

改性生物炭的光谱表征及砷的吸附效果研究

董双快¹, 贾宏涛³, 吴福飞²

(1. 贵州师范大学 教务处, 贵州 贵阳, 550025; 2. 贵州师范大学 材料与建筑工程学院
贵州 贵阳, 550025; 3. 新疆农业大学 草业与环境科学学院, 新疆 乌鲁木齐 830052)

摘要: 为了研究棉花秸秆生物炭的基本性质及其对砷的吸附效果, 采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭, 通过 XRD、FT-IR 和 SEM 等技术表征其光谱性能, 并探究其对砷的吸附效果。结果表明: 采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭后, 生物炭的 pH 值、比表面积以及 C、N、H 元素的含量和 C/N 的比值随 Fe 含量的提高显著降低, 灰分和 O 元素的含量以及 H/C、O/C 和 (N+O)/C 的比值随 Fe 含量的提高显著增加, 生物炭表层 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的含量增加。生物炭改性后缩短了吸附砷的平衡时间, 吸附率高达 73.4%, 远高于未改性生物炭的吸附率 (44.7%), 吸附量高达 7.63 mg/g, 远高于未改性生物炭的吸附量 (4.33 mg/g), 且随 Fe 含量的提高, 吸附率和吸附量均显著增加。其作用机制主要是通过改性生物炭静电吸附能力、离子交换和 Fe^{3+} 的还原作用降低水溶液中的 As 的含量, 进而达到去除水溶液中 As 的目的。

关键词: 改性生物炭; 光谱性能; 砷; 吸附量; 砷去除率

中图分类号: TQ424.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2020)05-0051-05

Spectroscopic characterization of modified biochar and its adsorption capability of arsenic

DONG Shuangkuai¹, JIA Hongtao³, WU Fufei²

(1. Academic Affairs Office, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China; 2. School of Materials
and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China; 3. College of
Grassland and Environment Sciences, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

Abstract: In order to study the basic properties of cotton straw biochar and its adsorption effect of arsenic, the spectral properties of modified cotton straw biochar with $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was explored using XRD, FT-IR and SEM analysis, and its adsorption capability of arsenic (As) was investigated. The results show that pH value, specific surface area, contents of C, N, H elements and C/N ratio of the modified cotton straw biochar modified with $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ significantly decreased with the increase of Fe content, whereas ash content and element O, H/C, O/C and (N+O)/C contents increased significantly with the increase of Fe content, as well as Fe_2O_3 and Fe_3O_4 contents on the surface of the modified cotton straw biochar. The balance time of arsenic adsorption was greatly shortened after the modification, and its adsorption rate was higher than 73.4%, far higher than that of the unmodified biochar (44.7%), with the adsorption capacity of 7.63 mg/g, which is much greater than that of the unmodified biochar (4.33 mg/g). In addition, the adsorption rate and capacity significantly increased with the increase of Fe content. The adsorption mechanism behind these phenomena is that the electrostatic adsorption capacity of the modified biochar, ion exchange and the reduction of Fe^{3+} in the aqueous solution reduce the As content, which in turn reach the goal of As removal in the aqueous solution.

收稿日期: 2020-02-04; 修回日期: 2020-03-06

基金项目: 贵州省教育厅青年科技人才成长项目 (黔教合 KY 字 [2018] 125 号); 贵州科技厅-贵州师范大学联合基金项目 (黔科合 LH 字 [2017] 7351 号); 贵州师范大学 2016 年博士科研启动项目 (0517073)

作者简介: 董双快 (1988-), 女, 贵州盘县人, 硕士, 实验师, 从事新型环境材料研发及应用研究。

通讯作者: 吴福飞 (1985-), 男, 贵州兴义人, 博士, 副教授, 从事现代水泥混凝土材料与固体废弃物处理技术及生态环境材料的教学与科研工作研究。

Key words: modified biochar; spectral properties; arsenic (As); adsorption capacity; As removal rate

1 研究背景

生物炭是生物质经过高温无氧裂解后形成的富炭材料^[1],目前生物炭的种类较多,如棉花秸秆生物炭、玉米芯生物炭、小麦秸秆生物炭、污泥生物炭、杨木炭、香蕉茎秆生物炭、稻壳生物炭等等。生物炭孔隙结构发达,吸附能力较强,但对于显负价类金属(As)的吸附能力较弱^[2],因此,生物炭的改性技术是目前研究的热点问题^[3-4]。付晶晶等^[5]采用水热法合成磁性水热炭,发现磁性水热炭对As的去除率可达85%,最大吸附量为26.06 mg/g。刘喜等^[6]采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 改性竹炭,结果表明改性竹炭对As(V)的吸附能力高于As(III)。郭娟等^[7]试验发现,铁硅材料与生物炭组合后能有效缓解砷对农田土壤作物的毒害作用。曾辉平等^[8]采用高温烘焙法和包埋法(烘干和冻干)制备铁锰泥吸附剂,结果发现,包埋法烘干制备的铁锰泥吸附剂对As的吸附效果较好,其吸附量可达14.95 mg/g。Wang等^[9]对生物炭进行磁化,发现磁化改性生物炭后对As的吸附量为0.492 9 mg/g。Wu等^[10]发现钙基磁性生物炭复合材料对As的吸附量为6.34 mg/g。Wu等^[11]研究发现, CuFe_2O_4 -氧化石墨烯泡沫复合材料对As(V)的吸附能力高于As(III),其吸附量分别为124.69和51.64 mg/g。Baig等^[12]研究发现,磁性铁-甜根子草生物炭对As(V)的吸附能力高于As(III),其吸附量分别为3.1和2.0 mg/g。Tian等^[13]研究发现, Fe_3O_4 改性小麦秸秆生物炭对As(III)的吸附能力高于As(V),其吸附量分别为8.062和3.898 mg/g。可见生物炭的种类不同以及改性材料的不同,对As的吸附能力也不同。基于此,本文以棉花秸秆生物炭为研究对象,采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭,并表征其光谱性能以及探索对As(V)的吸附效果和作用机理,为改性生物炭对含As废水的处理提供参考。

