

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

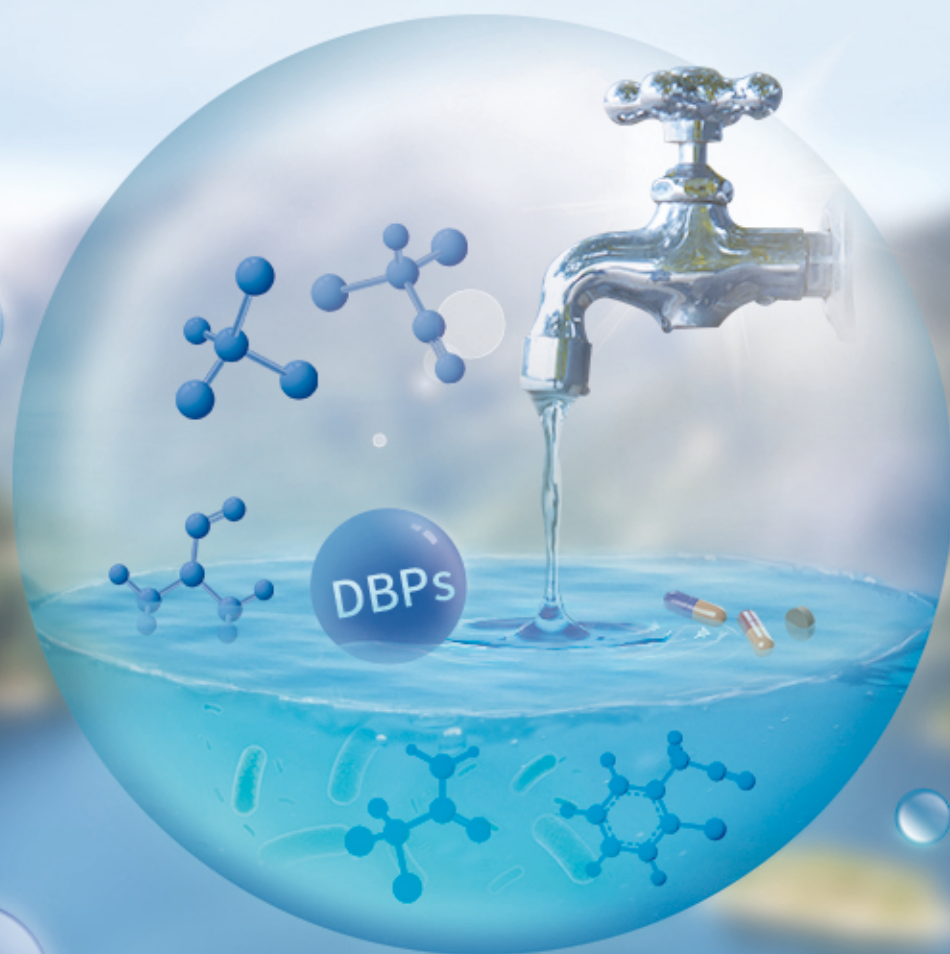
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

饮用水中的消毒副产物及其控制策略

楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年11月

第42卷 第11期
Vol.42 No.11

目次

综述与专论

- 饮用水中的消毒副产物及其控制策略 楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华 (5059)
生物炭吸附硫化氢机制与影响因素研究进展 徐期勇, 梁铭坤, 许文君, 黄丹丹 (5086)

研究报告

- 1998~2016 中国八大经济区植被覆盖对 $PM_{2.5}$ 浓度时空分布的影响 杨玉莲, 杨昆, 罗毅, 喻臻钰, 孟超, 李岑 (5100)
COVID-19 疫情期间北京市两次重霾污染过程大气污染物演变特征及潜在源区分析 赵德龙, 田平, 周崑, 肖伟, 盛久江, 王飞, 杜远谋, 黄梦宇, 何晖, 丁德平 (5109)
汾渭平原临汾市 2019 年春节期间大气污染特征与来源解析 刘威杰, 胡天鹏, 毛瑶, 许安, 苏业旺, 李星谕, 程铖, 石明明, 梁莉莉, 邢新丽, 张家泉, 祁士华 (5122)
石家庄市大气污染物的季节性时空特征及潜在源区 聂赛赛, 王帅, 崔建升, 刘大喜, 陈静, 田亮, 贺博文, 沈梦宇 (5131)
天津市冬季空气湿度对 $PM_{2.5}$ 和能见度的影响 丁净, 唐颖潇, 郝天依, 姚青, 蔡子颖, 张裕芬, 韩素芹 (5143)
承德市 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的季节分布特征及来源解析 贺博文, 聂赛赛, 王帅, 冯亚平, 姚波, 崔建升 (5152)
中国生活源挥发性有机物排放清单 梁小明, 陈来国, 沈国锋, 卢清, 刘明, 陆海涛, 任璐, 孙西勃, 林奎, 梁明易, 叶代启, 陶澍 (5162)
2011~2019 年中国工业源挥发性有机物排放特征 刘锐源, 钟美芳, 赵晓雅, 卢诗文, 田俊泰, 李银松, 侯墨, 梁小明, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (5169)
基于 LHS-MC 青岛市工业源 VOCs 排放清单及不确定性 徐琬莹, 付飞, 吕建华, 李瑞凡, 邵蕊, 和慧, 李淑芬, 左华 (5180)
典型橡胶制品业 VOCs 排放特征及对周边环境的影响 王海林, 辛国兴, 朱立敏, 薛松, 聂磊, 郝润 (5193)
沈阳市不同功能区挥发性有机物分布特征及臭氧生成潜势 库盈盈, 任万辉, 苏枫棋, 于兴娜 (5201)
天津城区夏冬季典型污染过程中 BTEX 变化特征及其健康风险评估 韩婷婷, 李颖若, 蒲维维, 姚青, 刘敬乐, 吴进, 张楠楠, 李梓铭, 马志强 (5210)
郑州市大气氨排放清单及驱动力分析 计尧, 王琛, 卢轩, 张欢, 尹沙沙 (5220)
基于 GAMs 模型分析成都市气象因子交互作用对 O_3 浓度变化的影响 张莹, 倪长健, 冯鑫媛, 王式功, 张小玲, 张家熙, 李运超 (5228)
长江干流表层水体悬浮物的空间变化特征及遥感反演 李建鸿, 黄昌春, 查勇, 王川, 尚娜娜, 郝维月 (5239)
河北省夏季降雨溶解性有机物光谱特征的空间分布、来源解析及氮素响应 张紫薇, 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 董宛佳, 甄瑞吟, 张馨童, 姚波, 崔建升 (5250)
城镇与城郊污染河道中 DOM 成分分布与影响因素 朱奔, 陈浩, 丁国平, 孙晓楠, 刘辉, 叶建锋 (5264)
北京城市河流河水和沉积物中微塑料的组成与分布 胡嘉敏, 左剑恶, 李颀, 谢珍雯, 陈磊 (5275)
太湖西岸地表水中极性有机污染物非靶向筛查与生态风险评估 卢昕妍, 王菲, 张丽敏, 任晓鸣, 于南洋, 韦斯 (5284)
河水-地下水交互带沉积物中抗生素和代谢产物提取方法优化及其分布特征 李玉琼, 童蕾, 严涵, 尤悦, 卢钰茜, 刘慧 (5294)
白洋淀清淤示范区沉积物中抗生素和多环芳烃的分布特征与风险评估 王同飞, 张伟军, 李立青, 张美一, 廖桂英, 王东升 (5303)
雄安新区唐河污水库残留污染物对地下水水化学动态的作用机制 张志雄, 王仕琴, 张依章, 冯文钊 (5312)
基于时间序列模型的饮用水源地重金属健康风险分析与预测 姬超, 侯大伟, 谢丽, 孙华, 李发志, 周宇, 邓爱萍, 沈红军, 包广静, 王逸南 (5322)
千河下游水体-沉积物重金属空间分布、风险及影响因素 高煜, 王国兰, 金梓函, 张军, 耿雅妮 (5333)
巢湖流域丰水期可溶态重金属空间分布及污染评价 何苗, 刘桂建, 吴蕾, 齐翠翠 (5346)
洪泽湖围栏养殖对表层沉积物重金属含量影响与生态风险评估 瞿鑫源, 张鸣, 谷孝鸿, 阚可聪, 毛志刚, 陈辉辉, 曾庆飞 (5355)
成都市地表水天然水化学变化特征及影响因素 许秋瑾, 赖承钺, 丁瑶, 王照丽, 程中华, 于涛 (5364)
雷州半岛地下水化学特征及控制因素分析 彭红霞, 侯清芹, 曾敏, 黄长生, 师环环, 皮鹏程, 潘羽杰 (5375)
粤港澳大湾区陆源氮污染来源结构与空间分布 董斯齐, 黄翀 (5384)
红壤丘陵区小流域典型土地利用的面源氮磷输出特征 房志达, 苏静君, 赵洪涛, 胡炼, 李叙勇 (5394)
减氮条件下不同施肥模式对稻田氮素淋溶流失的影响 姜海斌, 张克强, 邹洪涛, 马璇骏, 渠清博, 谷艳茹, 沈仕洲 (5405)
互花米草入侵对胶州湾湿地土壤磷赋存形态的影响 沙梦乔, 柴娜, 赵洪涛, 刘春井, 丁文超, 谢文霞 (5414)
基于 16S rRNA 高通量测序的北运河水体及沉积物微生物群落组成对比分析 彭柯, 董志, 邱琰茗, 郭道宇 (5424)
硅改性花生壳生物炭对水中磷的吸附特性 赵敏, 张小平, 王梁嵘 (5433)
高锰酸钾改性松木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性 莫贞林, 曾鸿鹄, 林华, Asfandiyar Shahab, 石清亮, 张华 (5440)
混合金属氧化物/碳复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能 卢予沈, 宗莉, 于惠, 牟斌, 王爱勤 (5450)
负载型钛凝胶的制备及其吸附去除三价砷的性能 孙晔洋, 周畅, 甘永海, 吴兵党, 张淑娟 (5460)
一体式短程硝化-厌氧氨氧化工艺启动过程的亚硝酸盐调控 左富民, 郑蕊, 隋倩雯, 钟慧, 陈彦霖, 魏源送 (5472)
生物炭和秸秆还田对紫色土旱坡地土壤团聚体与有机碳的影响 邓华, 高明, 龙翼, 赖佳鑫, 王莹燕, 王子芳 (5481)
紫色土旱坡地不同坡位土壤有机碳组分含量对施肥管理的响应 徐曼, 余添, 王富华, 王丹, 王莹燕, 杨文娜, 高明, 王子芳 (5491)
南阳盆地东部山区土壤重金属分布特征及生态风险评估 赖书雅, 董秋瑶, 宋超, 杨振京 (5500)
城郊农田土壤多环芳烃污染特征及风险评估 张秀秀, 卢晓丽, 魏宇宸, 朱昌达, 潘剑君 (5510)
我国东部沿海地区蔬菜中重金属累积分布特征及居民膳食暴露评估 孙帅, 耿柠波, 郭崔崔, 张保琴, 卢宪波, 张海军, 陈吉平 (5519)
典型矿区周边农业用地农产品安全风险及影响因素 霍彦慧, 王美娥, 谢天, 姜蓉, 陈卫平 (5526)
稻田土壤 Cd 污染与安全种植分区: 以重庆市某区为例 曹淑珍, 母悦, 崔敬鑫, 刘安迪, 程先, 符远航, 魏世强, 张进忠 (5535)
镉污染大田条件下不同品种水稻镉积累的特征及影响因素 王宇豪, 杨力, 康愉晨, 陈小红, 彭杰, 李佳欣, 陈文清 (5545)
纳米膜覆盖对畜禽粪便好氧堆肥进程及恶臭气体排放的影响 李永双, 孙波, 陈菊红, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮 (5554)
《环境科学》征订启事 (5108) 《环境科学》征稿简则 (5151) 信息 (5249, 5263, 5283)

生物炭吸附硫化氢机制与影响因素研究进展

徐期勇, 梁铭坤, 许文君, 黄丹丹*

(北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 深圳 518055)

摘要: 硫化氢(H_2S)是现代工业生产过程中最常见的气体污染物之一, 具有高毒性、腐蚀性和污染性, 若处理不当会对自然环境与人类健康造成危害。生物炭因具备良好的吸附特性以及低成本和制备来源广等优点, 在环境污染治理领域有着广泛的应用前景。目前生物炭吸附硫化氢技术在国内外受到越来越多的关注, 但影响生物炭吸附硫化氢的因素复杂多样, 需要对相关知识和研究进展进行系统地总结和归纳。从生物炭特性、吸附影响因素(生物质原料、热解温度、热解停留时间、粒径)、调控手段(包括湿度、吸附温度、吸附操作条件、改性活化)以及吸附硫化氢机制, 对国内外生物炭吸附硫化氢的研究进展进行综述, 通过选择合适的生物炭原材料、制备条件和优化生物炭吸附条件, 从而为实现生物炭对硫化氢的高效去除提供更多的参考信息。

关键词: 生物炭; 硫化氢(H_2S); 吸附机制; 影响因素; 调控手段

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2021)11-5086-14 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202102035

Advances in Mechanism and Influencing Factors Affecting Hydrogen Sulfide Adsorption by Biochar

XU Qi-yong, LIANG Ming-shen, XU Wen-jun, HUANG Dan-dan*

(School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Hydrogen sulfide(H_2S) is one of the most common gas products from modern industrial processes. It is highly toxic, corrosive, and polluting, and poses harm to both the natural environment and human health if it is not properly removed. Biochar has been widely applied for the treatment of environmental pollution due to its excellent adsorption ability, low cost, and wide choice of source materials. Currently, although studies on hydrogen sulfide adsorption by biochar have attracted increasing attention, the factors involved are complex and varied, leading to a necessity to review and summarize the available knowledge and advances. To bridge the research gap, this paper presents the advances in H_2S adsorption by biochar, including properties, influencing factors (i. e., biomass feedstock, pyrolysis temperature, residence time, and particle size), control measures (i. e., humidity, adsorption temperature, operating conditions, and modification of biochar by activation), and adsorption mechanism. The work will provide further reference for the preparation and optimization of biochar adsorption conditions to realize a highly efficient removal of H_2S .

