

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.4
第41卷 第4期

目次

基于深度学习的华东地区 PM _{2.5} 浓度遥感反演	刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一 (1513)
秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响	李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉 (1520)
基于 GAM 模型的西安市 O ₃ 浓度影响因素解析	黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎 (1535)
北京及周边 6 个城市大气 PM _{2.5} 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征	朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕 (1544)
典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析	李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤 (1550)
成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析	王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛 (1561)
天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响	姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖 (1573)
涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响	吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正 (1582)
典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因	邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤 (1589)
中国地表水硝酸盐分布及其来源分析	张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦 (1594)
中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险	杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇 (1607)
小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析	范新风, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟 (1619)
浙江省 H 市水処理及供水系统 4 种人工甜味剂的分布特征	马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖 (1629)
三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系	米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书哈, 吴忠兴 (1636)
骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子	张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军 (1648)
拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系	王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁 (1657)
基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素	周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升 (1666)
岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析	赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航 (1676)
巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应	李如忠, 王莉, 刘超 (1684)
镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复	丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇 (1692)
氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用	杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君 (1700)
北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性	陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡 (1709)
新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用	黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵炯, 冯华军 (1716)
Ni 掺杂 Sb-SnO ₂ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶	石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠 (1725)
磁性 Fe ₃ O ₄ -CuO 非均相活化过碳酸钠降解 AO7	徐劫, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅 (1734)
赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星: 性能和机制	史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟 (1743)
工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响	张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜 (1752)
污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性	陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇 (1761)
改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性	毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆 (1770)
A ² /O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性	刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康 (1779)
基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制	杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮 (1787)
HRT 对 CSTR 亚硝化颗粒污泥性能影响	王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪 (1794)
低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征	朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (1801)
不同 HRT 下污水中有机物在 ABR 中的转化过程及污泥形态特征	程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良 (1808)
投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响	杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪 (1816)
中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险	李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新 (1825)
基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染	胡梦瑶, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜 (1838)
扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险	姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然 (1847)
桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估	陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波 (1855)
重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素	王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜 (1864)
棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用	刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛 (1871)
连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量	薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颖榴, 周清, 宋达清, 张杨珠 (1880)
纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响	邓继宝, 张春来, 徐卫红 (1888)
矿业废弃地复垦土壤-作物硒吸收特征及其对重金属拮抗效应	尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文 (1904)
不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响	杨彩迪, 宗玉统, 卢升高 (1914)
化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响	朱浩宇, 高明, 龙翼, 徐国鑫, 王富华, 王子芳 (1921)
紫色土旱坡地氮流失通量对减肥施肥秸秆的响应	熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明 (1930)
浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径	吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰 (1941)
极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素	孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国 (1950)
红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应	吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽 (1960)
稻田土壤 N ₂ O 消纳能力及 nosZ-I 型功能种群应答机制	郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅 (1968)
京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估	陈盼, 施晓清 (1976)
中国城市工业化发展与 PM _{2.5} 的关系: 兼论 EKC 曲线形成的内在机制	李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波 (1987)
《环境科学》征订启事 (1618) 《环境科学》征稿简则 (1635) 信息 (1724, 1769, 1800)	

改性西瓜皮生物炭的制备及其对Pb(II)的吸附特性

毕景望^{1,2,3}, 单锐^{2,3}, 韩静^{1,2,3}, 袁浩然^{2,3*}, 史月月^{2,3}, 张兴庆⁴

(1. 中国科学技术大学工程科学学院, 合肥 230027; 2. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 3. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广州 511458; 4. 重庆市环卫集团有限公司, 重庆 401121)

摘要: 以西瓜皮为原料, 使用硫化铵[(NH₄)₂S]对其改性制备生物炭(MBC), 用于对Pb(II)进行吸附. 探究了溶液pH、吸附时间、吸附剂添加量、Pb(II)初始质量浓度和离子强度等因素对Pb(II)吸附效果的影响. 结果表明, 饱和吸附时间为5 h, 吸附反应的最佳pH为6, 当Pb(II)初始质量浓度1 000 mg·L⁻¹, 吸附剂添加量为2.0 g·L⁻¹时, MBC对Pb(II)的最大吸附量可达97.63 mg·g⁻¹, 明显高于未改性西瓜皮生物炭(BC)对Pb(II)的吸附量. 改性西瓜皮生物炭对Pb(II)的吸附符合Langmuir等温吸附模型和拟二级动力学模型, 证明吸附以单分子层化学吸附为主. 使用氢氧化钠溶液对吸附Pb(II)之后的MBC进行解吸来研究MBC的可重复使用性, 在第六次循环中吸附量仍达64.74 mg·g⁻¹. 采用傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)、氮吸附(BET)、扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS)、X射线衍射(XRD)和Zeta电位对吸附剂进行表征分析, 发现吸附机制主要是MBC含氧和MBC含硫基团通过络合作用和沉淀作用来吸附Pb(II). 因此, 硫化铵改性西瓜皮生物炭可以作为一种高效的Pb(II)吸附剂.

关键词: 硫化铵; 改性; 吸附; 西瓜皮生物炭; Pb(II); 循环

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)04-1770-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201909165

Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II)

BI Jing-wang^{1,2,3}, SHAN Rui^{2,3}, HAN Jing^{1,2,3}, YUAN Hao-ran^{2,3*}, SHI Yue-yue^{2,3}, ZHANG Xing-qing⁴

(1. School of Engineering Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China; 2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory, Guangzhou 511458, China; 4. Chongqing Environment & Sanitation Group Co., Ltd., Chongqing 401121, China)

Abstract: In this study, watermelon rind was used as a raw material to modify watermelon rind biochar (MBC) with ammonium sulphate [(NH₄)₂S] for adsorption of Pb(II) ions. The effects of solution pH, adsorption time, adsorbent addition amount, initial mass concentration of Pb(II) ions, and ionic strength on the adsorption of Pb(II) ions were investigated. The results show that the saturated adsorption time was 5 h, the optimum pH of the adsorption reaction was 6, and when the initial mass concentration of Pb(II) ions were 1 000 mg·L⁻¹, and the amount of adsorbent was 2.0 g·L⁻¹. The maximum adsorption amount of MBC to Pb(II) ions can reach 97.63 mg·g⁻¹, which is significantly higher than unmodified watermelon husk biochar (BC). The adsorption of Pb(II) ions by modified watermelon biochar was in accordance with the Langmuir isotherm adsorption model and the pseudo second-order kinetic model, which proves that adsorption is dominated by monolayer chemical adsorption. The desorption of MBC after adsorption of Pb(II) ions was carried out using a sodium hydroxide solution to study the reusability of MBC, and the adsorption amount was still 64.74 mg·g⁻¹ in the sixth cycle. Characterization and analysis of adsorbents by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, nitrogen adsorption, scanning electron microscopy-energy spectroscopy, zeta potential analysis, and X-ray diffraction (XRD) were carried out, which showed that the adsorption mechanism is mainly that MBC oxygen- and MBC sulfur-containing groups adsorb Pb(II) through complexation and precipitation. Therefore, ammonium sulfide modified watermelon rind biochar can be used as a highly efficient lead adsorbent.

