

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.7
第41卷 第7期

目次

中国钢铁行业大气环境影响 汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 贾敏, 郭静, 田军, 黄满堂, 崔维庚, 王彤, 李时蓓, 敬红, 甄瑞卿, 孙露, 成国庆 (2981)

华北地区大气细颗粒物(PM_{2.5})年际变化及其对土地利用/覆被变化的响应 杨伟, 姜晓丽 (2995)

郑州市民运会期间大气PM_{2.5}改善效果评估 王申博, 娄亚敏, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 张瑞芹 (3004)

成都夏冬季PM_{2.5}中水溶性无机离子污染特征 冯炎鹏, 张军科, 黄小娟, 刘琴, 张巍, 张建强 (3012)

川南自贡市大气颗粒物污染特征及传输路径与潜在源分析 雷雨, 张小玲, 康平, 王浩霖, 青泉, 欧奕含, 卢宁生, 邓中慈 (3021)

四川省典型行业挥发性有机物源成分谱 徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 王继钦, 王波 (3031)

成都市工业挥发性有机物排源成分谱 周子航, 邓也, 周小玲, 吴柯颖, 谭钦文, 尹代娟, 宋丹林, 陈秋宇, 曾文斌 (3042)

郑州市典型工业企业VOCs排放特征及风险评估 齐一谨, 倪经纬, 赵东旭, 杨艺, 韩丽岩, 李博伟 (3056)

阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响 牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 高千卓, 邓萌杰, 闫雨龙, 胡冬梅, 吴婧, 彭林 (3066)

典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性 景盛翱, 叶旭红, 高雅琴, 彭亚荣, 李英杰, 王倩, 沈建东, 王红丽 (3076)

华北地区典型重工业城市夏季近地面O₃污染特征及敏感性 欧盛菊, 魏巍, 王晓琦, 姚森, 周志博, 关攀博, 段文娇, 姚诗音 (3085)

稳定同位素模型解析大气氨来源的参数敏感性 顾梦娜, 潘月鹏, 何月欣, 田世丽, 王彦君, 吕雪梅, 倪雪, 孙杰, 吴电明, 方运震 (3095)

苏州市大气中汞的形态分布特征及来源分析 卢仁杰, 吴也正, 张晓婕, 沈莹, 吴福全, 薛媛媛, 邹强, 麻春艳 (3102)

轻型汽油车稳态工况下的尾气排放特征 谢岩, 廖松地, 朱曼妮, 王怡然, 王日起, 张立航, 余飞, 钟庄敏, 白莉, 黄江荣, 刘俊文, 郑君瑜 (3112)

非超低与超低排放煤电机组启动过程NO_x排放特征对比分析 李辉, 朱法华, 孙雪丽, 王宗爽, 王圣, 裴杰, 谭玉菲, 薛峰, 郭敏, 郑桂博 (3121)

邢台市道路可悬浮灰尘重金属污染特征及来源识别 宋怡, 卢新卫, 周潇, 葛子赫 (3130)

叶片微观结构变化对其颗粒物滞纳能力的影响 魏文俊, 王兵, 牛香 (3136)

关中平原降水氢氧稳定同位素特征及其水汽来源 赵明华, 陆彦玮, Rachana Heng, 司炳成 (3148)

岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析 田永著, 韩志伟, 赵然, 李耕, 曾祥颖, 黄家琰 (3157)

木沥河流域氮素污染及其污染源解析 齐冉, 徐菲菲, 杨帆, 颜昌宙 (3165)

辽河口沉积物环境要素时空动态及影响因素分析 齐玥, 孙永光, 马恭博, 吴楠, 付元宾 (3175)

鄱阳湖多尺度流域磷源输送特征及其生态效应 王朔月, 高扬, 陆瑶, 贾璐杰, 李兆喜, 马明真, 温学发 (3186)

象山港流域入湾河流水体中重金属风险评价及其来源解析 王磊, 汪文东, 刘懂, 李刚, 于红梅, 黄沙, 徐耀阳 (3194)

乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献 张慧, 王世亮, 余杨 (3204)

连云港海湾海域表层水体和沉积物中微塑料的分布特征 李征, 高春梅, 杨金龙, 吴立珍, 张硕, 刘艳华, 靳迪迪 (3212)

茅洲河流域民用井中耐药基因的分布特征与健康风险 吴黛灵, 邹海燕, 何璐茜, 高方舟, 应光国, 何良英 (3222)

金盆水库沉积物铁锰释放规律 路林超, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 张晗, 王晨旭, 司凡 (3231)

城市湖泊沉积物微塑料污染特征 王璇, 牛司平, 宋小龙, 饶竹, 战楠 (3240)

西藏尼洋河沉积物中微生物群落结构特征分析 刘晓丹, 黄毅, 王永花, 汪贝贝, 吴兵, 陆光华 (3249)

海水中的红霉素与营养盐对微藻的复合影响 王娜, 赵卫红, 苗辉 (3257)

梯级电站作用下牡丹江底栖动物沿程变化规律 温佳琦, 王皓冉, 陈永灿, 刘昭伟 (3266)

宁波市典型城市下垫面雨水径流污染特征解析 徐宇婕, 龚玥敏, 毕军鹏, 王洋, 程军蕊, 王侃 (3275)

分层型水库藻类垂向演替的水质与细菌种群调控 闫苗苗, 陈胜男, 黄廷林, 贾竞宇, 刘凯文, 苗雨甜, 宗容容 (3285)

长距离供水系统中消毒副产物分布特征及二次加氯的影响 毕薇薇, 叶胜, 于健全, 杨玉龙, 陈晨, 李青松, 马晓雁 (3297)

供水管网终端消毒副产物分布特征及预测模型 刘俊萍, 陈镜吉, 宋亚丽, 杨玉龙, 李青松, 马晓雁 (3307)

碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制 崔志文, 任艳芳, 王伟, 张黎明, 张陆云, 王曦玥, 何俊瑜 (3315)

弱磁场强化氧化石墨烯负载纳米零价铁(GO-nFe⁰/WMF)对水中Cr(VI)的去除特性及机制 计盟, 鲍建国, 朱晓伟, 杜江坤, 郑汉 (3326)

一硫代砷在针铁矿上的吸附及影响因素 廖丹雪, 单慧娟, 张进贤, 彭三曦, 黄健, 陈辉, 赵超然, 曾春芽 (3337)

生物滤池快速启动ANAMMOX运行策略及菌群特征 王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (3345)

低碳源条件下供氧模式对活性污泥系统脱氮性能的影响 张欣瑞, 池玉蕾, 王倩, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3356)

羟胺对厌氧氨氧化污泥群落的影响 邢崇阳, 范禹辰, 陈璇, 郭劲松, 申渝, 晏楠, 方芳, 陈猷鹏 (3365)

低温下丝状菌膨胀污泥的微生物多样性 高春娣, 张娜, 韩徽, 任浩, 李悦, 侯春艳, 王传德, 彭永臻 (3373)

我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化 董滨, 高君, 陈思思, 杨殿海, 戴晓虎 (3384)

城镇河流CO₂及CH₄排放与市政排水管网污水输入的关联影响 李磊, 陈浩, 朱奔, 王宇晖, 聂云汉, 赵昕, 贾其隆, 叶建峰 (3392)

控释尿素对黄河故道沙性潮土N₂O排放的影响 姜右锦, 袁俊吉, 丁维新, 刘阳, 张松林 (3402)

我国典型露地蔬菜生产中的温室气体排放 张芬, 程泰鸿, 陈新平, 王孝忠 (3410)

不同母质发育土壤Cd环境行为对水分管理模式的响应差异 黄敬, 李欣阳, 文沙, 蒋凯, 龙坚, 彭佩钦, 侯红波 (3418)

锰基改性生物炭对弱碱性Cd污染土壤团聚体结构以及Cd含量特征的影响 孙彤, 付宇童, 李可, 徐应明, 孙约兵 (3426)

钝化与叶面阻控对不同基因型红菜苔镉累积的影响 曹坤坤, 李成成, 胡学玉, 郭晓, 黄洋 (3434)

叶面喷施2,3-二巯基丁二酸对水稻幼苗镉吸收转运及抗氧化系统的影响 杨晓荣, 黄永春, 刘仲齐, 黄益宗, 程六龙, 张长波 (3441)

《环境科学》征订启事 (3011) 《环境科学》征稿简则 (3084) 信息 (3174, 3185, 3391)

碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制

崔志文^{1,2}, 任艳芳^{1,2,3*}, 王伟^{1,2}, 张黎明^{1,2}, 张陆云^{1,2}, 王曦玥^{1,2}, 何俊瑜^{1,2,3*}

(1. 常州大学环境与安全工程学院, 常州 213164; 2. 江苏省石油化工安全与环保工程研究中心, 常州 213164; 3. 贵州大学农学院, 贵阳 550025)

摘要: 通过对小麦秸秆生物炭(BC)进行碱和磁复合改性得到改性小麦秸秆生物炭(FKC),在 SEM-EDS、BET、FT-IR、XRD 和 VSM 等表征的基础上,研究了 FKC 对水中 Cd^{2+} 的吸附特性及温度、pH 值和投加量等对吸附特性的影响,探讨了碱和磁复合改性提高小麦秸秆生物炭吸附 Cd^{2+} 性能的机制. 结果表明,与 BC 相比,FKC 结构疏松多孔,表面积增加了 19.11 倍, O—H、C=O、C=C 等芳香族和含氧官能团数量增多,并且出现新的官能团 Fe—O. FKC 具有磁性,其磁化强度为 $8.43 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,能够回收重复使用. FKC 对 Cd^{2+} 的吸附更符合准二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型,表明其主要以化学吸附为主,FKC 的理论最大平衡吸附量为 $23.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是 BC 的 1.47 倍. FKC 对 Cd^{2+} 的吸附是自发的吸热过程. 在 pH 为 2~8 范围内,随 pH 的升高 FKC 的吸附能力逐渐提高. 生物炭的投加量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 较好. 经 3 次“吸附-解吸-再吸附”循环后,FKC 对 Cd^{2+} 的吸附量仍达到 $17.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,表明其有良好的重复利用性. 该研究结果可为碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭应用于 Cd 污染废水处理提供理论指导.