Key words: biochar; hydrogen sulfide(H_2S); adsorption mechanism; influence factor; control measures

硫化氢(hydrogen sulfide, H_2S)是石化装置、煤气化装置、污水处理厂、人造纤维纸、垃圾填埋场和其他油气生产过程中最常见的气体污染物之一^[1, 2]。它是一种有毒气体, 会对人体健康造成危害, 在高浓度时甚至致人死亡^[3], 不同浓度 H_2S 对人体的健康危害如表 1 所示。且 H_2S 由于极低的嗅觉阈值常被视为主要恶臭污染物质^[4], 其燃烧时产生的二氧化硫也是酸雨的主要成因^[5]。因此, 世界各国都对 H_2S 实施严格的排放标准^[6]。

目前许多工业脱硫技术已被广泛应用, 如湿法

洗涤、生物法、吸附和选择性催化氧化等^[7~13]。对沼气脱硫, 原位化学沉淀法、吸附法、吸收法和膜分离法应用最广泛^[14]; 废水处理厂中, 空气吹脱、化学沉淀和氧化法被普遍应用^[15~17]; 而垃圾填埋场一般选择覆盖材料(生物过滤器和金属氧化物过滤器)和使用掩蔽剂(除臭剂或中和剂)等^[18]。然而, 吹脱和膜分离等有较高的能耗要求或处理成本; 沉淀、吸收法常会产生有害化合物; 生物法相对较慢, 对环境较敏感且需要较高的初始投入。因此, 亟需更为经济环保且可持续的 H_2S 去除法。

生物炭在环境保护和修复领域具有广泛的应用前景, 例如可作为土壤改良剂和肥料^[19]、水处理和气体净化用吸附剂^[20]、气体处理用催化剂^[21]和催化剂载体^[22]。生物炭吸附污染物归类为物化法去除污染物技术。因其良好的吸附特性、低成本和制备

表 1 短期接触 H_2S 对健康的影响

Table 1 Health effects of short-term exposure to H_2S

$\varphi \times 10^{-6}$	人体健康效应
0.01 ~ 0.3	嗅觉阈值
1 ~ 20	令人不快的气味, 可能是恶心、流泪或头痛
20 ~ 50	鼻、喉和肺炎, 食欲不振
100 ~ 200	严重刺激鼻子、喉咙和肺部; 嗅觉丧失
250 ~ 500	严重的肺部刺激, 头痛、头晕、蹒跚、昏迷、记忆丧失或死亡
> 500	迅速昏倒或死亡

收稿日期: 2021-02-04; 修订日期: 2021-04-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1902903)

作者简介: 徐期勇(1975~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为固废管理与资源化, E-mail: qiyongxu@pkusz.edu.cn

* 通信作者, E-mail: huangdd@pkusz.edu.cn

来源广泛的优点,生物炭作为一种吸附材料应用于去除 H_2S 也展现了多方面的优势.近年来利用生物炭高效去除 H_2S 技术也得到越来越多的关注.但目前,生物炭吸附 H_2S 技术仍处于实验室研究阶段,而在工业生产中仍未被规模化应用,这与影响生物炭吸附 H_2S 因素的多样性和复杂性有关.基于国内外生物炭吸附 H_2S 的相关研究综述较为缺乏的现状,本文通过回顾已有研究,对生物炭吸附 H_2S 机制和影响因素等国内外研究进展进行较为全面的归纳和总结,通过选择合适的生物炭原材料、制备条件和优化生物炭吸附条件,以期为实现生物炭对

H_2S 的高效去除提供更多的参考信息.

1 生物炭吸附特性

生物炭(biochar)是在高温($300 \sim 900^\circ\text{C}$)和低氧或无氧的条件下,由碳质生物质(如农业残渣、藻类物质、森林残渣、肥料、活性污泥、能源作物和厌氧分解产生的沼渣沼液等)经热解、气化、干燥和水热碳化^[23]等热化学过程转化而成的固体副产品^[24].生物炭的主要物理化学性质总结如图1所示,其在环境污染治理领域中的应用也颇为广泛,包括对各种污染物的独特的吸附能力^[25~29].

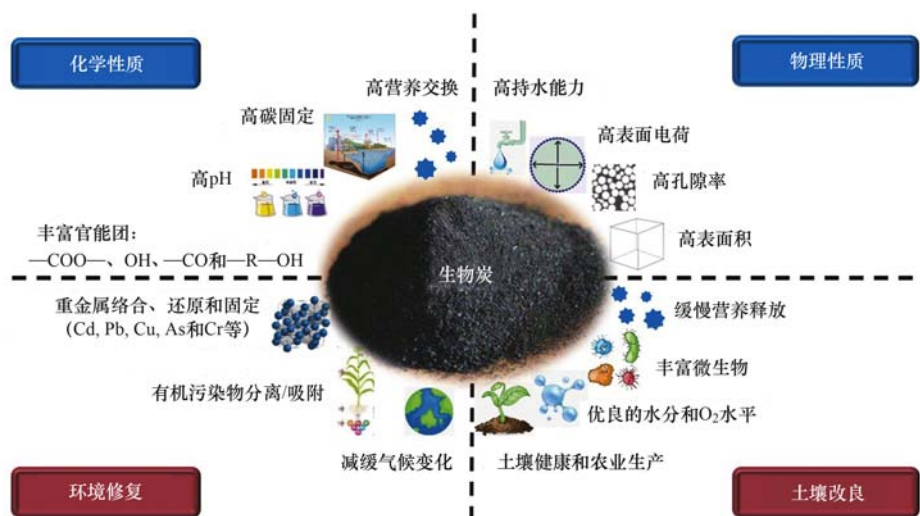


图1 生物炭的性质与应用

Fig. 1 Properties and applications of biochar

生物炭对于目标污染物的去除效果与由生物炭原材料和制备工艺所决定的生物炭特性直接相关.生物炭制备工艺包括热解温度、热解停留时间、原料和热解类型,它们直接决定了生物炭的物理化学性质,如表面积、极性、原子比、pH 和元素组成等^[25,30~32].例如,在较高的热解温度($>500^\circ\text{C}$)下生成的完全碳化生物炭,由于具有较高的表面积、微孔率、疏水性^[25,33]、碳氮比(C/N)、pH^[30,33]和低溶解性有机碳^[31],对有机污染物更有亲和力.而在较低热解温度($<500^\circ\text{C}$)下产生的部分炭化生物炭,其溶解性有机碳和含O官能团含量较高,孔隙率和C/N较低,更适合去除无机污染物^[25,32,33].一般来说,影响生物炭吸附污染物(包括 H_2S)的主要特性包括形态结构和孔径、表面化学和 pH、疏水性、元素组成和表面电荷.

1.1 形态结构和孔径

Gasquet 等^[34]的研究比较了生物炭、生物质灰和焚烧过的污水污泥对垃圾填埋场沼气中 H_2S 的吸附效率,结果证明材料的多孔性对于充分吸附 H_2S 很重要:去除 H_2S 效果最好的材料是生物炭,

其最终吸附量为 $171.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,得益于生物炭的高孔隙结构.生物炭上的孔隙按开口宽度分类为微孔、中孔和大孔^[35].其中微孔是生物炭表面积大、吸附能力强的主要原因^[36].生物炭的孔径分布受热解温度影响;高温下产生的生物炭微孔比例较高,占总孔的 $50\% \sim 78\%$ ^[35].此外,吸附质的大小对生物炭的吸附速率也有一定的影响.分子直径较大的吸附质会导致微孔位点的吸附能力受到空间限制^[37].当吸附质较小时能增加其进入吸附剂的范德华力,从而降低吸附点的传质限制^[38].另外,在标准温度下增加压力也有利于增加较小孔隙对吸附质的吸附.

1.2 表面化学和 pH

表面官能团的类型和水平决定了生物炭的吸附速率^[36].表面官能团的分布取决于制备生物炭的热解温度和所选作原料的生物质的化学成分^[24].而热解温度对生物炭性能的影响大于其他生产条件^[39,40].随着热解温度的升高,生物质中有机化合物的炭化作用增强,生物炭的灰分逐渐增多,比表面积和孔径逐渐增大,极性官能团减少,pH 值也随之升高^[41~44].一些关键的氧化和碱性官能团,如 C—O

和 $C=O$, 通过取代或氧化反应, 有利于 H_2S 的脱除/吸附^[45,46]. 同时, 有研究指出 $-COO^-$ 官能团来自于失去氢离子的羧基而也被归类为碱性官能团^[47]. 由于 H_2S 的还原性和酸性, 这些碱性或氧化性官能团可以为 H_2S 的酸-碱吸附和氧化脱除提供重要的活性位点^[45]. 这些主要官能团影响着生物炭的表面化学性质^[48].

除了表面官能团, 生物炭对 H_2S 的吸附过程通常还受炭孔内局部 pH 值的影响. 在碱性孔隙介质中, 通过 $-OH$ 官能团与 H_2S 反应, 能有效促进单质硫的形成, 提高 H_2S 的去除率. 而酸性介质会限制 H_2S 的解离, 也就限制了其氧化为单质硫, 从而减少了整体的 H_2S 脱除^[49~51]. 因此, 生物炭的吸附行为与 pH 值有关, pH 的变化会对生物炭吸附某些化合物的能力产生显著影响^[52]. pH 值受热解温度和有机物和无机物分解的影响. 在高温下, 更多的有机化合物被分解, 从而使生物炭表面显碱性^[53]. 因此, 在许多研究中通过提高生物炭 pH 而增加对污染物的去除效率. 提高生物炭 pH 的方法有: ①较高的热解温度 (含较低的 O—和 H—官能团); ②碱处理; ③较高的应用剂量等.

1.3 疏水性

生物炭疏水性的程度主要由含 O—和 N—的极性官能团来描述^[54]. 由于热解作用, 生物质原料中的 O—H、 $-CH_2-$ 、 $C=O$ 、 $C=C$ 和 $-CH_3$ 官能团被改变, 从而导致了生物炭的疏水作用^[36]. 生物炭中含 O—和 N—的官能团越少, 生物炭的疏水性越强^[48]. 水和吸附质往往会竞争吸附剂上的可用位置^[55], 在水溶液中溶解度低的非极性吸附质更容易吸附在生物炭的孔隙中. 而生物炭表面缺乏含 O—的官能团, 阻止了水通过 H—键的渗透^[24], 进而起到了促进吸附的效果.

1.4 元素组成和表面电荷

生物炭元素的摩尔比 O/C 和 H/C 与生物炭的芳香性、生物降解性和极性直接相关^[56]. 随着热解温度升高, 许多含氧官能团被除去, 由于 O_2 损失而导致低 O/C 比率, 同时由于有机物中 H_2 的挥发而导致低的 H/C 比例^[54,57]. 而 H/C 摩尔比表示碳化度, 国际生物炭协会 (IBI) 建议将摩尔 H/C 比率的最大值设为 0.7, 以便将生物炭与未发生或仅发生过轻微热化学变化的生物质区分开来. O/C 和 H/C 比值越低, 说明热解过程中 O_2 和 H_2 的损失越大, 导致生物炭的固定碳含量就越高^[58]. 生物炭中 O 和 H 的含量逐渐降低生成疏水性表面, H/C 和 O/C 比率的降低也使得生物炭的芳香度逐渐增加, 极性逐

渐降低^[59~63]. 碳含量和芳香度的增加共同增强了生物炭的稳定性^[43]. 灰分元素组成决定了生物炭中的碱金属和碱土金属含量^[64]. 碱金属和碱土金属在挥发物热解的第二阶段裂解反应中起作用, 进一步提高了生物炭的孔隙率^[65]. 灰分中的碳酸盐促进了石灰化作用, 提高了生物炭的碱度.

