

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第5期

Vol.38 No.5

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京工业区分冬季二次有机气溶胶浓度估算及来源解析	刘静达, 安俊琳, 张玉欣, 师远哲, 林旭 (1733)
南京北郊大气细粒子在人体呼吸系统沉积特性	梁静舒, 安俊琳, 王红磊, 张玉欣, 王俊秀, 施双双, 王潇 (1743)
广西北海涠洲岛春季大气颗粒物浓度特征及影响因素	高元官, 张凯, 王体健, 陈志明, 耿红, 孟凡 (1753)
神农架大九湖大气中的多环芳烃	金梦云, 邢新丽, 柯艳萍, 郑煌, 胡天鹏, 孙焰, 丁洋, 李绘, 张泽洲, 祁士华 (1760)
沧州市春季 NMHCs 空间分布特征	段菁春, 周雪明, 张鹤丰, 谭吉华, 胡京南, 柴发合 (1769)
北京市民用燃煤烟气中气态污染物排放特征	梁云平, 张大伟, 林安国, 马召辉, 郭晓东 (1775)
生活垃圾堆肥设施 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析	邵珠泽, 郑国砥, 王元刚, 高定, 朱彦莉, 陈同斌, 聂二旗 (1783)
低温等离子体对复合 CVOCs 的降解特性	姜理英, 张迪, 郭海倩, 缪晶晶, 陈怡伶, 李慧 (1792)
运城市道路扬尘化学组成特征及来源分析	武媛媛, 李如梅, 彭林, 端允, 王海京, 李颖慧, 白慧玲, 牟玲 (1799)
高架道路周边建筑物灰尘重金属污染风险: 以常州市为例	姚静波, 王明新, 齐今笛, 孙向武, 张文艺 (1807)
上海降水中氢氧同位素特征及与 ENSO 的关系	董小芳, 邓黄月, 张彦, 朱志鹏, 王琳, 郑祥民, 周立旻 (1817)
DOC + CDPF 对重型柴油车排放特性的影响	张允华, 楼狄明, 谭丕强, 胡志远 (1828)
我国重点城市饮用水中砷健康累积风险评价	张秋秋, 潘申龄, 刘伟, 张昱, 安伟 (1835)
基于 Monte Carlo 模拟法对水源水体中微囊藻毒素的健康风险评估	王阳, 徐明芳, 耿梦梦, 黎明, 耿耕南 (1842)
北京城区水体中 PPCPs 的分布特征及潜在风险	张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 李昆, 赵晓辉, 刘巧娜, 任敏, 赵丹丹, 李东佼 (1852)
长江口及邻近海域春夏季有色溶解有机物时空分布特征及主要影响因素	孙语嫣, 白莹, 苏荣国, 石晓勇 (1863)
垃圾填埋有色溶解性有机质与铜络合机制	肖晓, 何小松, 高如泰, 席北斗, 张慧, 黄彩红, 李丹, 袁志业 (1873)
3 种生物滞留设计对城市地表径流溶解性氮的去除作用	李立青, 胡楠, 刘雨情, 涂声亮, 陈华超 (1881)
三峡库区小流域稻田空间格局对氮磷流失影响	陈成龙, 高明, 倪九派, 谢德体, 邓华 (1889)
NO ₃ ⁻ -N 负荷对树皮填料人工湿地早期反硝化及释碳速率的影响	姜应和, 李瑶, 张莹, 张翔凌 (1898)
湿地基质及阴极面积对人工湿地型微生物燃料电池去除偶氮染料同步产电的影响	李薛晓, 程思超, 方舟, 李先宁 (1904)
阳极材料对 6 L 微生物燃料电池性能及有机废水处理效果的影响	丁为俊, 于立亮, 陈杰, 成少安 (1911)
臭氧-混凝交互作用对水体有机物的影响	刘海龙, 付晶森, 郭雪峰, 柴建恬, 张忠民 (1918)
紫外线和次氯酸钠对 <i>Escherichia coli</i> 和 Poliovirus 的消毒作用	徐丽梅, 张崇森, 王晓昌, 吉铮, 周进宏 (1928)
不同沉淀 pH 值条件下制备的水合氧化铝对水中磷酸盐的吸附作用	王星星, 林建伟, 詹艳慧, 张志斌, 邢云青, 姜博汇, 储鸣 (1936)
树脂基纳米钛铝氧化物复合吸附剂同步去除水中磷和氟	陈家凯, 聂广泽, 刘志英, 姚远, 徐炎华 (1947)
灼烧净水污泥投加方式对磷吸附和磷形态的影响	朱培颖, 李大鹏, 于胜楠 (1957)
城市污水管网中污染物冲刷与沉积规律	桑浪涛, 石烜, 张彤, 付博文, 金鹏康 (1965)
11 种邻苯二甲酸酯在好氧污水处理系统中的归趋	周林军, 古文, 刘济宁, 石利利, 徐炎华 (1972)
反硝化抑制硫酸盐还原的工艺特性	金鹏康, 杨珍瑞, 李蓉, 李岩, 周立辉 (1982)
Fe ⁽⁰⁾ -活性炭强化短程反硝化脱氮及影响因素	吕永涛, 刘婷, 曾玉莲, 孙婷, 张瑶, 王磊 (1991)
两种不同抑制策略下部分亚硝化系统运行特性比较	李惠娟, 彭党聪, 陈国燕, 王博, 姚倩, 卓杨 (1997)
基质比对 ABR 厌氧氨氧化工艺脱氮性能的影响	闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas (2006)
温度对 SCSC-S/Fe 复合系统脱氮除磷及微生物群落特性的影响	范军辉, 郝瑞霞, 朱晓霞, 万京京, 刘思远, 王丽沙 (2012)
SCAR 处理城市生活污水的效能及其微生物群落动态分析	杨波, 徐辉, 冯修平, 李方, 田晴, 马春燕 (2021)
喹啉降解菌 <i>Ochrobactrum</i> sp. 的好氧降解特性及其在焦化废水中的生物强化作用	徐伟超, 吴翠平, 张玉秀, 张琪, 张怡鸣 (2030)
锰氧化菌 <i>Arthrobacter</i> sp. HW-16 的锰氧化特性和氧化机制	万文结, 薛芷筠, 张泽文, 何冬兰 (2036)
温度对海洋厌氧氨氧化菌脱氮效能的影响	周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (2044)
包埋固定化活性污泥脱氮特性与微生物群落分析	许晓毅, 尤晓露, 吕晨培, 王斌, 胡碧波 (2052)
强化两相污泥高固厌氧消化系统的微生物群落	曹知平, 吴静, 左剑恶, 王晓璐, 王翀, 王广启, 王凯军, 钱易 (2059)
三峡库区城乡消落带人工植被恢复土壤放线菌多样性特征	秦红, 任庆水, 杨文航, 李昌晓 (2065)
川中丘陵区农田源头沟渠玉米季中氧化亚氮排放及其影响因素	田琳琳, 朱波, 汪涛, 赵原, 董宏伟, 任光前, 胡磊 (2074)
双氰胺对冬闲稻田和油菜地 N ₂ O 排放的影响	伍延正, 张苗苗, 秦红灵, 陈春兰, 王娟, 魏文学, 李勇 (2084)
生物炭介导的不同地表条件下土壤 N ₂ O 的排放特征	邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 张迪, 陈威, 王向前, 陈窈君, 刘扬 (2093)
垄作秸秆覆盖下西南地区蚕豆田土壤呼吸与有机碳特征	熊瑛, 王龙昌, 杜娟, 赵琳璐, 周泉, 张赛 (2102)
广东省土壤 Cd 含量空间分布预测	孙慧, 郭治兴, 郭颖, 袁宇志, 柴敏, 毕如田, 杨静 (2111)
宿鸭湖沉积物重金属空间分布及潜在生态风险评价	张鹏岩, 康国华, 庞博, 郭依, 何坚坚, 秦明周 (2125)
腐殖酸活性组分及其比例对紫色潮土中铅形态转化和有效性演变动态的影响	王青清, 蒋珍茂, 王俊, 魏世强 (2136)
紫色水稻土颗粒有机质对重金属的富集特征	李秋言, 赵秀兰 (2146)
生物炭增强黄绵土对西替利嗪的吸附作用	吴志娟, 毕二平 (2154)
两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制	王彤彤, 马江波, 曲东, 张晓媛, 郑纪勇, 张兴昌 (2161)
牛粪源蛭蚶及其生物炭对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 的吸附特性	杜文慧, 朱维琴, 潘晓慧, 沈旭阳, 陈思远, 陈可乐, 坎吉汗·木沙拉, 张杭君, 丁颖 (2172)
C ₃ N ₄ /BiOBr 复合可见光催化剂的性能及其作用机制	鲍玥, 周旻昀, 邹骏华, 史宇滨, 万先凯, 史惠祥 (2182)
《环境科学》征稿简则 (2020) 《环境科学》征订启事 (2035) 信息 (1782, 1798, 1827)	

两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制

王彤彤¹, 马江波¹, 曲东¹, 张晓媛¹, 郑纪勇^{1,2*}, 张兴昌^{1,2}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 中国科学院水利部水土保持研究所黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 杨凌 712100)