关键词: 生物炭(BC); 改性; 镉(Cd); 吸附特性; 回收利用

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)07-3315-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201912025

Adsorption Characteristics and Mechanism of Cadmium in Water by Alkali and Magnetic Composite Modified Wheat Straw Biochar

CUI Zhi-wen^{1,2}, REN Yan-fang^{1,2,3*}, WANG Wei^{1,2}, ZHANG Li-ming^{1,2}, ZHANG Lu-yun^{1,2}, WANG Xi-yue^{1,2}, HE Jun-yu^{1,2,3*}

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Petrochemical Safety and Environmental Engineering Research Center, Changzhou 213164, China; 3. College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Wheat straw biochar (BC) was modified by KOH and magnetics to generate composited modified biochar (FKC). Based on characterization by scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometry (SEM-EDS), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Fourier transform infrared (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and magnetic (VSM) techniques, the adsorption characteristics and mechanisms of Cd^{2+} in water and the effects of temperature, pH value, and dosage on the adsorption characteristics of FKC were studied. The results showed that the modified biochar was loose and porous. The specific surface area of FKC increased by 19.11 times, the number of aromatic and oxygen-containing functional groups such as O—H, C=O, and C=C increased, and a new functional group Fe—O formed compared to the BC. FKC is magnetic, and its magnetization is $8.43 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, which can be recycled and reused. The adsorption of Cd^{2+} by FKC fitted well with the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir model, indicating that chemical adsorption is the main adsorption mechanism. The theoretical maximum equilibrium adsorption capacity of FKC is $23.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which is 1.47 times that of BC. The thermodynamic parameters suggested the adsorption of Cd^{2+} by FKC was a spontaneous and endothermic process. The adsorption capacity increased with an increase of pH in the region 2-8, and a biochar dosage of $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ was used. After three cycles of adsorption-desorption-adsorption, the adsorption capacity of Cd^{2+} by FKC still reached $17.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, indicating that FKC has good reusability. These results can provide a theoretical basis for the application of KOH and magnet-modified biochar from wheat straw to remove heavy metals from contaminated wastewater.

Key words: biochar (BC); modification; cadmium (Cd); adsorption properties; recycling

重金属污染是当前重要的环境问题之一. 含镉(Cd)废水作为危害最严重的重金属废水之一,可通过采矿、冶金、染料和电镀等工业活动排放的废水进入水体环境,并进一步通过食物链的传递和富集最终转移到人体,导致心脑血管疾病、肾衰竭和癌症等,严重影响人类的健康^[1]. 因此如何有效处理含镉废水,已经成为国内外研究的热点.

目前对废水中重金属的处理方法主要有沉淀

收稿日期: 2019-12-03; 修订日期: 2020-01-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(31460100, 31660477); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJGX19-0635, SJGX19-0650); 常州大学人才引进项目(201709, 201710)

作者简介: 崔志文(1994~),男,硕士研究生,主要研究方向为污染控制与修复, E-mail: 1178315828@qq.com

* 通信作者, E-mail: yanfangren@126.com; junyue0303@126.com

法、吸附法、离子交换法和膜分离法等^[2],其中吸附法因其方法简单、经济高效和绿色环保而备受关注^[3]. 在吸附法中,吸附剂是决定重金属污染水体是否能成功修复的重要环节,因此,通过吸附法处理含有重金属的废水时,应开发高效、经济和安全的吸附剂^[4].

生物炭是由生物质原料在缺氧下经高温热解产生的高度芳香化的富碳物质,其呈碱性,比表面积大,表面含有丰富的官能团和大量的负电荷等,能有效吸附污染物^[5,6]. 同时,其原料来源广、成本低而备受关注. 但不同原料、不同热解温度和时间下制备的生物炭的性质和结构存在很大的不同,吸附重金属的能力存在明显的差异. 有研究表明,作物秸秆生物炭对重金属的吸附能力较畜禽粪便和木材生物炭好^[1].

小麦是我国主要的粮食作物之一,秸秆产量大,可用于制备生物炭,但大量的小麦秸秆被焚烧或堆置,不仅造成资源浪费而且导致环境污染. 因此利用小麦秸秆制备生物炭不仅实现农业废弃物资源化利用和减少其所引起的环境问题,而且因其具有良好的吸附性能可用于对重金属污染水体的治理和修复. Wang 等^[6]的研究表明,350℃和550℃两种炭化温度制备的小麦秸秆生物炭,比表面积分别为 $0.97 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,对 Cd^{2+} 的去除率均低于3%. 刘莹莹等^[7]的研究表明,小麦秸秆生物炭对 Cd^{2+} 最大理论吸附量仅为 $5.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Sun 等^[8]的研究表明,200℃下炭化得到的小麦秸秆生物炭,其比表面积为 $7.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容为 $0.000128 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,对溶液中 Cd^{2+} 的吸附量为 $12.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 由此可知,直接热解制备的生物炭比表面积较小,对溶液中 Cd^{2+} 的吸附量也较小,去除 Cd^{2+} 效果不够理想,因此如何提高其吸附性能成为近年来的研究热点.

大量研究表明,酸、碱、氧化剂、负磁、纳米和无机材料等可改变生物炭的结构和性质,从而提高其对重金属的吸附能力^[8-15]. Sizmur 等^[8]的研究表明,碱处理可增加生物炭的孔隙率和比表面积,产生大量的含氧官能团,从而提高对重金属的吸附性能. Sun 等^[9]的研究表明,用KOH改性小麦秸秆生物炭,其比表面积从 $7.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到了 $241.63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,同时芳香族和含氧官能团(如羧基)明显增加,其对 Cd^{2+} 的吸附量增加了1~2倍. Bashir 等^[10]的研究表明,用NaOH改性稻秆生物炭,增加了 COO^- 、 CH_2 和 $-\text{OH}$ 等官能团,导致其对 Cd^{2+} 的吸附量明显增加.

尽管生物炭经碱改性后,其吸附 Cd^{2+} 的能力有

较大的提高,但生物炭本身作为一种吸附材料如何有效地从水体分离出来,避免对水体造成二次污染,逐渐受到人们关注. Thines 等^[11]的研究表明,负磁改性可解决非磁性生物炭固液分离难的问题,表现出良好的回收再生应用潜力. 赵华轩等^[12]的研究表明, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeSO_4 改性后的芦苇秆生物炭的比饱和磁化强度为 $6.71 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,表现出较强的磁性. 朱司航等^[13]的研究表明, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 改性后的小麦秸秆生物炭具有超顺磁性,其磁化强度为 $6.96 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,能进行分离和回收. Tan 等^[14]的研究表明, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeSO_4 混合溶液改性后的稻秆生物炭具有良好的磁性,能稳定地分散在水溶液中,并可用永磁体将其从水溶液分离出来. 杜文琪等^[15]的研究表明, FeCl_3 和 FeCl_2 混合溶液改性后的谷壳生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量为 $8.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,经3次“吸附-再生-再吸附”,对 Cd^{2+} 的吸附量仍达到 $7.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,显示出良好的吸附稳定性. 但Sizmur 等^[8]的研究表明金属盐或金属氧化物改性生物炭,会堵塞孔隙,导致比表面积减小. Tan 等^[14]的研究表明,氧化铁堵塞了稻秆生物炭的孔隙,使其比表面积从 $5.398 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $3.49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Li 等^[16]的研究也表明, FeCl_3 改性油菜秸秆生物炭后,其比表面积从 $19.13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小到 $6.82 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 由此可见,单一的改性方法存在较多问题,如改性效果不佳、二次污染和对重金属固着能力不强等. 利用多种方法对生物炭进行复合改性的研究鲜见报道.

鉴于此,本研究利用小麦秸秆制备原始生物炭,并对其进行碱与磁复合改性,通过对其进行表征、吸附动力学及影响因子分析,探究复合改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附性能和机制,以期重金属污染治理及小麦秸秆的资源化利用提供理论依据.

1 材料与方 法

1.1 实验试剂

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、KOH、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 HNO_3 、HCl、NaOH和 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司.

1.2 生物炭的制备

1.2.1 原始生物炭的制备

小麦秸秆来源于江苏宿迁. 小麦秸秆洗净、烘干后粉碎过20目筛,置于管式炉中,通入 N_2 ,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,450℃下热解2h,自然冷却至室温后取出,去离子水洗至中性,80℃下烘干至恒重,即制得小麦秸秆生物炭^[17],记为BC.

1.2.2 碱和磁复合改性生物炭的制备

将BC浸渍在一定量 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH溶液中,

固液比 1:10 (g: mL), 100℃ 下加热搅拌 2 h, 自然冷却后过滤, 去离子水洗涤至 pH 不变, 80℃ 烘干, 即制得碱改性小麦秸秆生物炭^[18], 记为 KC. 将干燥后的 KC 浸渍在一定量 1 mol·L⁻¹ FeCl₃ 溶液中, 铁与生物炭质量比 1:2, 用 1 mol·L⁻¹ NaOH 调节 pH 至 11, 混合静置 4 h, 超声波处理 30 min, 80℃ 搅拌 2 h 后 80℃ 烘干, 去离子水洗涤至 pH 不变^[19], 即制得碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭, 记为 FKC.

1.3 生物炭的结构表征

采用带能谱的扫描电镜 (D/MAX2500, 日本) 观察 BC 和 FKC 的表面形貌特征, 采用吸附仪 (TriStar3020, 美国) 测定其比表面积和介孔结构分析, 采用傅立叶红外光谱仪 (Nicolet IS5, 美国) 测定其表面官能团, 采用 X 射线粉末衍射仪 (Smartlab9, 日本) 测定其晶体结构, 采用振动磁强计 (Lake Shore7404, 美国) 测定其磁化强度.