表面电荷是材料内、外表面不同团聚体状态电势差大小. 它可以用来研究粒子排斥或粒子吸引现象, 这一特性也被用以提高生物炭的吸附效率^[66,67]. 生物炭通常是两性离子型, 即表面同时存在带正电荷和带负电荷的官能团^[68]. 带负电荷的官能团能吸引阳离子并有助于提高土壤的阳离子交换能力 (CEC); 带正电荷的含 O 官能团也表现出依赖于 pH 的阴离子交换能力 (AEC)^[41,69].

2 生物炭吸附 H_2S 影响因素研究进展

目前国内外不少研究均报道了不同种类生物炭对 H_2S 较好的吸附效果: 对于 H_2S 的吸附能力为 $100 \sim 380 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 去除率达 95% 以上^[70~73]. 例如, Baltrenas 等^[74] 利用生物炭去除厌氧消化鸡粪沼气中的 H_2S , 发现有生物炭添加剂组的 H_2S 平均浓度 ($95.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 远低于无生物炭添加剂组 ($195.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$). Shang 等^[53,73] 研究了樟树、稻壳和竹子这 3 种不同原料的生物炭作为活性炭的经济有效替代品对 H_2S 的吸附能力, 发现 3 种生物炭均为碱性生物炭, 且生物炭含氧官能团的数量高于商用活性炭. 生物炭具有相对规整的碳基体, 孔隙度高且比表面积大, 适合作为一种吸附 H_2S 的重要材料. 而且与活性炭相比, 生物炭是生物质废弃物热解后的副产物, 其易获取且性质稳定、环境友好, 饱和吸附 H_2S 后可直接用作土壤的肥料供作物或植物利用其中的 SO_4^{2-} ^[71,72,75]. 因此, 基于其良好的吸附特性与应用发展前景, 目前国内外相关研究逐步开展. 生物炭制备原材料、制备条件 (热解温度和停留时间) 以及生物炭粒径大小决定了生物炭吸附 H_2S 的相关特性, 为实现 H_2S 的有效去除, 了解它们对生物炭吸附 H_2S 效果的影响至关重要.

2.1 生物质原料

目前报道较多的生物炭制备原材料包括各种木质废弃物 (如橡木、樟木)、农产品废弃物 (如秸秆、稻壳)、畜禽粪便 (如猪粪、鸡粪) 以及生活或工业垃圾 (餐厨垃圾、污泥) 等 (表 2).

关于农产品废弃物类生物炭, Meri 等^[76] 的研究发现在干/湿这 2 种条件下, 空果串水凝胶生物炭复合材料均比粉煤灰水凝胶复合材料具有更长的穿透时间和更高的吸附能力. 针对畜禽粪便类生物炭,

Xu 等^[71]的研究发现无论是在动态还是静态的实验条件下,猪粪生物炭对 H₂S 的吸附能力均高于污泥生物炭.而 Bagreev 等^[77]的研究则认为木质生物炭因其芳香有机成分高、灰分含量低、表面积大和孔隙率高,在吸附污染物方面具有更大的潜力. Zhu 等^[78]的对比研究中证实,木材生物炭由于高孔隙率比污泥生物炭具有更高 H₂S 脱除能力;其中介孔对 H₂S 的吸附作用最大.但在对木质和农产品废弃物类生物炭的对比研究中, Sethupathi 等^[79]的研究发现生物炭吸附能力依次为:紫苏生物炭 > 大豆秸秆生物炭 > 韩国橡木生物炭 > 日本橡木生物炭,可见农产品废弃物类生物炭较木质类生物炭有更高的吸附能力.同样地,在 Shang 等^[53,73]的实验中吸附容量依次为:稻壳生物炭 > 竹子生物炭 > 樟树生物炭 >

活性炭,归因于稻壳生物炭有较高的 pH 值,使得其穿透能力和去除率优于其它 3 种材料. Sawalha 等^[80]的研究认为不同类型生物炭对 H₂S 吸附效率和容量的差异是由于孔隙率和微观结构的不同,它们通常受到原始植物结构(木质素和纤维素含量)的强烈影响;木质素是大孔形成的主要原因,而纤维素则是微孔形成的主要原因.另外,在对生活/工业废弃物类生物炭的研究中, Hervy 等^[46]的研究发现最有效的原料是厨余垃圾/混凝絮凝污泥的蒸汽活性炭,在干式合成气下去除 H₂S 能力为 65 mg·g⁻¹,且在 750℃ 氮气热处理下,该炭完全再生.在最新的研究中,实验人员还首次制备 2 种大型藻类(马尾藻和浒苔)生物炭并用于吸附沼气 H₂S (5.8 mg·g⁻¹和 0.582 mg·g⁻¹)^[45].

表 2 生物质原料和热解温度对生物炭吸附 H₂S 影响¹⁾

生物质原料	热解温度/℃											文献
	100	200	300	400	450	500	550	600	700	800	900	
木屑	—	—	—	—	—	—	—	44.88	54.80	—	—	[81]
软木	—	—	—	—	—	—	160.4	—	—	106.3	—	[44]
硬木	—	—	—	—	—	—	143.5	—	—	105.1	—	[44]
烟杆	—	—	—	—	—	23.11	—	26.24	47.38	40.05	26.69	[82]
樟树(0.4~1.25 mm)	1.2	3.0	9.1	66.8	—	45.5	—	—	—	—	—	[47]
樟树(0.3~0.4 mm)	6.1	12.1	18.2	121.4	—	66.8	—	—	—	—	—	[47]
樟树(≤0.3 mm)	15.2	21.1	24.9	109.3	—	54.6	—	—	—	—	—	[47]
稻壳	2.09	2.65	16.30	20.80	—	382.70	—	—	—	—	—	[83]
马铃薯皮	—	—	—	—	—	53	—	—	—	—	—	[84]
马尾藻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.8	—	[45]
浒苔	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.582	—	[45]
木材	—	—	—	—	2.2	—	—	—	—	—	—	[78]
污泥	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	[78]
杉木和松木	—	—	—	—	—	—	—	0.16	—	—	—	[74]
杏仁壳	—	—	—	—	—	230	—	—	—	—	—	[80]
桉树	—	—	—	—	—	690	—	—	—	—	—	[80]
咖啡粒	—	—	—	—	—	22	—	—	—	—	—	[80]
空果串(湿度 100%)	—	—	—	—	—	—	2.739 9~3.255 2	—	—	—	—	[76]
空果串(干)	—	—	—	—	—	—	1.248 5~2.2513	—	—	—	—	[76]
猪粪(湿度 0/25%) [#]	—	—	—	—	—	59.6/65.4	—	—	—	—	—	[71]
污泥(湿度 0/25%) [#]	—	—	—	—	—	43.97/47.5	—	—	—	—	—	[71]
紫苏 [*]	—	—	—	—	—	—	—	—	0.537	—	—	[79]
大豆秸秆 [*]	—	—	—	—	—	—	—	—	0.308	—	—	[79]
韩国橡木 [*]	—	—	—	0.178	—	—	—	—	—	—	—	[79]
日本橡木 [*]	—	—	—	—	—	0.167	—	—	—	—	—	[79]
樟树	15.2	21.1	24.9	109.3	—	54.6	—	—	—	—	—	[53]
稻壳	2.09	2.65	16.3	20.8	—	382.7	—	—	—	—	—	[53]
竹子	1.78	2.31	14.3	16.8	—	336.7	—	—	—	—	—	[53]
污泥	—	—	—	—	—	—	—	—	48~183	—	—	[85]
食物垃圾/混凝-絮凝污泥	—	—	—	—	—	—	—	—	65	—	—	[46]

1) 表内数值表示吸附量,mg·g⁻¹，“*”表示吸附量单位为mmol·g⁻¹；“—”表示文章中没有相关数据；“#”表示湿度分别为 0 和 25% 时对应各自条件下的吸附量

由于实验条件的不同,不同研究中生物炭吸附 H₂S 的能力难以直接比较.但本实验结果显示了农产品废弃物类制生物炭相较于其它材料制生物炭

(陆地生物炭)具有较高的 H₂S 吸附能力(表 2),可能主要得益于其较高的 pH 值、较多的表面碱性官能团和较大的比表面积等因素.

2.2 热解温度

生物炭的热解温度通过改变生物炭孔隙结构而对生物炭吸附脱除 H_2S 能力产生重要影响(表2). Shang 等^[53,83]的研究发现稻壳生物炭吸附 H_2S 能力随着热解温度的升高(100 ~ 500℃)而增大,从 2.09 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐升至 382.70 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Han 等^[45]的研究发现吸附穿透时间随热解温度升高而增加,是因为高温下生物炭具有更大比表面积和更丰富表面官能团. 相似地, Sun 等^[84]的实验结果也表明,热解温度超过 400℃ 时,马铃薯皮生物炭的比表面积会随着温度升高而明显增大,且由于有机挥发性聚合物的分解而形成更多的孔隙进而有利于 H_2S 的吸附. 并且在阮昊天^[82]的研究中 700℃ 下热解烟杆所得的生物炭有利于含硫气体 H_2S 、 COS 和 CS_2 的同时脱除. 但相反,也有研究表明生物炭吸附 H_2S 的能力并非随着热解温度升高而不断增大,在 Shang 等^[47]的另一项研究中发现,仅在 400℃ 制得的樟树生物炭取得最大吸附能力. 并且在 Oliveira 等^[44]的研究中,较低热解温度(550℃)下生产的生物炭比高温(800℃)更好地吸附了 H_2S ,认为是由于较低热解温度的生物炭具有更高的含碳量、官能团以及更亲水的表面. 生物炭热解温度范围从 100 ~ 900℃ 不等,且 H_2S 吸附量相差较大,研究者使用的热解温度主要集中在 400 ~ 600℃ 之间,总结在此温度区间将达到生物炭吸附效能的最大化.

综上可得,热解温度对生物炭的性质有显著影响^[36,86],通常随着热解温度升高,生物炭吸附 H_2S 的能力普遍逐渐增强,这可能与生物炭内部形成的孔隙结构有关. 温度决定挥发分的损失,改变了生物炭的结构^[54]. 但是对于不同原料的生物炭来说,可能存在吸附峰值,超过峰值对应的热解温度后,其吸附能力不会继续增加.

2.3 热解停留时间

生物质的热解停留时间对生物炭吸附 H_2S 效果会产生一定的影响. Sun 等^[87]的研究在烟气中从黑液沉淀生物质,显示除硫量最大的生物炭的制备条件是: 450℃ 的流化床上热解 6 min. 该条件下生物炭 BET 比表面积可达 60 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,且既有微孔又有中孔,呈碱性. Langmuir 模型显示最大单层吸附能力可达到 25 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 柱式动态吸附实验显示最大脱硫量可达 70 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 在另一项研究中,对比了不同热解停留时间(4、5、6、7 和 8 min)下马铃薯皮生物炭吸附 H_2S 的效果,发现最优热解条件为热解温度 500℃、热解停留时间 5 min 和空间速度 8 000 $\text{L}\cdot(\text{min}\cdot\text{kg})^{-1}$,该条件下制备生物炭脱除 H_2S 达 53 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[84]. 目前以不同热解停留时间制备生物炭进

行 H_2S 吸附实验的研究并不多,根据现有的结果,尚未能证明随着热解停留时间的延长生物炭吸附能力也相应随之增大,热解停留时间对吸附能力的影响同时受温度和气体流速等其他因素的共同作用.

2.4 粒径

生物质粒径大小也会影响生物炭的 H_2S 吸附效果. 热解过程中生物质颗粒内部的传热、传质和次反应的程度取决于生物质颗粒的大小和组成. 小粒径生物质适合于快速热解,因为易于均匀加热和有效的传热,有利于挥发分的释放. 由于磨擦作用,生物炭的粒径往往小于生物质原料的粒径^[36]. 随着颗粒尺寸的减小,由于生物质颗粒比表面积的增加,生物炭性能相应提高^[88]. 此外,粒径越小,吸附质扩散路径越短^[89]. Shang 等^[47]的研究筛选出 0.4 ~ 1.25、0.3 ~ 0.4 和 ≤ 0.3 mm 的樟树颗粒热解制备生物炭,发现 H_2S 吸附穿透时间同时取决于颗粒大小和热解温度: 在 100 ~ 300℃ 热解温度下,随着原料颗粒粒径减小,吸附 H_2S 穿透时间增加;但在 400℃ 和 500℃ 时, 0.3 ~ 0.4 mm 颗粒穿透时间最长;原料粒径为 0.3 ~ 0.4 mm 的生物炭在 400℃ 时具有最大的吸附能力(121.4 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). 但实验中没有观察到颗粒大小对传质速率的影响. 然而,在 Choudhury 等^[90]的研究中却未发现生物炭粒径对 H_2S 吸附存在显著影响. 因此,目前关于生物质粒径大小影响生物炭吸附 H_2S 效果的研究还较少,其影响效应和吸附动力学机制仍有待进一步探究.