摘要: 为探索高效利用废弃生物质资源制备生物炭去除水体和土壤中 Cu^{2+} 污染的可行性, 本文以常见的农林废弃物苹果树枝和梧桐木锯末为原料, 采用 450°C 限氧热裂解法制备生物炭, 通过两种生物炭对 Cu^{2+} 的批量吸附试验, 利用 4 种等温吸附模型 (Langmuir、Freundlich 模型、Temkin、D-R 模型) 和 4 种吸附动力学模型 (准一级动力学、准二级动力学、Elovich 模型、颗粒内扩散模型) 研究了苹果枝和锯末生物炭对 Cu^{2+} 的吸附行为。同时, 使用 FTIR 红外、SEM 和 BET 比表面积及孔径分析等技术表征了生物炭的理化性质, 研究了两种生物炭对 Cu^{2+} 吸附机制, 分析了两种生物炭之间的吸附特性差异及其影响因素。结果表明: ①苹果枝生物炭在 3 h 达到吸附平衡, 理论最大吸附量为 $15.85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 锯末生物炭在 6h 达到吸附平衡, 理论最大吸附量为 $17.44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 与其他研究相比, 这两种生物炭体现了较高的 Cu^{2+} 吸附性能; ②两种生物炭对 Cu^{2+} 的热力学吸附均较好地符合 Langmuir 模型, 表明吸附过程主要是近似单分子层的有益吸附; 动力学吸附均符合准二级吸附动力学模型, 表明其对 Cu^{2+} 的吸附包括表面吸附、颗粒内扩散和液膜扩散等多种过程; ③吸附机制主要包括静电吸附, 配体 (酚羟基)/离子 (H^+) 交换和阳离子— π 键作用。

关键词: 生物炭; 锯末; 苹果枝; 吸附特性; 铜; 机制

中图分类号: X71 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)05-2161-11 DOI: 10.13227/j.hjks.201610124

Characteristics and Mechanism of Copper Adsorption from Aqueous Solutions on Biochar Produced from Sawdust and Apple Branch

WANG Tong-tong¹, MA Jiang-bo¹, QU Dong¹, ZHANG Xiao-yuan¹, ZHENG Ji-yong^{1,2*}, ZHANG Xing-chang^{1,2}

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Resource, Yangling 712100, China)

Abstract: In order to utilize the waste biomass resources efficiently, two raw materials of sawdust and apple branch were selected to produce biochars at 450°C by oxygen-limited pyrolysis, and the adsorptions of Cu^{2+} in aqueous solutions were evaluated. The effects of initial Cu^{2+} concentration and contact time in batch sorption experiments were investigated by the four kinds of isothermal adsorption models (Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R model) and the four kinds of adsorption kinetics models (Pseudo first-order, Pseudo second-order, Elovich model, Intraparticle diffusion model). The influencing factors of adsorption characteristics about sawdust biochar (JB) and apple branch biochar (PB) were discussed by characterizing their elemental composition, functional groups, surface area, surface morphology and scanning electron microscope. The results showed that: ①The adsorption equilibrium of PB and JB was reached in three hours and six hours, respectively, and the maximum adsorption capacity of PB and JB reached $15.85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $17.44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Compared with other studies, these biochars showed higher Cu^{2+} adsorption performance. ②The adsorption kinetics was best fitted by the pseudo-second order model, while the isothermal adsorption was best described by Langmuir isotherms. This indicated that the beneficial adsorption process via monolayer was affected by intraparticle diffusion, surface adsorption and liquid film diffusion. ③The adsorption mechanism for Cu^{2+} is a complex interaction of physical and chemical factors. Electrostatic interaction of physical adsorption is mainly adsorption mechanism, Chemical adsorption mechanism includes generally ligand exchange (phenolic hydroxyl)/ion exchange (H^+) and cationic— π . It was demonstrated that JB and PB could be considered as promising materials to immobilize heavy metals in contaminated water or soil.

Key words: biochar; sawdust; apple branch; adsorption characteristics; copper; mechanism

近年来,随着工农业的快速发展以及人口剧增、社会活动的加大,污水农灌、农药化肥的施用(例如波尔多液等^[1])、不合理的重金属开采与冶炼、固体废弃物(工业污泥和生活垃圾)和生活污水等行为以及大气污染物的沉降等因素导致大量重金属进入土壤和水体环境,在生态系统中不断富集,严重危

害到公众健康和生态系统安全。铜是一种常见的重

收稿日期: 2016-10-19; 修订日期: 2016-12-04

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2015BAC01B01); 国家自然科学基金项目(41571225); 国家重点研发计划项目(2016YFC0501702)

作者简介: 王彤彤(1993~),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤污染与修复, E-mail: tongtwang@163.com

* 通信作者, E-mail: zhjy@ms.iswc.ac.cn

金属元素,也是大多数生物所必需的微量营养元素,但过量的铜会严重损害人或动植物的生长发育^[2].与有机污染物不同,铜进入环境中很难被微生物或化学方法去除^[3],因而易在环境中积累^[4],已有报道发现农田土壤中铜离子含量富集加剧^[5].吸附法被认为是去处环境重金属较好的方法^[6],如今,利用原料广泛、成本低、具有较高环境稳定性的生物炭吸附污染物受到了广大学者的青睐^[7].

生物炭(biochar)是指生物质在缺氧或无氧条件下经中高温热裂解得到的一类富含碳素的、稳定的、高度芳香化的固体产物^[7].目前,利用生物炭吸附重金属方面的研究较多是通过秸秆、污泥、畜禽粪便、稻壳等原料制备,而不同原料制备的生物炭表面结构、理化性质等差异显著,其对污染物的吸附性能存在较大差别^[8,9].周丹丹等^[10]利用废弃物花生壳和松木屑制备生物炭,研究了两种生物炭对Cu²⁺的吸附特性,发现花生壳生物炭(500℃)达到最大吸附量为6.34 mg·g⁻¹,松木屑生物炭(200℃)达到最大吸附量为1.22 mg·g⁻¹,且平衡时间均为24 h.谢超然等^[6]用核桃青皮在500℃制备生物炭,在0.33 h小时内吸附量高达153.846 mg·g⁻¹,可见不同原料制备生物炭引起的差异.当下,苹果是中国的第一大水果品种,陕西是主产区之一,就2008年而言,因修剪果树或品种更换产生约200万t的苹果枝废弃物^[11],于全国而言,此类废弃物每年有增长趋势;锯末作为工农业废弃物,产量也很庞大^[12].如何资源化利用这些农林废弃物研发高效吸附剂处理重金属污染的水体或土壤是一个具

有重要实践指导作用的科学问题.

因此,本试验以苹果枝和锯末为原料,采用热裂解法制备生物炭,开展生物炭对铜的批量吸附试验,同时利用扫描电镜,BET比表面积和孔径分析,FTIR红外对样品结构进行表征分析,探究其对水溶液中铜的吸附特性和机制,以等温吸附模型和吸附动力学模型对试验数据进行拟合,反映吸附特性,阐明其吸附机制,以期为木材废弃物的资源化利用、重金属污染防治、发展生态循环经济提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 生物炭材料与制备

本文选取的原料包括:苹果枝(*Malus pumila* Mill.,品种以秦冠为主)采自陕西省杨凌示范区周边果树林;锯末采自陕西省林木加工厂,其中锯末主要由桐木(法国梧桐,*Platanus orientalis* Linn.)加工产生.

参考文献[13]的炭化工艺,本试验将两种原料用蒸馏水冲洗若干次后烘干,粉碎备用,先将两种原料填满于带盖的铁盒中,加盖密闭,在氮气保护的厌氧环境下,设置温度到450℃,放入南京博蕴通GF11Q-B箱式气氛炉中热解2 h,冷却至室温.待试验前,用抽滤法将生物炭用去离子水清洗至中性,烘干,然后将生物炭材料破碎过2 mm筛备用.表1和表2列举出两种生物炭的主要化学组成成分和颗粒组成.为叙述方便,苹果枝生物炭称PB,锯末生物炭称JB.

表1 锯末生物炭和苹果枝生物炭化学性质¹⁾

Table 1 Chemical property of PB and JB							
类型	pH	电导率 /μS·cm ⁻¹	阳离子交换量 /cmol·kg ⁻¹	全碳 TC /g·kg ⁻¹	全氮 TN /g·kg ⁻¹	硝态氮 /mg·L ⁻¹	铵态氮 /mg·L ⁻¹
PB	9.52 ± 0.01 b	734.33 ± 5.49a	20.73 ± 0.87a	169.67 ± 27.04a	2.03 ± 0.02c	11.53 ± 0.604a	59.21 ± 6.46b
JB	8.96 ± 0.08b	790.0 ± 4.04a	35.74 ± 1.66a	196.49 ± 15.02a	2.34 ± 0.01b	5.09 ± 0.56b	401.80 ± 29.19a

1) 表中小写字母表示两种生物炭同一个指标间的显著性差异, $P < 0.05$

表2 锯末生物炭和苹果枝生物颗粒组成/%

Table 2 Particle composition of PB and JB/%			
生物炭类型	颗粒组成		
	2 ~ 0.02 mm	0.02 ~ 0.002 mm	< 0.002 mm
PB	86.29	11.93	1.78
JB	92.94	5.89	1.16

1.2 生物炭表征

采用日本电子JSM-6510LV型SEM观察生物炭的形貌结构,额定扫描电压为20 kV.