1.4 吸附实验

1.4.1 等温吸附

设置 Cd 初始质量浓度梯度为 0、10、20、30、40、50、70、90、110、130、150、200、250 和 300 mg·L⁻¹, 以 0.01 mol·L⁻¹ 的 Ca(NO₃)₂ 溶液作为背景电解质. 分别准确称取 0.05 g BC、KC 和 FKC 于 50 mL 聚乙烯离心管, 加入 25 mL 不同浓度 Cd²⁺ 溶液, 200 r·min⁻¹ 下恒温 (25℃ ± 0.5℃) 振荡 24 h 后, 过 0.45 μm 滤膜即为待测液.

1.4.2 吸附动力学

分别准确称取 0.05 g BC 和 FKC 于 50 mL 聚乙烯离心管, 加入 25 mL 50 mg·L⁻¹ 的 Cd²⁺ 溶液, 以 0.01 mol·L⁻¹ 的 Ca(NO₃)₂ 溶液作为背景电解质, 200 r·min⁻¹ 下恒温 (25℃ ± 0.5℃) 振荡 (THZ 型, 上海精宏实验设备有限公司), 分别在 5、10、20 min 及 0.5、1、2、4、8、12、24 和 36 h 取出一组离心管, 过 0.45 μm 滤膜即为待测液.

1.4.3 吸附热力学实验

分别准确称取 0.05 g BC 和 FKC 于 50 mL 聚乙烯离心管, 加入 25 mL 50 mg·L⁻¹ 的 Cd²⁺ 溶液, 温度设置为 25、30 和 35℃, 200 r·min⁻¹ 下恒温振荡 24 h 后, 过 0.45 μm 滤膜即为待测液.

1.4.4 溶液初始 pH 值对吸附的影响

分别准确称取 0.05 g BC 和 FKC 于 50 mL 聚乙烯离心管, 加入 25 mL 50 mg·L⁻¹ 的 Cd²⁺ 溶液, 用 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 或 NaOH 调节 pH 为 2、3、4、5、6、7 和 8, 200 r·min⁻¹ 下恒温 (25℃ ± 0.5℃) 振荡 24 h 后, 过 0.45 μm 滤膜即为待测液.

1.4.5 投加量对吸附的影响

分别准确称取一定量的 BC 和 FKC 于 50 mL 聚

乙烯离心管, 设投加量为 1、2、10 和 20 g·L⁻¹, 加入 25 mL 50 mg·L⁻¹ 的 Cd²⁺ 溶液, 200 r·min⁻¹ 下恒温 (25℃ ± 0.5℃) 振荡 24 h 后, 过 0.45 μm 滤膜即为待测液.

1.4.6 吸附-解吸

将等温吸附中吸附饱和后的 BC 和 FKC 分别加入到 25 mL 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液中, 200 r·min⁻¹ 下恒温 (25℃ ± 0.5℃) 振荡解吸 24 h, 用去离子水洗至 pH 不变, 烘干至恒重, 进行下一次吸附, 上述“吸附-解吸-再吸附”过程共循环 3 次, 每次吸附结束后过 0.45 μm 滤膜即为待测液.

以上每组实验均重复 3 次, 用原子吸收分光光度计 (AA7000, 日本) 测定待测液中 Cd²⁺ 浓度.

1.5 数据处理

通过平衡时生物炭对 Cd²⁺ 的吸附量 Q_e 和 Cd²⁺ 去除率来判断其吸附能力, 按公式 (1) 和 (2) 计算:

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

$$\eta = (c_0 - c_e)/c_0 \quad (2)$$

式中, Q_e 是平衡吸附量, mg·g⁻¹; c_0 是初始 Cd²⁺ 浓度, mg·L⁻¹; c_e 是平衡时 Cd²⁺ 浓度, mg·L⁻¹; m 是生物炭质量, g; V 是 Cd²⁺ 溶液体积, mL; η 是去除率, %.

通过准一级动力学方程 [式 (3)]、准二级动力学方程 [式 (4)] 和颗粒内扩散方程 [式 (5)] 分析生物炭对 Cd²⁺ 的吸附动力学:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$Q_t = k_2 Q_e^2 t / (1 + k_2 Q_e t) \quad (4)$$

$$Q_t = k_3 t^{1/2} \quad (5)$$

式中, Q_t 为 t 时吸附量, mg·g⁻¹; Q_e 为平衡时吸附量, mg·g⁻¹; k_1 (h⁻¹)、 k_2 [g·(mg·h)⁻¹] 和 k_3 [mg·(g·h^{1/2})⁻¹] 为动力学方程的速率常数.

通过 Langmuir 方程 [式 (6)] 和 Freundlich 方程 [式 (7)] 分析生物炭对 Cd²⁺ 的吸附等温线:

$$Q_e = Q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (6)$$

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (7)$$

通过分离因子与初始浓度的关系曲线判断吸附能力大小, 按公式 (8) 计算:

$$R_L = 1 / (1 + K_L c_0) \quad (8)$$

式中, c_e 为吸附平衡时 Cd²⁺ 浓度, mg·L⁻¹; Q_e 为吸附平衡时 Cd²⁺ 吸附量, mg·g⁻¹; K_L 为 Langmuir 模型参数, L·mg⁻¹; Q_m 为理论最大吸附量, mg·g⁻¹; K_F 为 Freundlich 模型参数, mg^{1- $\frac{1}{n}$} ·L ^{$\frac{1}{n}$} ·g⁻¹; n 为 Freundlich 模型参数.

通过吉布斯自由能变化(ΔG^0) [式(9)]、焓变(ΔS^0)和焓变(ΔH^0) [式(10)]分析生物炭对 Cd^{2+} 的吸附热力学:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \quad (9)$$

$$\ln K_L = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R \quad (10)$$

式中, R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; T 是热力学温度,K; K 是吸附量和平衡浓度的线性方程的截距, $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 FKC 与 KC 的性能比较

由图1(a)可知,随着初始 Cd^{2+} 浓度增大,BC、KC 和 FKC 对 Cd^{2+} 的吸附量逐渐增大. 在初始 Cd^{2+} 浓度为 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,FKC 的吸附量为 $23.05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,是 BC 的 1.66 倍,是 KC 的 1.27 倍. 可见经碱和磁复合改性后其对 Cd^{2+} 吸附性能较单

一碱改性进一步提高. 此外,由图1(b)可知,与 KC 相比,FKC 可以被外部磁场所吸引,说明磁改性有利于进行分离与回收. 综合比较,FKC 不仅 Cd^{2+} 吸附能力强而且有回收利用能力,所以本文主要分析 FKC 性质及其对 Cd^{2+} 的吸附特性.

2.2 FKC 的性质

2.2.1 表面形貌和元素分析

对 BC 和 FKC 进行 SEM-EDS 分析可知(图2), BC 结构紧致,表面附着杂质且几乎看不见孔隙. 碱和磁复合改性处理后,生物炭结构形貌发生显著变化,结构疏松,孔隙结构明显增多,呈蜂窝型,有利于 Cd^{2+} 扩散进入生物炭内部而被吸附; 表面杂质减少,可能是碱对灰分物质的腐蚀作用,导致其比表面积增大,使更丰富和活跃的吸附位点暴露出来^[20]. 一些白色颗粒物质负载于 FKC 表面,可能是 FeO_x ^[15].

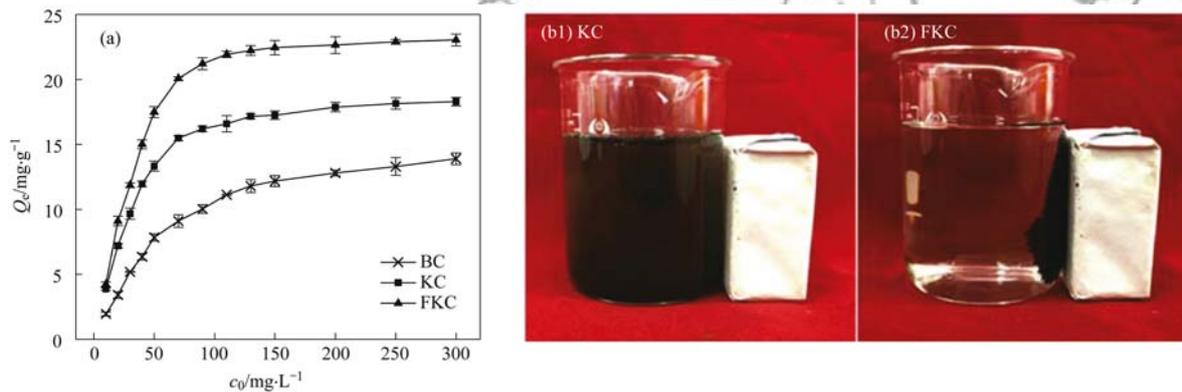


图1 FKC 和 KC 的性能比较

Fig. 1 Comparison of performance of FKC and KC

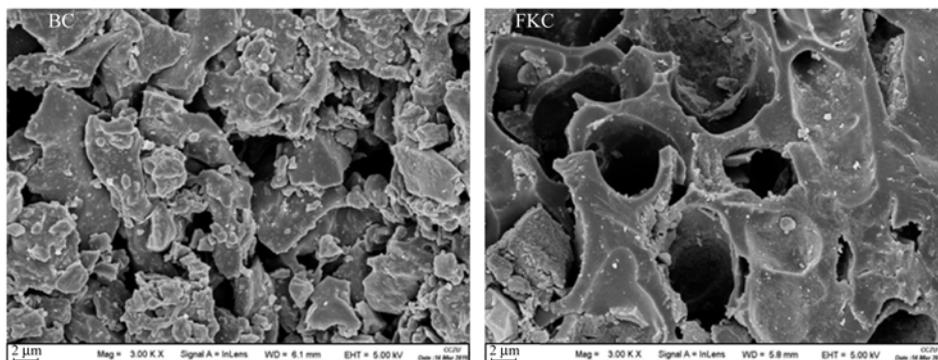


图2 BC 和 FKC 的扫描电镜图

Fig. 2 SEM of BC and FKC

由表1可知,与 BC 相比,FKC 中 C 和 O 含量有所提高,质量分数分别提高了 13.38% 和 5.46%,而 H 含量降低了 67.28%. FKC 的 O/C 较 BC 下降了 7.32%,说明碱和磁复合改性能降低生物炭的极性,有利于保持其在溶液中稳定的形态^[21]. FKC 的 H/C 比值较 BC 下降了

75.00%,表明 FKC 具有更强的芳香性^[22]. FKC 的 Na、K、Ca 和 Si 所占质量分数均降低,较 BC 分别降低了 44.00%、15.38%、60.00% 和 93.61%,说明碱和磁复合改性后灰分降低. FKC 的 Fe 含量增加,表明碱和磁复合改性后,Fe 成功负载于 BC 上,这与图1的结果相一致.