3 生物炭吸附 H_2S 调控手段

除了生物炭本身特性,影响生物炭吸附 H_2S 的因素还包括湿度、吸附温度、 H_2S 进气条件以及生物炭改性活化处理等. 因此,为了使得生物炭的吸附效果能得到显著改善,从而获得较大的 H_2S 吸附量,研究者们通过优化吸附条件,如改变含水率(33 ~ 123 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[91])、使用蒸汽活化和化学剂浸渍等改性活化法(186 ~ 652 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[92] 和 892.5 ~ 1 168.75 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[3]). 另外,提高进气 H_2S 浓度、降低流量和延长吸附停留时间也被作为调控手段用于优化生物炭吸附 H_2S 效果.

3.1 湿度

许多相关研究的实验结果均证实水分对生物炭吸附 H_2S 有一定的促进作用^[70,71,87,91]. 如, Elsayed 等^[93]的研究提出气体中的水分和炭表面的水分是提高 H_2S 去除率的重要因素. 在气体不含水分时,活性炭表面即使微量水的存在也会显著增加活性炭对 H_2S 的吸附. 针对沼气中 H_2S 的去除研究, Sitthikhankaew 等^[94]的研究发现湿度可有效地减少

CO₂ 的竞争吸附对 H₂S 的负面影响,突出了湿度对沼气净化的重要性。

水分的存在有利于生物炭对 H₂S 的吸附,相关反应机制也已经有不少报道和结论。在 Zhang 等^[91] 的吸附研究中,发现当生物炭处于干燥状态时,穿透浓度迅速增加,而通过增加相对湿度,可以观察到穿透时间的延长,总结得出水分影响 H₂S 吸附和反应的机制如下:①发生在生物炭孔隙内的水相催化反应能将 O₂ 和 H₂S 快速溶解在水膜中;②水的存在减缓了失活过程,例如,水分促进了硫在不同碳位的沉积和吸附,和/或机械地从活性位上除去硫。Sun 等^[84] 的实验结论与 Zhang 等^[91] 的相同: H₂S 在水膜中的溶解促进了生物炭表面官能团与 H₂S 之间的催化反应,从而使 H₂S 的去除量相对较大,穿透时间较长。Kanjanaarong 等^[70] 的研究认为当生物炭的含水率调整到 80% 左右时, H₂S 吸附主要通过化学吸附进行,且内部孔隙度越大,解离的 HS⁻ 对活性位点的可及性越大,获得的吸附容量也就越高。但 Han 等^[45] 的研究也提出,过多的水分会阻碍 H₂S 的吸附,当 H₂O 浓度超过一定值时,多余的水分会凝结在吸附剂表面形成水膜,堵塞孔隙,阻碍 H₂S 吸附。总之,适当增加水分可以延长吸附穿透时间,提高生物炭对 H₂S 的吸附能力,这主要可能与 H₂S 在水膜中的溶解有关。

3.2 吸附温度

吸附温度通过影响生物炭表面吸附类型、吸附动力学和分子间相互作用进而影响 H₂S 吸附效果。Sitthikhankaew 等^[95] 的实验结果表明高温吸附条件下,碱浸活性炭吸附 H₂S 的量明显更高。与此相反, Han 等^[45] 的实验中随吸附温度增加 H₂S 吸附穿透时间减少,较低温度反而对脱硫过程更有利。其分析认为该实验生物炭在 H₂S 吸附过程中,物理吸附可能起主导作用,温度升高会促进化学吸附,但不利于物理吸附。相似地, Zhang 等^[91] 的研究提出通过提高吸附温度可以使更多的 H₂S 分子克服在吸附剂活性位点上引发和解离的能量障碍,将有助于增加吸附能力。在整个吸附过程中,物理吸附起主导作用,但随着吸附温度的升高,物理吸附将处于不利状态。Alias 等^[96] 的研究也证实,在较高温度下的 H₂S 吸附速率比较低温度下的吸附速率要低得多。吸附表面与活性分子之间的相互作用不足以阻止分子从吸附剂表面脱附。因此,在较高的温度下,吸附剂不能吸附更多的 H₂S 气体。目前对于吸附温度影响生物炭吸附 H₂S 的研究并不全面,但大部分的研究结果显示高吸附温度可能会不利于生物炭对 H₂S 的吸附。

3.3 进气 H₂S 浓度

进气 H₂S 浓度会改变生物炭的吸附反应动力学和传质速率,进而影响生物炭对 H₂S 的吸附。目前生物炭对不同 $\varphi(\text{H}_2\text{S})$ 的吸附测试范围从 $(10 \sim 3\,000) \times 10^{-6}$ 不等^[70,79,93,97]。曾祥专等^[97] 的研究分别设置了低 $(0 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3})$ 、中 $(15 \sim 45 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3})$ 和高 $(45 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3})$ 这 3 种不同 H₂S 浓度,结果表明生物炭填料更适用于处理较高浓度的臭气。Elsayed 等^[93] 的实验显示 H₂S 高、低浓度时的穿透曲线形状不同,这与生物炭表面反应动力学有关。2 种浓度下吸附的 H₂S 的量与表面碱基的量呈明显的相关性。在 Zhang 等^[91] 的研究中发现随着进气 H₂S 浓度的增加,穿透曲线逐渐变陡,说明进气浓度的增加提高了传质速率或质量驱动力,从而达到了快速平衡,缩短了穿透时间。进一步分析发现,可能由于在相对较低的进气 H₂S 浓度下,孔隙和表面扩散对传质过程中的有效扩散率都有显著影响,但随着浓度增加,表面扩散对有效扩散系数的影响变得更加显著。相似地, Han 等^[45] 的实验结果显示当进气 H₂S 浓度增加,吸附穿透时间急剧缩短。这是由于进气 H₂S 浓度增加会增加单位时间内进气 H₂S 分子数量,降低吸附位点与 H₂S 分子的数量比,不利于 H₂S 吸附。但吸附容量有所增加,这可能与合成气中 H₂S 分压增加有关。总结来说,生物炭吸附 H₂S 的反应动力学和传质速率会随着 H₂S 进气浓度的不同而存在差异,因此 H₂S 进气浓度增加能显著缩短穿透时间,但对 H₂S 吸附能力有积极影响。

3.4 H₂S 流量/停留时间

一般来说较高的 H₂S 流量或较短的气体停留时间都可能不利于生物炭对于 H₂S 的吸附。Alias 等^[96] 的研究发现在较高的流量下,分子的接触时间缩短,导致分子粘在吸附剂表面的倾向降低。结果表明,流量越小,生物炭吸附能力越强。在 Han 等^[45] 的实验中 H₂S 吸附量和穿透时间均随气体流量增加而减小。这是由于当气体流量增加时,吸附反应器中 H₂S 分子与吸附位点的数量比降低,接触时间也缩短,对 H₂S 吸附十分不利。相似地,曾祥专等^[97] 的研究采用污泥生物炭和竹炭开展不同停留时间下除臭对比实验,在停留时间为 15 s 的情况下,生物炭对进气平均浓度约 $70 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 H₂S 的去除率接近 86%;当停留时间提高到 30 s 时,生物炭填料对各种浓度 H₂S $(0 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3})$ 的去除率都在 92% 以上。所以,适当降低流量和延长停留时间都将有助于提高生物炭的 H₂S 吸附量。

3.5 床层高度

适当提高吸附实验床层高度有利于生物炭对

H₂S 的吸附. Meri 等^[76]在吸附实验中设置总床层高度为 3.81、7.62 和 15.24 cm(1.5、3 和 6 英寸),结果发现随着床层高度的增加,生物炭的吸附能力增加.在 Papurello 等^[98]的研究中也证实了与低床层相比,高床层吸附量可增加近一个数量级,归因于碱金属和碱土金属比表面和浓度的增加,强调了吸附量与床层高度的相关性. Sawalha 等^[80]的研究通过增加床层高度提高吸附量和 H₂S 脱除效率.床层高度越高, H₂S 与生物炭接触时间越长,吸附效率越高,饱和所需时间越长,吸附 H₂S 的量就越大.该解释与 Patel 等^[99]的报道结论相似:较高的表面积和可用于吸附的结合位点数量增加了被吸附的体积和延长了相互作用的时间.由此可见,随着床层高度增加,吸附容量得到了提升,证实了床高对吸附的积极影响.

3.6 改性活化

无论是通过物理还是化学方法改性/活化的生物炭,其吸附能力都比原本的生物炭显著提高.化学法主要为碱、氧化剂和金属浸渍,物理法主要为蒸汽和 CO₂ 活化(表 3).

在化学浸渍法上,有研究表明 NaOH 浸渍生物炭会使 H₂S 正向分解,增加 HS⁻ 离子,从而促进其氧化为 S 或 SO₄^[77],用 OH⁻ 浸渍生物炭可以显著影

响吸附效果^[100]. Raul 等^[92]研究了热化学处理改性法[Na₂CO₃ 浸渍和热水萃取(HWE)],结果表明用 Na₂CO₃ 浸渍能提高焦炭去除 H₂S 的能力,但 HWE 处理材料对沼气中 H₂S 无去除作用. Sawalha 等^[80]的研究对比发现 KOH 浸渍比 ZnCl₂ 浸渍生物炭具有更高吸附效率和吸附容量,主要归因于 H₂S 与浸渍剂的化学亲和性不同,碱性介质 KOH 比酸性介质 ZnCl₂ 更能促进 H₂S 的去除.此外,该结果与孔隙率也有关: ZnCl₂ 使得炭内部形成介孔,而 KOH 有利于形成微孔,微孔一般更有利于吸附. Ma 等^[81]的研究利用磷酸尿素浸渍木屑生物炭,随着浸渍剂含量增加,生物炭 H₂S 去除率逐渐增大,主要得益于孔结构的改善,特别是微孔的形成.利用金属浸渍法, Choudhury 等^[90]的研究发现与未改性生物炭相比,铁浸渍生物炭能使 H₂S 浓度显著减少,远远低于对照组, H₂S 去除率最高能达 100%,并且随着时间推移,铁浸渍生物炭 H₂S 去除率始终保持在 98.5% 的平均水平.其随后的研究进一步证实铁浸渍成功地提高生物炭的 H₂S 吸附能力 2.5 ~ 3.9 倍,主要脱除机制是浸渍铁与溶解在水膜中的气态 H₂S 直接反应,硫酸亚铁是主要结晶产物,在生物炭表面形成硫酸盐,在孔隙内形成单质硫^[101].