生物炭样品比表面积、孔体积、孔径测定方法采用国家标准方法GB/T 19587-2004,“气体吸附BET法”测定,吸附气体采用氮气,仪器为北京金埃谱公司V-Sorb 2800P型比表面积及孔径分析仪.

官能团定性表征:将样品烘干3 d,研磨过1 mm筛,用KBr压片法在美国Bruker公司的Vertex70红外光谱仪上进行测定,波数范围为4 000 ~ 400 cm⁻¹,分辨率2 cm⁻¹,扫描次数为16.

1.3 吸附试验

准确称取 0.100 0 g 生物炭于 250 mL 锥形瓶, 分别加入 50 mL 一定质量浓度的 Cu^{2+} 溶液, 所有 Cu^{2+} 溶液均含 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 作为背景电解质. 将锥形瓶用塑料膜封口放入 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的气浴恒温振荡器中, 以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡一定时间, 然后过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 取上清液稀释后用于分析吸附质的浓度. 每个处理设 3 个平行和空白处理 (生物炭 H_2O), 应用统计学方法取均值进行分析. 采用原子吸收分光光度法 (波长 324.7 nm , 火焰类型为乙炔-空气, 日本日立 M-2000 型原子吸收分光光度计) 测定滤液中 Cu^{2+} 的浓度, 并根据吸附试验前后 Cu^{2+} 浓度的差值计算吸附量:

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

式中, Q_e 为吸附平衡的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_0 为初始溶液浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_e 为吸附平衡时溶液浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积 (L); m 为生物炭用量 (g).

(1) 等温吸附试验

Cu^{2+} 溶液的初始质量浓度分别设为 4、10、20、30、40、60、80、120、160 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间为 4 h.

(2) 吸附动力学试验

Cu^{2+} 溶液的初始质量浓度为 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间设置为 5、10、20、30、40、60、120、180、300、600、1 440 min.

化学试剂 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 NaNO_3 均为分析纯 (北京化工厂), 试验用水均为二次去离子水.

1.4 模型分析

1.4.1 等温吸附模型

吸附剂的吸附量随着被吸附物浓度的增大而增大, 最后达到吸附平衡. 为了更好地研究吸附剂的吸附行为, 常见的等温吸附模型如下.

(1) Langmuir 吸附方程

经常被用来模拟溶液中污染物的吸附行为, 其建立在理想的条件下, 即吸附物被吸附在吸附剂的均匀表面上并且是单分子层吸附, 最后达到稳定值, 即最大吸附量^[14~16].

$$Q_e = \frac{aQ_m c_e}{1 + a c_e} \quad (2)$$

式中, Q_e 为吸附平衡的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_m 为最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 为吸附平衡时溶液浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); a 代表 Langmuir 吸附平衡常数.

(2) Freundlich 吸附方程

假设吸附表面不均匀, 吸附热不均匀分配, 能模拟表面为高度不均匀吸附剂的吸附行为, 其吸附中心的吸附热成指数下降^[14~17].

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (3)$$

式中, K_F 和 n 是 Freundlich 常数, 分别代表吸附剂的吸附能力和吸附强度.

(3) Temkin 吸附方程

吸附剂的吸附能随着吸附剂吸附中心的完成度而呈直线下降^[15~18].

$$Q_e = B \ln A + B \ln c_e \quad (4)$$

式中, A 为平衡结合常数 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), B 是 Temkin 方程系数, 与吸附热有关.

(4) Dubinin-Radushkevich (D-R) 吸附方程

能估算出平均吸附能, 并根据其大小来确定吸附过程是物理吸附还是化学吸附为主^[19,20].

$$\ln Q_e = \ln Q_0 - \beta \varepsilon^2 \quad (5)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (6)$$

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{0.5}} \quad (7)$$

式中, β 是 D-R 方程系数 ($\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$), Q_0 是最大单位吸附量 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), ε 是 Polanyi 吸附势, R 为理想气体常数 $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, T 为绝对温度, E 是吸附自由能 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

1.4.2 吸附动力学模型

吸附剂的吸附量随着被吸附物浓度的增大而增大, 最后达到吸附平衡. 为了明确吸附过程的反应级数和吸附机制, 采用的吸附动力学模型如下.

(1) 准一级动力学方程

基于假定吸附受扩散步骤的控制, 吸附速率正比于平衡吸附量与 t 时刻吸附量的差值. 用于描述主要通过边界扩散完成的单层吸附^[21,22].

$$Q_t = Q_e \left[1 - \exp \left(- \frac{k_1}{2.303} t \right) \right] \quad (8)$$

式中, Q_t 为 t 时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_e 为吸附平衡的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 为准一级吸附速率常数 (min^{-1}).

(2) 准二级动力学方程

基于假定吸附速率受化学吸附机制的控制, 这种化学吸附涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移. 整个吸附过程包括外部液膜扩散、表面吸附以及颗粒内扩散在内的复合吸附反应, 表达了污染水体中重金属的多重吸附机制的复合效应. 因此, 准二级吸附动力学模型能够更加全面综合反

应发生在液-固之间的吸附动力学机制^[14,22,23].

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} \frac{1}{Q_e} t \quad (9)$$

利用准二级动力学参数可以计算初始吸附速率 h :

$$h = k_2 Q_e^2$$

式中, k_2 为准二级吸附速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

(3) Elovich model

是对由反应速率和扩散因子综合调控的非均相扩散过程的描述, 包括一系列反应机制的过程^[24,25].

$$Q_t = \frac{1}{b} \ln ab + \frac{1}{b} \ln t \quad (10)$$

式中, a 、 b 为 Elovich 方程常数, 分别表示初始吸附速率 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 及解吸常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$).

(4) 颗粒内扩散模型

在吸附质从溶液主体传递到固相的过程中, 颗粒内扩散是主要过程, 对于许多吸附, 颗粒内扩散过程经常是吸附的速率控制步骤, 通常可以利用颗粒内扩散方程来判断其是否为吸附速率控制步骤^[26,27].

$$Q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (11)$$

式中, k_i 为颗粒内扩散速率常数 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$), C 为常数, 表示吸附剂的边界层数, 对生物炭来说, C 会随生物炭表面异质性和亲水性基团的增加而降低, C 值越大说明边界层对吸附的影响越大.

1.5 数据处理

本试验数据采用 Excel 和 SPSS 18.0 统计分析, 等温吸附和吸附动力学曲线用 Origin Pro 8.5 拟合并作图.

2 结果与分析

2.1 两种生物炭对 Cu^{2+} 的等温吸附过程

两种生物炭对 Cu^{2+} 等温吸附线如图 1 所示. 从中可以看出, 无论是 PB 还是 JB, 均随着 Cu^{2+} 浓度的增加, 吸附量也随之增加; 在低初始 Cu^{2+} 浓度为 $4 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围时, 达到吸附平衡的浓度范围在 $1 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, Cu^{2+} 吸附量呈直线快速增加趋势, 由 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $9.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 当初始 Cu^{2+} 浓度范围为 $80 \sim 160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 平衡液中 Cu^{2+} 浓度从 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增长到 $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而吸附量仅从 $10.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 缓慢增加到 $13.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 最后吸附趋于稳定, 达到吸附平衡. 这可解释为当溶液的初始浓度较低时, 吸附剂能够提供充足的吸附位点和活性基团, 而随着溶液初始浓度的不断增加, 吸附位点

逐渐饱和, 活性基团相对减少, 则吸附剂达到饱和吸附. 对比 PB 和 JB 的吸附过程, 在低初始浓度时, PB 和 JB 的吸附量均快速增长, 但达到吸附拐点时, PB 吸附量稍高于 JB, 且吸附曲线更加陡峭, 说明在到达相同平衡浓度时, 吸附速率较快; 在高初始浓度时, PB 吸附量基本趋于稳定, 呈现出吸附饱和状态, 而 JB 经过缓慢增长变化后趋于稳定, 达到饱和. 从最终的吸附量比较, JB 处理为 $13.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 略大于 PB 处理的 $13.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