Key words: ammonium sulfide; modification; adsorption; watermelon biochar; Pb(II) ions; cycle

Pb(II)是一种在工业中被广泛应用的重金属, 如冶炼、电池生产和电镀等行业. 近年来, 随着社会经济的发展和在Pb(II)的需求量大大增加的同时, 排放到水体中的Pb(II)量也在增加^[1]. Pb(II)具有致癌性, 水中的Pb(II)超过一定值后对肾器官、生殖器官和神经系统造成严重损害^[2]. 目前比较成熟的水体重金属处理方法主要有: 反渗透^[3]、溶剂萃取^[4]、沉淀过滤^[5]、吸附^[6]和凝结絮凝^[7]等. 反渗透和萃取等方法操作繁杂、成本高和易造成二次污

染. 近年来, 生物炭用做吸附剂吸附重金属因为高效性、操作简单和低成本等优点而受到人们的关注^[8,9].

生物炭是一种稳定的碳主导材料, 由生物质在

收稿日期: 2019-09-17; 修订日期: 2019-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51776211, 51608507); 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州)人才团队引进重大专项(GML2019ZD0101)

作者简介: 毕景望(1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为动力工程, E-mail: bjw13@mail.ustc.edu.cn

* 通信作者, E-mail: yuanhr@ms.giec.ac.cn

高温绝氧条件下通过热或水热等反应过程制得^[10~12]. 生物炭具有大的比表面积、孔隙结构发达、表面官能团丰富和含有矿物成分等特点, 可以作为高效吸附剂从水中去除污染物^[13~15]. Ho 等^[16]以污泥为原料进行热解用来吸附Pb(II), 吸附量达到 $51.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 为了进一步提高生物炭对Pb(II)的吸附效果, Khan 等^[17]用 NH_2CONH_2 对甘蔗渣生物炭进行改性, 从而在生物炭表面引入氨基, 因此, 改变了生物炭表面的极性和电子结构, 增强吸附Pb(II)的能力. 同样, Chen 等^[18]报道了通过磷酸和聚乙烯亚胺(PEI)依次对油茶壳生物炭改性, 在生物炭表面引入了丰富的官能团, 如 $-\text{NH}_2$ 、 PO_4^{3-} 和 $-\text{OH}$ 等, 制备了高效的Pb(II)吸附剂. 有研究发现, 在碳结构中引入含氮、磷和硫基团可以增强生物炭碱性和表面极性, 改变生物炭电子结构, 在引入基团位点可以产生局部电荷累计的离域效应. 局部电荷密度在电子转移中起重要作用, 从而通过配位机制促进分子的解离或吸附^[19]. 在生物炭上引入氮和磷基团用于增强对重金属离子的吸附效果有很多报道^[20~23], 而在生物炭上引入硫基团很少见到报道, 此外, 目前已有的研究大多在生物炭表面只引入一种基团. 本文采用硫化铵对西瓜皮生物炭进行改性, 在生物炭上同时引入硫和氮基团, 来显著提升生物炭对Pb(II)吸附能力.

我国是西瓜种植大国, 西瓜皮资源丰富, 对西瓜皮热解制备生物炭吸附重金属, 不仅可以实现有机固体废物资源化利用, 还可以缓解西瓜皮丢弃带来的环境问题, 但关于西瓜皮生物炭对Pb(II)的吸附鲜见报道. 热解后的MBC比表面积较大, 表面含有大量的官能团, 热解产率较高. 因此, 如果对MBC采用合适的改性手段, 将会得到吸附效果好且低成本的处理重金属废水的吸附剂. 本文的研究内容包括: ①研究了Pb(II)初始质量浓度、溶液pH、吸附时间和溶液其他离子浓度对吸附的影响, 探究了使用氢氧化钠溶液对吸附Pb(II)之后的MBC进行解吸的效果. ②建立吸附等温模型、动力学模型, 探索吸附行为. ③对改性前后、吸附前后生物炭进行XRD、XPS、BET、FT-IR、SEM、EDS和Zeta电位等表征分析, 并对吸附机制进行探究, 以期西瓜皮废弃物的资源化利用和水中Pb(II)的处理提供了一种经济环保高效的方法.

1 材料与方法

1.1 改性西瓜皮生物炭的制备

本实验所用西瓜购于广东省广州市市场, 硝酸铅和硫化铵购于上海麦克林生化科技有限公司, 纯

度为分析纯.

将西瓜去肉留皮, 清洗处理后置于烘箱内, 105°C 烘干至恒重取出, 冷却至室温后粉碎处理并过筛, 将样品置于密封袋备用. 在100 mL烧杯中加入10 g样品和40 mL质量分数为20%的硫化铵溶液后, 将烧杯置于磁力搅拌器上搅拌24 h, 再置于 105°C 烘箱干燥至恒重. 分别取干燥后的样品和原始样品放入管式炉中, 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率, 升温至 500°C , 恒温时间2 h, 再用水冲洗未改性西瓜皮生物炭(BC)和改性西瓜皮生物炭(MBC)多次并进行过滤, 将过滤后的样品均置于 105°C 烘箱内烘干至恒重, 冷却研磨后密封保存待用.

1.2 生物炭表征

采用场发射扫描电镜-能谱分析SEM-EDS(S-4800, 日本日立)分析BC和MBC表面形貌特征; X射线衍射XRD[X'Pert Pro MPD, PANalytical(帕纳科)]分析其晶体结构; 全自动独立多站比表面和孔隙度分析仪BET(SI-MP-10, 美国康塔仪器公司)来表征BC和MBC的比表面积和孔径分布; 傅立叶红外光谱FT-IR(TENSOR27, 布鲁克)和X射线光电子能谱XPS[ESCALAB 250Xi, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司]研究其官能团种类与含量, 分析其吸附机制; 材料的Zeta电位由Zeta电位分析仪(ZEN3690, Malvern, UK)分析得到, 表面电位对pH作图得到MBC的零点电荷(pH_{pzc}); 电感耦合等离子体发射光谱仪ICP-OES[OPTIMA 8000型, 珀金埃尔默仪器(上海)有限公司广州分公司]检测溶液中Pb(II)质量浓度.

