

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.4

第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态	于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚 (1521)
西安市 PM _{2.5} 中碳质气溶胶污染特征	牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣 (1529)
太原市冬季 PM _{2.5} 化学组分特征与来源解析	刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰 (1537)
郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析	闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚 (1545)
珠海市郊区大气 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余 (1553)
一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响	金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉 (1562)
基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟	高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰 (1575)
京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析	孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊 (1585)
2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算	赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀 (1594)
基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性	齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰 (1604)
四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲 (1613)
餐饮源挥发性有机物组成及排放特征	高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣 (1627)
广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O ₃ 分析	邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰 (1634)
北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化	胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超 (1645)
南昌市扬尘 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价	于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任 (1656)
道路扬尘排放因子建立方法与应用	樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰 (1664)
现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析	马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌 (1670)
雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性	杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新 (1680)
霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估	赵秀娟, 李梓铭, 徐敬 (1688)
支持向量机回归在臭氧预报中的应用	苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫 (1697)
基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析	郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高 (1705)
岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应: 以重庆龙凤槽谷地下河系统为例	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠 (1715)
胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险	刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民 (1726)
湛江湾沉积物中六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs) 有机氯农药的分布特征与风险评估	彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中 (1734)
生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析: 以盐龙湖春季为例	马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳 (1742)
溶解性有机物 (DOM) 与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析 (EEM-PARAFAC)	李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪 (1751)
汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析	谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安 (1760)
基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律	郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生 (1770)
澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征	程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘德富, 马骏 (1779)
福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征	何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳 (1788)
尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险	王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华 (1797)
绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价	李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲 (1803)
超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味	孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓 (1811)
金属有机框架 MIL-53 (Fe) 可见光催化还原水中 U (VI)	闫增元, 习海玲, 袁立永 (1819)
覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异	龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞 (1826)
氢氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能	许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政 (1834)
改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果	陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 王洪廷, 陆文静, 金军, 刘颖 (1842)
纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生	李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕 (1849)
赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制	黄绍福, 叶捷, 周顺桂 (1857)
微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性	马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟 (1865)
生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (1871)
生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉刚 (1878)
硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能	周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启 (1885)
异养硝化细菌 <i>Pseudomonas putida</i> YH 的脱氮特性及降解动力学	汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 鄯丹 (1892)
污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响	韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良 (1900)
盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落	王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳 (1906)
内源碳 PHA 的贮存对混合菌耐低温特性的影响	杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand (1914)
中国市政污泥中磷的含量与形态分布	王超, 刘清伟, 耿音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔 (1922)
广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价	王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪 (1931)
长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮 (N ₂ O) 浓度特征及影响因素	田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波 (1939)
内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH ₄ 吸收规律	杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋 (1950)
水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应	王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹 (1957)
土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响	徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣 (1965)
黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素	覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥 (1973)
农用地土壤抗生素组成特征与积累规律	孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青 (1981)
生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与进展	王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明哈, 杨敏 (1990)
《环境科学》征订启事 (1612)	《环境科学》征稿简则 (1787)
信息 (1663, 1796, 1833)	

改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果

陈坦^{1,2}, 周泽宇^{2,3}, 孟瑞红², 刘彦廷², 王洪涛^{2*}, 陆文静², 金军¹, 刘颖¹

(1. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081; 2. 清华大学环境学院, 北京 100084; 3. 国家应对气候变化战略研究和国际合作中心, 北京 100038)

摘要: 为提高污泥基生物炭在高钙溶液体系中对重金属阳离子的吸附能力, 将 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 ZnO 与市政污泥以质量比 1:10 (以过渡金属元素质量计) 混合共热解, 制备改性生物炭; 表征改性生物炭的组成、官能团分布和表面性质, 考察其对典型重金属阳离子 Cd^{2+} 的吸附效果. 过渡金属氧化物可促进污泥的热解, 改性生物炭的 H/C 原子比均低于 0.31, 碳链裂解脱氢更彻底. 改性生物炭中 Fe、Mn 保留较好, 分别主要以单质和氧化物形态存在; 而 Zn 流失较多. 改性生物炭中的孔隙以介孔为主, 平均孔径约 3.8 nm, 比表面积在 $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上. 初始浓度约 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液中, Ca^{2+} 初始浓度从 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到约 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe 改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附容量从 $43.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $27.88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 但仍较未改性生物炭高 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 在含钙溶液体系中表现出了对 Cd^{2+} 更强的吸附性能. Fe_2O_3 较 MnO_2 和 ZnO 对市政污泥基生物炭吸附重金属的强化效果更好.

关键词: 市政污泥; 生物炭; 过渡金属氧化物; 吸附; 重金属

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1842-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201808129

Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals

CHEN Tan^{1,2}, ZHOU Ze-yu^{2,3}, MENG Rui-hong², LIU Yan-ting², WANG Hong-tao^{2*}, LU Wen-jing², JIN Jun¹, LIU Ying¹

(1. College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. National Center for Climate Change Strategy and International Cooperation, Beijing 100038, China)