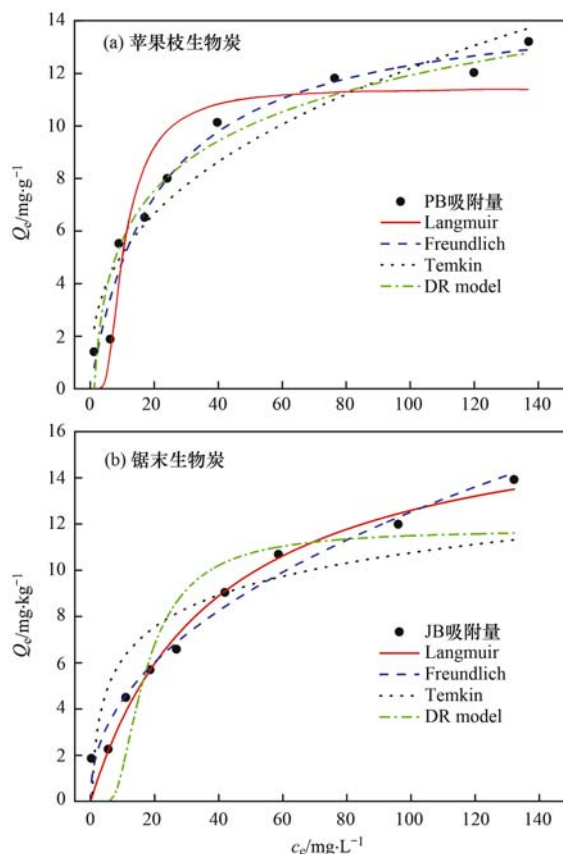


图 1 两种木材生物炭对 Cu^{2+} 等温吸附曲线

Fig. 1 Isotherm adsorption of PB and JB for Cu^{2+}

利用 4 种等温吸附模型进行数据拟合, 拟合曲线及相关参数由图 1 和表 3 所示. 对于两种类型生物炭而言, Langmuir 和 Freundlich 方程的拟合优度 R^2 均大于 0.9, 明显优于 Temkin 和 D-R 模型. Langmuir 方程的 R^2 更大, 且由 Langmuir 模型计算的最大吸附量与试验所得数据相差不大, 进一步说明 PB 和 JB 对 Cu^{2+} 的吸附更符合 Langmuir 模型, 这意味着吸附过程近似单分子层吸附^[28]. 谢超然等^[6]在研究生物炭吸附 Cu^{2+} 时也得到了相似结论. 通过 Langmuir 方程可进一步计算出吸附反应的平衡常数 R_L , 即 $R_L = 1/(1 + a \times c_0)$. 若 R_L 值在 $0 \sim 1$ 范围内, 说明该吸附过程为有益吸附^[6,27]. 由表 3

中参数 a , 和 $4 \sim 160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围的 c_0 值计算得出, $0.17 \sim 0.89$ 范围内, 表明 Cu^{2+} 在 PB 和 JB 上的吸附 PB 处理的 R_L 为 $0.11 \sim 0.83$, 而 JB 处理的 R_L 均为有益吸附.

表 3 生物炭对 Cu^{2+} 等温吸附模型拟合参数

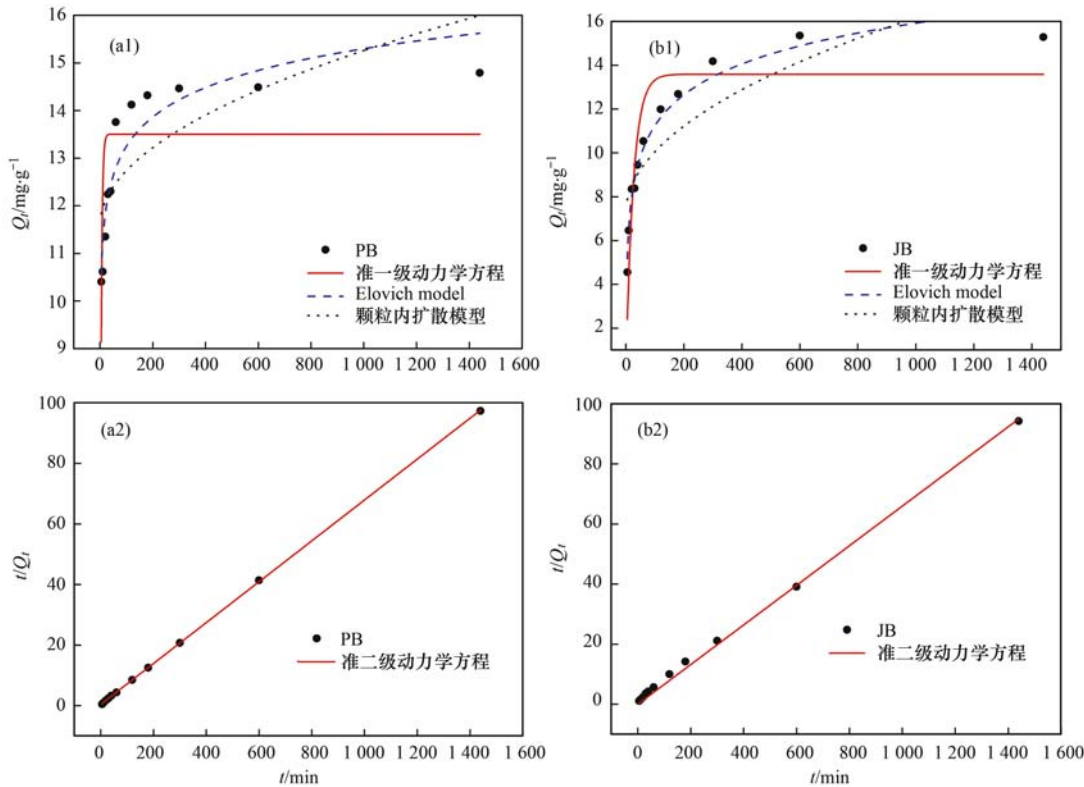
生物炭类型	Langmuir			Freundlich			Temkin			D-R model		
	a	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	K_F	n	R^2	A	B	R^2	$Q_0/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	R^2
PB	0.05	15.85	0.966	2.16	2.66	0.909	0.80	2.72	0.924	11.46	0.18	0.880
JB	0.03	17.44	0.967	1.54	2.20	0.962	2.20	2.00	0.735	11.76	0.12	0.794

在 Langmuir 模型中, 理论最大吸附量 Q_m 表现为 JB 处理 ($17.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 大于 PB ($15.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$); 对比 PB 和 JB 的等温吸附线, 也有一致的现象, JB 处理的吸附平衡系数 a 小于 PB 处理. Freundlich 吸附模型中参数 $n > 1$ 时, 表示吸附为有益吸附, PB 和 JB 的 n 均大于 1, 分配系数 K_F 与吸附剂的吸附能力有关, 其值越大, 说明生物炭对 Cu^{2+} 的吸附能力越强^[27], 可以看出, PB 处理的 K_F 值为 2.16, 表明其对 Cu^{2+} 吸附能力强于 JB 处理 (1.54). Temkin 和 D-R 模型对 PB 和 JB 拟合性较小, D-R 模型中, 平均吸附能 E 在 $8 \sim 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时代表化学吸附, 低于 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时为物理吸附^[19, 27]. 由表 3 看出, 无论 PB (0.18) 还是 JB 处理 (0.12) 的 E 均小于 8, 说明吸附行为主要是物理吸附, 吸附剂与吸附

质之间的分子间作用力在吸附过程中起到非常重要的作用, 因此结合力弱, 吸附热小, 并且吸附是可逆的. Q_0 为最大单位吸附量, 这与 Langmuir 方程中 Q_m 有相似含义, 其值大小变化一致, 均为 JB 的大于 PB.

2.2 两种生物炭对 Cu^{2+} 的吸附动力学过程

两种类型生物炭吸附 Cu^{2+} 的动力学过程如图 2 所示. PB 对 Cu^{2+} 的吸附较快, 吸附 5 min 时, 吸附量已达到饱和吸附量的 67%, 随着吸附时间的增长, 吸附量持续增加, 60 min 后增幅降低, 180 min 时达到饱和吸附量的 90% 以上, 并且趋于吸附平衡. JB 对 Cu^{2+} 的吸附较为缓慢, 吸附 5 min 时, 吸附量仅为饱和吸附量的 26%, 在 300 min 之内, 随着吸附时间变长吸附量逐步增大, 直到 600 min 时, 达到吸



(a1)、(a2) 上为苹果枝生物炭, (b1)、(b2) 锯末生物炭

图 2 两种木材生物炭对 Cu^{2+} 吸附动力学曲线
Fig. 2 Adsorption kinetics of PB and JB for Cu^{2+}

附平衡. 由于吸附开始时吸附剂表面的吸附位点较多,不存在离子间的竞争作用,但毕竟吸附剂的吸附位点是有限的,随着吸附位点逐渐达到饱和时,吸附率取决于重金属离子从吸附剂外部进入内部点位的速度. 所以,PB 和 JB 吸附 Cu^{2+} 时,都是在吸附刚开始时吸附效率显著增加,而后缓慢增加趋于吸附平衡,这与周丹丹等^[10]研究结果一致,均出现“先快后慢”现象.

利用 4 种吸附动力学方程拟合的模型参数由表 4 列出. 从中可知,准一级动力学方程计算出的平衡浓度与试验值相差较大,其 R^2 也相对较小,说明该模型不适合用于 PB 或 JB 对 Cu^{2+} 的吸附. 而准二级动力学能够很好地拟合两种生物炭对 Cu^{2+} 的吸附,其 R^2 也均大于 0.99,且拟合的平衡吸附量 ($14.81 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $15.16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 与试验值 ($14.79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $15.28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 更接近,表明 PB 和 JB 对 Cu^{2+} 的吸附符合准二级动力学反应. 相比于准一级方程只适合描述吸附初始阶段的动力学模型,准二级吸附动力学方程能够很好地描述吸附全过程,包括外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等,更加真实地反映生物炭对 Cu^{2+} 的吸附动力学机制. 因

此可以认为两种木材生物炭对 Cu^{2+} 的吸附为物理-化学复合过程. 这与花生壳和松木屑生物炭对 Cu^{2+} 的吸附结果相似^[10].