1.3 吸附实验

①MBC与BC吸附实验: 取两支15 mL离心管, 分别加入10 mL质量浓度 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb(II)溶液, 然后分别加入20 mg的MBC和BC, 调节溶液pH为6, 在水浴恒温振荡器(SHI-2A, 常州普天仪器制造有限公司)振荡24 h, 然后通过 $0.22 \mu\text{m}$ 的针孔滤器过滤, 滤液用ICP-OES测Pb(II)质量浓度. ②pH影响实验: 取10 mL质量浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Pb(II)溶液, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液和HCl溶液调节pH为1~7, 加入20 mg的MBC, 反应24 h后过滤, 测试滤液中Pb(II)质量浓度. ③吸附剂剂量影响实验: 向10 mL质量浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Pb(II)溶液加入MBC并使MBC的添加量为 $2.0 \sim 8.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节溶液pH为6, 反应24 h. ④离子强度的影响: 取10 mL质量浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Pb(II)溶液, 加入20 mg的MBC, 分别向其中加入0.01、0.1和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaCl溶液, 溶液pH保持为6, 反应24 h. ⑤解吸脱附实验: 在pH为6、

Pb(II) 质量浓度 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附剂添加量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和反应时间为 24 h 的条件下, MBC 吸附 Pb(II). 对吸附过 Pb(II) 的 MBC 浸泡在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液里, 搅拌 12 h 后过滤. 然后使用第一次解吸后的 MBC 在相同条件下继续对 Pb(II) 进行吸附得到吸附量. 连续进行 6 次吸附-脱附, 得到吸附量的变化规律.

MBC 和 BC 对 Pb(II) 的吸附效果分别用吸附量(q_e)和去除效率(E)表示^[24], 计算公式如式(1)和公式(2)所示.

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} V \quad (1)$$

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

式中, q_e 为平衡时 BC 和 MBC 对 Pb(II) 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_0 为初始 Pb(II) 质量浓度; c_e 为吸附平衡时 Pb(II) 质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 是 Pb(II) 的体积, mL ; m 为加入 MBC 和 BC 的质量; E 是去除效率, %; 所有吸附实验重复 3 次, 取平均值.

1.4 吸附动力学和吸附等温线实验

吸附动力学实验, 取 10 mL 初始质量浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb(II) 溶液, 加入 20 mg 的 MBC, 设置时间梯度 $10 \sim 720 \text{ min}$, 测量吸附后的 Pb(II) 质量浓度. 常用拟一级吸附动力学模型和拟二级吸附动力学模型来分析吸附过程^[25]. 拟一级吸附动力学模型如公式(3)所示, 拟二级吸附动力学模型如公式(4)所示.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = k_2 q_e^2 t \cdot (1 + k_2 q_e t)^{-1} \quad (4)$$

式中, q_t 代表 t 时刻的吸附量, q_e 表示平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $k_1 (\text{min}^{-1})$ 和 $k_2 [\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}]$ 分别表示拟一级和拟二级动力学方程的反应速率常数.

吸附等温线实验, 分别取一系列质量浓度梯度 $50 \sim 1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb(II) 10 mL , 加入 20 mg 的 MBC, 吸附时间为 24 h . 常用的等温吸附模型为 Langmuir 和 Freundlich 模型, 其中 Langmuir 模型基于吸附质在吸附剂表面发生单分子层吸附, Freundlich 基于多相不均匀表面上的吸附. Langmuir 等温线模型如公式(5)所示, Freundlich 等温线模型如公式(6)所示.

$$q_e = q_m K_L c_e \cdot (1 + K_L c_e)^{-1} \quad (5)$$

$$q_e = K_F c_e^{n_F} \quad (6)$$

式中, c_e 表示吸附平衡时的 Pb(II) 质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_m 表示 Langmuir 最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 表示平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 是 Langmuir 常数;

$\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 是吸附容量, $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$; n_F 是 Freundlich 常数.

2 结果与讨论

2.1 生物炭的性质

2.1.1 比表面积和 SEM-EDS 分析

图 1 为 BC 和 MBC 的氮吸附-脱附图. BC 和 MBC 的氮吸附-脱附曲线为 IV 型曲线, 主要存在微孔和介孔. MBC 和 BC 的 BET 分析结果如表 1 所示, 从中可知, BC 比表面积为 $13.6723 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, MBC 比表面积为 $57.4733 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容从改性前的 $0.0616 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 上升到改性后的 $0.1024 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 可知, 在高温下硫化铵与西瓜皮生物质有机物大分子反应, 促进了孔结构的发展, 使表面积得到增加.

表 1 BC 和 MBC 的比表面积分析

样品	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总体孔容 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 $/\text{nm}$
BC	13.6723	0.0616	7.6446
MBC	57.4733	0.1024	6.2974

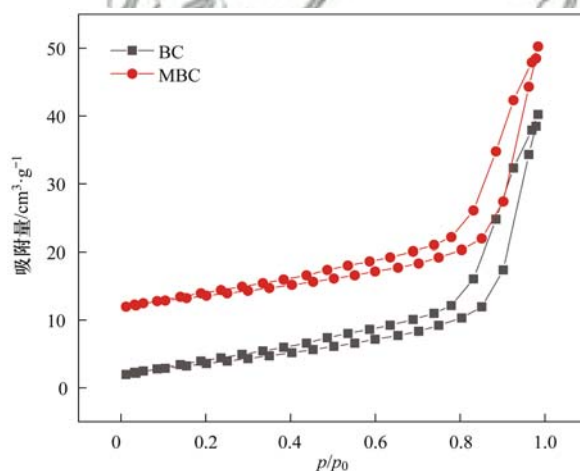


图 1 BC 和 MBC 的氮吸附和解吸曲线

Fig. 1 N_2 adsorption-desorption curves of MBC and BC

MBC 和 BC 的 SEM 和 EDS 结果如图 2 所示. 从中可知, 改性后 MBC 硫含量明显增加. BC 表面呈块状结构, 存在孔结构但不明显, 孔结构不明显, 表面比较平滑, 变化比较小. 使用硫化铵改性后, 生物炭表面结构丰富, 块状分裂成很多小颗粒, 小颗粒之间紧密排列, 可以看到明显的孔结构, 与表 1 给出的比表面积的数据相吻合.

2.1.2 XRD 分析

为分析 MBC 吸附 Pb(II) 后的结晶情况及可能形成的化合物, 对 MBC 吸附 Pb(II) 后的吸附剂进行 XRD 分析, 如图 3 所示. 吸附后的 MBC 经由 jade 6.0 物相检索, 其中出现了明显的 PbS 峰 (2θ 为