表 3 改性活化对生物炭吸附 H₂S 影响研究

Table 3 Studies on the influence of modification of biochar by activation on the H ₂ S adsorption			
改性活化法	具体操作	吸附效果	文献
化学	Na ₂ CO ₃ 浸渍和热水萃取	改性 AD500 和 AD600 吸附量为 0.186 mg·g ⁻¹ 和 0.652 mg·g ⁻¹ , 均大于相同条件制得的未改性炭(0.135 mg·g ⁻¹ 和 0.542 mg·g ⁻¹), Na ₂ CO ₃ 浸渍焦炭提高去除 H ₂ S 能力	[92]
	碱 KOH, Na ₂ CO ₃ , NaOH, KI 浸渍	KOH、Na ₂ CO ₃ 、NaOH 和 KI 浸渍改性后, H ₂ S 吸附量分别为 40.46、29.50、10.02 和 4.45 mg·g ⁻¹ , 均高于未改性(1.41 mg·g ⁻¹); 高温吸附条件下碱浸活性炭吸附 H ₂ S 量明显高于工业活性炭(改性方法不同其吸附量在 3 ~ 29 倍之间)	[95]
	KOH, ZnCl ₂ 浸渍	穿透时间 KOH(180 min) > ZnCl ₂ (70 min)	[80]
	铁浸渍	改性生物炭处理反应器 H ₂ S 产量(以 H ₂ S/VS 计)为 0 ~ (51.3 ± 3.7) mL·kg ⁻¹ , 远低于对照组的(2 025 ± 33) mL·kg ⁻¹	[90]
	金属 铁浸渍	铁浸渍枫叶生物炭吸附能力(23.9 mg·g ⁻¹) > 未改性(6.1 mg·g ⁻¹); 铁浸渍玉米秸秆生物炭吸附能力(8.2 mg·g ⁻¹) > 未改性(3.3 mg·g ⁻¹)	[101]
物理	混合锌、铜氧化物	在固定的总金属负载量(质量分数)10% 和 Cu: Zn 原子比为 0:1 ~ 1:1 的条件下, 混合 ZnO 和 CuO 精细分散在活性炭上, ZnO + AC Darco Norit 和 Cu _{0.5} Zn _{0.5} O + AC Darco Norit 吸附量分别为 33 mg·g ⁻¹ 和 50 mg·g ⁻¹	[102]
	CO ₂	随活化停留时间从 1 h 延长至 2 h 吸附量从 0.015 mg·g ⁻¹ 增加到 2.2 mg·g ⁻¹	[98]
物理 + 化学	水蒸气活化; 浸渍 KOH	最大吸附量是相对湿度 70% 下 KOH 浸渍 900℃ 蒸汽活化升级活性炭[90.9 L·(100 g) ⁻¹], 明显高于相同条件下未浸渍活性炭[28.4 L·(100 g) ⁻¹]; 900℃ 蒸汽活化可有效提高活性炭表面性质(总表面积和孔体积), 进一步浸渍 7% KOH 强烈促进了 H ₂ S 的化学吸附, 提高了 H ₂ S 的总吸附量和穿透时间	[94]
	蒸汽; KOH	最佳改性条件: 将 Luscar 煤和生物炭用 HNO ₃ 处理后分别在 650 和 750℃ 下热改性, 再用 5% KI 浸渍, 吸附量(以 S/C 计)分别为 0.84 g·g ⁻¹ 和 1.10 g·g ⁻¹ , 大于未改性炭(0.33 g·g ⁻¹ 和 0.42 g·g ⁻¹)	[3]

对于物理活化法, Papurello 等^[98]的研究在不同活化温度和活化停留时间下对污水污泥生物炭进行 CO₂ 活化, 发现高温活化下样品具有更长的穿透时

间, 随着停留时间延长吸附性能得到非常高的改善, 这可能与炉内热损失、粒度和实际升温速率瞬态等有关, 但随着活化停留时间的增加它们对吸附的影

响逐渐减小.若单纯只使用物理法进行活化,生物炭的活化效果和吸附 H_2S 量都较为一般,因此通常将物理和化学法结合使用,能更大程度地提升活化效果.如表 3 中 Azargohar 等^[3]的研究采用物理(蒸汽)+化学(KOH)活化法对白木生物炭进行改性,发现活化处理后其性能较好,主要是由于多孔性的改善和表面化学性质的改变.目前,越来越多的研究开始利用改性活化来改变生物炭原有的物理化学性质,改善其表面性能,使其更适合进行吸附反应,进而提升吸附能力.

4 生物炭吸附 H_2S 机制

4.1 吸附机制

有研究提出了 H_2S 与碳表面反应的机制,然而生物炭吸附 H_2S 机制仍未有统一的结论.早在 2000 年,Adib 等^[103]就提出了 H_2S 在低温($<100^\circ\text{C}$)和潮湿条件下对碳材料的氧化机制.主要包括 4 个步骤:①碳表面吸附 H_2S ;② H_2S 在水膜中的溶解;

③ H_2S 的解离;④与氧的表面反应. Bagreev 等^[104]的研究表明酸性范围内 pH 值适中时, H_2S 会被氧化成硫氧化物,水在反应后会再生,而 pH 值较高时, H_2S 会被氧化成单质硫. Yan 等^[105]对 Adib 等^[103]提出的碱性碳的氧化反应机制进行了扩展,确定了 H_2SO_4 的形成是吸附剂吸附能力显著下降的原因. Chiang 等^[106]的研究提出了一种低温时活性炭吸附 H_2S 的概念反应: H_2S 从本体相转移到活性炭的孔隙中, H_2S 吸附在活性炭上;吸附的 H_2S 与表面的氧官能团反应脱水,在碳表面形成硫醇结构;硫醇相互作用形成二硫键;二硫化物进一步反应形成多连接的硫,最终形成稳定的 S_8 冠状结构.整个反应过程如图 2 所示. Le Leuch 等^[107]对 Adib 等^[103]提出的干燥条件下活性炭去除空气中 H_2S 的主要机制进行了扩展,量化了活性炭去除空气中 H_2S 的能力. Bagreev 等^[108]的研究提出了活性炭氧化 H_2S 的机制,与以往的机制不同, H_2S 不吸附在碳表面,但炭表面对 H_2S 的氧化过程起着重要的作用.

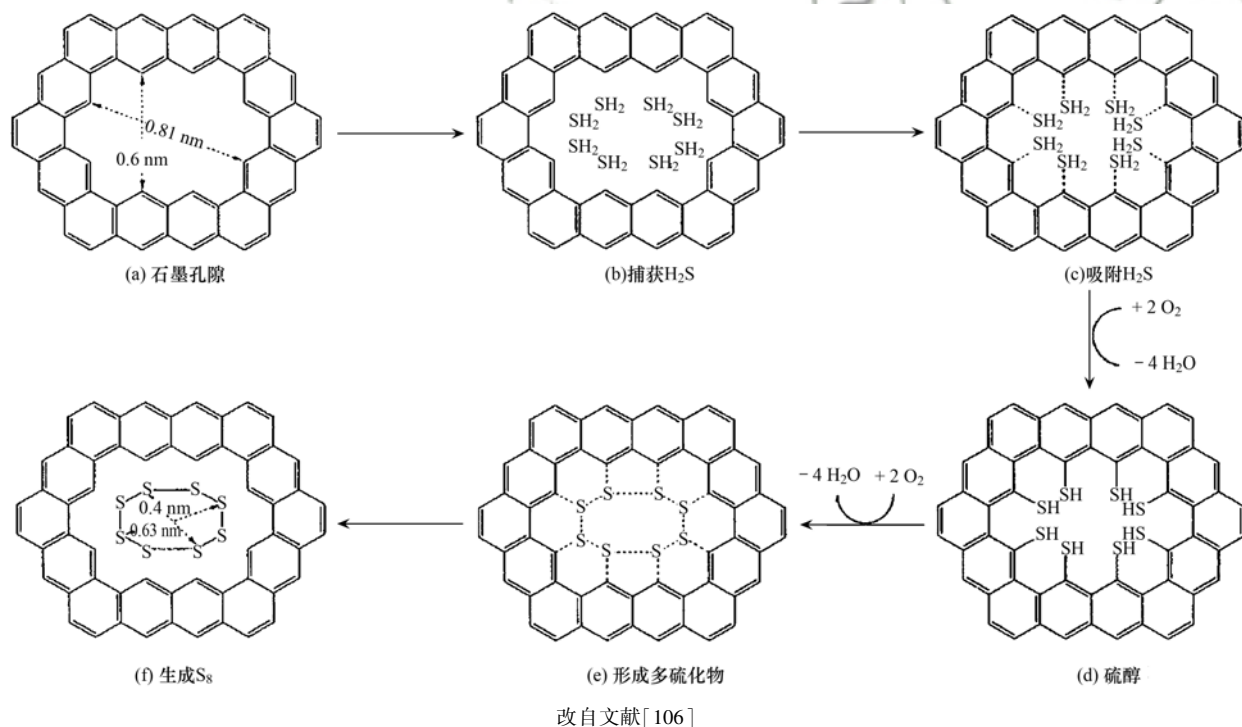


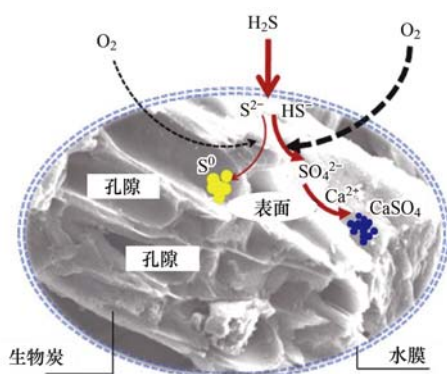
图 2 H_2S 在活性炭上的吸附反应

Fig. 2 Adsorption of H_2S on activated carbon

Shang 等^[73]的研究使用了樟树、竹子和稻壳生物炭作为活性炭的替代品展开吸附实验,所推测的生物炭与 H_2S 的反应机制与 Yan 等^[105]提出的活性炭反应机制相同.然而,有研究结果表明生物炭对 H_2S 的去除可能不同于浸渍过 NaOH 的活性炭,活性炭中的 NaOH 与过量 H_2S 反应后最终形成酸性条件,因此活性炭的吸附能力明显下降,而生物炭体系的环境 pH 值在反应过程中仅略有下降,体现出了

高于活性炭的反应能力.有研究者对不同影响因素的机制分析发现, H_2S 的吸附主要受生物炭 pH、含水率、有效表面积以及与 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 等表面官能团的化学键合的影响^[73]. Xu 等^[71,72]的研究提出了一种猪粪和污泥热解得到的生物炭去除 H_2S 的机制,如图 3 所示,利用 SEM-EDS 测定发现生物炭表面形成 SO_4^{2-} ,而生物炭孔隙中存在 S^0 ,推测是由于在矿物组分的催化作用或微生物的作用下生物

炭表面充足的 O_2 将 H_2S 氧化成 SO_4^{2-} , 但是生物炭的孔隙中含有的 O_2 有限, 使得没有足够的 O_2 将 H_2S 氧化成 SO_4^{2-} , 而仅能生成 S^0 . 生物炭的碱性有利于 H_2S 在生物炭表面解离以及进一步的氧化. H_2S 在 O_2 和水分存在下, 通过与 $-COOH$ 和 $-OH$ 官能团的离子吸引作用与碱性生物炭表面相互作用, 形成 $(K, Na)_2SO_4$, 但该机制仍需要进一步的验证. Ayiania 等^[109] 的研究认为 H_2S 吸附机制主要受灰分含量、比表面积和 pH 的影响. 生物炭热解温度对其 H_2S 吸附和保留能力有显著影响, 灰分含量和微孔吸附是主要驱动力. 高浓度的钙、镁和铁是保留 H_2S 的主要成分.



改自文献^[71]

图3 生物炭去除 H_2S 机制

Fig. 3 Mechanism of H_2S removal by biochar

总体来说, 生物炭吸附 H_2S 机制与吸附材料的结构和特性、吸附温度、水分等相关, 不同实验条件下的反应机制也有所差异. 综合以上报道的反应机制, 生物炭吸附 H_2S 机制总结如下: 首先, H_2S 分子在弱范德华力作用下被捕获到生物炭的孔隙或表面; 其次, H_2S 在碱性条件下扩散到水膜中, 分解成 HS^- 和 H^+ ; 最后, 在碳结构上形成硫醇 ($-SH$) 结构, 并进一步受到含氧官能团的作用, 形成各种硫的氧化物 (S^0 和 SO_4^{2-})^[71]. 含氧或碱性官能团的存在 (如羧基、内酯、苯酚、羰基、醚、吡酮) 和络合作用, 对促进 H_2S 分子向生物炭表面扩散、吸附以及发生化学反应起重要作用. 只有当生物炭的 pH 值高于 H_2S 的 pK_a 常数 (7.2) 时, H_2S 才有可能发生酸解^[70,71]. 通常, SO_4^{2-} 在氧气充足的生物炭表面形成, 而单质硫 (S^0) 在氧气受限的生物炭孔隙中形成^[70]. 存在于生物炭表面的无机矿物对 H_2S 及其氧化产物的吸附也有重要作用^[70,71].

4.2 吸附动力学模拟

生物炭吸附 H_2S 过程一般包括以下 7 个步骤^[110]: ① H_2S 气体从混合物的主体离开, 向生物炭的固体颗粒开始输送; ② 与此同时, 生物炭颗粒孔

隙中的反应物开始向反应活性位点迁移; ③ 反应物通过范德华力被吸附到反应活性位点; ④ 各种反应物相互发生物理/化学反应, 进一步生成吸附产物; ⑤ 待反应完成后, 吸附产物从反应活性位点中解吸出来; ⑥ 随后所有吸附产物从起催化作用的生物炭颗粒孔隙中运输出来; ⑦ 最后, 吸附产物经由生物炭颗粒输送回混合物的主体.