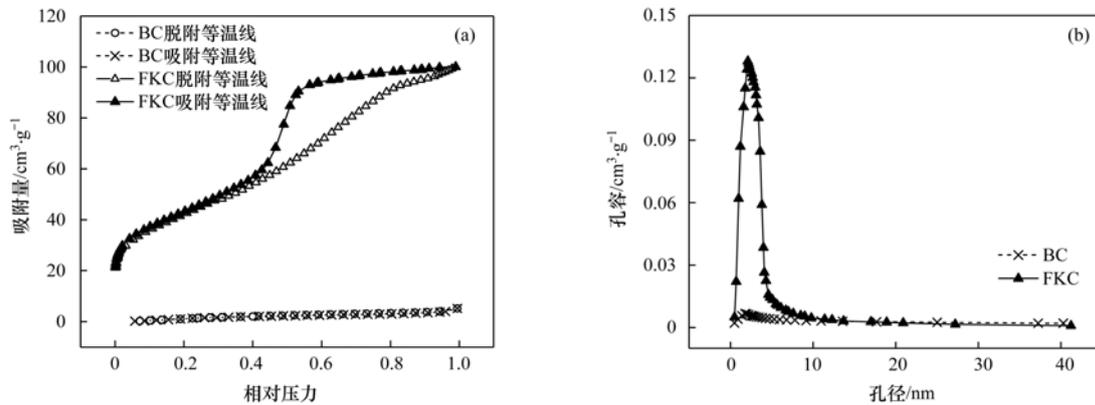
表 1 EDS 分析元素组成

Table 1 EDS analysis of element composition

生物炭	C/%	O/%	H/%	Na/%	K/%	Ca/%	Si/%	Fe/%	O/C	H/C
BC	60.25	24.91	7.06	0.25	0.13	0.05	7.35	0	0.41	0.12
FKC	68.31	26.27	2.31	0.14	0.11	0.02	0.47	2.37	0.38	0.03

2.2.2 比表面积和孔径

大量研究表明生物炭吸附能力与其比表面积密切相关. 从表 2 可知,FKC 的比表面积是 BC 的 20.11 倍,说明碱和磁复合改性使 BC 的结构变化很大,比表面积显著增加.

图 3 BC 和 FKC 的 N_2 吸附脱附曲线和孔径分布曲线Fig. 3 N_2 adsorption and desorption curves and pore size distribution curves of BC and FKC

BC 和 FKC 的孔容随孔径的变化如图 3(b) 所示,BC 的孔峰变化不明显,说明 BC 的孔容很小,BC 的总孔容为 $0.0067 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,表面孔径分布在 $2 \sim 5 \text{ nm}$ 范围内稍多,平均孔径为 3.14 nm . 改性后,FKC 孔径分布特征发生改变,在 $2 \sim 10 \text{ nm}$ 区间集聚,平均孔径为 7.12 nm . 而 FKC 在 $2 \sim 5 \text{ nm}$ 范围内出现明显的孔峰,其总孔容为 $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 由表 2 可知,FKC 总孔容较 BC 增大了 19.40 倍,平均孔径增大了 2.27 倍,说明碱和磁复合改性具有扩孔作用,从而扩大了生物炭的比表面积并且增加了中孔数量.

表 2 BC 和 FKC 的微观结构性质

Table 2 Microstructural properties of BC and FKC

生物炭	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/ nm
BC	7.37	0.0067	3.14
FKC	152.24	0.13	7.12

2.2.3 表面官能团种类

为了分析碱和磁复合改性对官能团的影响,对 FKC 和 BC 进行了 FT-IR 分析. 由图 4 可知, $3750 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,BC 和 FKC 均有明显宽阔而强烈的吸收峰,为羧基、羟基和羰基上自由或缔合 O—H 的伸缩振动,有利于发生离子交换吸附^[23]; $3750 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,FKC 吸收峰数量明显多

如图 3(a) 所示,BC 和 FKC 对 N_2 的吸附曲线均符合 IUPAC 中第 IV 类相,说明二者均为中孔毛细凝聚型吸附材料. BC 为 H3 滞后环,而 FKC 为 H2 滞后环,说明 BC 的孔隙是由片状粒子堆积形成的,而 FKC 的孔隙是由多孔吸附质或均匀粒子堆积造成的.

于 BC,且在 3450 cm^{-1} 附近,FKC 含氧官能团吸收峰峰强增加,波峰变宽,说明碱和磁复合改性后含氧官能团大量增加,提高了阳离子交换容量,从而提高对 Cd^{2+} 的吸附能力. $1700 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 之间为 C=O 的伸缩振动,表明 BC 和 FKC 表面含有羧基、酯基或醛基等官能团,FKC 的吸收峰较 BC 更强更尖锐,表明碱和磁复合改性后 C=O 增多,易与 Cd^{2+} 发生络合作用^[24]. $1500 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,

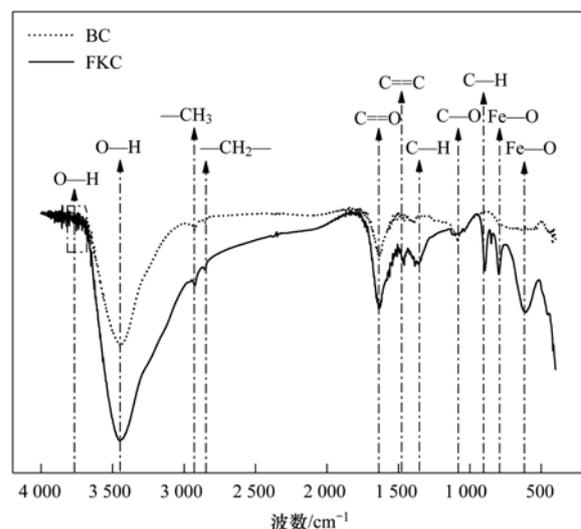


图 4 BC 和 FKC 的红外图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of BC and FKC

FKC 有一个小而尖锐的吸收峰,为芳环的 C=C 伸缩振动峰,表明 FKC 具有较高的芳香性和稳定性^[25]. 1 380 cm^{-1} 和 900 cm^{-1} 左右,FKC 出现芳香 C—H 间的变形振动形成的吸收峰,说明 FKC 芳香化程度高^[20],这与 H/C 比的结果相一致. 有研究发现芳香结构可作为电子供体与溶液中 Cd^{2+} 产生阳离子- π 的配键作用,有利于吸附 Cd^{2+} ^[4]. 1 200 cm^{-1} 左右为醚类(如香/烷基醚键、苯酚和内酯)的 C—O 伸缩振动峰,FKC 峰强较 BC 略微减小,说明极性含氧官能团少量减少,使 FKC 表面极性减小,提高了其在水溶液中的稳定性^[26],这与改性后 O/C 比值略微减少,极性减小的结果相一致. FKC 在 796 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 左右出现了新的 Fe—O 特征峰,表明 Fe_3O_4 成功负载于 FKC 上^[27]. 有研究表明 Cd^{2+} 与 Fe 氧化物有较高的亲和力,Fe 氧化物的存在增强了络合吸附作用^[28].

2.2.4 矿物组成

由图 5 可知,BC 和 FKC 的衍射图谱峰变化大致相同,与 Bashir 等^[10]的研究结果相一致,在扫描角度(2θ)约 23° 时出现一个小山丘状的肩峰,此类为有序碳层结构的特征峰,表明 BC 和 FKC 均有经典的芳香化碳结构^[29],FKC 衍射峰较 BC 变得更低、更宽,表明其纤维素结晶度降低,说明 FKC 中有机碳可能是无定形碳,无定形碳的存在会增加比表面积,从而提高对重金属的吸附能力^[30]. 在 35.5° 时 FKC 中产生宽而尖锐的特征衍射峰,表明 FKC 中存在 Fe_3O_4 的晶体结构^[31],该结果与 FT-IR 表征结果一致.

2.2.5 磁学性能

利用 VSM 分析 FKC 的磁学性能,如图 6 所示,FKC 的饱和磁化强度(M_s)为 $8.43 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,磁滞回线过原点且以原点成中心对称,剩余磁感应强度(B_r)和矫顽力(H_c)为 0,说明 FKC 具有超顺磁性,可进行回收利用.