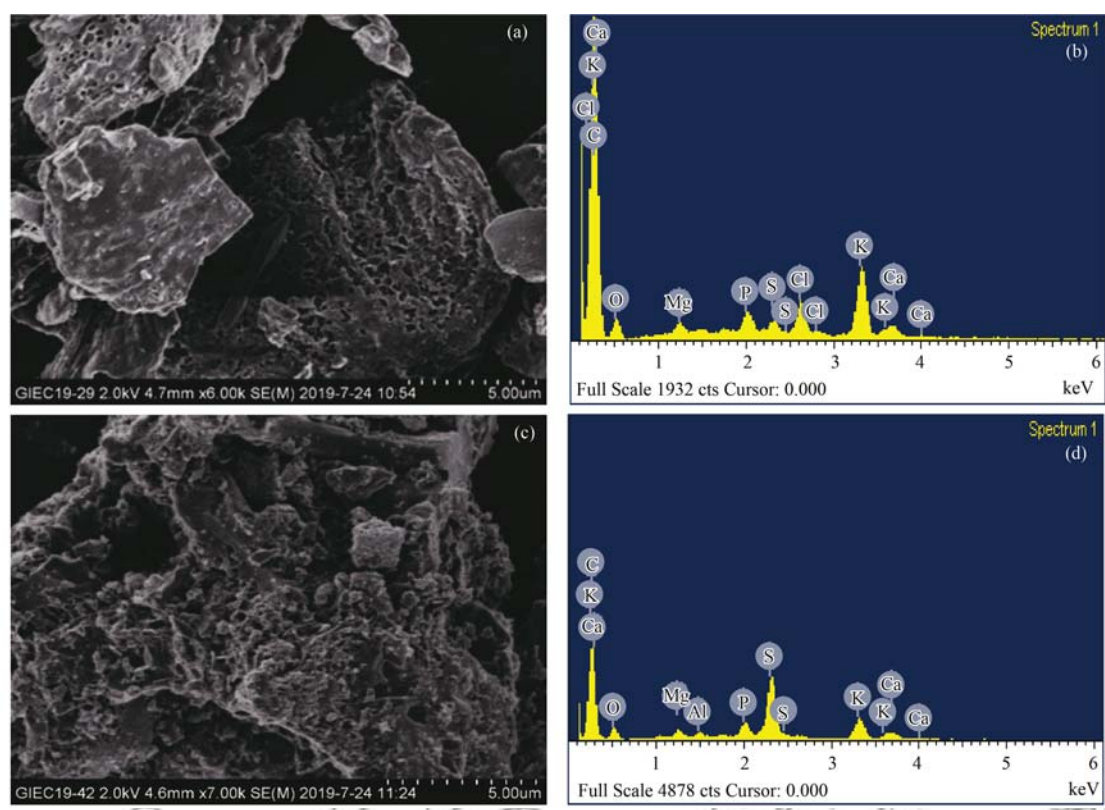


图2 吸附剂的SEM和EDS图
Fig. 2 SEM and EDS diagram of the adsorbent

30.1°、35.4°、43.1°、53.5°和62.5°)、PbO₂ 峰(2θ 为56.9°)和(S₃N₃O₄)₂S 峰(2θ 为10.7°、18.4°、21.8°和59.6°). 通过XRD 表征,证明吸附完成后的MBC 上存在铅,铅以氧化物和硫化物的形式存在,Pb(II)在吸附过程中可能通过沉淀作用吸附在MBC 上.

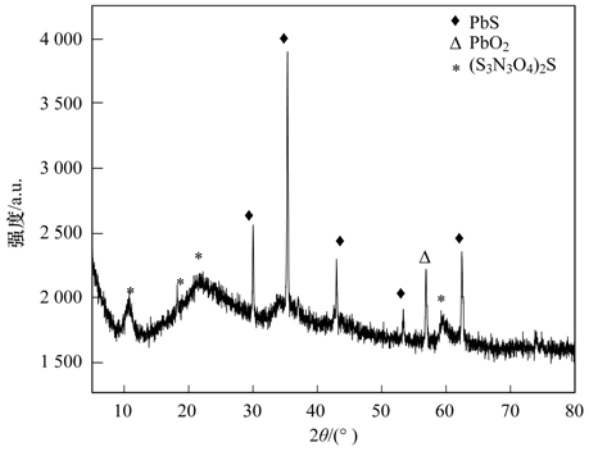


图3 MBC 吸附Pb(II) 后X 射线衍射图谱
Fig. 3 X-ray diffraction pattern of MBC after Pb(II) adsorption

2.1.3 FT-IR 分析

吸附剂表面的有机官能团会对吸附起到重要作用. 为了研究吸附剂表面官能团对吸附的影响,对吸附前后的MBC 进行FT-IR 分析,如图4 所示. 其中3 400 cm⁻¹ 左右对应的是—OH 的伸缩振动,对比改性前后、吸附前后—OH 峰主要是强度发生

变化,可能与Pb(II) 发生了络合作用. 2 930 cm⁻¹ 附近对应的是C—H 键的伸缩振动,1 630 cm⁻¹ 为C=O、C=C 的伸缩振动. 改性后,新形成—NH₂、C—N、C=S 和 C—S 峰,分别对应1 530、1 400、1 115 和 720 cm⁻¹,在吸附完成后,这些基团的强度有所降低或是发生了位移^[26]. 综上所述,—OH、—NH₂、C—N、C=S 和 C—S 在吸附过程中可能与Pb(II) 发生了络合作用,这与XRD 表征结果吻合.

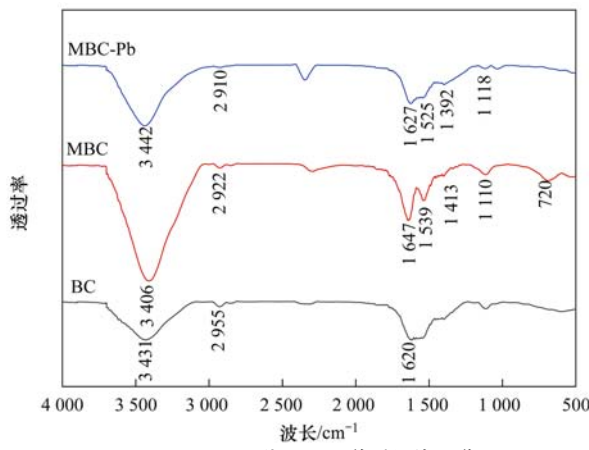


图4 MBC 吸附Pb(II) 前后红外图谱
Fig. 4 FT-IR spectrums of MBC before and after Pb(II) adsorption