Abstract: To enhance the heavy metal cation adsorption capacity of sewage sludge-derived biochar in an aqueous medium with a high concentration of Ca^{2+} , modified biochars were obtained from co-pyrolysis of sewage sludge and transition metal oxides (with a sewage sludge: transition metal mass ratio of 10:1), such as Fe_2O_3 , MnO_2 , and ZnO . The properties of the modified biochars were characterized, and the Cd^{2+} adsorption effect of the modified biochars was determined as well. The H/C atom ratios of the modified biochars were all lower than 0.31, indicating that the transition metal oxides catalyzed the decomposition and volatilization of organic matter in sewage sludge. The majority of the added Fe and Mn remained in the modified biochars, and existed as a simple substance and oxide, respectively; while significant loss of Zn occurred. The pores of the modified biochars were mainly mesopores with an average pore size of approximately 3.8 nm, and the specific surface area of the modified biochars was larger than $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. When the initial Cd^{2+} concentration was increased from $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to approximately $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the Cd^{2+} adsorption capacity of the Fe-modified biochar declined from $43.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ to $27.88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which was still higher than that of the unmodified biochar by at least $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. In aqueous media with a high concentration of Ca^{2+} , the Fe-modified biochar showed better Cd^{2+} adsorption performance; thus, compared to MnO_2 and ZnO , Fe_2O_3 was the best choice to enhance the heavy metal adsorption performance of the sewage sludge-derived biochar.

Key words: sewage sludge; biochar; transition metal oxides; adsorption; heavy metal

生活污水处理量和处理率的提高, 造成了市政污泥产量的大幅提升, 市政污泥的处理处置和资源化利用成为了重要的环境问题^[1~5], 而其关键则是低能耗干化和高附加值利用. 生物-物理干化利用微生物代谢将化学能转化为热能, 形成绕核污泥颗粒, 结合强制通风, 可以低能耗脱除污泥中的水分, 同时尽可能保留污泥中的有机物; 后接快速热解, 在绝氧条件下加热干化污泥, 通过脱羧、脱氢、裂解等反应生成能量品位更高的焦油和合成气, 实现市政污泥的资源化清洁利用^[5~8].

尽管热解过程中产生的二噁英等污染物较少, 但固态产物生物炭仍需进一步处置. 生物炭可作为吸附剂处理重金属等污染物^[9~16]; 不需活化, 相较活性炭具有价格优势. 生物-物理干化污泥经 900℃ 快速热解制备的生物炭对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、

收稿日期: 2018-08-15; 修订日期: 2018-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51578312); 中央高校基本科研业务费专项 (2016KYQN27, 2017MDY131, 2017QNPY27)

作者简介: 陈坦(1986~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为固体废物控制与资源化, E-mail: chentan05@tsinghua.org.cn

* 通信作者, E-mail: htwang@tsinghua.edu.cn

Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 等重金属离子具有广谱吸附作用, 实验测得的最大吸附容量分别为 104.15、36.05、41.30、37.17 和 25.27 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附效果优于活性炭, 主要吸附机制为表面沉淀和离子交换^[17~20]. 但在地下水等高钙溶液体系中, Ca^{2+} 可能与目标重金属靶离子竞争, 从而抑制污泥基生物炭的净化效果.

Ca^{2+} 和重金属阳离子均以内层配位 (inner-sphere complex) 的形式结合在污泥基生物炭的表面^[21]; 但在过渡金属物质表面的行为却有差异, Ca^{2+} 主要为外层配位 (outer-sphere complex), 而重金属阳离子仍以内层配位为主, 且亲和力更强^[22~24]. 为强化污泥基生物炭在高钙体系中对重金属阳离子的吸附能力, 本文以 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 ZnO 等过渡金属物质为改性材料, 按照过渡金属元素与污泥质量比 1:10 的比例与生物-物理干化污泥机械混合, 在 900℃ 下热解制得改性生物炭, 表征改性生物炭的性质, 测定其对典型重金属阳离子 Cd^{2+} 的吸附性能.

1 材料与方法

除特殊说明, 本实验中的化学试剂均为分析纯级 (AR), 实验用水为去离子水 (DW).

1.1 生物炭的制备

脱水市政污泥经生物-物理干化后, 通过快速热解制备生物炭, 方法详见 Han 等^[25] 的报道. 脱水市政污泥 (含水率约 82%) 取自北京肖家河污水处理厂, 经生物-物理干化后含水率降至约 25%, 风干后的干化市政污泥 (含水率低于 2.5%, 干基灰分约 48%) 密封储存储备用. 快速热解在水平管式电阻炉内完成, 保护气氛为 N_2 , 热解温度 900℃, 该温度为热解产氢和生物炭吸附性能的综合最优温度^[20]. 将盛装 3 g 干化市政污泥的瓷舟置于水平管式电阻炉的冷端 (N_2 流量 0.3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), 经约 30 min 加热区温度升至 900℃ 后, 将干化市政污泥推入加热区 (N_2 流量 0.03 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), 热解反应 20 min, 再将瓷舟推出加热区冷却 30 min (N_2 流量 0.3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$). 此时获得的固态产物即为未改性的污泥基生物炭 (BC900).

改性生物炭的制备方法同 BC900, 但热解底物为干化市政污泥 (3 g) 与过渡金属氧化物 Fe_2O_3 、 MnO_2 或 ZnO 的混合物. 过渡金属元素的质量与干化市政污泥的质量比为 1:10, 过渡金属氧化物与干化市政污泥充分混合. 制得的改性生物炭依添加的过渡金属元素种类, 分别记为 BC900@3Fe、BC900@3Mn 和 BC900@3Zn.