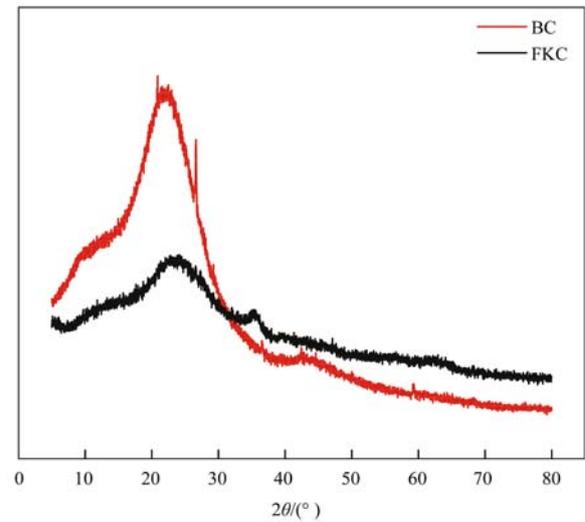
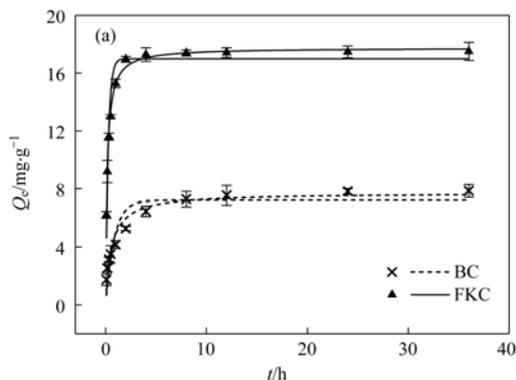


图 5 BC 和 FKC 的 X 射线衍射图谱

Fig. 5 XRD patterns of BC and FKC

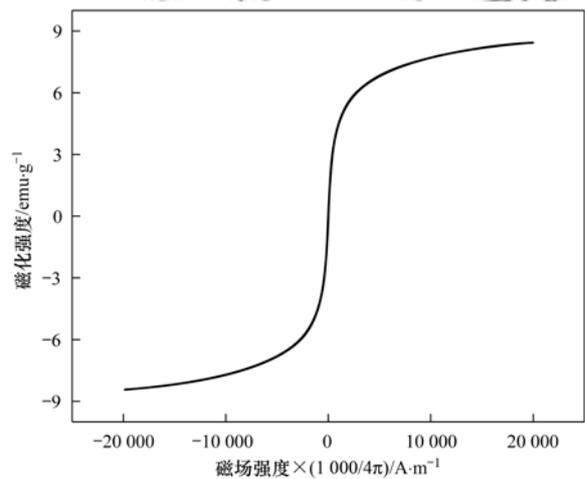


图 6 FKC 的磁滞回线

Fig. 6 Magnetization curves of FKC

2.3 FKC 和 BC 对 Cd^{2+} 的吸附动力学

由图 7(a)可知,BC 和 FKC 对溶液中 Cd^{2+} 的吸附随时间推进均呈先快后慢的变化趋势,均可分为快反应和慢反应两个阶段. 0~4 h 内为 BC 的快反应阶段,在第 4 h 时,BC 对 Cd^{2+} 吸附量为 6.46

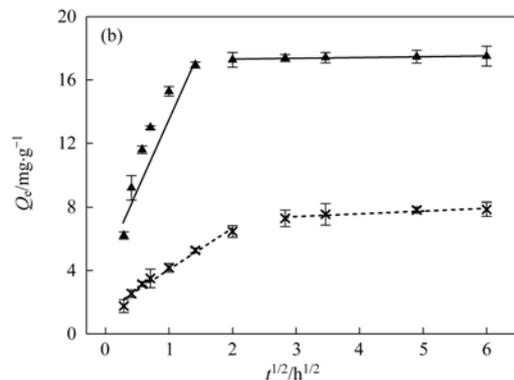


图 7 BC 和 FKC 对 Cd^{2+} 吸附的动力学方程拟合

Fig. 7 Kinetic equation fitting for Cd^{2+} adsorption by BC and FKC

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 达到其最终吸附量的 82.24%, 4 h 后为慢反应阶段, 吸附速率减小, 吸附逐渐趋于平衡. 对于 FKC, 0~2 h 为其快反应阶段, 在第 2 h 时, FKC 对 Cd^{2+} 吸附量为 $16.94 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 达到其最终吸附量的 96.83%, 2 h 后为慢反应阶段. 可见, FKC 吸附速率和吸附量均高于 BC.

通过对 FKC 和 BC 的动力学数据进行拟合以深入分析二者对 Cd^{2+} 吸附过程. 由表 3 可知, 准一级动力学方程和准二级动力学方程均能较好地拟合 FKC 和 BC 对 Cd^{2+} 吸附过程, 但准二级动力学方程的 R^2 更高, 且拟合出的吸附量 Q_e (BC 为 $7.71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, FKC 为 $17.74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 与实验数据 (BC 为 $7.86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, FKC 为 $17.50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 相差更小, 因此可用准二级动力学方程描述 BC 和 FKC 对 Cd^{2+} 的吸附过程, 表明该过程受化学吸附控制, Cd^{2+} 与 FKC、BC 间共享或交换电子是主要影响因素^[32], 这与 Sun 等^[9]的研究结果相一致. FKC 的准二级动力学方程 k_2 大于 BC, 进一步说明碱和磁复合改性提高了吸附速率.

表 3 BC 和 FKC 对 Cd^{2+} 的吸附动力学拟合参数

Table 3 Kinetic fitting parameters for Cd^{2+} adsorption by BC and FKC

生物炭	准一级动力学方程			准二级动力学方程			颗粒内扩散方程					
	Q_e / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1 / h^{-1}	R^2	Q_e / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_2 / $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$	R^2	k_{d1} / $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{1/2})^{-1}$	C_1	R_1^2	k_{d2} / $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{1/2})^{-1}$	C_2	R_2^2
BC	7.22	1.18	0.865	7.71	1.73	0.944	2.62	1.45	0.972	0.17	6.89	0.888
FKC	17.00	3.82	0.935	17.74	6.14	0.995	9.00	5.44	0.899	0.05	17.22	0.889

2.4 FKC 和 BC 对 Cd^{2+} 的等温吸附

由图 8(a) 可知, 随着溶液中 Cd^{2+} 平衡浓度的增大, FKC 和 BC 对 Cd^{2+} 的吸附量逐渐增大. Cd^{2+} 浓度在 $0\sim 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BC 和 FKC 对 Cd^{2+} 的吸附量均迅速增大, 由 0 分别迅速增加到 $7.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $17.49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 随着 Cd^{2+} 浓度的增加, BC 和 FKC 对 Cd^{2+} 的吸附量增加较小, 趋于平衡, 在 $110\sim 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 时, BC 和 FKC 对 Cd^{2+} 吸附量分别仅从 $11.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $21.93 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 13.90

通过颗粒内扩散方程可分析 BC 和 FKC 对 Cd^{2+} 吸附过程中的控速步骤和吸附机制, 拟合结果见图 7(b). BC 和 FKC 对 Cd^{2+} 吸附过程均分两个阶段, 第一阶段为快反应阶段, 斜率大, 吸附量增加快, 这与图 7(a) 的结果相一致, 主要是 Cd^{2+} 通过液膜扩散到 BC 和 FKC 表面. BC 和 FKC 的 k_{d1} 值均大于 k_{d2} 的值, c_1 值均小于 c_2 值 (表 3), 其中 FKC 的 k_{d1} 和 c_1 值均大于 BC, 表明 Cd^{2+} 在溶液-生物炭两相最初的浓度差引起的传质驱动力和充足的吸附位点是 BC 和 FKC 吸附 Cd^{2+} 的初期速率较大的重要原因, 这与表征结果相一致. 随着吸附时间的延长, 第二阶段为慢反应阶段, 吸附速率减小, 即吸附平衡阶段, 这是由于 BC 和 FKC 表面的吸附位点基本饱和, Cd^{2+} 浓度差减小, 颗粒内扩散作用减弱, 吸附趋于饱和^[33].

BC 和 FKC 颗粒内扩散方程拟合直线的延长线均不过原点, 说明吸附速率除受颗粒内扩散影响外, 还受离子交换和沉淀等影响^[34], 这与表 3 中准二级动力学方程能更好地描述 Cd^{2+} 在 BC 和 FKC 上的吸附动力学这一结论相一致.

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $23.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

由表 4 可知, Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好地拟合 BC 和 FKC 的吸附数据, 两个模型相比, Langmuir 模型的 R^2 更高, 特别是 FKC, 说明 Langmuir 模型能更好地描述吸附过程, 表明 BC 和 FKC 对 Cd^{2+} 的吸附均为单分子层吸附. Langmuir 模型参数 K_L 表示吸附剂与吸附质之间的亲和力, 数值越大, 吸附亲和力越大, 越有利于吸附^[31]. FKC 的 K_L 值大于 BC 的 K_L 值 (表 4), 说明 FKC 对 Cd^{2+}

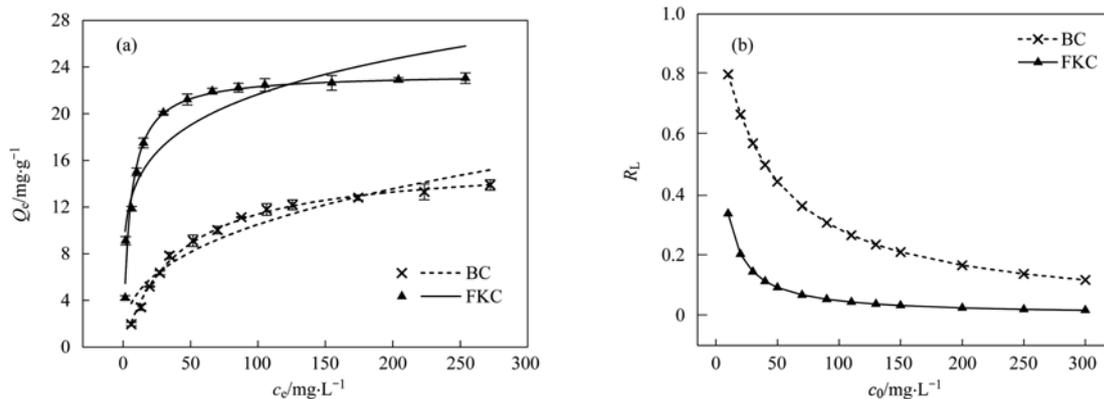


图 8 BC 和 FKC 对 Cd^{2+} 的吸附等温线以及分离因子与初始浓度关系曲线

Fig. 8 Adsorption isotherms of Cd^{2+} by BC and FKC and the relationship between the separation factor and initial concentration

有更大的吸附亲和力. BC 和 FK C 的理论最大平衡吸附量 Q_m 分别为 $15.94 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $23.44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, FK C 比 BC 高 47.05%, 说明碱和磁复合改性后吸附量得到提高, 但吸附量提高的幅度低于比表面积增加的幅度(表 2), 进一步说明该吸附主要是由化学吸附控制^[9,21,35].