根据准二级动力学方程拟合参数,计算吸附速率 h ,得到 PB 的 h 为 $0.162 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$,JB 的 h 为 $0.021 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$,表明 PB 吸附速率更快,这与上文分配系数 K_F 分析结果一致,PB 吸附力优于 JB,但 JB 的饱和吸附量却大于 PB. Elovich 模型对两种生物炭的拟合优度 R^2 较高,说明两种生物炭在整个吸附过程中具有均匀分布的表面吸附能^[22];且 PB 的 a 和 b 值均大于 JB,说明 PB 吸附速率快,解吸速率相对 JB 也快,这与准二级动力学方程 h 有相同变化趋势. 对于颗粒内扩散模型,拟合直线没有过原点,则说明颗粒扩散不是唯一限速因素,还有其他过程(表面吸附和液膜扩散等)共同控制吸附反应速率^[22]. PB 处理的 C 值大于 JB 处理,说明 PB 的边界层对 Cu^{2+} 的吸附影响大于 JB. 从图 2 中可以看出,曲线初始阶段呈现倾斜上升的趋势,然后逐渐趋于水平状态,这主要是因为当重金属离子扩散到吸附剂内部时,扩散阻力逐渐增大,导致扩散速度降低,最终导致吸附平衡状态.

表 4 生物炭对 Cu^{2+} 吸附动力学模型拟合参数

Table 4 Adsorption kinetics fitting parameters of PB and JB for Cu^{2+}

生物炭 类型	准一级动力学			准二级动力学			Elovich 模型			颗粒内扩散		
	Q_e $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1 $/\text{min}^{-1}$	R^2	Q_e $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_2 $/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	R^2	a $/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	b $/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	k_i $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{0.5}$	C	R^2
PB	13.50	0.52	0.372	14.81	0.011 0	0.994	8.27	0.891	0.869	0.11	11.57	0.543
JB	13.59	0.09	0.786	15.16	0.001 4	0.996	5.19	0.493	0.968	0.28	7.21	0.709

2.3 两种生物炭对 Cu^{2+} 的吸附过程的 IR 表征

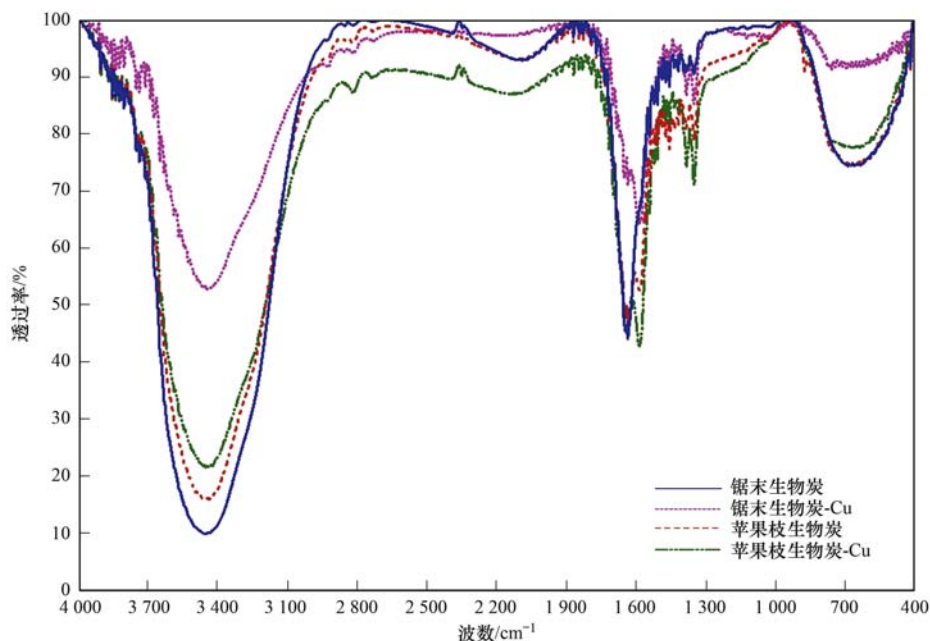
两种生物炭吸附 Cu^{2+} 前后 FTIR 谱图如图 3 所示. 从中可以很明显地看出,PB 和 JB 有 4 个相同的出峰位置,500 ~ 900、1 300、1 600 和 3 400 cm^{-1} 附近. 查看解谱数据^[6,29,30],发现生物炭具有—OH ($3\,418 \text{ cm}^{-1}$)、芳香酸类 —COOH ($1\,697 \text{ cm}^{-1}$)、酰胺类伸缩振动—C=O 基 ($1\,650 \text{ cm}^{-1}$)、 NH_4^+ 基 ($1\,396 \text{ cm}^{-1}$)、芳香类化合物吡啶和吡咯等 ($500 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$) 基团,说明 PB 和 JB 表面具有丰富的官能团. $3\,400 \text{ cm}^{-1}$ 附近处的峰一般认为是酚式羟基,—OH 伸缩振动产生的吸收峰. 定性来看,PB 和 JB 出峰位置大致一样,峰曲线相似,说明官能团类型基本一致. $3\,418 \text{ cm}^{-1}$ 附近处的透射峰,JB 低于 PB,说明 JB 在此处的酚羟基官能团含量(浓度)大于 PB. 其余位置峰高相似,说明官能团含量(浓度)

差不多.

3 讨论

3.1 两种生物炭对 Cu^{2+} 的吸附机制

生物炭对重金属吸附的作用机制研究对生物炭的推广应用具有重要意义. 生物炭之所以能够吸附重金属离子,最主要是因为:其一,生物炭具有较大的比表面积,提供吸附点位,且其表面带有负电荷,重金属离子以静电吸附方式发生物理吸附;其二,生物炭表面丰富的官能团结构,促使重金属离子以离子/配体交换、金属离子与生物炭上的矿物质或官能团作用生成沉淀或络合物等化学吸附^[31]. 从试验结果中可以看出,PB 和 JB 对 Cu^{2+} 的吸附既有物理吸附也有化学吸附;物理吸附主要是比表面积和孔径影响,而化学吸附可以通过红外光谱检验材料

图3 两种木材生物炭吸附 Cu^{2+} 前后 FTIR 谱图对比Fig. 3 FTIR spectrograms of PB and JB before and after Cu^{2+} absorption

表面吸附重金属前后官能团的变化情况,从而为判断其吸附重金属的机制提供信息。

对比 PB 和 JB 吸附前后的 FTIR 谱图(图 3)变化可以看出,在吸附重金属 Cu^{2+} 后官能团特征峰发生明显变化,其中,位于 3418 cm^{-1} 处的 $-\text{OH}$ 基在生物炭吸附重金属时能够提供氢键作用,无论是 PB 还是 JB 在吸附 Cu^{2+} 后 $-\text{OH}$ 基峰减弱,说明 $-\text{OH}$ 基被 Cu^{2+} 占据,分子内 $-\text{OH}$ 中的分子氢键作用力减弱,可见离子/配体交换存在于生物炭吸附 Cu^{2+} 过程中^[6,32]。同时, NH_4^+ 可解离出 H^+ 与重金属离子之间发生离子交换^[6,33]。其次, $500\sim900\text{ cm}^{-1}$ 之间的吡啶、吡咯等芳香化和杂环化合物的振动峰也有较明显的变化,说明芳香类和杂环化合物提供的 π 电子与重金属 Cu^{2+} 形成稳定结构^[33,34],可以判定阳离子 $-\pi$ 键作用存在于两种木材生物炭吸附 Cu^{2+} 过程中。谢超然等^[6] 和陈再明等^[35] 也证实生物炭吸附重金属离子的机制主要是离子交换和阳离子 $-\pi$ 键作用。李力等^[34] 认为离子交换的本质是生物炭表面带负电荷基团与溶液中带正电荷的重金属离子之间的静电作用,吸附能较低,具有明显的可逆性,此外他还认为阳离子 $-\pi$ 键作用的本质比较复杂,但其中也有一定的静电作用。在此,笔者主要从吸附力角度描述,认为静电吸附主要是由库仑力引起的,偏向物理吸附作用,这也就解释了表 3 中, PB 和 JB 的吸附能 E 较低,物理吸附为主的原因。而从吸附过程描述,离子之间以静电作用结合,所以

离子交换过程本质上都存在静电作用;因为羟基在吸附剂上是以共价键存在,并不是离子,所以羟基交换一般认为是配体交换过程。综上所述,吸附机制主要包括静电吸附,配体(酚羟基)/离子(H^+)交换和阳离子 $-\pi$ 键作用。

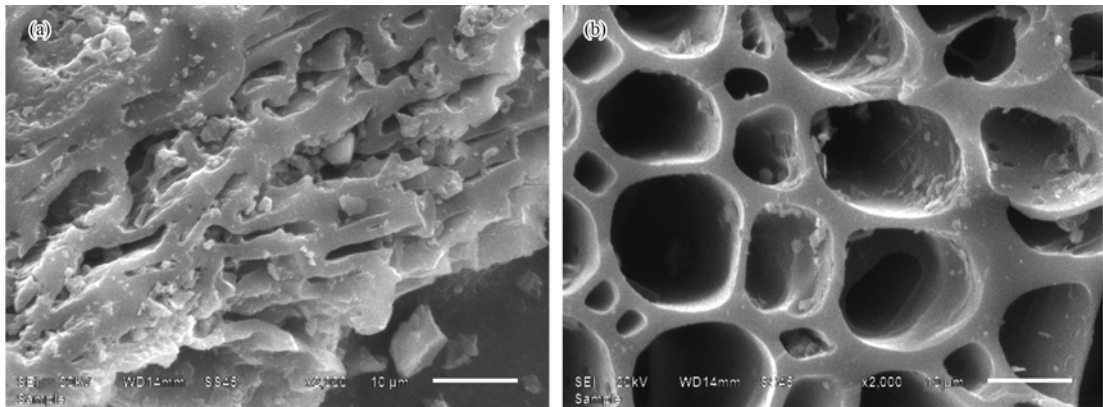
3.2 两种生物炭对 Cu^{2+} 的吸附效果的差异

分析试验结果可得:锯末生物炭 ($17.44\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 比苹果枝生物炭 ($15.85\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 的理论最大吸附量大,笔者主要对比两种生物炭的理化性质,以期发现导致差异的影响因素。表 5 为两种生物炭表面特性对比。