1.2 生物炭的表征

生物炭的 C、H、O、N 含量以 EA3000 元素分析仪 (意大利, EuroVector) 测定; 重金属元素含量以逆王水微波消解-电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES; VISTA-MPX 型电感耦合等离子体发射光谱仪, 美国, VARIN) 法检测; 表面的元素分布以 X 射线光电子能谱法 (XPS) 分析, 使用 PHI Quantera 扫描 X 射线微探针 (日本, Ulvac-PHI).

生物炭的表面官能团分布以 FT-IR 谱图分析, 使用 Spectrum GX 光谱仪 (美国, Perkin Elmer) 测定, 扫描范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} , 步长 4 cm^{-1} .

样品的 X 射线衍射 (XRD) 特征使用 D8 Advance X 射线衍射仪 (德国, Bruker AXS) 表征, 工作条件 40 kV、40 mA, 单色光源 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) 散射, 扫描速率 8 ($^\circ$) $\cdot \text{min}^{-1}$.

比表面积、孔径、孔容等表面性质使用 Autosorb IQ2 气体吸附系统 (美国, Quantachrome) 在 77 K 下根据 N_2 吸附-脱附等温线法测定. 测试前, 样品在 300℃ 脱气预处理 6 h.

1.3 生物炭对重金属阳离子 Cd^{2+} 的吸附性能

采用静态平衡法测定吸附效果, 步骤如 Chen 等^[18] 所述. 以 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 DW, 制备 Cd^{2+} 浓度为 2 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的贮备液; 以 9.25 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 20 mL 浓 HNO_3 (约 15 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶于 DW 定容至 500 mL, 制备 Ca^{2+} 浓度为 10 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的贮备液. 实验用溶液按照设定浓度, 将上述两种贮备液以 DW 稀释制得. 吸附过程中, 吸附剂的投加剂量为 0.2% (25 mL 溶液中投加 50 mg 吸附剂), (25.0 ± 1.0)℃ 振荡平衡过夜, 溶液未校正初始 pH. Cd^{2+} 初始浓度约 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Ca^{2+} 初始浓度范围为 0 ~ 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 吸附平衡后, 溶液以 0.45 μm 聚砜滤膜过滤, 以 ICP-OES 法 (IRIS Intrepid II XSP 光谱仪, 美国, ThermoFisher) 测定清液中的 Cd^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度. 为保证结果可靠性, 本实验设置了空白样, 各组实验均有 3 个平行样品.

吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附容量按式 (1) 计算:

$$Q = (c_0 - c_e) V / m \quad (1)$$

式中, Q 为 Cd^{2+} 的吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_0 、 c_e 分别为平衡前后溶液中的 Cd^{2+} 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, mL; m 为吸附剂质量, mg.

2 结果与讨论

2.1 改性生物炭的元素组成

与未改性的 BC900 相比, 不同金属氧化物改性生物炭的 C、H、O、N 等元素的含量 (质量分数) 均有所降低 (如表 1). 一方面, 热解过程中引入过渡

金属氧化物,增加了灰分的含量,C、H、O、N等可燃分组成元素含量相对下降;另一方面,过渡金属氧化物可催化生物质的热解,促进C、H、O、N等元素通过气化重整等过程进入热解的气相和液相产物中.为屏蔽灰分含量提高对C、H、O、N元素含量变化规律的影响,以C元素为基准,计算H、O、N元素与C元素原子数的比值.H/C原子比反映了生物炭的芳香化程度,H/C原子比越小,热解过程中有机物裂解脱氢得越彻底,芳香化程度越高.BC900的H/C原子比为0.469,各种改性生物炭的H/C原子比均低于0.31,说明过渡金属氧化物可催化干化市政污泥的热解.改性生物炭的芳香化、碳化程度提高,热解底物的碳链裂解脱氢更彻底,更多的H元素参与热解反应,进入到气液两相的能量产物中,有利于提高气液态产品的能量品位.相应地,改性生物炭的O/C和(O+N)/C比值都显著低于BC900,更多的O、N元素也因碳链断裂而释放,进一步印证了过渡金属氧化物促进热解反应的推断.改性生物炭中残留的C、H、O、N元素较少,说明热解底物中的挥发分和固定碳较未改性生物炭逸散更

多,有利于改性生物炭微观孔隙结构的发育.

热解过程中,Fe和Mn较好地掺杂到了改性生物炭中,但Zn流失较多(如表2).BC900@3Fe中,Fe的总含量由BC900的3.34%升高到了14.22%,但表面含量(2.30%)与BC900(2.55%)大体相当,说明Fe元素主要分布于生物炭的内部和孔隙中.热解前,过渡金属氧化物通过搅拌黏附在干化市政污泥表面;热解过程中,温度的升高使污泥中的可燃分挥发,过渡金属在参与热解反应、催化碳链裂解的同时,随挥发分和固定碳流失的剩余空间塌陷而逐渐进入生物炭孔隙内,使得过渡金属向改性生物炭表面下富集.但过渡金属在水溶液体系中,通过离子交换、溶质扩散等作用,仍可与吸附质接触,发挥吸附作用.BC900@3Mn、BC900@3Zn也与BC900@3Fe类似,相应过渡金属元素的总含量提高,表面含量却变化不大.BC900@3Zn中Zn的总含量只从BC900的0.039%提高到了3.02%,而Fe、Mn的总含量提高幅度却在10%左右,这可能是因为热解过程中Zn与污泥中的Cl元素生成了低沸点、易挥发的物质所致^[26].