Langmuir 方程可以定义成为一个无量纲的分离因子 R_L . 由图 8(b) 可知, BC 的 R_L 值在 0.1173 ~ 0.7996 之间, FK C 的 R_L 值在 0.0167 ~ 0.3373 之间, 二者的 R_L 均为 $0 < R_L < 1$, 表明 BC 和 FK C 均具有有效的吸附能力^[26], 同时 FK C 的 R_L 值均低于

BC, 说明 FK C 对 Cd^{2+} 有更强的亲和力^[21], 与等温吸附特征[图 8(a)]相一致. 另外, 由图 8(b) 可知, 均随初始浓度的增加 BC 和 FK C 的 R_L 值均逐渐降低, 说明较高的初始浓度有利于吸附.

Freunlich 模型参数 $1/n$ 和 K_F 可以反映 Cd^{2+} 浓度对吸附量影响的大小. 由表 4 可知, 与 BC 相比, FK C 的 $1/n$ 值减小, K_F 值增大, 表明小麦秸秆生物炭经过碱磁复合改性后对 Cd^{2+} 有更高的分配系数, 即吸附性能提高. BC 和 FK C 的 $1/n$ 均 < 1 表明该吸附行为是一种非线性等温吸附, 说明 BC 和 FK C 吸附 Cd^{2+} 存在多种机制^[29].

表 4 BC 和 FK C 对 Cd^{2+} 的吸附等温线拟合参数

Table 4 Isotherm fitting parameters for Cd^{2+} adsorption of BC and FK C

生物炭	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mg}^{1-\frac{1}{n}}\cdot\text{L}^{\frac{1}{n}}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2
BC	0.025	15.94	0.996	1.93	0.37	0.921
FKC	0.196	23.44	0.971	9.13	0.19	0.829

2.5 温度对 FK C 和 BC 吸附 Cd^{2+} 的影响

在 25、30 和 35℃ 下, BC 和 FK C 对 Cd^{2+} 的 Langmuir 吸附等温线如图 9(a) 所示, BC 和 FK C 对 Cd^{2+} 的吸附量随温度的上升而增大, 表明二者对 Cd^{2+} 的吸附均是一个吸热过程.

吉布斯自由能变化 (ΔG^0) 的绝对值可反映吸附过程的推动力, 由表 5 可以看出, BC 和 FK C 的 ΔG^0 均为负值, 表明其对 Cd^{2+} 的吸附均是自发的过程, 且随着温度的提高, ΔG^0 的绝对值均增加, 说明提高温度能增强吸附的推动力. 在同一温度下, 与 BC 相

比, FK C 的 ΔG^0 的绝对值增加, 说明碱磁复合改性能提高 Cd^{2+} 吸附推动力. 熵变 (ΔS^0) 描述吸附过程中分子在固液界面排列的混乱程度. FK C 的 ΔS^0 值高于 BC(表 5), 说明 FK C 固液界面的自由度增大, 体系无序性增加^[24]. 焓变 (ΔH^0) 的绝对值大小反映 Cd^{2+} 与生物炭之间的作用力. 从表 5 可知, BC 和 FK C 的 ΔH^0 均为正值, 说明二者对 Cd^{2+} 的吸附过程均为吸热反应, 表明提高温度有利于吸附, 这与图 9(a) 中的结果一致. 与 BC 相比, FK C 的 ΔH^0 绝对值变大, 说明碱和磁复合改性提高了吸附作用力.

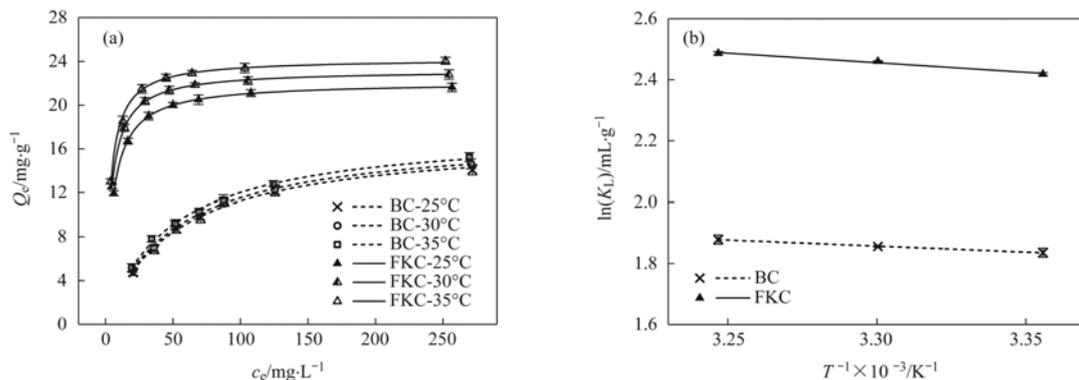


图 9 BC 和 FK C 在不同温度下的 Langmuir 方程曲线图以及 $\ln K_L$ 和 $1/T$ 的线性关系

Fig. 9 Langmuir equation graph of BC and FK C at different temperatures and linear relationships between $\ln K_L$ and $1/T$

表 5 BC 和 FK C 对 Cd^{2+} 吸附的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of adsorption of Cd^{2+} by BC and FK C

生物炭-温度	$K/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
BC-25℃	6.27	-4.55	3.26	26.19
BC-30℃	6.39	-4.67	3.26	26.19
BC-35℃	6.54	-4.81	3.26	26.19
FKC-25℃	11.22	-5.99	5.27	37.80
FKC-30℃	11.70	-6.20	5.27	37.80
FKC-35℃	12.02	-6.37	5.27	37.80

BC 和 FK C 的 ΔG^0 值均处于 $-20 \sim 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,且其 ΔH^0 的绝对值也均处于 $0 \sim 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 间,说明其吸附过程以物理吸附为主^[23]. BC 和 FK C 的 ΔH^0 值分别为 $3.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $5.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明 FK C 对 Cd^{2+} 的吸附过程中不仅有氢键力和偶极间作用力,而且同时存在范德华力和疏水键力^[36].

2.6 溶液 pH 值对 FK C 和 BC 吸附 Cd^{2+} 的影响

pH 会影响重金属形态,也会改变生物炭的表面电荷密度^[24]. pH 过低不利于吸附的进行,而 pH 值过高会导致 Cd^{2+} 沉淀^[25],因此本实验研究了在 $2 \sim 8$ 范围内 pH 对 BC 和 FK C 吸附 Cd^{2+} 的影响. 从图 10 中可知,BC 和 FK C 对 Cd^{2+} 的去除率均随着 pH 值升高而增大,说明较高 pH 能增强生物炭的吸附能力. 在溶液初始 pH 为 $2 \sim 3$ 范围内,去除率缓慢上升,pH 达到 $3 \sim 6$ 范围内,去除率急剧增加,BC 和 FK C 的去除率分别从 25.16% 和 39.83% 增加到 30.55% 和 70.10% ,在 pH $6 \sim 8$ 范围内,去除率增速减缓趋于稳定. 在低 pH 条件下去除率低,可能是由于一方面溶液中 H^+ 浓度高,溶液中大量存在的 H^+ 与 Cd^{2+} 存在竞争,导致生物炭没有足够的吸附点位来吸附 Cd^{2+} ; 另一方面,由于 $\text{pH}_{\text{溶液}} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ (BC 和 FK C 的 pH_{pzc} 分别为 5.6 和 7.2),酸性含氧官能团带正电,与 Cd^{2+} 有排斥作用^[26]. 随着 pH 的升高,去除率增大,这是由于溶液中 H^+ 浓度降低, H^+ 与 Cd^{2+} 的竞争减弱, Cd^{2+} 易与表面带负电荷的结合位点相结合^[25].

在任一 pH 值条件下,FK C 对 Cd^{2+} 的去除率均高于 BC(图 10),FK C 对 Cd^{2+} 的最大去除率比 BC 高出 42.01% ,说明碱磁复合改性能提高生物炭对 pH 值的适应性^[21].

2.7 FK C 和 BC 投加量对 Cd^{2+} 吸附的影响

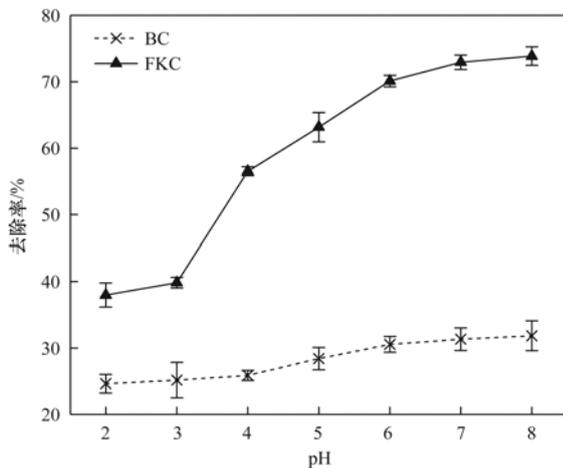


图 10 溶液初始 pH 对 BC 和 FK C 吸附 Cd^{2+} 的影响

Fig. 10 Effect of initial pH of solution on adsorption of Cd^{2+} by BC and FK C

投加量是影响吸附进程的重要因素. 由图 11 可知,随投加量的增加,BC 和 FK C 对 Cd^{2+} 的去除率均逐渐增大,当投加量从 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到 $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,BC 和 FK C 的去除率分别从 28.0% 和 52.0% 增加到 54.8% 和 95.8% ,这是因为吸附位点数量和比表面积与投加量正相关^[37]. 但是单位吸附量反而减少,分别从 $14.00 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $26.00 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $1.37 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.40 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 这可能是由于大量的吸附位点争夺有限的 Cd^{2+} ,导致吸附量的减小^[38]; 此外,投加量过多会产生团聚现象,吸附位点重叠, Cd^{2+} 扩散受阻^[38].