从上述讨论分析可知,生物炭对铜的吸附机制主要表现为物理方面的比表面积及孔径影响吸附点位,化学方面的官能团影响配体/离子交换等和阳离子 $-\pi$ 键作用。结合表 1 和图 3 分析,可以看出, JB 和 PB 在 pH、EC、CEC、TC 指标方面差异不显著,说明这些指标不是影响差异的主要因素。而 TN、硝态氮和铵态氮这 3 个指标差异显著 ($P < 0.05$),且其与生物炭的 NH_4^+ 基、芳香类化合物吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 和吡咯 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$) 等含量相关,这可能暗示着,由于两种生物炭木质纤维素含量之间的差异,导致与 N 相关的含量有显著差异。可以明显看出, JB 的 TN 和铵态氮含量大于 PB,基于上述机制分析, NH_4^+ 可解离出 H^+ 与 Cu^{2+} 之间发生离子交换,芳香类和杂环化合物提供的 π 电子与 Cu^{2+} 形成稳定结构;加之,图 3 显示, JB 的酚羟基官能团 (3418

表 5 锯末生物炭和苹果枝生物炭表面特性对比
Table 5 Test results of PB and JB surface characteristics

表面特征	测试项目	单位	生物炭类型		备注
			锯末	苹果枝	
比表面积分析	单点 BET 比表面积	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	2.296	1.465	相对压力 (p/p_0) = 0.250; 其中 p 为吸附压力, p_0 为吸附质饱和蒸气压
	多点 BET 比表面积	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	2.462	1.674	相对压力数据取点范围 0.055 ~ 0.201
	Langmuir 比表面积	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	3.235	2.196	单层吸附模型计算
	BJH 吸附累积孔内表面积	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	22.333	9.359	孔径范围为 2 ~ 55 nm
	BJH 脱附累积孔内表面积	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	24.388	10.269	孔径范围为 2 ~ 55 nm
孔体积分析	最高单点吸附总孔体积	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.219	0.113	当 $p/p_0 = 0.964$ 时, 小于临界孔直径 55 nm 的总孔体积
	BJH 吸附累积孔体积	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.245	0.124	孔径范围为 2 ~ 55 nm
	BJH 脱附累积孔体积	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.246	0.12	孔径范围为 2 ~ 55 nm
孔径分析	单点总孔吸附平均孔直径	nm	355.263	270.958	由 $4V/A$ 计算获得, 其中 A 值分别对应每项为吸附 BET 比表面积值、吸附累积孔内表面积值、脱附累积孔内表面积值; V 为气体吸附量
	BJH 中孔吸附平均孔直径	nm	43.944	52.913	
	BJH 中孔脱附平均孔直径	nm	40.242	48.223	



(a)JB,(b)PB;放大 2 000 倍
图 4 不同原料制备的生物炭 SEM 图

Fig. 4 SEM images of biochars prepared with different raw materials

cm^{-1}) 含量大于 PB,而酚羟基的配体交换和阳离子— π 键作用是最主要的化学吸附机制,因此,可以推断出 JB 比 PB 的理论最大吸附量大,主要的化学因素是 JB 酚羟基官能团含量、TN 和铵态氮含量较高,这主要是材料自身木质纤维素含量决定。此外,JB 的 EC 和 CEC 值均大于 PB,说明 JB 离子交换性更强,吸附量优于 PB,相互佐证。

从物理角度分析,JB 的 BET 比表面积($2.462 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和孔体积($0.245 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)大于 PB 的 BET 比表面积($1.674 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和孔体积($0.124 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),提供了更多的吸附点位,导致 JB 吸附量优于 PB。Saito 等^[36]通过试验证实生物炭粒径越小,比表面积越大;且 JB 的平均孔径(43.9 nm)小于 PB(52.9 nm),相互印证。从生物炭的 SEM 图像分析(图 4),JB 表面富含颗粒,有更加微小的孔隙结构,增大了比表面积,在同分辨率图像中不清晰可见;而 PB 表面光滑匀质,孔隙较大,在同分辨率图

像中能够清晰地看出蜂窝状的多孔结构。PB 吸附速率快于 JB,也与苹果枝较大的孔径分布有关,因为较大的中孔孔径,减少了颗粒内扩散的阻力。

Jiang 等^[37]的研究表明,生物炭粉碎颗粒的大小对生物炭吸附性能影响较大。因此,本文通过英国马尔文公司 MS-200 激光粒度仪测定了生物炭的颗粒组成如表 2 所示。从中可以看出,生物炭颗粒大小基本一致,不影响其对 Cu^{2+} 的吸附效果。

综上所述,两种木材生物炭对 Cu^{2+} 的吸附效果差异,主要是由于 JB 比 PB 的 BET 比表面积更大,孔径更微小;以及更高的 TN 和铵态氮含量,含量更多的酚羟基官能团。这些主要是由两种木材生物炭的木质纤维素含量决定的。

3.3 不同原料制备的生物炭对 Cu^{2+} 的吸附能力差异

统计生物炭对 Cu^{2+} 的吸附相关报道,整理出表 6。通过对比发现,除了核桃青皮、牛粪、互米花草和水葫芦等原料制备的生物炭外,本研究的 JB 和

PB 两种木材生物炭的吸附量较大. 结合平衡时间和制备温度来看,JB 和 PB 对 Cu^{2+} 的吸附有一定优势,即短时间内吸附量即可达到较高数值. 结合国家土壤环境质量标准 (GB 15618-1995) 和地表水环境质量标准 (GB 3838-2002) 中对铜的达标要求,本研究中的 JB 和 PB 能满足其要求,可以应用推广,且更加适合城市种植梧桐树区域和西北苹果树种植区域.

表 6 不同源制备的生物炭对 Cu^{2+} 的吸附能力比较

Table 6 Comparison of sorption capacity of PB and JB with selected biochars derived from different materials				
生物炭制备源	制备温度/℃	平衡时间/h	理论最大吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
硬木	450	4	6.79	[38]
玉米秸秆	600	8	12.52	[38]
牛粪	350	10	54.4	[39]
互花米草	400	30	48.49	[40]
核桃青皮	500	0.33	153.846	[6]
胡麻秸秆	600	20	10.17	[41]
油菜秸秆	600	20	10.02	[41]
松木屑	200	24	1.216	[10]
花生壳	500	24	6.34	[10]
污泥	600	12	14.83	[42]
水葫芦	700	24	28.2	[43]
松木	700	24	1.47	[44]
红柳桉树	700	24	4.39	[44]
芒草	500	48	15.4	[45]
山胡桃木	600	12	12.297	[46]
苹果树枝	450	3	15.85	本研究
梧桐树锯末	450	6	17.44	本研究

4 结论

(1) 锯末生物炭 ($17.44\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 的理论最大吸附量优于苹果枝生物炭 ($15.85\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 苹果枝生物炭 (3h) 吸附平衡时间快于锯末生物炭 (6 h), 这些差异主要由 BET 比表面积和孔径分布, 以及酚羟基官能团、铵态氮和 TN 含量等因素影响, 主要决定因素是两种不同来源生物炭的木质纤维素含量导致. 与其他生物质原料制备的生物炭对 Cu^{2+} 的吸附性能研究相比, 两种木材生物炭的吸附性能较好.

(2) Langmuir 模型能够很好地描述两种生物炭对 Cu^{2+} 的等温吸附过程, 这说明吸附过程主要是近似单分子层的吸附, 且 R_L 值在 0 ~ 1 内, 为有益吸附; 两种生物炭对 Cu^{2+} 的吸附动力学符合准二级动力学模型, 说明其吸附是物理-化学复合过程, 颗粒内扩散与表面吸附和液膜扩散等共同控制吸附反应速率.

(3) 两种生物炭对 Cu^{2+} 的吸附机制包括静电吸附、配体 (酚羟基)/离子 (H^+) 交换和阳离子— π 键作用, 物理静电吸附为主.