表1 不同过渡金属氧化物改性生物炭的元素含量

项目	元素含量/%					原子比		
	C	H	O	N	C+H+O+N	H/C	O/C	(O+N)/C
BC900@3Fe	11.438 ± 2.386	0.290 ± 0.024	1.603 ± 0.527	0.420 ± 0.039	13.75	0.304	0.105	0.137
BC900@3Mn	12.499 ± 2.537	0.271 ± 0.055	2.676 ± 0.578	0.444 ± 0.094	15.89	0.260	0.161	0.191
BC900@3Zn	9.372 ± 0.501	0.209 ± 0.014	0	0.333 ± 0.023	9.91	0.268	0	0.030
BC900	12.500 ± 0.880	0.488 ± 0.049	4.204 ± 0.065	0.614 ± 0.053	17.81	0.469	0.252	0.294

表2 不同过渡金属氧化物改性生物炭的金属负载量(质量分数)¹⁾/%

项目	Fe		Mn		Zn	
	总含量	表面含量	总含量	表面含量	总含量	表面含量
BC900	3.34	2.55	0.071	nd	0.039	nd
BC900@3Fe	14.22	2.30	0.076	nd	0.060	nd
BC900@3Mn	2.26	2.37	9.50	1.95	0.010	0.29
BC900@3Zn	3.01	1.04	0.061	nd	3.02	1.96

1) nd 表示未检出

2.2 改性生物炭的表面官能团分布

FT-IR 谱图中的峰位置和峰强反映了改性生物炭表面官能团的种类和相对丰度(见图1).3435 cm⁻¹附近、1417 cm⁻¹、1045 cm⁻¹附近和780 cm⁻¹附近处的吸收峰分别代表羟基(—OH)、—CH₂—和—CH₃基团中的碳氢键、C—O键的伸缩振动和芳香环中的C—H键^[27~29],波数更低的吸收峰为指纹峰.与BC900相比,各种过渡金属氧化物改性生物炭的特征峰位置和峰强变化都不大,说明各种改性生物炭和BC900的表面官能团分布情况类似;1417 cm⁻¹处的吸收峰在BC900的谱图中明显,但在

改性生物炭的谱图中消失,说明改性生物炭较BC900中的—CH₂—和—CH₃基团更少,碳链裂解更完全,与前述元素分析的结果吻合.改性生物炭的峰位置有微小的位移,主要由过渡金属结合到生物炭表面引起.同时,558 cm⁻¹附近处的指纹峰,在BC900和BC900@3Zn的谱图中均有出现,但在BC900@3Fe和BC900@3Mn的谱图中却消失了,这与后两种改性生物炭中引入的过渡金属含量较高有关.

2.3 改性生物炭的XRD表征结果

不同过渡金属氧化物改性生物炭的XRD谱图显示(见图2),与BC900相比,加入了Fe₂O₃和

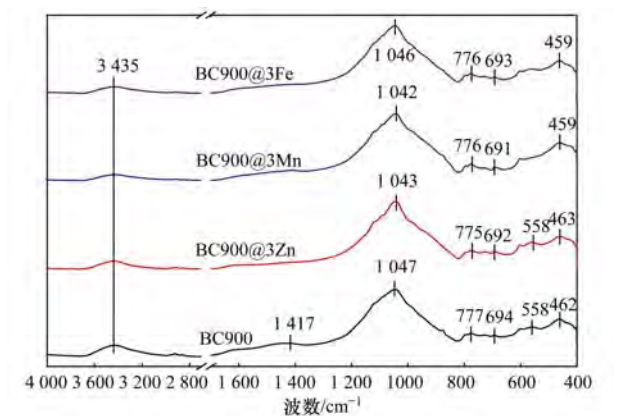


图1 不同过渡金属氧化物改性生物炭的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of the transition metal oxide-modified biochars

MnO₂ 的改性生物炭 BC900@ 3Fe、BC900@ 3Mn 分别出现了铁单质和方锰矿的特征峰,说明热解后 BC900@3Fe 中掺杂的 Fe 主要以铁单质形式存在,而 BC900@ 3Mn 中的 Mn 主要为锰氧化物(MnO),掺杂的 Fe₂O₃ 和 MnO₂ 在热解过程的还原环境中还原. BC900@ 3Zn 的 XRD 谱图中并未识别出新增含锌物质的特征峰,改性生物炭掺杂的 Zn 元素应以无定型态存在.