与 BC 相比,在投加量较低时,FK C 去除率和吸附量均明显大于 BC(图 11),说明碱和磁复合改性后以较低的用量可取得较好的吸附效果. 总体来看, $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的投加量较好.

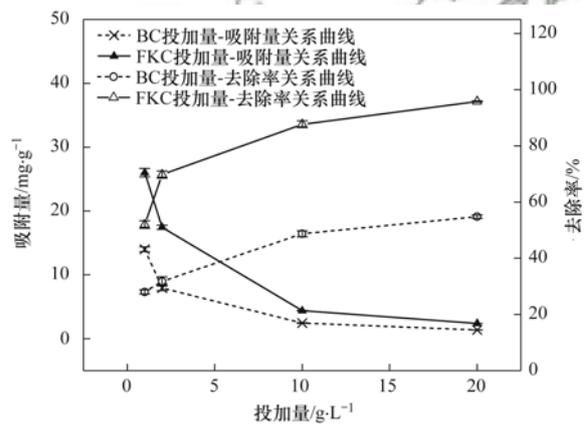


图 11 投加量对 BC 和 FK C 吸附 Cd^{2+} 的影响

Fig. 11 Effect of dosage on adsorption of Cd^{2+} by BC and FK C

2.8 FK C 和 BC 吸附-解吸

解吸再生能力是体现生物炭性能的重要指标. 由图 12 可知,3 次“吸附-解吸-再吸附”后 BC 和 FK C 对 Cd^{2+} 的吸附量分别从 $13.90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 23.05

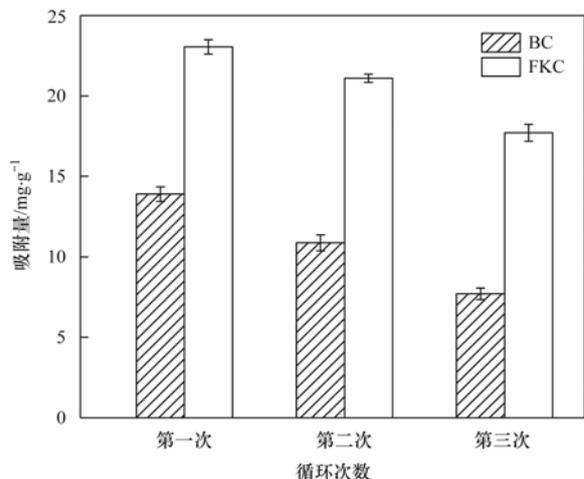


图 12 循环次数对 BC 和 FK C 吸附 Cd^{2+} 的影响

Fig. 12 Regeneration cycles of BC and FK C for Cd^{2+} removal

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降到 $7.71\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $17.71\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明在解吸过程中其吸附位点不可完全逆转^[13], FKC 对 Cd^{2+} 的吸附量均明显高于 BC, 且经 3 次循环后 FKC 对 Cd^{2+} 的吸附量仍较高, 表明碱磁复合改性能提高小麦秸秆生物炭对 Cd^{2+} 的固着能力, 可重复利用^[15, 39].

3 结论

(1) FKC 孔隙发达, 中孔数量增多, 比表面积增大, 芳香性提高, 极性减小, 有利于对水溶液中 Cd^{2+} 的吸附和稳定. FKC 表面具有大量 O—H、C=O 等含氧官能团和铁的氧化物, 有利于与 Cd^{2+} 发生离子反应和络合作用. 此外, FKC 具有磁性, 能够回收利用.

(2) FKC 对 Cd^{2+} 的吸附更符合准二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型, 表明该过程主要受化学吸附所控制, FKC 的理论最大平衡吸附量为 $23.44\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 是 BC 的 1.47 倍. FKC 对 Cd^{2+} 的吸附是自发的吸热过程, 其吸附过程中不仅存在氢键力和偶极间作用力, 而且存在范德华力和疏水键力. 热力学结果表明碱和磁复合改性有助于提高生物炭吸附 Cd^{2+} 的推动力.

(3) 较高 pH 能提高 FKC 对 Cd^{2+} 的吸附能力, 且 FKC 对 pH 值有较强的适应性. FKC 的投加量以 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 较好, 对 Cd^{2+} 的去除率可达到 87.70%. 经过 3 次“吸附-解吸-吸附”循环后, FKC 对 Cd^{2+} 的吸附量仍达到 $17.71\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明 FKC 可重复利用.

参考文献:

- [1] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹. 小麦秸秆生物炭对水中 Cd^{2+} 的吸附特性研究[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(2): 551-559.
Ma F F, Zhao B W, Diao J R. Adsorptive characteristics of cadmium onto biochar produced from pyrolysis of wheat straw in aqueous solution[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(2): 551-559.
- [2] Atar N, Olgun A, Wang S B. Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: batch and fixed-bed system studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **192**(2): 1-7.
- [3] Zeng G M, Liu Y Y, Tang L, et al. Enhancement of Cd(II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **259**: 153-160.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Wang Y, Liu R H. Comparison of characteristics of twenty-one types of biochar and their ability to remove multi-heavy metals and methylene blue in solution[J]. Fuel Processing Technology, 2017, **160**: 55-63.
- [7] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 不同作物原料热裂解生物炭对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2012, **21**(1): 146-152.
Liu Y Y, Qin H Z, Li L Q, et al. Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, **21**(1): 146-152.
- [8] Sizmur T, Fresno T, Akgül G, et al. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water [J]. Bioresource Technology, 2017, **246**: 34-37.
- [9] Sun K J, Tang J C, Gong Y Y, et al. Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(21): 16640-16651.
- [10] Bashir S, Zhu J, Fu Q L, et al. Comparing the adsorption mechanism of Cd by rice straw pristine and KOH-modified biochar [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, **25**(12): 11875-11883.
- [11] Thines K R, Abdullah E C, Mubarak N M, et al. Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: a review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, **67**: 257-276.
- [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.
Zhao H X, Lang Y H. Behaviors and mechanisms of CIP and OFL adsorption by magnetic biochar [J]. Environmental Science, 2018, **39**(8): 3729-3735.
- [13] 朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 等. 针铁矿改性生物炭对砷吸附性能[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2773-2782.
Zhu S H, Zhao J J, Yin Y J, et al. Application of goethite modified biochar for arsenic removal from aqueous solution [J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2773-2782.
- [14] Tan Z X, Wang Y H, Kasiuliene A, et al. Cadmium removal potential by rice straw-derived magnetic biochar [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2017, **19**(3): 761-774.
- [15] 杜文琪, 曹玮, 周航, 等. 磁性生物炭对重金属污染废水处理条件优化及机理[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(2): 492-500.
Du W Q, Cao W, Zhou H, et al. Optimization and the mechanism in treatment of heavy metals wastewater with magnetic biochar [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(2): 492-500.
- [16] Li B, Yang L, Wang C Q, et al. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes [J]. Chemosphere, 2017, **175**: 332-340.
- [17] Mohanty P, Nanda S, Pant K K, et al. Evaluation of the physicochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: effects of heating rate [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, **104**: 485-493.
- [18] Li Y C, Shao J A, Wang X H, et al. Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target component (furfural) adsorption [J]. Energy & Fuels, 2014, **28**(8): 5119-5127.
- [19] Wu Y, Zhang P Y, Zhang H B, et al. Possibility of sludge conditioning and dewatering with rice husk biochar modified by ferric chloride [J]. Bioresource Technology, 2016, **205**: 258-263.

- [20] Lin L N, Qiu W W, Wang D, *et al.* Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: characterization and mechanism [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, **144**: 514-521.
- [21] 平巍, 吴彦, 杨春霞, 等. 香蕉皮改性材料对废水中二价 Cd 离子的吸附特性与机理[J]. *农业工程学报*, 2019, **35**(8): 269-279.
Ping W, Wu Y, Yang C X, *et al.* Properties and mechanism of Cd(II) adsorption from waste water by modified banana peel [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, **35**(8): 269-279.
- [22] Singh B, Singh B P, Cowie A L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, **48**(7): 516-525.
- [23] Zhang S Q, Yang X, Liu L, *et al.* Adsorption behavior of selective recognition functionalized biochar to Cd(II) in wastewater[J]. *Materials*, 2018, **11**(2): 299.
- [24] Wu Q, Chen J, Clark M, *et al.* Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures [J]. *Applied Surface Science*, 2014, **311**: 264-272.
- [25] Nassar N N. Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **184**(1-3): 538-546.
- [26] Awwad A M, Salem N M. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) biosorption onto loquat (*Eriobotrya japonica*) leaves[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, **18**(5): 486-493.
- [27] Bakshi S, Banik C, Rathke S J, *et al.* Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes[J]. *Water Research*, 2018, **137**: 153-163.
- [28] Noraini M N, Abdullah E C, Othman R, *et al.* Single-route synthesis of magnetic biochar from sugarcane bagasse by microwave-assisted pyrolysis[J]. *Materials Letters*, 2016, **184**: 315-319.
- [29] Li N, Yang S G, Chen J, *et al.* Electro-adsorption of tetracycline from aqueous solution by carbonized pomelo peel and composite with aniline [J]. *Applied Surface Science*, 2016, **386**: 460-466.
- [30] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, *et al.* Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(4): 1247-1253.
- [31] Trakal L, Veselskú V, Šafařík I, *et al.* Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **203**: 318-324.
- [32] Ali R M, Hamad H A, Hussein M M, *et al.* Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis [J]. *Ecological Engineering*, 2016, **91**: 317-332.
- [33] Belayachi A, Bestani B, Bendraoua A, *et al.* The influence of surface functionalization of activated carbon on dyes and metal ion removal from aqueous media [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, **57**(37): 17557-17569.
- [34] Kołodziejka D, Wnętrzak R, Leahy J J, *et al.* Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **197**: 295-305.
- [35] Peng H B, Gao P, Chu G, *et al.* Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **229**: 846-853.
- [36] Von Oepen B, Kördel W, Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline [J]. *Chemosphere*, 1991, **22**: 285-304.
- [37] Nair V, Panigrahy A, Vinu R. Development of novel chitosan-lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **254**: 491-502.
- [38] Rahmani A, Mousavi H Z, Fazli M. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals [J]. *Desalination*, 2010, **253**(1-3): 94-100.
- [39] 胡学玉, 陈窃君, 张沙沙, 等. 磁性玉米秸秆生物炭对水体中 Cd 的去除作用及回收利用 [J]. *农业工程学报*, 2018, **34**(19): 208-218.
Hu X Y, Chen Y J, Zhang S S, *et al.* Cd removal from aqueous solution using magnetic biochar derived from maize straw and its recycle [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, **34**(19): 208-218.