2.1.4 XPS 分析

对吸附前后的MBC 进行XPS 分析,如图5 所示. 图5(a) 是MBC 吸附Pb(II) 前后的全谱分析,

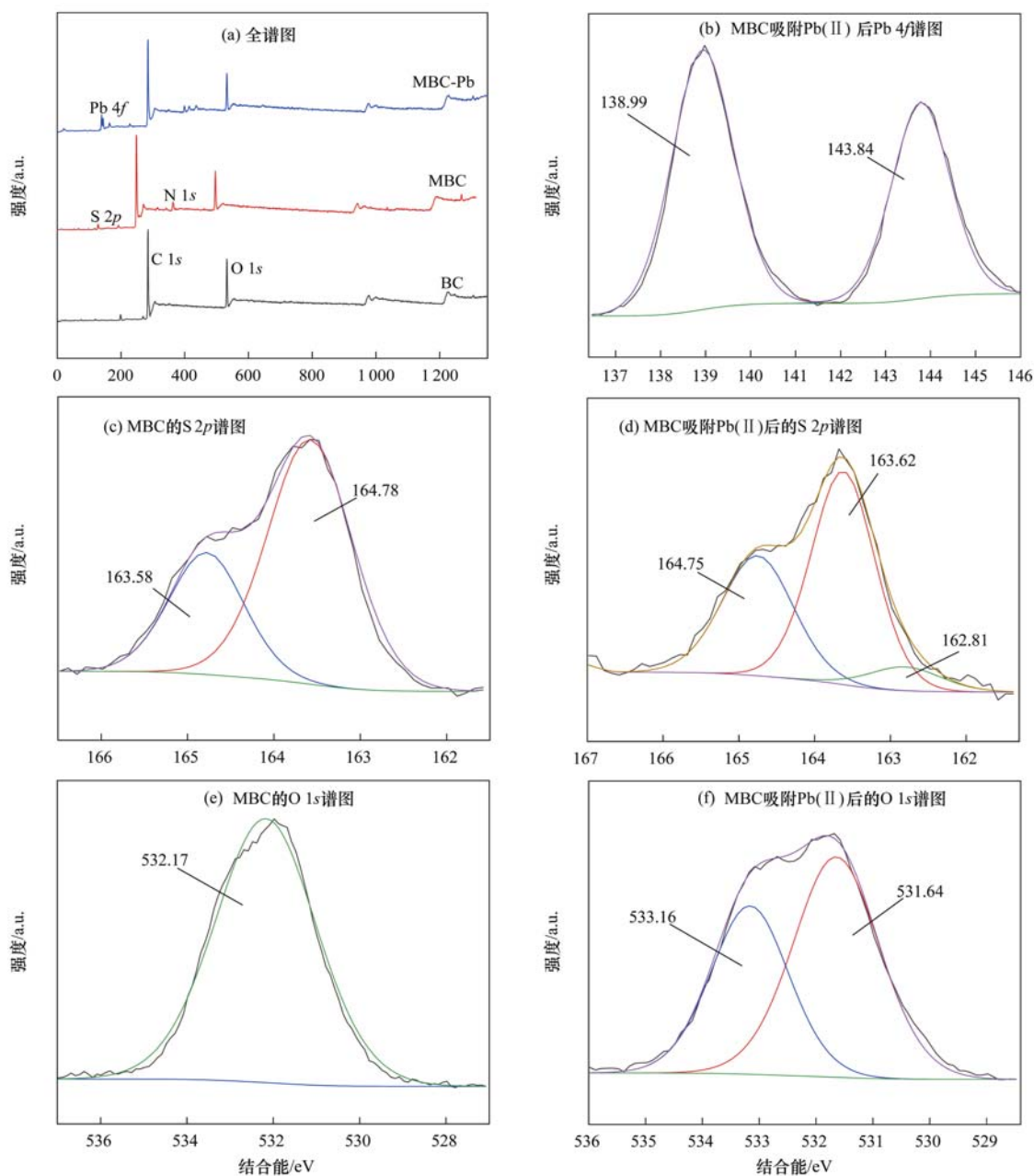


图5 生物炭 XPS 谱图

Fig. 5 Biochar XPS spectrum

从中可以看出,使用硫化铵对生物炭进行改性在生物炭表面引入了硫和氮基团,MBC 吸附 Pb(II) 后,出现了 Pb 峰,证明了吸附 Pb(II) 的真实性. 图 5(b) 是 MBC 吸附 Pb(II) 后的 Pb 4f 的谱图,出现的两个峰分别对应 PbO 和 PbS,与前面表征吻合. 图 5(c) 是 MBC 的 S 2p 谱图,出现了 C=S(163.58 eV) 和 C—S(164.8 eV) 的峰. 图 5(d) 是 MBC 吸附 Pb(II) 后的 S 2p 谱图,与图 5(c) 相比,出现了金属硫化物的峰(162.81 eV),且 C=S 和 C—S 峰面积和横坐标都发生了变化,证明了 MBC 的含硫官能团与 Pb(II) 发生了相互作用. 图 5(e) 是 MBC 的 O 1s 谱图,只出现了一 OH(532.17 eV) 的峰^[27]. 图 5(f) 是 MBC 吸附 Pb(II) 后 O 1s 的谱图,羟基的含量下

降,新出现了金属氧化物的峰(533.16 eV),说明羟基与 Pb(II) 进行了反应,这与前面的 FT-IR 和 XRD 的测试结果一致.

2.1.5 Zeta 电位表面分析

MBC 在不同 pH(2~11) 下的 Zeta 电位图如图 6 所示,随着 pH 的增加,Zeta 电位值逐渐下降. 当 Zeta 电位为零时,其所对应的 pH 即为样品的等电点 pH_{pzc} . 当环境溶液的 pH 值小于 pH_{pzc} 时,样品表面带正电荷,对阴离子有吸附作用;当环境溶液的 pH 值大于 pH_{pzc} 时,样品表面带负电荷,对阳离子有吸附作用. 通过测定,MBC 的 pH_{pzc} 为 6.47,结合下文 pH 影响 Pb(II) 的吸附效果实验可知,静电吸引为 MBC 吸附 Pb(II) 的次要原因.

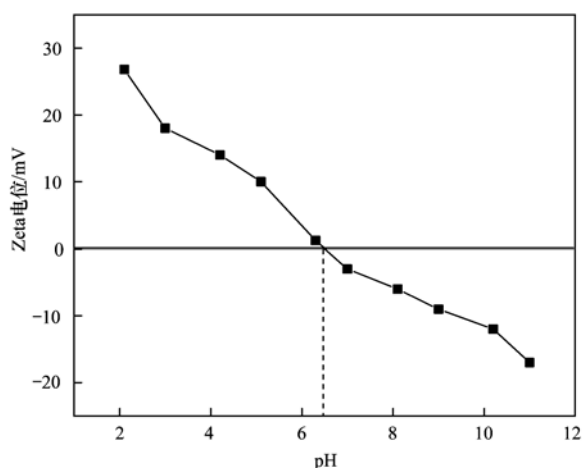


图6 MBC在不同pH下的Zeta电位

Fig. 6 Zeta potential of MBC at different pH

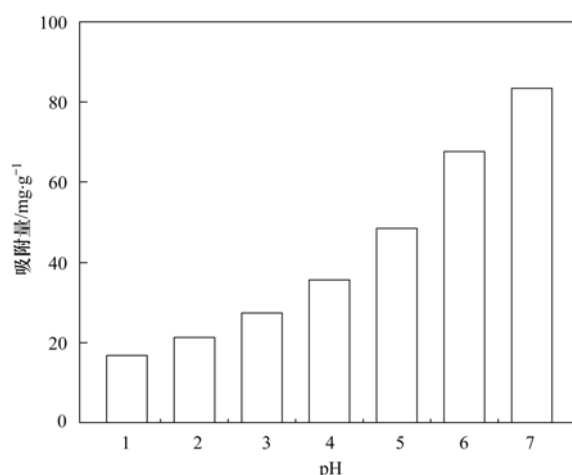


图8 pH对MBC吸附Pb(II)的影响

Fig. 8 Effect of pH on the adsorption of Pb(II) ions by MBC

2.2 反应条件对吸附效果的影响

2.2.1 改性效果

MBC和BC在实验条件(反应时间24 h、溶液pH为6、吸附剂添加量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、Pb(II)初始质量浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液体积为10 mL)相同时对Pb(II)进行吸附,吸附完成后使用ICP测试溶液中剩余Pb(II)质量浓度,用公式(1)计算Pb(II)吸附量。如图7所示,MBC对Pb(II)的吸附量为 $49.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是BC对Pb(II)吸附量 $16.52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的3倍。MBC显著提高了对Pb(II)的吸附量。