2.4 改性生物炭的比表面积与孔隙结构

不同金属氧化物改性生物炭的 N₂ 吸附-脱附行为与 BC900 类似[见图 3(a)],均为Ⅳ型等温线、H2 型滞后循环,说明改性生物炭的微观孔结构以介孔(孔径 2~50 nm)为主^[30],与计算得到的约 3.80 nm 的平均孔径(如表 3)吻合.不同过渡金属氧化物改性生物炭的孔径分布曲线在 3.80 nm 附近

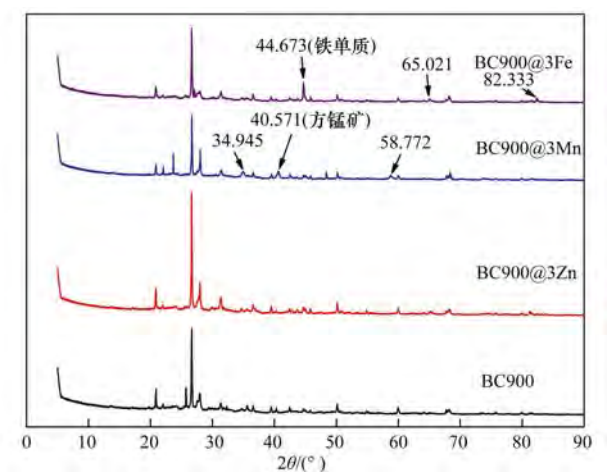


图2 不同过渡金属氧化物改性生物炭的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of the transition metal oxide-modified biochars

处出现尖峰,而其他孔径尺寸分布相对平缓[见图 3(b)],说明改性生物炭大多数孔隙的孔径都集中在 3.80 nm 附近,分布集中.

过渡金属氧化物可催化污泥热解,使更多挥发分和固定碳参与热解,生成的改性生物炭微观孔隙结构发育更好(如表 3),这也与改性生物炭 C、H、O、N 元素含量变化的规律一致.不同过渡金属氧化物改性生物炭的比表面积均在 50 m²·g⁻¹ 以上,较 BC900 有所提高,这与过渡金属氧化物对污泥热解的催化有关.改性生物炭的孔容比 BC900 有所提高或相当;孔隙孔径略有减小,这可能是由于挥发分和固定碳溢出基质的速率更快,从而使气泡减小,造成孔径缩小所致,同时较小的孔径也利于比表面积的提升.

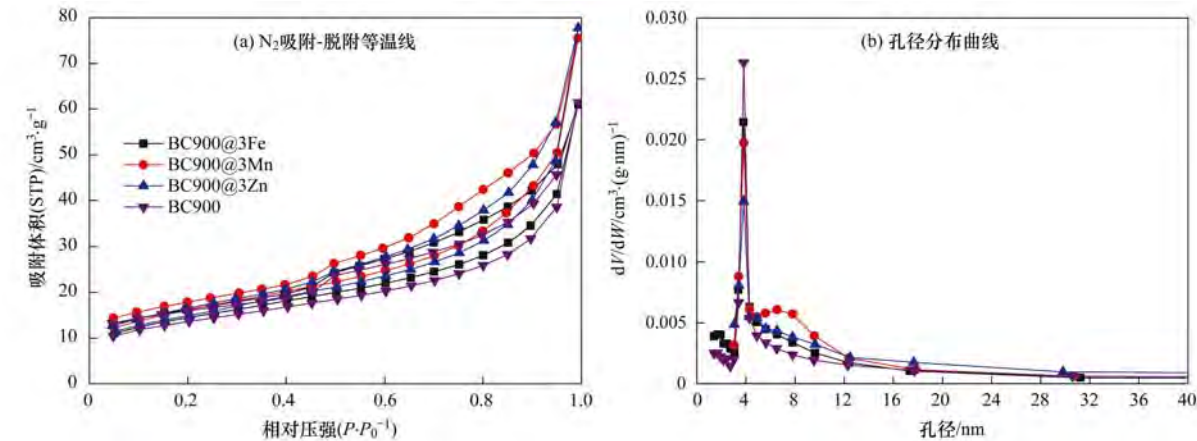


图3 不同过渡金属氧化物改性生物炭的 N₂ 吸附-脱附特征曲线

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption characteristic curves of the transition metal oxide-modified biochars

表3 不同金属氧化物改性生物炭的微观结构性质

Table 3 Microstructural properties of the transition metal oxide-modified biochars

项目 ¹⁾	BC900@ 3Fe	BC900@ 3Mn	BC900@ 3Zn	BC900
BET 比表面积/m ² ·g ⁻¹	51.33	57.43	52.74	47.79
孔径/nm	3.809	3.826	3.822	3.832
孔容/cm ³ ·g ⁻¹	0.094 31	0.116 8	0.120 5	0.095 05

1) 孔径:根据 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型以脱附数据计算;孔容:根据 $p \cdot p_0^{-1} = 0.99$ 时氮气吸附量的冷凝值测算