准一级、准二级、Michaelis-Menten 和 Elovich 等数学模型均被用于预测生物炭表面吸附污染物的动力学和机制. 造成吸附动力学模型差异和影响吸附动力学的因素有 pH、热解温度和原料类型等. 与其他模型相比, 准二级方程和 Michaelis-Menten 方程更接近于 H_2S 的实际吸附过程^[73,87,111~114]. 有研究模拟了硬木屑和厌氧消化残基生物炭对 H_2S 去除的吸附动力学, 发现准二级反应最适合, H_2S 与生物炭的 $-COOH$ 和 $-OH$ 官能团的相互作用是主要的吸附机制^[70]. 若吸附动力学最符合准二级模型, 说明吸附过程主要受生物炭表面有效吸附面积 (位点) 控制, 而非污染物浓度^[115,116]. 但也有研究发现准一级动力学模型能较好地描述 H_2S 吸附过程, 证明表面传质是 H_2S 吸附速率的控制步骤. 其实验和热力学分析结果表明, 生物炭对 H_2S 吸附为放热过程, 以物理吸附为主^[45]. 这些研究表明, 化学吸附是炭表面缓慢进行的限速步骤, 而物理吸附则是快速的, 通常发生在碳的内部孔隙^[117,118].

近年来也有不少学者尝试通过建立模型来预测生物炭吸附 H_2S 的行为和解释其机制. Scheufele 等^[119] 的研究编写了一个数学模型来描述吸附柱内的平衡和传质动力学, 该模型能充分描述实验数据, 并确定平衡和动力学参数. 所提出的线性动力学 LDF 模型充分反映了床层的传质阻力, 也显示出模拟其他操作条件的预测能力. Bamdad 等^[120] 研究利用分子模型预先筛选目标吸附质, 考察了单个官能团及它们相互作用对目标吸附质吸附效果的影响. H_2S 在生物炭表面吸附反应平均焓为约 $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 此时化学吸附与物理吸附并存. 该分子模型能在短时间内确定目标吸附质 (无需实验的情况下).

4.3 吸附等温线

吸附剂的吸附容量是温度、吸附质平衡浓度和吸附能的函数, 在恒温条件下, 吸附能为常数, 吸附容量仅随吸附质平衡浓度的变化而变化. 吸附容量与吸附质平衡浓度的关系以吸附等温线为特征^[121]. 最常用的吸附等温线是 Freundlich 和 Langmuir 等温线. 对于均质吸附, 最常见的等温线是 Langmuir, 该等温线通常用于均相单分子层吸附, 其

前提假设如下:吸附剂有固定数量的明确的吸附位点,吸附物在其上进行吸附;所有吸附位点对吸附物的吸附能量和概率相同;且吸附质的相邻被吸附分子之间不发生相互作用^[122]。Freundlich 等温线在有化学吸附时比 Langmuir 更适合,因为 Freundlich 假定表面能量不均匀,而 Langmuir 假定表面能量均匀^[123]。Freundlich 等温线通常用于描述非均匀表面上的多层吸附,其特征是吸附热的分布和吸附质的亲和力变化。根据 Freundlich 等温线,吸附质与吸附剂的结合强度随吸附位点占据的增加而降低。因此,具有高结合亲和力的吸附位点优先被吸附质分子占据^[122]。简言之,Langmuir 模型假设吸附分子之间没有相互作用,而 Freundlich 模型则显示了生物炭非均质表面的化学吸附过程^[124,125]。还有许多其他的等温线模型包括 Toth 和 Sips。Toth 等温线是为改进传统的 Langmuir 等温线模型而建立的经验模型^[126]。Sips 等温线是 Langmuir 等温线和 Freundlich 等温线的组合,上述 4 种等温线均已用于描述酸性气体在生物炭上的吸附。

目前,在生物炭吸附 H_2S 的实际研究中,应用较多的仍然是 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型。Oliveira 等^[44]的研究用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线描述木质生物炭吸附 H_2S 的过程,Langmuir (R^2 为 0.90 ~ 0.96) 和 Freundlich (R^2 为 0.87 ~ 0.95) 吸附等温线均较好地拟合了实验数据。而对于相同的生物炭,Langmuir 等温线的 R^2 值要大于 Freundlich 等温线。同样地,Sawalha 等^[80]的研究也使用 Langmuir 等温模型来描述 3 种不同生物炭对 H_2S 的吸附机制。Scheufele 等^[119]的研究还用 Langmuir 等温线对平衡数据进行了充分的描述,证实了高吸附质-吸附剂亲和力和吸附容量。

5 总结与展望

本文通过对生物炭吸附 H_2S 的相关报道进行整合和归纳,从生物炭的吸附特性、吸附影响因素和吸附机制等方面,对国内外生物炭吸附 H_2S 的研究进展进行综述,以期在选择适宜的生物炭原材料和制备条件,优化吸附参数和实现 H_2S 的高效去除,提供更多的理论依据和参考,并推进该技术在工业生产中的实际应用。

生物炭吸附 H_2S 的影响因素主要包括决定生物炭吸附特性的生物质原料、热解温度、热解停留时间,以及湿度、吸附温度、生物炭改性活化处理和进气条件等。一般来说,农产品废弃物类生物炭较其它材料制生物炭有较高的 H_2S 吸附能力。随着热解温度升高,生物炭吸附 H_2S 的能力普遍增强,但也

可能存在吸附峰值。针对热解停留时间、原料粒径大小和吸附温度的研究不多,仍有待进一步探讨。水分的存在十分有利于生物炭对 H_2S 的吸附。无论是物理/化学改性法,活化后生物炭吸附 H_2S 的能力都将比原始生物炭显著提高。实验操作中高 H_2S 浓度、较低的 H_2S 流量和较长的气体停留时间更有利于生物炭吸附。一些研究提出了 H_2S 与生物炭表面反应的不同机制,然而仍未有统一结论,但能通过总结归纳得出一般的适用性机制。总之,影响生物炭吸附 H_2S 效果和机制的因素复杂多样,且各因素不是单独作用,存在相互作用和影响。

目前相关研究的广度大为拓展,但研究深度和对影响因素的细分仍有待加强,在未来的研究中应设计更符合实际应用场景的实验条件,和通过中型或半工业规模对实验室规模的结果进行验证,并同时应考虑以下 5 个方面:①确定工业废气的其他典型成分(如 CO_2 、水蒸气、硅氧烷、 O_2 和 CH_4 等)对生物炭吸附 H_2S 的性能影响;②深入分析生物炭吸附 H_2S 的机制,如静电吸引、污染物与活性位点之间的相互作用,以及生物炭未炭化部分的分配;③在连续系统中进行长期吸附研究,找出吸附能力恶化的原因;④对已吸附饱和的生物炭进行再生研究;和⑤开发经济环保的改性活化法(如浸渍其他过渡金属)提高生物炭的 H_2S 吸附效率和容量。

参考文献:

- [1] Latos M, Karageorgos P, Kalogerakis N, *et al.* Dispersion of odorous gaseous compounds emitted from wastewater treatment plants[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, **215** (1-4): 667-677.
- [2] Lebrero R, Bouchy L, Stuetz R, *et al.* Odor assessment and management in wastewater treatment plants: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, **41** (10): 915-950.
- [3] Azargohar R, Dalai A K. The direct oxidation of hydrogen sulphide over activated carbons prepared from lignite coal and biochar[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2011, **89** (4): 844-853.
- [4] Suffet I H, Rosenfeld P. The anatomy of odour wheels for odours of drinking water, wastewater, compost and the urban environment[J]. *Water Science & Technology*, 2007, **55** (5): 335-344.
- [5] Woolcock P J, Brown R C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, **52**: 54-84.
- [6] Xiao Y H, Wang S D, Wu D Y, *et al.* Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, **59** (3): 326-332.
- [7] Abatzoglou N, Boivin S. A review of biogas purification processes [J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2009, **3** (1): 42-71.
- [8] 郝郑平, 窦广玉, 张鑫, 等. H_2S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状[J]. *环境科学*, 2012, **33** (8): 2909-2916.

- Hao Z P, Dou G Y, Zhang X, *et al.* Current research situation of H₂S selective catalytic oxidation technologies and catalysts[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(8): 2909-2916.
- [9] 钱东升, 房俊逸, 陈东之, 等. 板式生物滴滤塔高效净化硫化氢废气研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2786-2793.
- Qian D S, Fang J Y, Chen D Z, *et al.* Removal of hydrogen sulfide by plate type-biotrickling filter [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(9): 2786-2793.
- [10] 李华琴, 何觉聪, 陈洲洋, 等. 低温等离子体-生物法处理硫化氢气体研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(4): 1256-1262.
- Li H Q, He J C, Chen Z Y, *et al.* Hydrogen sulfide removal by the combination of non-thermal plasma and biological process [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(4): 1256-1262.
- [11] 刘春敬, 李坚, 刘佳, 等. 分期布液生物滴滤床净化 H₂S 废气性能研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(9): 2987-2992.
- Liu C J, Li J, Liu J, *et al.* Performance of cross flow trickling filter for H₂S gas treatment [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(9): 2987-2992.
- [12] 孙事昊, 贾体沛, 陈凯琦, 等. 聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4585-4593.
- Sun S H, Jia T P, Chen K Q, *et al.* Removal of hydrogen sulfide produced in a municipal WWTP using a biotrickling filter with polypropylene rings as the packing material and microbial community analysis [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4585-4593.
- [13] 张定丰, 房俊逸, 叶杰旭, 等. 生物滴滤塔净化多组分废气的研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(6): 2116-2120.
- Zhang D F, Fang J Y, Ye J X, *et al.* Removal of mixed waste gases by the biotrickling filter [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(6): 2116-2120.
- [14] Muñoz R, Meier L, Diaz I, *et al.* A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2015, **14**(4): 727-759.
- [15] Cadena F, Peters R W. Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulfide control [J]. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1988, **60**(7): 1259-1263.
- [16] Watkins J P. Controlling sulfur compounds in wastewaters [J]. *Chemical Engineering*, 1977, **84**(22): 61-65.
- [17] Chen K Y, Morris J C. Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by oxygen [J]. *Environmental Science & Technology*, 1972, **6**(6): 529-537.
- [18] Ko J H, Xu Q Y, Jang Y C. Emissions and control of hydrogen sulfide at landfills: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, **45**(19): 2043-2083.
- [19] Zhao R D, Coles N, Kong Z, *et al.* Effects of aged and fresh biochars on soil acidity under different incubation conditions [J]. *Soil and Tillage Research*, 2015, **146**: 133-138.
- [20] Sigot L, Obis M F, Benbelkacem H, *et al.* Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H₂S removal from biogas to fuel an SOFC: influence of water [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(41): 18533-18541.
- [21] Nestler F, Burhenne L, Amtenbrink M J, *et al.* Catalytic decomposition of biomass tars: the impact of wood char surface characteristics on the catalytic performance for naphthalene removal [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, **145**: 31-41.
- [22] Shen Y F, Chen M D, Sun T H, *et al.* Catalytic reforming of pyrolysis tar over metallic nickel nanoparticles embedded in pyrochar [J]. *Fuel*, 2015, **159**: 570-579.
- [23] Kambo H S, Dutta A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **45**: 359-378.
- [24] Ahmad M, Lee S S, Dou X M, *et al.* Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **118**: 536-544.
- [25] 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.
- [26] Mohanty P, Nanda S, Pant K K, *et al.* Evaluation of the physiochemical 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.
- [27] 汤家庆, 张绪, 黄国勇, 等. 水分条件对生物炭钝化水稻土铅镉复合污染的影响 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(3): 1185-1190.
- Tang J Q, Zhang X, Huang G Y, *et al.* Effect of water regimes on Pb and Cd immobilization by biochar in contaminated paddy soil [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(3): 1185-1190.
- [28] 桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 等. 铁硫改性生物炭去除水中的磷 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(5): 2313-2323.
- Sang Q Q, Wang F J, Zhao Y T, *et al.* Application of iron and sulfate-modified biochar in phosphorus removal from water [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(5): 2313-2323.
- [29] 蔡彤, 杜辉辉, 刘孝利, 等. 油茶果壳改性生物炭吸附性能及其耦合淹水对土壤 Cd 形态影响 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(5): 2522-2530.
- Cai T, Du H H, Liu X L, *et al.* Adsorption properties of oiltea camellia shell-modified biochar and effects of coupled waterlogging on soil Cd morphology [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(5): 2522-2530.
- [30] Ronsse F, van Heck S, Dickinson D, *et al.* Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions [J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2013, **5**(2): 104-115.
- [31] Uchimiya M, Ohno T, He Z Q. Pyrolysis temperature-dependent release of dissolved organic carbon from plant, manure, and biorefinery wastes [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, **104**: 84-94.
- [32] Kong H L, He J, Gao Y Z, *et al.* Cosorption of phenanthrene and mercury (II) from aqueous solution by soybean stalk-based biochar [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, **59**(22): 12116-12123.
- [33] 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.
- [34] Gasquet V, Kim B, Sigot L, *et al.* H₂S adsorption from biogas with thermal treatment residues [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, **11**(10): 5363-5373.
- [35] Zabaniotou A, Stavropoulos G, Skoulou V. Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: industrial improvement [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(2): 320-326.
- [36] Qambrani N A, Rahman M M, Won S, *et al.* Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: a review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **79**: 255-