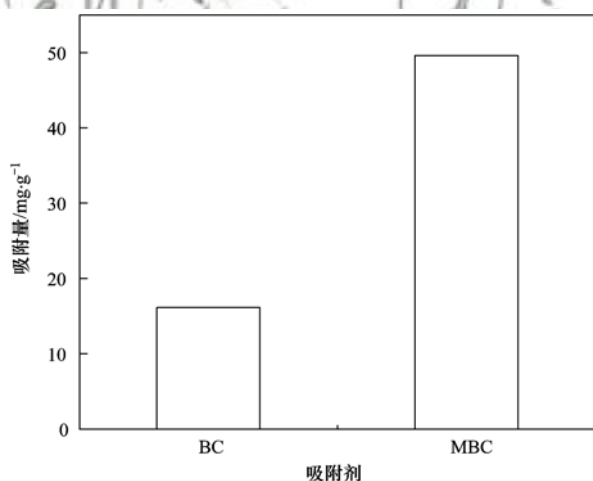


图7 BC和MBC吸附效果对比

Fig. 7 Comparison of adsorption effects between BC and MBC

2.2.2 溶液pH的影响

图8反映了不同pH条件下,MBC对Pb(II)的吸附效果。pH在1~4时,Pb(II)吸附量增加缓慢。pH在5~7,随着pH的增加,Pb(II)吸附量快速增加。这与黄晓东^[28]等的研究相一致。在pH较小时,溶液中存在大量的 H^+ 离子,形成对Pb(II)的排斥。随着pH的增加,MBC表面负电荷增加,静电引力有利于金属阳离子吸附。当 $\text{pH} > 7$ 时,溶液中 OH^- 会与

Pb(II)形成沉淀,因此,以后的实验选取pH为6。

2.2.3 吸附剂添加量的影响

生物炭的添加量是影响重金属吸附量的重要因素,吸附剂添加量过少,吸附效率低小,重金属残留多;吸附剂添加量过多,会造成吸附量减小,而且会增加后期分离吸附剂的成本。由图9显示了Pb(II)质量浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液体积为10 mL时,吸附剂添加量对吸附过程的影响。随着吸附剂添加量的增加,对Pb(II)的吸附量减少且减少幅度很大,吸附效率增加且增加幅度较少。考虑到在吸附剂添加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量达到最大,且此时吸附效率已达84%。综上,最佳吸附剂添加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,这与Ifthikar等^[29]的研究结果一致。

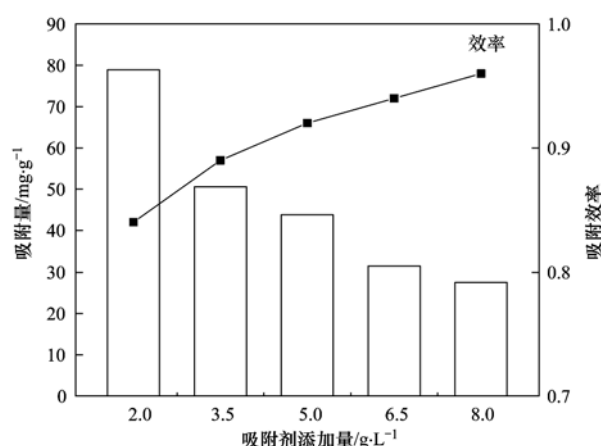


图9 MBC添加量对Pb(II)吸附的影响

Fig. 9 Effect of MBC quality on Pb(II) ion adsorption

2.2.4 离子强度的影响

真实水体中成分复杂,需要研究其他离子对Pb(II)吸附的影响。图10反映了Pb(II)质量浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液pH为6、反应时间为24 h和吸附剂添加量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,离子强度(NaCl , $0.01 \sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)对Pb(II)吸附的影响。可以发

现,随着 NaCl 浓度的增加,Pb(Ⅱ) 吸附量下降,但其下降的幅度不大(NaCl 浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对应吸附量分别为 $70.26\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $66.71\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),说明相比于氯离子和钠离子,MBC 更倾向于吸附 Pb(Ⅱ).

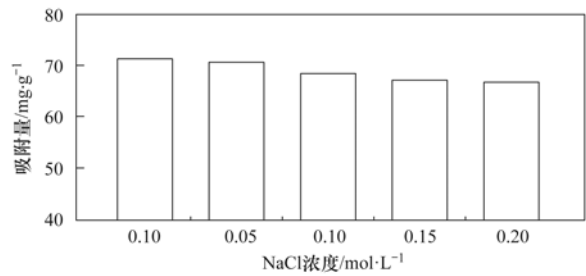


图 10 NaCl 浓度对 Pb(Ⅱ) 吸附的影响
Fig. 10 Effect of Pb(Ⅱ) adsorption on NaCl concentration

2.2.5 解吸实验

为了研究 MBC 的可重复使用性,通过使用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠解吸 MBC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附. 结果表明,吸附能力随着循环次数的增加而逐渐降低,第 6 次循环中 Pb(Ⅱ) 吸附量 $64.72\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 占首次用于吸附 Pb(Ⅱ) 的吸附量 $79.57\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 83% (图 11),表明 MBC 可以用氢氧化钠有效脱附. 吸附容量的下降趋势可归因于吸附剂材料物理和化学性质的变化,如特定表面积和孔体积的减少以及官能团的消耗.

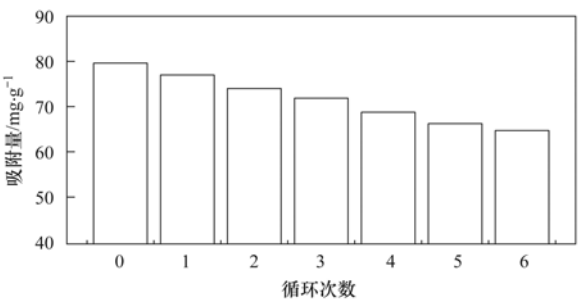


图 11 MBC 吸附 Pb(Ⅱ) 6 次吸附-解吸对吸附量影响
Fig. 11 Effect of desorption of sodium hydroxide on adsorption capacity after adsorption of six-stage adsorption of Pb(Ⅱ) ions by MBC

2.3 吸附等温线和吸附动力学

等温线是描述在一定温度下吸附剂的平衡质量浓度和吸附剂对吸附质的吸附量之间关系的曲线,可用来表达吸附剂与吸附质之间的相互作用^[30]. 由图 12 和表 2 可知,MBC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附更符合 Langmuir 吸附等温线模型 ($R^2 = 0.9733$),所以 MBC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附是单分子层吸附过程.