参考文献:

[1] 卜元卿, 石利利, 单正军. 波尔多液在苹果和土壤中残留动态及环境风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(5):

972-978.
Bu Y Q, Shi L L, Shan Z J. Residue dynamic and environmental risk assessment of Bordeaux mixture in apple and soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(5): 972-978.
[2] 陈璇, 郭雄飞, 陈桂葵, 等. 生物炭和猪粪肥对铜污染土壤中薤菜生长及铜形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 913-918.
Chen X, Guo X F, Chen G K, et al. Effects of biochar and pig manure on ipomoea aquatica forsk growth and copper forms in copper-polluted soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(5): 913-918.
[3] Ozaki T, Kimura T, Ohnuki T, et al. Association mechanisms of europium (Ⅲ) and curium (Ⅲ) with *Chlorella vulgaris* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(11): 2800-2805.
[4] Wang Z Y, Liu G C, Zheng H, et al. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution [J]. Bioresource Technology, 2015, 177: 308-317.
[5] 于志红, 谢丽坤, 刘爽, 等. 生物炭-锰氧化物复合材料对红壤吸附铜特性的影响[J]. 生态环境学报, 2014, 23(5): 897-903.
Yu Z H, Xie L K, Liu S, et al. Effects of biochar-manganese oxides composite on adsorption characteristics of Cu in red soil [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, 23(5): 897-903.
[6] 谢超然, 王兆炜, 朱俊民, 等. 核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(4): 1190-1198.
Xie C R, Wang Z W, Zhu J M, et al. Adsorption of lead and copper from aqueous solutions on biochar produced from walnut

- green husk[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(4): 1190-1198.
- [7] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, *et al.* Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-a critical review[J]. *Bioresource technology*, 2014, **160**(5): 191-202.
- [8] 吕宏虹, 宫艳艳, 唐景春, 等. 生物炭及其复合材料的制备与应用研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2015, **34**(8): 1429-1440.
- Lü H H, Gong Y Y, Tang J C, *et al.* Advances in preparation and applications of biochar and its composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, **34**(8): 1429-1440.
- [9] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, *et al.* Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review[J]. *Chemosphere*, 2014, **99**: 19-33.
- [10] 周丹丹, 吴文卫, 赵婧, 等. 花生壳和松木屑制备的生物炭对 Cu^{2+} 的吸附研究[J]. *生态环境学报*, 2016, **25**(3): 523-530.
- Zhou D D, Wu W W, Zhao J, *et al.* Study on the adsorption of Cu^{2+} to biochars produced from peanut shells and pine chips[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, **25**(3): 523-530.
- [11] 尉芹, 马希汉, 朱卫红, 等. 不同温度段苹果枝木醋液化学组成、抑菌及抗氧化活性比较[J]. *林业科学*, 2009, **45**(12): 16-21.
- Wei Q, Ma X H, Zhu W H, *et al.* Comparison of chemical compositions, antimicrobial and antioxidant activities of pyrolytic acids of apple branches[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2009, **45**(12): 16-21.
- [12] 聂发辉, 刘荣荣, 周永希, 等. 利用木质纤维素废弃物吸附重金属离子的研究进展[J]. *水处理技术*, 2016, **42**(1): 12-19.
- Nie R F, Liu R R, Zhou Y X, *et al.* Research advances of lignocellulosic wastes of the adsorption of metal ions in wastewater[J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, **42**(1): 12-19.
- [13] 于志红, 黄一帆, 廉菲, 等. 生物炭-锰氧化物复合材料吸附砷(Ⅲ)的性能研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, **34**(1): 155-161.
- Yu Z H, Huang Y F, Lian F, *et al.* Adsorption of arsenic(Ⅲ) on biochar-manganese oxide composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, **34**(1): 155-161.
- [14] 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.
- [15] Demiral H, Gündüzoğlu G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(6): 1675-1680.
- [16] Mittal A, Kurup L, Mittal J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **146**(1-2): 243-248.
- [17] Jellali S, Wahab M A, Hassine R B, *et al.* Adsorption characteristics of phosphorus from aqueous solutions onto phosphate mine wastes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **169**(1-3): 157-165.
- [18] Abdel-Ghani N T, Elchaghaby G A. Influence of operating conditions on the removal of Cu, Zn, Cd and Pb ions from wastewater by adsorption[J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2007, **4**(4): 451-456.
- [19] 尚婷婷, 赵保卫, 马锋锋, 等. 胡麻秸秆生物炭、黄土及加炭黄土吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的特性研究[J]. *兰州交通大学学报*, 2015, **34**(3): 145-152.
- Shang T T, Zhao B G, Ma F F, *et al.* Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ on the benne straw biochar, loess and loess with biochar[J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University*, 2015, **34**(3): 145-152.
- [20] 李佳, 林建伟, 詹艳慧. 镧改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4266-4274.
- Li J, Lin J W, Zhan Y H. Evaluation of in situ capping with lanthanum-modified zeolite to control phosphate and ammonium release from sediments in heavily polluted river[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(11): 4266-4274.
- [21] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances[J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, **24**(4): 1-39.
- [22] 常春, 王胜利, 郭景阳, 等. 不同热解条件下合成生物炭对铜离子的吸附动力学研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(7): 2491-2502.
- Chang C, Wang S L, Guo J Y, *et al.* Adsorption kinetics and mechanism of copper ion on biochar with different pyrolysis condition[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(7): 2491-2502.
- [23] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **136**(3): 681-689.
- [24] Ho Y S, McKay G. Application of kinetic models to the sorption of copper(II) on to peat[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2002, **20**(8): 797-815.
- [25] Peers A M. Elovich adsorption kinetics and the heterogeneous surface[J]. *Journal of Catalysis*, 1965, **4**(4): 499-503.
- [26] Weber W, Morris J. Proceeding of international conference on water pollution symposium[M]. Oxford: Pergamon Press, 1962. 235-266.
- [27] 李际会. 改性生物炭吸附硝酸盐和磷酸盐研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2012.
- Li J H. Adsorption of nitrate and phosphate by modified biochar[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2012.
- [28] 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.
- [29] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989.
- [30] 孙航, 蒋煜峰, 石磊平, 等. 不同热解及来源生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响[J]. *环境科学*, 2016, **37**(12): 4857-4866.
- Sun H, Jiang Y F, Shi L P, *et al.* Adsorption and influential factors of Diuron on the loess soil by adding different biochar prepared at varying temperatures[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4857-4866.
- [31] 王晓佩, 薛英文, 程晓如, 等. 生物炭吸附去除重金属研究综述[J]. *中国农村水利水电*, 2013, (12): 51-56.
- Wang X P, Xue Y W, Cheng X R, *et al.* An overview of heavy metal removal using biochar[J]. *China Rural Water and Hydropower*, 2013, (12): 51-56.

- [32] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3716-3721.
Guo W J, Liang X F, Lin D S, *et al.* Adsorption of Cd^{2+} on biochar from aqueous solution [J]. Environmental Science, 2013, **34**(9): 3716-3721.
- [33] 王震宇, 刘国成, Xing M, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4735-4744.
Wang Z Y, Liu G C, Xing M, *et al.* Adsorption of Cd(II) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures [J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4735-4744.
- [34] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd(II) 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, **31**(11): 2277-2283.
Li L, Lu Y C, Liu Y, *et al.* Adsorption mechanisms of cadmium (II) on biochars derived from corn straw [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, **31**(11): 2277-2283.
- [35] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(1): 9-19.
Chen Z M, Chen B L, Zhou D D. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(1): 9-19.
- [36] Saito Y, Mori M, Shida S, *et al.* Formaldehyde adsorption and desorption properties of wood-based charcoal [J]. Journal of the Japan Wood Research Society, 2000, **46**(6): 596-601.
- [37] Jiang T Y, Jiang J, Xu R K, *et al.* Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar [J]. Chemosphere, 2012, **89**(3): 249-256.
- [38] Chen X C, Chen G C, Chen L G, *et al.* Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(19): 8877-8884.
- [39] Xu X Y, Cao X D, Zhao L, *et al.* Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(1): 358-368.
- [40] Li M, Liu Q, Guo L J, *et al.* Cu(II) removal from aqueous solution by *Spartina alterniflora* derived biochar [J]. Bioresource Technology, 2013, **141**(4): 83-88.
- [41] 赵保卫, 石夏颖, 马锋锋. Cr(VI) 和 Cu(II) 在胡麻和油菜生物质炭上吸附的交互作用[J]. 环境化学, 2016, **35**(2): 323-329.
Zhao B W, Shi X Y, Ma F F. Interaction between Cr(VI) and Cu(II) adsorption onto biochars derived from flax and rape biomasses [J]. Environmental Chemistry, 2016, **35**(2): 323-329.
- [42] Jin H M, Hanif M U, Capareda S, *et al.* Copper(II) removal potential from aqueous solution by pyrolysis biochar derived from anaerobically digested algae-dairy-manure and effect of KOH activation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, **4**(1): 365-372.
- [43] Li M, Lou Z J, Wang Y, *et al.* Alkali and alkaline earth metallic (AAEM) species leaching and Cu(II) sorption by biochar [J]. Chemosphere, 2015, **119**: 778-785.
- [44] Jiang S S, Huang L B, Nguyen T A H, *et al.* Copper and zinc adsorption by softwood and hardwood biochars under elevated sulphate-induced salinity and acidic pH conditions [J]. Chemosphere, 2016, **142**: 64-71.
- [45] Shim T, Yoo J, Ryu C, *et al.* Effect of steam activation of biochar produced from a giant *Miscanthus* on copper sorption and toxicity [J]. Bioresource Technology, 2015, **197**: 85-90.
- [46] Wang H Y, Gao B, Wang S, *et al.* Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO_4 treated hickory wood [J]. Bioresource Technology, 2015, **197**: 356-362.