CONTENTS

Contribution of Emissions from the Iron and Steel Industry to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (2981)
Interannual Characteristics of Fine Particulate Matter in North China and Its Relationship with Land Use and Land Cover Change	YANG Wei, JIANG Xiao-li (2995)
Evaluation of the Reduction in PM _{2.5} Concentration During the National Traditional Games of Ethnic Minorities in Zhengzhou	WANG Shen-bo, LOU Ya-min, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (3004)
Pollution Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Chengdu in Summer and Winter	FENG Yan-peng, ZHANG Jun-ke, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (3012)
Analysis of Transport Pathways and Potential Sources of Atmospheric Particulate Matter in Zigong, in South of Sichuan Province	LEI Yu, ZHANG Xiao-ling, KANG Ping, <i>et al.</i> (3021)
Source Composition Spectrum of Volatile Organic Compounds in Typical Industries in Sichuan	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, HAN Li, <i>et al.</i> (3031)
Source Profiles of Industrial Emission-Based VOCs in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, ZHOU Xiao-ling, <i>et al.</i> (3042)
Emission Characteristics and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds from Typical Factories in Zhengzhou	QI Yi-jin, NI Jing-wei, ZHAO Dong-xu, <i>et al.</i> (3056)
Characteristics, Source Apportionment, and Environmental Impact of Volatile Organic Compounds in Summer in Yangquan	NIU Yue-yuan, LIU Zhuo-cheng, LI Ru-mei, <i>et al.</i> (3066)
Characteristics and Reactivity of VOCs in Hangzhou During a Typical Photochemical Pollution Episode	JING Sheng-ao, YE Xu-hong, GAO Ya-qin, <i>et al.</i> (3076)
Pollution Characteristics and Sensitivity of Surface Ozone in a Typical Heavy-Industry City of the North China Plain in Summer	OU Sheng-ju, WEI Wei, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (3085)
Source Apportionment of Atmospheric Ammonia; Sensitivity Test Based on Stable Isotope Analysis in R Language	GU Meng-na, PAN Yue-peng, HE Yue-xin, <i>et al.</i> (3095)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Mercury Speciation in Suzhou	LU Ren-jie, WU Ye-zheng, ZHANG Xiao-jie, <i>et al.</i> (3102)
Emission Characteristics of Light-Duty Gasoline Vehicle Exhaust Based on Acceleration Simulation Mode	XIE Yan, LIAO Song-di, ZHU Man-ni, <i>et al.</i> (3112)
Comparative Analysis of NO _x Emission Characteristics of Non-Ultra-Low- and Ultra-Low-Emission Coal-Fired Power Units During the Start-Up Process	LI Hui, ZHU Fa-hua, SUN Xue-li, <i>et al.</i> (3121)
Source Identification and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particles of Urban Road Dust from Xingtai City	SONG Yi, LU Xin-wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (3130)
Impacts of Leaf Surface Micromorphology Variation on the Ability to Capture Particulate Matter	WEI Wen-jun, WANG Bing, NIU Xiang (3136)
Analysis of Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Characteristics and Vapor Sources of Precipitation in the Guanzhong Plain	ZHAO Ming-hua, LU Yan-wei, Rachana Heng, <i>et al.</i> (3148)
Analysis of Nitrate Sources in Different Waters of a Karst Basin	TIAN Yong-zhu, HAN Zhi-wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (3157)
Analysis of Nitrogen Pollution and Its Pollution Sources in the Muli River Basin	QI Ran, XU Fei-fei, YANG Fan, <i>et al.</i> (3165)
Temporal and Spatial Variation Patterns of the Environmental Elements in the Sediments of the Liaohu Estuary and the Related Influencing Factors	QI Yue, SUN Yong-guang, MA Gong-bo, <i>et al.</i> (3175)
Transport Characteristics of Phosphorus Sources at the Multi-scale Watershed and the Associated Ecological Effects on Poyang Lake	WANG Shuo-yue, GAO Yang, LU Yao, <i>et al.</i> (3186)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in the River of a Typical Bay Watershed	WANG Lei, WANG Wen-dong, LIU Dong, <i>et al.</i> (3194)
Concentrations of Typical Perfluoroalkyl Acids and Contributions of Their Precursors in the Water of the Le'an River in China	ZHANG Hui, WANG Shi-liang, YU Yang (3204)
Distribution Characteristics of Microplastics in Surface Water and Sediments of Haizhou Bay, Lianyungang	LI Zheng, GAO Chun-mei, YANG Jin-long, <i>et al.</i> (3212)
Profiles and Risk of Antibiotic Resistance Genes in Domestic Wells in the Maozhou River Basin	WU Dai-ling, ZOU Hai-yan, HE Lu-xi, <i>et al.</i> (3222)
Release Mechanisms of Iron and Manganese from Sediments in Jinpen Reservoir	LU Lin-chao, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (3231)
Characterization of Microplastic Pollution of Sediments from Urban Lakes	WANG Xuan, NIU Si-ping, SONG Xiao-long, <i>et al.</i> (3240)
Structural Characteristics of Microbial Communities in the Sediments of the Niyang River in Tibet	LIU Xiao-dan, HUANG Yi, WANG Yong-hua, <i>et al.</i> (3249)
Combined Effects of Erythromycin and Nutrients on Microalgae in Seawater	WANG Na, ZHAO Wei-hong, MIAO Hui (3257)
Longitudinal Distribution of Benthic Macroinvertebrates Affected by a Hydropower Plant Cascade in the Mudan River	WEN Jia-qi, WANG Hao-ran, CHEN Yong-can, <i>et al.</i> (3266)
Analysis of Rainwater Runoff Pollution Characteristics of Various Typical Underlying Surfaces in Ningbo	XU Yu-jie, GONG Yue-min, BI Jun-peng, <i>et al.</i> (3275)
Water Quality and Bacterial Population Driving Mechanism of Algae Vertical Succession in Stratified Reservoir	YAN Miao-miao, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (3285)
Distribution Characteristics of Disinfection By-Products and the Effects of Booster Chlorination in Long-Distance Water Supply Systems	BI Wei-wei, YE Sheng, YU Jian-quan, <i>et al.</i> (3297)
Occurrence and Prediction Model of Disinfection By-Products in Tap Water	LIU Jun-ping, CHEN Jing-ji, SONG Ya-li, <i>et al.</i> (3307)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cadmium in Water by Alkali and Magnetic Composite Modified Wheat Straw Biochar	CUI Zhi-wen, REN Yan-fang, WANG Wei, <i>et al.</i> (3315)
Enhanced Chromate (VI) Removal Characteristics and Mechanism Using Graphene Oxide Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron Coupled with a Weak Magnetic Field (GO-nFe ⁰ /WMF)	JI Meng, BAO Jian-guo, ZHU Xiao-wei, <i>et al.</i> (3326)
Characteristics and Influencing Factors of Monothioarsenate Adsorption on Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, ZHANG Jin-xian, <i>et al.</i> (3337)
Fast Start-Up ANAMMOX Operation Strategy and Flora Characteristics of a Biofilter	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (3345)
Effects of Aeration Strategy on Denitrifying Performance of Activated Sludge Processes in Treating Low-Carbon-Source Municipal Wastewater	ZHANG Xin-ni, CHI Yu-lei, WANG Qian, <i>et al.</i> (3356)
Effect of Hydroxylamine on Community of ANAMMOX Sludge	XING Chong-yang, FAN Yu-chen, CHEN Xuan, <i>et al.</i> (3365)
Microbial Diversity of Filamentous Sludge Bulking at Low Temperature	GAO Chun-di, ZHANG Na, HAN Hui, <i>et al.</i> (3373)
Main Influencing Factors and Strengthening of Anaerobic Transformation of Excess Sludge in China	DONG Bin, GAO Jun, CHEN Si-si, <i>et al.</i> (3384)
Relationship Between CO ₂ and CH ₄ Emissions in Urban Rivers and Sewage Discharging from a Municipal Drainage Network	LI Lei, CHEN Hao, ZHU Yi, <i>et al.</i> (3392)
Effects of Controlled-Release Urea Application on N ₂ O Emission in Maize-Cultivated Sandy Loam Soil	JIANG You-jin, YUAN Jun-ji, DING Wei-xin, <i>et al.</i> (3402)
Greenhouse Gas Emissions for Typical Open-Field Vegetable Production in China	ZHANG Fen, CHENG Tai-hong, CHEN Xin-ping, <i>et al.</i> (3410)
Effects of Water Management on Soil Properties and Cd Behavior of Typical Paddy Soils	HUANG Jing, LI Xin-yang, WEN Sha, <i>et al.</i> (3418)
Effect of Mn-Modified Biochar on the Characteristics of Aggregate Structure and the Content of Cd in Weakly Alkaline Cd-Contaminated Soil	SUN Tong, FU Yu-tong, LI Ke, <i>et al.</i> (3426)
Effects of the Immobilization of Cadmium in Soil Alone or Combined with Foliar Application of Selenium on Cadmium Accumulation in the Plants of Different Genotypes of Tsai-tai	CAO Kun-kun, LI Cheng-cheng, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (3434)
Effects of Foliar Spraying of 2,3-dimercaptosuccinic Acid on Cadmium Uptake, Transport, and Antioxidant System in Rice Seedlings	YANG Xiao-rong, HUANG Yong-chun, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (3441)