26-34.
- [17] Wu X X, Zhang C Y, Tian Z W, *et al.* Large-surface-area carbons derived from lotus stem waste for efficient CO_2 capture [J]. *New Carbon Materials*, 2018, **33**(3): 252-261.
- [18] Micháleková-Richveisová B, Frišták V, Pipiška M, *et al.* Iron-impregnated biochars as effective phosphate sorption materials [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(1): 463-475.
- [19] Liu S B, Tan X F, Liu Y G, *et al.* Production of biochars from Ca impregnated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and their phosphate removal potential [J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(7): 5871-5880.
- [20] Gerente C, Lee V K C, Le Cloirec P, *et al.* Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2007, **37**(1): 41-127.
- [21] 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.
- [22] 吴露, 刘锋, 龙睿, 等. 3 种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(2): 677-684.
- Wu L, Liu F, Long R, *et al.* Removal performance and mechanism for treating phosphorus in agricultural wastewater by three adsorbents [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(2): 677-684.
- [23] Cai R, Wang X, Ji X H, *et al.* Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetite biochar derived from water hyacinth [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, **187**: 212-219.
- [24] Lu H L, Zhang W H, Yang Y X, *et al.* Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar [J]. *Water Research*, 2012, **46**(3): 854-862.
- [25] Mohan D, Pittman C U Jr, Bricka M, *et al.* Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **310**(1): 57-73.
- [26] 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.
- [27] Rangabhashiyam S, Anu N, Giri Nandagopal M S, *et al.* Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, **2**(1): 398-414.
- [28] Saleh T A. Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on Hg (II) adsorption from aqueous solution by silica-multiwall carbon nanotubes [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(21): 16721-16731.
- [29] Vassileva P S, Radoykova T H, Datcheva A K, *et al.* Adsorption of Ag^+ ions on hydrolyzed lignocellulosic materials based on willow, paulownia, wheat straw and maize stalks [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, **13**(5): 1319-1328.
- [30] Jung K W, Hwang M J, Jeong T U, *et al.* A novel approach for preparation of modified-biochar derived from marine macroalgae: dual purpose electro-modification for improvement of surface area and metal impregnation [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **191**: 342-345.

- [31] Jung K W, Kim K, Jeong T U, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on characteristics and phosphate adsorption capability of biochar derived from waste-marine macroalgae (*Undaria pinnatifida* roots) [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **200**: 1024-1028.
- [32] 赵钰颖, 林建伟, 张宏华, 等. 钙预处理对磁性赭铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响[J]. *环境科学*, 2019, **40**(2): 658-668.
- Zhao Y Y, Lin J W, Zhang H H, *et al.* Influence of calcium ion pre-treatment on phosphate adsorption onto magnetic zirconium/iron-modified bentonite [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(2): 658-668.

欢迎订阅 2020 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2020 年全年 12 期。

国内统一连续出版物号:CN 11-1895/X

国际标准连续出版物号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205

国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjlx@rcees.ac.cn;网址:www.hjlx.ac.cn

CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM _{2.5} in Wuhan	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM _{2.5} in a Living Area of Zhengzhou City	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl ₃ Coupled with Biochemical Methods	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO ₂ and N ₂ O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N ₂ O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N ₂ O and CH ₄ Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)