吸附反应动力学模型表达的是吸附剂对吸附剂的吸附量和反应时间之间的关系,拟一级和拟二级动力学拟合曲线和参数如图 13 和表 2 所示. 拟二级动力学更符合 MBC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附 ($R^2 = 0.9536$),说明化学吸附在吸附过程中占据主导地位.

表 2 吸附等温线和吸附动力学拟合数据

Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherm and adsorption kinetics models			
吸附等温线参数		吸附动力学参数	
Freundlich 模型	Langmuir 模型	拟一级吸附动力学	拟二级吸附动力学
$K_F = 23.8090\text{ mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$	$q_{\max} = 102.8102\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$q_e = 73.8551\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$q_e = 78.1438\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$
$n_F = 0.2119$	$K_L = 0.0154\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_1 = 0.2563\text{ min}^{-1}$	$k_2 = 0.0023\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$
$R^2 = 0.9527$	$R^2 = 0.9733$	$R^2 = 0.7372$	$R^2 = 0.9536$

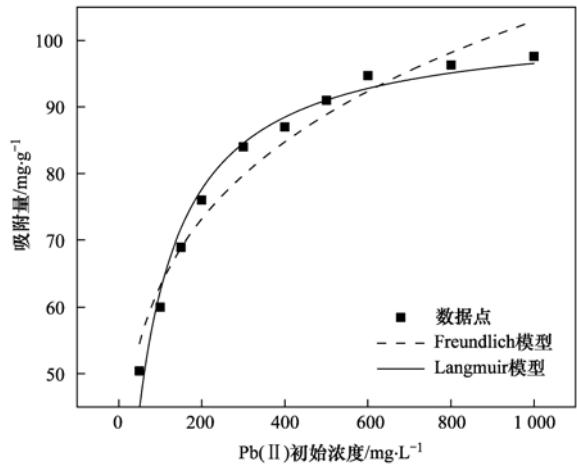


图 12 MBC 吸附 Pb(Ⅱ) 的等温线模型图
Fig. 12 Isotherm model diagram of MBC adsorption of Pb(Ⅱ)

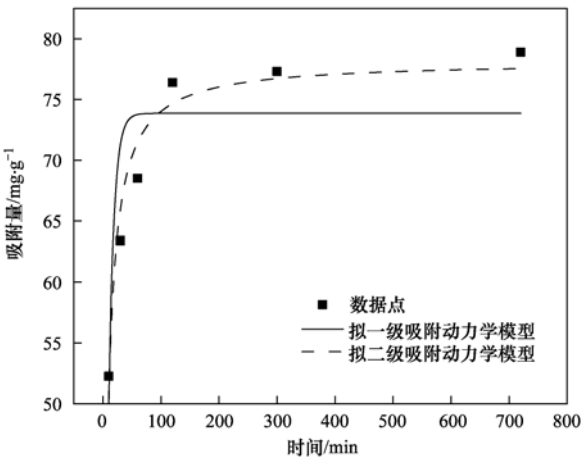


图 13 MBC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附动力学研究
Fig. 13 Adsorption kinetics of lead by MBC

2.4 吸附机制分析

氮吸附结果表明(表 1),改性之后,吸附剂材料

的比表面积增大;SEM 结果表明(图 2),MBC 比 BC 具有更多的孔结构;EDS 结果表明(图 2),使用硫化

铵改性在 BC 表面引入了氮和硫基团;XRD 分析(图 3)表明 PbS 和 PbO 是吸附完成后 MBC 上的主要晶体结构;通过 FT-IR 分析(图 4),—OH 和 C=S 基团在吸附前后变化较大,可知其参与了吸附过程;结合 XPS 分析结果(图 5),改性在吸附剂材料表面引入含氮和硫基团,吸附后增加了 PbS 和 PbO 的峰。综上所述,MBC 对 Pb(II)的主要吸附机制是:硫化铵改性生物炭本身的多孔结构有利于对 Pb(II)的物理吸附;硫化铵改性利于生物质中纤维素等有机大分子分解,在生物炭表面引入更多的官能团(如—OH 和 C=S),与 Pb(II)进行表面络合和沉淀作用,促进吸附反应的进行;MBC 对 Pb(II)的吸附满足 Langmuir 等温吸附模型和拟二级动力学模型,可以发现该吸附是基于单分子层的化学吸附,以物理吸附为辅。MBC 具有吸附速率快、吸附容量大的优点,且制备简单、经济环保。所以 MBC 可以作为水体中 Pb(II)的高效吸附剂。后期将继续探讨 MBC 对其他水体污染物的吸附,探索污染物之间的竞争性吸附,以及吸附剂吸附完成后回收问题,为其推广和实用提供理论依据。

3 结论

本文通过 MBC 和 BC 在相同条件下对 Pb(II)吸附量的对比,证明硫化铵改性可以提高吸附剂对 Pb(II)的吸附量。同时,在 pH 为 6、吸附时间为 5 h、Pb(II)初始质量浓度为 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液体积为 10 mL 和吸附剂添加量为 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量最大可达 $97.63\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,溶液 NaCl 会减小 MBC 对 Pb(II)的吸附。经过 6 次解吸-脱附循环实验,MBC 对 Pb(II)的吸附量仍达 $64.7\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,可重复性良好。另外,对吸附数据进行吸附等温线和吸附动力学拟合,发现 MBC 对 Pb(II)的吸附更符合 Langmuir 吸附等温线模型和拟二级动力学模型,说明该吸附是以单分子层的化学吸附为主导的。通过对吸附剂的表征,发现吸附剂对 Pb(II)的吸附的主要机制是生物炭表面官能团(—OH 和 C=S)的表面络合和沉淀作用和生物炭孔结构的物理吸附等。综上,硫化铵改性的西瓜皮生物炭是一种高效的 Pb(II)吸附剂,可以用于水体中 Pb(II)的去除。

参考文献:

- [1] Chen H M, Zhang J W, Tang L Y, *et al.* Enhanced Pb immobilization via the combination of biochar and phosphate solubilizing bacteria[J]. *Environment International*, 2019, **127**: 395-401.
- [2] Xia Y, Yang T X, Zhu N M, *et al.* Enhanced adsorption of Pb(II) onto modified hydrochar: modeling and mechanism analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2019, **288**: 121593.
- [3] Mohsen-Nia M, Montazeri P, Modarress H. Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes[J]. *Desalination*, 2007, **217** (1-3): 276-281.
- [4] Silva J E, Paiva A P, Soares D, *et al.* Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **120** (1-3): 113-118.
- [5] Esalah J, Husein M M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by precipitation-filtration using novel organo-phosphorus ligands[J]. *Separation Science and Technology*, 2008, **43** (13): 3461-3475.
- [6] Lo S F, Wang S Y, Tsai M J, *et al.* Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, **90** (9): 1397-1406.
- [7] Pang F M, Kumar P, Teng T T, *et al.* Removal of lead, zinc and iron by coagulation-flocculation[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, **42** (5): 809-815.
- [8] Chen B L, Chen Z M. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures[J]. *Chemosphere*, 2009, **76** (1): 127-133.
- [9] Liu Z G, Zhang F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167** (1-3): 933-939.
- [10] 史月月, 单锐, 袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制[J]. *环境科学*, 2019, **40** (6): 2783-2792.
- [11] Shi Y Y, Shan R, Yuan H R. Effects and mechanisms of methyl orange removal from aqueous solutions by modified rice shell biochar[J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (6): 2783-2792.
- [12] Zhang M, Gao B, Varnosfaderani S, *et al.* Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal[J]. *Bioresource Technology*, 2013, **130**: 457-462.
- [13] Fang C, Zhang T, Li P, *et al.* Application of magnesium modified Corn biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2014, **11** (9): 9217-9237.
- [14] Tan X F, Liu Y G, Zeng G M, *et al.* Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2015, **125**: 70-85.
- [15] Yang G X, Jiang H. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater[J]. *Water Research*, 2014, **48**: 396-405.
- [16] Inyang M, Gao B, Zimmerman A, *et al.* Sorption and cosorption of lead and sulfapyridine on carbon nanotube-modified biochars[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22** (3): 1868-1876.
- [17] Ho S H, Chen Y D, Yang Z K, *et al.* High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2017, **246**: 142-149.
- [18] Khan M A, Alqadami A A, Otero M, *et al.* Heteroatom-doped magnetic hydrochar to remove post-transition and transition metals from water: synthesis, characterization, and adsorption studies[J]. *Chemosphere*, 2019, **218**: 1089-1099.
- [19] Chen S X, Wang J, Wu Z L, *et al.* Enhanced Cr(VI) removal by polyethylenimine- and phosphorus-codoped hierarchical porous carbons[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **523**: 110-120.
- [20] Arrigo R, Hävecker M, Wrabetz S, *et al.* Tuning the acid/base properties of nanocarbons by functionalization via amination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132** (28): 9775-9782.

- 9616-9630.
- [20] Huang X X, Liu Y G, Liu S B, *et al.* Effective removal of Cr (VI) using β -cyclodextrin-chitosan modified biochars with adsorption/reduction bifunctional roles [J]. RSC Advances, 2016, **6**(1): 94-104.
- [21] Zhou Q Y, Jiang X, Li X, *et al.* Preparation of high-yield N-doped biochar from nitrogen-containing phosphate and its effective adsorption for toluene [J]. RSC Advances, 2018, **8**(53): 30171-30179.
- [22] Wu W D, Li J H, Lan T, *et al.* Unraveling sorption of lead in aqueous solutions by chemically modified biochar derived from coconut fiber: a microscopic and spectroscopic investigation[J]. Science of the Total Environment, 2017, **576**: 766-774.
- [23] Jiang L H, Liu S B, Liu Y G, *et al.* Enhanced adsorption of hexavalent chromium by a biochar derived from ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) modified with β -cyclodextrin/poly(L-glutamic acid)[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(30): 23528-23537.
- [24] Cao X D, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(14): 5222-5228.
- [25] Zhang M, Gao B. Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **226**: 286-292.
- [26] Wang Q R, Zheng C L, Shen Z X, *et al.* Polyethyleneimine and carbon disulfide co-modified alkaline lignin for removal of Pb^{2+} ions from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **359**: 265-274.
- [27] Li R H, Liang W, Huang H, *et al.* Removal of cadmium(II) cations from an aqueous solution with aminothiurea chitosan strengthened magnetic biochar[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, **135**(19): 46239.
- [28] 黄晓东, 刘明华, 林春香. 氨基硫脲改性山竹壳对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附[J]. 环境科学与技术, 2012, **35**(5): 24-27, 55.
Huang X D, Liu M H, Lin C X. Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} on mangosteen shell modified by thiosemicarbazide [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **35**(5): 24-27, 55.
- [29] Ifthikar J, Wang J, Wang Q L, *et al.* Highly efficient Lead distribution by magnetic sewage sludge biochar: sorption mechanisms and bench applications[J]. Bioresource technology, 2017, **238**: 399-406.
- [30] 许润, 石程好, 唐倩, 等. 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭除磷性能[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1834-1841.
Xun R, Shi C H, Tang Q, *et al.* Phosphate removal using rice husk biochars modified with lanthanum hydroxide [J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1834-1841.

CONTENTS

PM _{2.5} Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning	LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, <i>et al.</i> (1513)
Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities	LI Rui, LI Qing, XU Jian, <i>et al.</i> (1520)
Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models	HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (1535)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM _{2.5} in Beijing and Six Surrounding Cities	ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, <i>et al.</i> (1544)
Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period	LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, <i>et al.</i> (1550)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu	WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1561)
Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer	YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (1573)
Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry	WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, <i>et al.</i> (1582)
Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants	DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1589)
Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China	ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, <i>et al.</i> (1594)
Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea	YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, <i>et al.</i> (1607)
Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaoqing River Estuary in Recent Ten Years	FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, <i>et al.</i> (1619)
Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province	MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, <i>et al.</i> (1629)
Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir	MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, <i>et al.</i> (1636)
Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province	ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (1648)
Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland	WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (1657)
Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (1666)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake	ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1676)
Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone	LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684)
Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar	DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (1692)
Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments	YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (1700)
Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing	CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, <i>et al.</i> (1709)
3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment	HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, <i>et al.</i> (1716)
Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO ₂ Ceramic Ring Particle Electrode	SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, <i>et al.</i> (1725)
Degradation of A07 with Magnetic Fe ₃ O ₄ -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System	XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (1734)
Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism	SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, <i>et al.</i> (1743)
Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation	ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, <i>et al.</i> (1752)
Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue	CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, <i>et al.</i> (1761)
Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II)	BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, <i>et al.</i> (1770)
Construction and Denitrification Performance of A ² /O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System	LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, <i>et al.</i> (1779)
Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants	YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, <i>et al.</i> (1787)
Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor	WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (1794)
Realization Process of Nitrification and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment	ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, <i>et al.</i> (1801)
Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs	CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (1808)
Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO ₂) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge	YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, <i>et al.</i> (1816)
Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities	LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, <i>et al.</i> (1825)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests	HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, <i>et al.</i> (1838)
Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China	YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, <i>et al.</i> (1847)
Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi	CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, <i>et al.</i> (1855)
Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing	WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, <i>et al.</i> (1864)
Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar	LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, <i>et al.</i> (1871)
Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer	XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, <i>et al.</i> (1880)
Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil	DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888)
Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals	YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, <i>et al.</i> (1904)
Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland	YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914)
Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field	ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (1921)
Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw	XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (1930)
Effect and Approach of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar to Improve Coastal Saline Soil	WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, <i>et al.</i> (1941)
Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert	MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, <i>et al.</i> (1950)
Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation	LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, <i>et al.</i> (1960)
Consumption Capacity of N ₂ O in Paddy Soil and the Response Mechanism of <i>nosZ-I</i> -containing Communities	GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1968)
Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei	CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976)
Relationship Between Urban Industrialization and PM _{2.5} Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC	LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, <i>et al.</i> (1987)