CONTENTS

Estimating the Secondary Organic Aerosol Concentration and Source Apportionment During the Summer and Winter in the Nanjing Industrial District	LIU Jing-da, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1733)
Modeled Deposition of Fine Particles in Human Airway in Northern Suburb of Nanjing	LIANG Jing-shu, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (1743)
Concentration Characteristics and Influencing Factors of Atmospheric Particulate Matters in Spring on Weizhou Island, Beihai, Guangxi Province	GAO Yuan-guan, ZHANG Kai, WANG Ti-jian, <i>et al.</i> (1753)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Dajiuahu, Shennongjia, China	JIN Meng-yun, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1760)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs in Spring in Cangzhou City	DUAN Jing-chun, ZHOU Xue-ming, ZHANG He-feng, <i>et al.</i> (1769)
Emission Characteristics of Residential Coal Combustion Flue Gas in Beijing	LIANG Yun-ping, ZHANG Da-wei, LIN An-guo, <i>et al.</i> (1775)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs from a Municipal Solid Waste Composting Plant	SHAO Zhu-ze, ZHENG Guo-di, WANG Yuan-gang, <i>et al.</i> (1783)
Degradation Characteristics of Composite CVOCs by Non-thermal Plasma	JIANG Li-ying, ZHANG Di, GUO Hai-qian, <i>et al.</i> (1792)
Chemical Compositions and Source Apportionment of Road Dust in Yuncheng	WU Yuan-yuan, LI Ru-mei, PENG Lin, <i>et al.</i> (1799)
Pollution Risk of Heavy Metals in Dust from the Building Along Elevated Road; A Case Study in Changzhou	YAO Jing-bo, WANG Ming-xin, QI Jin-di, <i>et al.</i> (1807)
Characteristics of Stable Isotope in Precipitation and Its Relationship with ENSO in Shanghai	DONG Xiao-fang, DENG Huang-yue, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (1817)
Effects of DOC + CDPF on Emission Characteristics of Heavy-duty Diesel Vehicle	ZHANG Yun-hua, LOU Di-ming, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (1828)
Accumulated Health Risk Assessment of Arsenic in Drinking Water of Major Cities of China	ZHANG Qiu-qi, PAN Shen-ling, LIU Wei, <i>et al.</i> (1835)
Health Risk Assessment of Microcystins from Drinking Water Source by Monte Carlo Simulation Method	WANG Yang, XU Ming-fang, GENG Meng-meng, <i>et al.</i> (1842)
Potential Risk and Distribution Characteristics of PPCPs in Surface Water and Sediment from Rivers and Lakes in Beijing, China	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (1852)
Assessment of the Spatial-temporal Distribution Characteristics and Main Affecting Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Spring and Summer at the Changjiang Estuary and Adjacent Areas	SUN Yu-yan, BAI Ying, SU Rong-guo, <i>et al.</i> (1863)
Complexation Between Copper(II) and Colored Dissolved Organic Matter from Municipal Solid Waste Landfill	XIAO Xiao, HE Xiao-song, GAO Ru-tai, <i>et al.</i> (1873)
Effects of Three Bioretention Configurations on Dissolved Nitrogen Removal from Urban Stormwater	LI Li-qing, HU Nan, LIU Yu-qing, <i>et al.</i> (1881)
Influence of Spatial Pattern of Paddy Field on the Losses of Nitrogen and Phosphorus in Three Gorges Reservoir Area	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1889)
Effects of NO ₃ ⁻ -N Loading on the Early-Period Efficiency of Denitrification and Carbon Releasing in Constructed Wetland Filled with Bark ...	JIANG Ying-be, LI Yao, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1898)
Effects of Microbial Fuel Cell Coupled Constructed Wetland with Different Support Matrix and Cathode Areas on the Degradation of Azo Dye and Electricity Production	LI Xue-xiao, CHENG Si-chao, FANG Zhou, <i>et al.</i> (1904)
Effects of Anode Materials on Electricity Generation and Organic Wastewater Treatment of 6 L Microbial Fuel Cells	DING Wei-jun, YU Li-liang, CHEN Jie, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Joint-reaction Combined by Ozonation and Coagulation on Aquatic Organic Matters	LIU Hai-long, FU Jing-miao, GUO Xue-feng, <i>et al.</i> (1918)
Disinfection Action of Ultraviolet Radiation and Chlorination on <i>Escherichia coli</i> and Poliovirus	XU Li-mei, ZHANG Chong-miao, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1928)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution on Hydrous Zirconium Oxides Precipitated at Different pH Values	WANG Xing-xing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1936)
Performance of Polymer-based Titanium and Zirconium Oxides Composite Adsorbent for Simultaneous Removal of Phosphorus and Fluorine from Water	CHEN Jia-kai, NIE Guang-ze, LIU Zhi-ying, <i>et al.</i> (1947)
Effect of Different Adding Means of Ignited Water Purification Sludge on Phosphorus Adsorption and Forms	ZHU Pei-ying, LI Da-peng, YU Sheng-nan (1957)
Law of Pollutant Erosion and Deposition in Urban Sewage Network	SANG Lang-tao, SHI Xuan, ZHANG Tong, <i>et al.</i> (1965)
Fate of Eleven Phthalic Acid Esters in Aerobic Sewage Treatment System	ZHOU Lin-jun, GU Wen, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (1972)
Characteristics of Denitrification Inhibiting Sulfate Reducing Process	JIN Peng-kang, YANG Zhen-rui, LI Rong, <i>et al.</i> (1982)
Enhanced Short-cut Denitrification by Fe ⁽⁰⁾ -activated Carbon and Its Influencing Factors	LÜ Yong-tao, LIU Ting, ZENG Yu-lian, <i>et al.</i> (1991)
Comparison of Operating Performance of Partial Nitrification Systems with Two Different Inhibition Strategies	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (1997)
Effect of Substrate Ratio on Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX in ABR	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (2006)
Effects of Temperature on the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Microbial Community in SCSC-S/Fe	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, ZHU Xiao-xia, <i>et al.</i> (2012)
Analysis on Performance and Microbial Community Dynamics of a Strengthen Circulation Anaerobic Reactor Treating Municipal Wastewater	YANG Bo, XU Hui, FENG Xiu-ping, <i>et al.</i> (2021)
Aerobic Degradation Characteristics of the Quinoline-Degrading strain <i>Ochrobactrum</i> sp. and Its Bioaugmentation in Coking Wastewater	XU Wei-chao, WU Cui-ping, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i> (2030)
Manganese Oxidation Characteristics and Oxidation Mechanism of a Manganese-Oxidizing Bacterium <i>Arthrobacter</i> sp. HW-16	WAN Wen-jie, XUE Zhi-jun, ZHANG Ze-wen, <i>et al.</i> (2036)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2044)
Nitrogen Removal Performance and Microbial Community Analysis of Activated Sludge Immobilization	XU Xiao-yi, YOU Xiao-lu, LÜ Chen-pei, <i>et al.</i> (2052)
Microbial Structure of an Enhanced Two-phase High-solid Anaerobic Digestion System Treating Sludge	CAO Zhi-ping, WU Jing, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (2059)
Comparative Studies on Soil Actinobacterial Biodiversity After Re-vegetation in the Urban and Rural Hydro-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	QIN Hong, REN Qing-shui, YANG Wen-hang, <i>et al.</i> (2065)
Nitrous Oxide Emissions and Its Influencing Factors from an Agricultural Headwater Ditch During a Maize Season in the Hilly Area of Central Sichuan Basin	TIAN Lin-lin, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (2074)
Effect of Dicyandiamide on N ₂ O Emission in Fallow Paddy Field and Rape Cropping	WU Yan-zheng, ZHANG Miao-miao, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (2084)
Characteristics of Biochar-mediated N ₂ O Emissions from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (2093)
Characteristics of Soil Respiration and Soil Organic Carbon in Fava Bean Farmland Under Ridge Tillage and Straw Mulching in Southwest China	XIONG Ying, WANG Long-chang, DU Juan, <i>et al.</i> (2102)
Prediction of Distribution of Soil Cd Concentrations in Guangdong Province, China	SUN Hui, GUO Zhi-xing, GUO Ying, <i>et al.</i> (2111)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Suya Lake	ZHANG Peng-yan, KANG Guo-hua, PANG Bo, <i>et al.</i> (2125)
Effects of the Active Components of Humic Acids and Their Proportions on the Dynamics of Lead Transformation and Availability in Purple Alluvial Soil	WANG Qing-qing, JIANG Zhen-mao, WANG Jun, <i>et al.</i> (2136)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals in Particulate Organic Matter of Purple Paddy Soil	LI Qiu-yan, ZHAO Xiu-lan (2146)
Enhanced Sorption of Cetirizine to Loessial Soil Amended with Biochar	WU Zhi-juan, BI Er-ping (2154)
Characteristics and Mechanism of Copper Adsorption from Aqueous Solutions on Biochar Produced from Sawdust and Apple Branch	WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, <i>et al.</i> (2161)
Adsorption of Pb ²⁺ and Cd ²⁺ from Aqueous Solution Using Vermicompost Derived from Cow Manure and Its Biochar	DU Wen-hui, ZHU Wei-qin, PAN Xiao-hui, <i>et al.</i> (2172)
Performance and Mechanism Study of Visible Light-driven C ₃ N ₄ /BiOBr Composite Photocatalyst	BAO Yue, ZHOU Min-yun, ZOU Jun-hua, <i>et al.</i> (2182)