- 273.
- [37] Duku M H, Gu S, Ben Hagan E. Biochar production potential in Ghana-A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**(8): 3539-3551.
- [38] Daifullah A A M, Girgis B S. Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste[J]. *Water Research*, 1998, **32**(4): 1169-1177.
- [39] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(14): 5137-5143.
- [40] Kim K H, Kim J Y, Cho T S, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*) [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **118**: 158-162.
- [41] Brewer C E, Hu Y Y, Schmidt-Rohr K, *et al.* Extent of pyrolysis impacts on fast pyrolysis biochar properties [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, **41**(4): 1115-1122.
- [42] Gul S, Whalen J K, Thomas B W, *et al.* Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: Mechanisms and future directions[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, **206**: 46-59.
- [43] Windeatt J H, Ross A B, Williams P T, *et al.* Characteristics of biochars from crop residues: potential for carbon sequestration and soil amendment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, **146**: 189-197.
- [44] Oliveira F R, Surendra K C, Jaisi D P, *et al.* Alleviating sulfide toxicity using biochar during anaerobic treatment of sulfate-laden wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2020, **301**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122711.
- [45] Han X, Chen H, Liu Y X, *et al.* Study on removal of gaseous hydrogen sulfide based on macroalgae biochars[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, **73**, doi: 10.1016/j.jngse.2019.103068.
- [46] Hervy M, Minh D P, G  rente C, *et al.* H₂S removal from syngas using wastes pyrolysis chars[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **334**: 2179-2189.
- [47] Shang G F, Shen G Q, Wang T T, *et al.* Effectiveness and mechanisms of hydrogen sulfide adsorption by camphor-derived biochar [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2012, **62**(8): 873-879.
- [48] Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials[J]. *Carbon*, 2004, **42**(1): 83-94.
- [49] Adib F, Bagreev A, Bandosz T J. Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H₂S removal by activated carbons [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **216**(2): 360-369.
- [50] Turk A, Sakalis E, Rago O, *et al.* Activated carbon systems for removal of light gases[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1992, **661**(1): 221-228.
- [51] Bandosz T J. On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **246**(1): 1-20.
- [52] Rao M M, Reddy D H K K, Venkateswarlu P, *et al.* Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(1): 634-643.
- [53] Shang G F, Li Q W, Liu L, *et al.* Adsorption of hydrogen sulfide by biochars derived from pyrolysis of different agricultural/forestry wastes[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2016, **66**(1): 8-16.
- [54] Tan X F, Liu Y G, Zeng G M, *et al.* Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2015, **125**: 70-85.
- [55] Li L, Quinlivan P A, Knappe D R U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution [J]. *Carbon*, 2002, **40**(12): 2085-2100.
- [56] Crombie K, Ma  ek O, Sohi S P, *et al.* The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods [J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2013, **5**(2): 122-131.
- [57] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(10): 4044-4064.
- [58] Kim P, Johnson A, Edmunds C W, *et al.* Surface functionality and carbon structures in lignocellulosic-derived biochars produced by fast pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2011, **25**(10): 4693-4703.
- [59] Suliman W, Harsh J B, Abu-Lail N I, *et al.* Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, **84**: 37-48.
- [60] Chen T J, Liu R H, Scott N R. Characterization of energy carriers obtained from the pyrolysis of white ash, switchgrass and corn stover-Biochar, syngas and bio-oil [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, **142**: 124-134.
- [61] Mahmood W M F W, Ariffin M A, Harun Z, *et al.* Characterisation and potential use of biochar from gasified oil palm wastes[J]. *Journal of Engineering Science and Technology*, 2015, **10**: 45-54.
- [62] Fryda L, Visser R. Biochar for soil improvement: evaluation of biochar from gasification and slow pyrolysis [J]. *Agriculture*, 2015, **5**(4): 1076-1115.
- [63] Sun Y N, Gao B, Yao Y, *et al.* Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **240**: 574-578.
- [64] Shen Y W, Linville J L, Urgan-Demirtas M, *et al.* Producing pipeline-quality biomethane via anaerobic digestion of sludge amended with corn stover biochar with *in-situ* CO₂ removal[J]. *Applied Energy*, 2015, **158**: 300-309.
- [65] Shen Y W, Forrester S, Koval J, *et al.* Yearlong semi-continuous operation of thermophilic two-stage anaerobic digesters amended with biochar for enhanced biomethane production [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **167**: 863-874.
- [66] Shanmugam S R, Adhikari S, Nam H, *et al.* Effect of bio-char on methane generation from glucose and aqueous phase of algae liquefaction using mixed anaerobic cultures [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2018, **108**: 479-486.
- [67] Zhao Z Q, Zhang Y B, Holmes D E, *et al.* Potential enhancement of direct interspecies electron transfer for syntrophic metabolism of propionate and butyrate with biochar in up-flow anaerobic sludge blanket reactors[J]. *Bioresource Technology*, 2016, **209**: 148-156.
- [68] Tan X F, Liu S B, Liu Y G, *et al.* Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage[J]. *Bioresource Technology*, 2017, **227**: 359-372.
- [69] Lawrinenko M, Laird D A. Anion exchange capacity of biochar [J]. *Green Chemistry*, 2015, **17**(9): 4628-4636.

- [70] Kanjanarong J, Giri B S, Jaisi D P, *et al.* Removal of hydrogen sulfide generated during anaerobic treatment of sulfate-laden wastewater using biochar: evaluation of efficiency and mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2017, **234**: 115-121.
- [71] Xu X Y, Cao X D, Zhao L, *et al.* Comparison of sewage sludge- and pig manure-derived biochars for hydrogen sulfide removal[J]. *Chemosphere*, 2014, **111**: 296-303.
- [72] Xu G, Sun J N, Shao H B, *et al.* Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity[J]. *Ecological Engineering*, 2014, **62**: 54-60.
- [73] Shang G F, Shen G Q, Liu L, *et al.* Kinetics and mechanisms of hydrogen sulfide adsorption by biochars [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **133**: 495-499.
- [74] Baltrenas P, Paliulis D, Kolodinskij V. The experimental study of biogas production when digesting chicken manure with a biochar additive[J]. *Greenhouse Gases-Science and Technology*, 2019, **9**(4): 837-847.
- [75] Creamer A E, Gao B, Zhang M. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **249**: 174-179.
- [76] Meri N H, Alias A B, Talib N, *et al.* Comparison of H₂S adsorption by two hydrogel composite (HBC) derived by empty fruit bunch (EFB) biochar and coal fly ash (CFA) [A]. In: *Proceedings of the 3rd International Conference on Chemical Engineering Sciences and Applications 2017*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering[C]. Banda Aceh: IOP, 2018, doi: 10.1088/1757-899x/334/1/012038.
- [77] Bagreev A, Bandoz T J, Locke D C. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer[J]. *Carbon*, 2001, **39**(13): 1971-1979.
- [78] Zhu H L, Papurello D, Gandiglio M, *et al.* Study of H₂S removal capability from simulated biogas by using waste-derived adsorbent materials[J]. *Processes*, 2020, **8**(9), doi: 10.3390/pr8091030.
- [79] Sethupathi S, Zhang M, Rajapaksha A U, *et al.* Biochars as potential adsorbents of CH₄, CO₂ and H₂S[J]. *Sustainability*, 2017, **9**(1), doi: 10.3390/su9010121.
- [80] Sawalha H, Maghalseh M, Qutaina J, *et al.* Removal of hydrogen sulfide from biogas using activated carbon synthesized from different locally available biomass wastes-a case study from Palestine[J]. *Bioengineered*, 2020, **11**(1): 607-618.
- [81] Ma Q X, Chen W H, Jin Z H, *et al.* One-step synthesis of microporous nitrogen-doped biochar for efficient removal of CO₂ and H₂S[J]. *Fuel*, 2021, **289**, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119932.
- [82] 阮昊天. 烟杆基生物炭载体催化剂同时脱除 H₂S、COS 和 CS₂ 的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [83] Shang G F, Liu L, Chen P, *et al.* Kinetics and the mass transfer mechanism of hydrogen sulfide removal by biochar derived from rice hull [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2016, **66**(5): 439-445.
- [84] Sun Y, Yang G, Zhang L, *et al.* Preparation of high performance H₂S removal biochar by direct fluidized bed carbonization using potato peel waste [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, **107**: 281-288.
- [85] Anfruns A, Canals-Batlle C, Ros A, *et al.* Removal of odour-causing compounds using carbonaceous adsorbents/catalysts prepared from sewage sludge[J]. *Water Science & Technology*, 2009, **59**(7): 1371-1376.
- [86] Komnitsas K, Zaharaki D, Pyliotis I, *et al.* Assessment of pistachio shell biochar quality and its potential for adsorption of heavy metals [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2015, **6**(5): 805-816.
- [87] Sun Y, Zhang J P, Wen C, *et al.* An enhanced approach for biochar preparation using fluidized bed and its application for H₂S removal[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2016, **104**: 1-12.
- [88] Lü F, Luo C H, Shao L M, *et al.* Biochar alleviates combined stress of ammonium and acids by firstly enriching *Methanosaeta* and then *Methanosarcina* [J]. *Water Research*, 2016, **90**: 34-43.
- [89] Kizito S, Wu S B, Kirui W K, *et al.* Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **505**: 102-112.
- [90] Choudhury A, Lansing S. Biochar addition with Fe impregnation to reduce H₂S production from anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2020, **306**, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123121.
- [91] Zhang J P, Sun Y, Woo M W, *et al.* Preparation of steam activated carbon from black liquor by flue gas precipitation and its performance in hydrogen sulfide removal: experimental and simulation works[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, **59**: 395-404.
- [92] Pelaez-Samaniego M R, Smith M W, Zhao Q B, *et al.* Charcoal from anaerobically digested dairy fiber for removal of hydrogen sulfide within biogas[J]. *Waste Management*, 2018, **76**: 374-382.
- [93] Elsayed Y, Seredych M, Dallas A, *et al.* Desulfurization of air at high and low H₂S concentrations [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **155**(3): 594-602.
- [94] Sittikhankaew R, Chadwick D, Assabumrungrat S, *et al.* Effects of humidity, O₂, and CO₂ on H₂S adsorption onto upgraded and KOH impregnated activated carbons [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, **124**: 249-257.
- [95] Sittikhankaew R, Predapitakkun S, Kiattikomol R, *et al.* Comparative study of hydrogen sulfide adsorption by using alkaline Impregnated activated carbons for hot fuel gas purification[J]. *Energy Procedia*, 2011, **9**, doi: 10.1016/j.egypro.2011.09.003.
- [96] Alias A B, Hamzah M A A, Mohamad N N A H, *et al.* Hydrogen sulfide (H₂S) removal by commercialized biochar derived from rice husk: effect of flowrate, temperature and sorbent weight [J]. *International Journal of Engineering & Technology*, 2018, **7**: 364-368.
- [97] 曾祥专, 卢欢亮, 黄志华, 等. 污泥生物炭用作除臭填料的试验研究[J]. *中国给水排水*, 2013, **29**(17): 40-43.
- Zeng X Z, Lu H L, Huang Z H, *et al.* Odor removal by using sewage sludge biocarbon as filter material[J]. *China Water & Wastewater*, 2013, **29**(17): 40-43.
- [98] Papurello D, Lanzini A, Bressan M, *et al.* H₂S removal with sorbent obtained from sewage sludges[J]. *Processes*, 2020, **8**(2), doi: 10.3390/pr8020130.
- [99] Patel H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review[J]. *Applied Water Science*, 2019, **9**(3), doi: 10.1007/s13201-019-0927-7.
- [100] Lee Y W, Choi D K, Park J W. Characteristics of NO_x adsorption and surface chemistry on impregnated activated carbon[J]. *Separation Science and Technology*, 2002, **37**(4): 937-956.
- [101] Choudhury A, Lansing S. Adsorption of hydrogen sulfide in