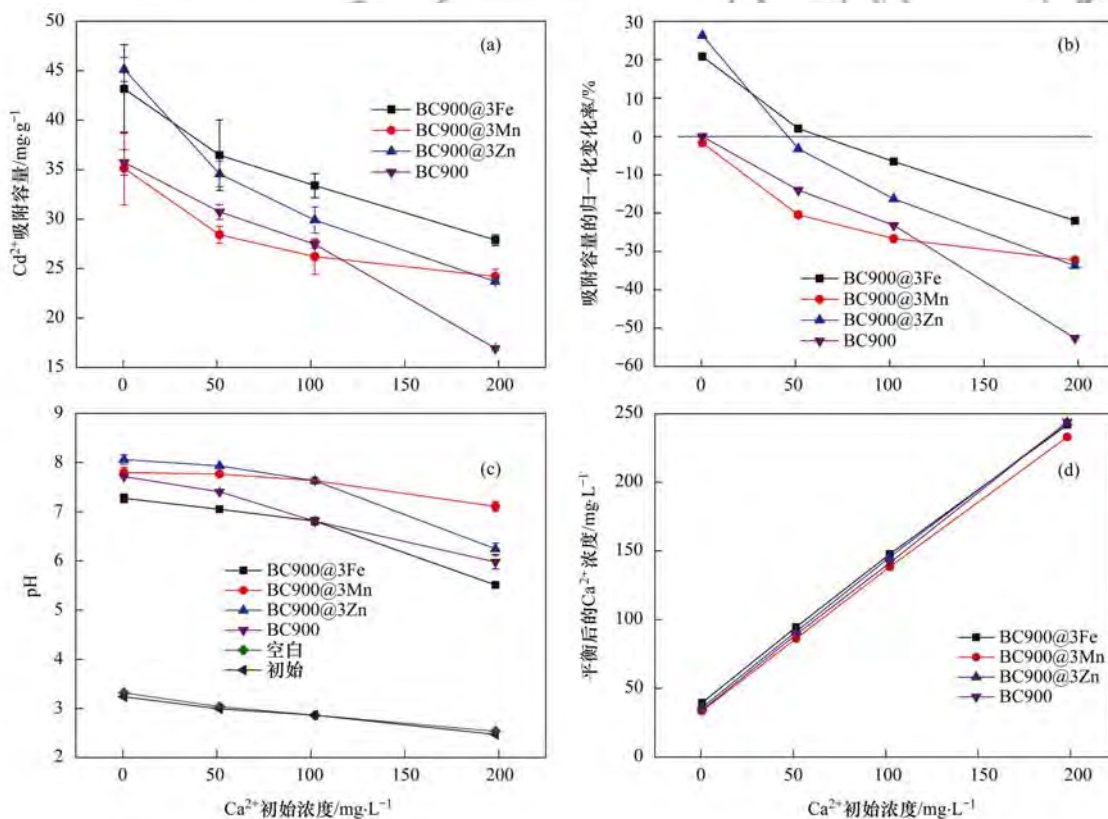
2.5 改性生物炭在含钙体系中对重金属阳离子 Cd^{2+} 的吸附效果

前期研究表明,在 Cd^{2+} 单独存在的溶液体系中,市政污泥基生物炭对 Cd^{2+} 的吸附效果远优于粉末活性炭^[20]. 在含钙溶液体系中,不同过渡金属氧化物改性生物炭对典型重金属阳离子 Cd^{2+} 的吸附效果如图 4 所示. 随着溶液中 Ca^{2+} 初始浓度的增加,改性生物炭的吸附容量都有所下降,但下降幅度较 BC900 小,说明改性生物炭抗钙性能有所提高,以 Fe_2O_3 改性的生物炭提高幅度最佳, ZnO 改性的生物炭次之, MnO_2 改性的生物炭效果再次.

BC900@3Fe 对 Cd^{2+} 的吸附容量在 Ca^{2+} 初始浓度为 $0 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内从 $43.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到了 $27.88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,但仍较 BC900 在 Ca^{2+} 初始浓度约 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时提高了 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上. 以 BC900 在 Ca^{2+} 初始浓度 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的吸附容量为基准, Ca^{2+} 初始浓度约 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,BC900 的吸附容量下降了 52.60%,但此时 900@3Fe 的去除容

量仍保持在基准的 80% 水平[见图 4(a) 和图 4(b)]. BC900@3Zn 的抗钙表现与 BC900@3Fe 相似,强化效果略低. BC900@3Mn 在 Ca^{2+} 初始浓度不高于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水平时,吸附容量与 BC900 相当,只有在 Ca^{2+} 初始浓度很高(约 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时才较 BC900 有所提高,达到 BC900@3Zn 的水平.

市政污泥基生物炭对重金属阳离子的主要吸附机制包括:①生物炭中的含钙碱性物质使溶液 pH 值升高,引起重金属在生物炭表面局部沉淀;②生物炭基质中的可交换态 Ca^{2+} 与重金属阳离子交换^[18~20]. 图 4(c) 和图 4(d) 反映了吸附过程中改性生物炭引起的 pH 和 Ca^{2+} 浓度变化情况. 改性生物炭与 BC900 在这两方面的表现类似,说明加入过渡金属氧化物热解后,生物炭的 pH 缓冲能力和碱土金属阳离子释放能力变化不大,高钙体系中改性生物炭对重金属吸附性能的提高主要由掺杂的过渡金属材料贡献.



(a) Cd^{2+} 的吸附容量; (b) 以无钙时 BC900 对 Cd^{2+} 吸附容量为基准的吸附容量归一化变化情况;

(c) 平衡前后溶液 pH 变化情况; (d) 平衡后溶液的 Ca^{2+} 浓度

投加剂量 0.2%, (25.0 ± 1.0) $^{\circ}\text{C}$, 平衡过夜

图 4 不同金属氧化物改性生物炭在含钙体系中对重金属 Cd^{2+} 的吸附性能

Fig. 4 Heavy metal Cd^{2+} adsorption performance of the transition metal oxide-modified biochars in Ca^{2+} -bearing solutions

3 结论

(1) 为改善市政污泥基生物炭在含钙溶液中对

重金属阳离子的吸附能力, 将 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 ZnO 等过渡金属氧化物与市政污泥以质量比 1:10(过渡金属氧化物按相应过渡金属元素计)充分混合后在

900℃、N₂ 氛围下共热解, 制备改性生物炭. 改性生物炭的 H/C 原子比低于 0.31, 显著低于 BC900, 过渡金属氧化物促进了污泥的热解过程, 污泥碳链裂解、脱氢更彻底.