- biogas using a novel iron-impregnated biochar scrubbing system [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9** (1), doi: 10.1016/j.jece.2020.104837.
- [102] Balsamo M, Cimino S, de Falco G, *et al.* ZnO-CuO supported on activated carbon for H₂S removal at room temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **304**: 399-407.
- [103] Adib F, Bagreev A, Bandosz T J. Analysis of the relationship between H₂S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(4): 686-692.
- [104] Bagreev A, Bandosz T J. H₂S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification [J]. *Carbon*, 2001, **39**(15): 2303-2311.
- [105] Yan R, Liang D T, Tsen L, *et al.* Kinetics and mechanisms of H₂S adsorption by alkaline activated carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(20): 4460-4466.
- [106] Chiang H L, Tsai J H, Chang G M, *et al.* Adsorption kinetic characteristics of H₂S on activated carbon [J]. *Adsorption*, 2002, **8**(4): 325-340.
- [107] Le Leuch L M, Subrenat A, Le Cloirec P. Hydrogen sulfide adsorption and oxidation onto activated carbon cloths: applications to odorous gaseous emission treatments [J]. *Langmuir*, 2003, **19**(26): 10869-10877.
- [108] Bagreev A, Bandosz T J. On the mechanism of hydrogen sulfide removal from moist air on catalytic carbonaceous adsorbents [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**(3): 530-538.
- [109] Ayiania M, Carbajal-Gamara F M, Garcia-Perez T, *et al.* Production and characterization of H₂S and PO₄³⁻ carbonaceous adsorbents from anaerobic digested fibers [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, **120**: 339-349.
- [110] Bamdad H, Hawboldt K, MacQuarrie S. A review on common adsorbents for acid gases removal: focus on biochar [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **81**: 1705-1720.
- [111] Li G T, Zhu W Y, Zhang C Y, *et al.* Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **206**: 16-22.
- [112] Mandal A, Singh N, Purakayastha T J. Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **577**: 376-385.
- [113] Mandal S, Sarkar B, Bolan N, *et al.* Enhancement of chromate reduction in soils by surface modified biochar [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, **186**: 277-284.
- [114] Rosas J M, Ruiz-Rosas R, Rodríguez-Mirasol J, *et al.* Kinetic study of SO₂ removal over lignin-based activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **307**: 707-721.
- [115] Feng D, Yu H M, Deng H, *et al.* Adsorption characteristics of norfloxacin by biochar prepared by cassava dreg: kinetics, isotherms, and thermodynamic analysis [J]. *Bioresources*, 2015, **10**(4): 6751-6768.
- [116] Kołodźńska 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.
- [117] Inyang M I, Gao B, Yao Y, *et al.* A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, **46** (4): 406-433.
- [118] Yan Y B, Li Q, Sun X Y, *et al.* Recycling flue gas desulphurization (FGD) gypsum for removal of Pb(II) and Cd(II) from wastewater [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **457**: 86-95.
- [119] Scheufler F B, da Silva E S, Cazula B B, *et al.* Mathematical modeling of low-pressure H₂S adsorption by babassu biochar in fixed bed column [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9** (1), doi: 10.1016/j.jece.2021.105042.
- [120] Bamdad H, Papari S, MacQuarrie S, *et al.* Study of surface heterogeneity and nitrogen functionalizing of biochars: Molecular modeling approach [J]. *Carbon*, 2021, **171**: 161-170.
- [121] Chen Y Y, Zhang D J. Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies of flavones from *Vaccinium Bracteatum* Thunb leaves on NKA-2 resin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **254**: 579-585.
- [122] Gwenzi W, Chaukura N, Wenga T, *et al.* Biochars as media for air pollution control systems: contaminant removal, applications and future research directions [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **753**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142249.
- [123] Abdullah M A, Chiang L, Nadeem M. Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **146**(3): 370-376.
- [124] Han Y T, Cao X, Ouyang X, *et al.* Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr(VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size [J]. *Chemosphere*, 2016, **145**: 336-341.
- [125] Vilvanathan S, Shanthakumar S. Ni²⁺ and Co²⁺ adsorption using *Tectona grandis* biochar: kinetics, equilibrium and desorption studies [J]. *Environmental Technology*, 2018, **39** (4): 464-478.
- [126] Plaza M G, González A S, Pis J J, *et al.* Production of microporous biochars by single-step oxidation: effect of activation conditions on CO₂ capture [J]. *Applied Energy*, 2014, **114**: 551-562.

CONTENTS

Disinfection By-products in Drinking Water and Their Control Strategies: A Review	CHU Wen-hai, XIAO Rong, DING Shun-ke, <i>et al.</i> (5059)
Advances in Mechanism and Influencing Factors Affecting Hydrogen Sulfide Adsorption by Biochar	XU Qi-yong, LIANG Ming-shen, XU Wen-jun, <i>et al.</i> (5086)
Effect of Vegetation Coverage on the Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentration in China's Eight Major Economic Regions from 1998 to 2016	YANG Yu-lian, YANG Kun, LUO Yi, <i>et al.</i> (5100)
Evolution and Potential Source Apportionment of Atmospheric Pollutants of Two Heavy Haze Episodes During the COVID-19 Lockdown in Beijing, China	ZHAO De-long, TIAN Ping, ZHOW Wei, <i>et al.</i> (5109)
Characteristics and Origin Analysis of Air Pollution During the Spring Festival in Linfen, Fenwei Plain	LIU Wei-jie, HU Tian-peng, MAO Yao, <i>et al.</i> (5122)
Spatio-Temporal Characteristics and Potential Source Areas of Seasonal Atmospheric Pollution in Shijiazhuang	NIE Sai-sai, WANG Shuai, CUI Jian-sheng, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Air Humidity on PM _{2.5} Mass Concentration and Visibility During Winter in Tianjin	DING Jing, TANG Ying-xiao, HAO Tian-yi, <i>et al.</i> (5143)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, WANG Shuai, <i>et al.</i> (5152)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory from Domestic Sources in China	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SHEN Guo-feng, <i>et al.</i> (5162)
Characteristics of Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China from 2011 to 2019	LIU Rui-yuan, ZHONG Mei-fang, ZHAO Xiao-ya, <i>et al.</i> (5169)
VOCs Emission Inventory and Uncertainty Analysis of Industry in Qingdao Based on Latin Hypercube Sampling and Monte Carlo Method	XU Wan-ying, FU Fei, LÜ Jian-hua, <i>et al.</i> (5180)
Emission Characteristics and Environment Impacts of VOCs from Typical Rubber Manufacture	WANG Hai-lin, XIN Guo-xing, ZHU Li-min, <i>et al.</i> (5193)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Different Functional Zones of Shenyang, China	KU Ying-ying, REN Wan-hui, SU Cong-cong, <i>et al.</i> (5201)
Characteristics of BTEX and Health Risk Assessment During Typical Pollution Episodes in Summer and Winter in Tianjin Urban Area	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, PU Wei-wei, <i>et al.</i> (5210)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Analysis of the Driving Force in Zhengzhou City	JI Yao, WANG Chen, LU Xuan, <i>et al.</i> (5220)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of O ₃ Concentrations Based on GAMs Model in Chengdu	ZHANG Ying, NI Chang-jian, FENG Xin-yuan, <i>et al.</i> (5228)
Spatial Variation Characteristics and Remote Sensing Retrieval of Total Suspended Matter in Surface Water of the Yangtze River	LI Jian-hong, HUANG Chang-chun, ZHA Yong, <i>et al.</i> (5239)
Spatial Distribution Characteristics of the Spectrum, Source Analysis, and Nitrogen Response of Dissolved Organic Matter in Summer Rainfall in the Hebei Province	ZHANG Zi-wei, ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (5250)
Distribution and Influencing Factors of DOM Components in Urban and Suburban Polluted Rivers	ZHU Yi, CHEN Hao, DING Guo-ping, <i>et al.</i> (5264)
Composition and Distribution of Microplastics in the Water and Sediments of Urban Rivers in Beijing	HU Jia-min, ZUO Jian-e, LI Di, <i>et al.</i> (5275)
Nontarget Screening and Ecological Risk Assessment of Polar Organic Pollutants in Surface Water on the West Bank of Taihu Lake	LU Xin-yan, WANG Fei, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (5284)
Optimization of Extraction Methods and Distribution Characteristics of Antibiotics and Metabolites in Sediments of a River Water-Groundwater Interaction Zone	LI Yu-qiong, TONG Lei, YAN Han, <i>et al.</i> (5294)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Desilting Demonstration Area in Baiyangdian Lake	WANG Tong-fei, ZHANG Wei-jun, LI Li-qing, <i>et al.</i> (5303)
Dynamic Mechanisms of Groundwater Quality by Residual Contaminants of the Tanghe Wastewater Reservoir in Xiong'an New Area	ZHANG Zhi-xiong, WANG Shi-qin, ZHANG Yi-zhang, <i>et al.</i> (5312)
Analysis and Prediction of Health Risk from Heavy Metals in Drinking Water Sources Based on Time Series Model	JI Chao, HOU Da-wei, XIE Li, <i>et al.</i> (5322)
Spatial Distribution, Risk, and Influencing Factors of River Water-Sediment Heavy Metals in the Lower Reaches of the Qianhe River	GAO Yu, WANG Guo-lan, JIN Zi-han, <i>et al.</i> (5333)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake Basin During the Wet Season	HE Miao, LIU Gui-jian, WU Lei, <i>et al.</i> (5346)
Impact of Enclosure Culture on Heavy Metal Content in Surface Sediments of Hongze Lake and Ecological Risk Assessment	ZI Xin-yuan, ZHANG Ming, GU Xiao-hong, <i>et al.</i> (5355)
Natural Water Chemistry Change in the Surface Water of Chengdu and Impact Factors	XU Qiu-jin, LAI Cheng-yue, DING Yao, <i>et al.</i> (5364)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Groundwater in the Leizhou Peninsula	PENG Hong-xia, HOU Qing-qin, ZENG Min, <i>et al.</i> (5375)
Land-based Nitrogen Pollution Source Structure and Spatial Distribution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DONG Si-qi, HUANG Chong (5384)
Output Characteristics of Nitrogen and Phosphorus from Non-Point Source Pollution of Typical Land Use in A Micro-Watershed in Hilly Red Soil Region	FANG Zhi-da, SU Jing-jun, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i> (5394)
Effects of Different Fertilization Patterns on Nitrogen Leaching Loss from Paddy Fields Under Reduced Nitrogen	JIANG Hai-bin, ZHANG Ke-qiang, ZOU Hong-tao, <i>et al.</i> (5405)
Effects of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil Phosphorus Forms in the Jiaozhou Bay Wetland	SHA Meng-qiao, CHAI Na, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i> (5414)
Contrasting Analysis of Microbial Community Composition in the Water and Sediments of the North Canal Based on 16S rRNA High-Throughput Sequencing	PENG Ke, DONG Zhi, DI Yan-ming, <i>et al.</i> (5424)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution by Si-modified Peanut Shell Biochar	ZHAO Min, ZHANG Xiao-ping, WANG Liang-rong (5433)
Adsorption Characteristics of Pb(II) on Eucalyptus Biochar Modified by Potassium Permanganate	MO Zhen-lin, ZENG Hong-hu, LIN Hua, <i>et al.</i> (5440)
Preparation of Mixed Metal Oxide/Carbon Composites and Its Adsorption Performance for Pb(II)	LU Yu-shen, ZONG Li, YU Hui, <i>et al.</i> (5450)
Fabrication of Supported Titanium Xerogel Adsorbent and Performance Evaluation for Arsenite Removal	SUN Ye-yang, ZHOU Chang, GAN Yong-hai, <i>et al.</i> (5460)
Nitrite Regulation During Start-up of Combined Partial Nitrification and ANAMMOX Process	ZUO Fu-min, ZHENG Rui, SUI Qian-wen, <i>et al.</i> (5472)
Effects of Biochar and Straw Return on Soil Aggregate and Organic Carbon on Purple Soil Dry Slope Land	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (5481)
Response of Soil Organic Carbon Content in Different Slope Positions to Fertilization Management in Purple Soil Sloping Fields	XU Man, YU Luo, WANG Fu-hua, <i>et al.</i> (5491)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in the Eastern Mountainous Area of the Nanyang Basin	LAI Shu-ya, DONG Qiu-yao, SONG Chao, <i>et al.</i> (5500)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Suburban Farmland Soil	ZHANG Xiu-xiu, LU Xiao-li, WEI Yu-chen, <i>et al.</i> (5510)
Accumulation Characteristics and Dietary Exposure Estimation of Heavy Metals in Vegetables from the Eastern Coastal Region of China	SUN Shuai, GENG Ning-bo, GUO Cui-cui, <i>et al.</i> (5519)
Security Risk and Influencing Factors of Agro-Products in Farmland Soil Around a Typical Mining Smelter	HUO Yan-hui, WANG Mei-e, XIE Tian, <i>et al.</i> (5526)
Cd Pollution and Safe Planting Zoning in Paddy Soils: A Case Study in a District of Chongqing	CAO Shu-zhen, MU Yue, CUI Jing-xin, <i>et al.</i> (5535)
Characteristics and Influencing Factors of Cadmium Accumulation in Different Rice Varieties Under Cadmium Contaminated Field Conditions	WANG Yu-hao, YANG Li, KANG Yu-chen, <i>et al.</i> (5545)
Effects of Nano-membrane on Aerobic Composting Process and Odor Emission of Livestock Manure	LI Yong-shuang, SUN Bo, CHEN Ju-hong, <i>et al.</i> (5554)