(2) 改性生物炭中, Fe、Mn 掺杂较好, 总含量较 BC900 提高了 10% 左右, 分别主要以单质和氧化物形态存在; 而 Zn 流失较多, 总含量仅提高约 3%. 过渡金属主要分布在改性生物炭内部和孔隙中, 表面分布较少, 可能由热解过程可燃挥发、表面塌陷所致.

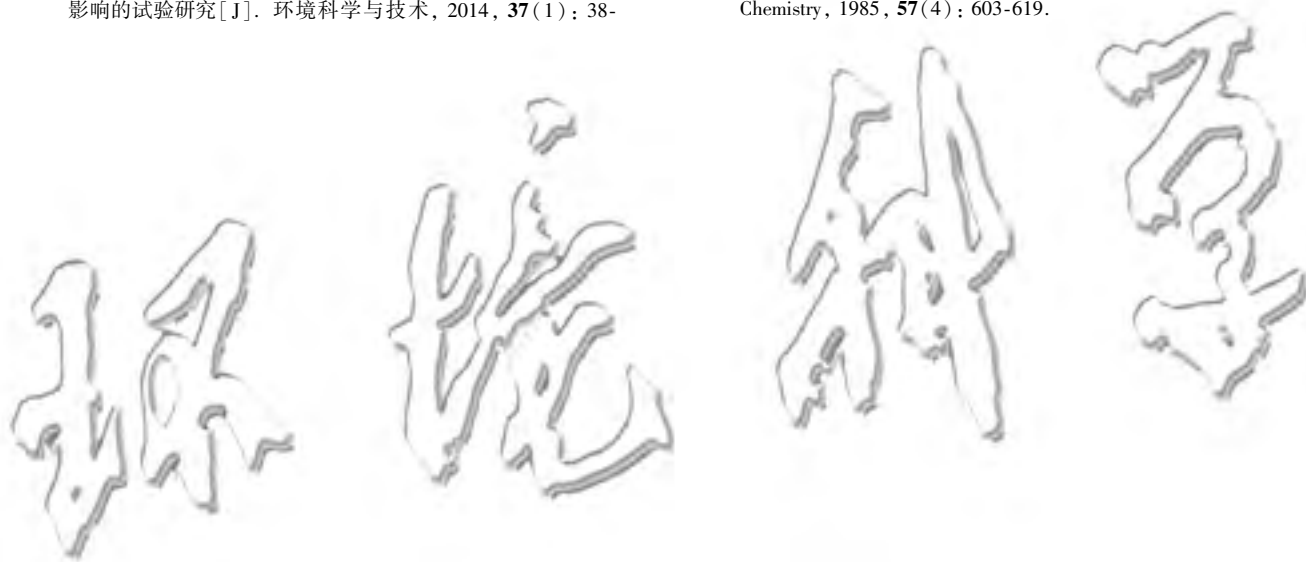
(3) 改性生物炭的表面官能团分布与 BC900 类似, 但由于过渡金属的催化作用, 碳链裂解更完全, BC900 在 1417 cm⁻¹ 处的 FT-IR 谱图吸收峰在改性生物炭的 FT-IR 谱图中消失. 改性生物炭的孔隙主要为介孔, 平均孔径约 3.8 nm, 比表面积在 50 m²·g⁻¹ 以上, 较 BC900 有所提高 (47.79 m²·g⁻¹).

(4) 在含 Ca²⁺ 的 Cd²⁺ 溶液体系 (Cd²⁺ 初始浓度约 200 mg·L⁻¹) 中, Ca²⁺ 初始浓度从 0 mg·L⁻¹ 升高到约 200 mg·L⁻¹, Fe 改性生物炭的吸附容量从 43.17 mg·g⁻¹ 降至 27.88 mg·g⁻¹, 但仍较 BC900 高 10 mg·g⁻¹ 以上, 表现出了更好的 Cd²⁺ 吸附效果. Fe₂O₃ 对市政污泥基生物炭在含钙体系中吸附重金属阳离子的强化效果优于 MnO₂ 和 ZnO.

参考文献:

- [1] Ren J Z, Liang H W, Dong L, *et al.* Sustainable development of sewage sludge-to-energy in China: Barriers identification and technologies prioritization [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **67**: 384-396.
- [2] Yang G, Zhang G M, Wang H C. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China [J]. *Water Research*, 2015, **78**: 60-73.
- [3] Ignatowicz K. The impact of sewage sludge treatment on the content of selected heavy metals and their fractions [J]. *Environmental Research*, 2017, **156**: 19-22.
- [4] Zhang W, Alvarez-Gaitan J P, Dastyar W, *et al.* Value-added products derived from waste activated sludge: a biorefinery perspective [J]. *Water*, 2018, **10**(5): 545.
- [5] Raheem A, Sikarwar V S, He J, *et al.* Opportunities and challenges in sustainable treatment and resource reuse of sewage sludge: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **337**: 616-641.
- [6] Wu H Y, Zhou Z Y, Zhang Y X, *et al.* Fluorescence-based rapid assessment of the biological stability of landfilled municipal solid waste [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **110**: 174-183.
- [7] Han R, Zhao C X, Liu J W, *et al.* Thermal characterization and syngas production from the pyrolysis of biophysical dried and traditional thermal dried sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **198**: 276-282.
- [8] Kwon E E, Lee T, Ok Y S, *et al.* Effects of calcium carbonate on pyrolysis of sewage sludge [J]. *Energy*, 2018, **153**: 726-731.
- [9] 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.
- [10] 李锦, 祖艳群, 李刚, 等. 载铜或铈生物炭吸附水体中 As(V) 的作用机制 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2211-2218.
- [11] Li J, Zu Y Q, Li G, *et al.* Mechanism of As(V) removal from water by lanthanum and cerium modified biochars [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2211-2218.
- [12] 赵华轩, 郎印海. 磁性生物炭对水中 CIP 和 OFL 的吸附行为和机制 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(8): 3729-3735.
- [13] Zhao H X, Lang Y H. Behaviors and mechanisms of CIP and OFL adsorption by magnetic biochar [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 3729-3735.
- [14] 于长江, 董心雨, 王苗, 等. 海藻酸钙/生物炭复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能和机制 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(8): 3719-3728.
- [15] Yu C J, Dong X Y, Wang M, *et al.* Preparation and characterization of a calcium alginate/biochar microsphere and its adsorption characteristics and mechanisms for Pb(II) [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(8): 3719-3728.
- [16] 陈友媛, 惠红霞, 卢爽, 等. 浒苔生物炭的特征及其对 Cr(VI) 的吸附特点和吸附机制 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(9): 3953-3961.
- [17] Chen Y Y, Hui H X, Lu S, *et al.* Characteristics of *Enteromorpha prolifera* biochars and their adsorption performance and mechanisms for Cr(VI) [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(9): 3953-3961.
- [18] 王红, 夏雯, 卢平, 等. 生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(9): 3944-3952.
- [19] Wang H, Xia W, Lu P, *et al.* Adsorption characteristics of biochar on heavy metals (Pb and Zn) in soil [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(9): 3944-3952.
- [20] 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 等. 铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(3): 1220-1232.
- [21] Zheng X Q, Wei A L, Zhang Y X, *et al.* Characteristic of nitrate adsorption in aqueous solution by iron and manganese oxide/biochar composites [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(3): 1220-1232.
- [22] Bogusz A, Oleszczuk P. Sequential extraction of nickel and zinc in sewage sludge-or biochar/sewage sludge-amended soil [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, **636**: 927-935.
- [23] Chen T, Zhou Z Y, Xu S, *et al.* Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **190**: 388-394.
- [24] Chen T, Zhou Z Y, Han R, *et al.* Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: impact factors and adsorption mechanism [J]. *Chemosphere*, 2015, **134**: 286-293.
- [25] 陈坦, 韩融, 王洪涛, 等. 污泥基生物炭对重金属的吸附作用 [J]. *清华大学学报 (自然科学版)*, 2014, **54**(8): 1062-1067.
- [26] Chen T, Han R, Wang H T, *et al.* Adsorption of heavy metals by biochar derived from municipal sewage sludge [J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 2014, **54**(8): 1062-1067.
- [27] Chen T, Zhang Y X, Wang H T, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **164**: 47-54.
- [28] Lu H L, Zhang W H, Yang U X, *et al.* Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar [J]. *Water*

- Research, 2012, **46**(3): 854-862.
- [22] Song Z G, Lian F, Yu Z H, *et al.* Synthesis and characterization of a novel MnO_x -loaded biochar and its adsorption properties for Cu^{2+} in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **242**: 36-42.
- [23] Rietra R P J J, Hiemstra T, van Riemsdijk W H. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite [J]. Environmental Science and Technology, 2001, **35**(16): 3369-3374.
- [24] Tonkin J W, Balistrieri L S, Murray J W. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model[J]. Applied Geochemistry, 2004, **19**(1): 29-53.
- [25] Han R, Liu J W, Zhang Y C, *et al.* Dewatering and granulation of sewage sludge by biophysical drying and thermo-degradation performance of prepared sludge particles during succedent fast pyrolysis[J]. Bioresource Technology, 2012, **107**: 429-436.
- [26] 范晓倩, 韩融, 徐东耀, 等. HCl 气体对污泥热解产物性质影响的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2014, **37**(1): 38-42.
- Fan X Q, Han R, Xu D Y, *et al.* Impact of feeding HCl on properties of products from sewage sludge pyrolyzing [J]. Environmental Science and Technology, 2014, **37**(1): 38-42.
- [27] Zhang B P, Xiong S J, Xiao B, *et al.* Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, **36**(1): 355-363.
- [28] Uchimiya M, Wartelle L H, Klasson K T, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, **59**(6): 2501-2510.
- [29] Liu Y N, Guo Z H, Sun Y, *et al.* Stabilization of heavy metals in biochar pyrolyzed from phytoremediated giant reed (*Arundo donax*) biomass[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, **27**(3): 656-665.
- [30] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, **57**(4): 603-619.



CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)