2 材料与方法

2.1 棉花秸秆生物炭的制备

棉花秸秆采用新疆地区棉花秸秆,通过粉碎机或人工裁剪至长度为2 cm左右,密封后通过马弗炉在500℃高温中炭化保温4 h,冷却、磨细成细度为100目的生物炭备用。

2.2 改性棉花秸秆生物炭的制备

首先配制 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,通过超声技术使

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均匀分散在去离子水中。采用棉花秸秆生物炭与纯铁按20:1、10:1、5:1进行改性,在80℃的水中蒸干后通过80℃的烘箱烘至恒重,最后在500℃的马弗炉中碳化1 h,冷却磨细后即可得到改性生物炭,将其装入棕色瓶中备用。

2.3 试验方法

棉花秸秆生物炭pH值(炭水比为1:5)的测定参照土壤pH的测定进行。比表面积通过BET Autosorb-1 C型全自动比表面积测试仪进行测定。微观形貌采用日本EVO 18型扫描电镜测定。官能团采用WQF-520傅立叶变换红外光谱仪进行测试。矿物成分采用日本生产的单晶X-射线衍射仪进行测定,并采用Jade6.5软件进行分析。C、H和N元素采用Italy Elemental Analyzer 3000型全自动元素分析仪进行分析,扣除灰分后计算出O元素的含量。灰分通过SX2-15-12型马弗炉在750℃保温6 h,计算煅烧前后的差值与煅烧前的百分数。采用SPSS19.0分析C、H、O、N元素的显著性差异,利用Origin8.0绘图。

3 结果与分析

3.1 生物炭的物理性质表征

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭后,生物炭的pH值、比表面积、灰分及C、N、H、O元素的含量和原子比如表1所示。由表1可知,生物炭的pH值、比表面积、C、N、H元素的含量随Fe含量的提高显著降低($P < 0.05$),灰分和O元素的含量随Fe含量的提高显著增加($P < 0.05$)。当炭与纯铁比例为5:1时,生物炭的pH值、比表面积、C、N、H元素的含量分别降低了83.6%、98.8%、39.8%、20.9%、38.0%,灰分和O元素的含量增加了28.3%和105.0%。比较发现,生物炭的pH值、比表面积和O元素的变化较大。主要原因是:(1) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 发生水解反应,即: $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$,进而提高了溶液的酸性,因此,改性生物炭的pH值降低。(2) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的加入,增加了生物炭的矿化度,进而增加了灰分的含量。(3)由于灰分的增加,以及水解后 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形成,降低了生物炭的比表面积。(4)O元素的含量由总量扣除灰分、C、N、H等所得,由于灰分增加的量低于C、N、H的降低量,因此,O元素的含量增加。

C、N、H、O元素的原子比C/N、H/C、O/C和

(N + O)/C 分别代表生物炭的矿化度、不饱和程度及芳香性、亲水性和极性。由表 1 可看出, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭后, C/N 的比值随 Fe 含量的增加不断降低,说明经 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性后,生物炭的矿化度增大。H/C、O/C 和 (N + O)/C 随 Fe 含量的增加而逐渐增大。H/C = 0.07 ~ 0.08,均小于 0.1,说明棉花秸秆生物炭不论是否改性均存在一定数量的具有石墨结构的碳^[14]。O/C 的增大,表明生物炭改性后的亲水性得到增强。(N + O)/C 的增大,表明生物炭改性后的极性增强。从灰分的含量和 (N + O)/C 比值也发现,灰分越大,改性生物炭的极性越强^[15-16]。

表 1 改性棉花秸秆生物炭的 pH 值、比表面积、灰分及 C、N、H、O 元素的含量和原子比

编号	C/%	H/%	O/%	N/%	Ash/%	BET/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
CS0	50.14 ± 0.14d	3.71 ± 0.01d	13.02 ± 0.44a	2.01 ± 0.01c	30.60 ± 0.61a	263.21
CS1	48.48 ± 0.03c	3.32 ± 0.01c	13.54 ± 0.20a	1.98 ± 0.03c	33.20 ± 0.26b	94.90
CS2	42.72 ± 0.28b	2.87 ± 0.02b	16.75 ± 0.05b	1.75 ± 0.02b	35.91 ± 0.38c	4.90
CS3	30.17 ± 0.17a	2.30 ± 0.02a	26.69 ± 0.45c	1.59 ± 0.01a	39.25 ± 0.21d	3.12

编号	pH	C/N	H/C	O/C	(N + O)/C
CS0	11.13 ± 0.01d	24.95	0.07	0.27	0.31
CS1	6.53 ± 0.02c	24.48	0.07	0.27	0.31
CS2	2.20 ± 0.02b	24.00	0.07	0.39	0.43
CS3	1.83 ± 0.01a	18.97	0.08	0.88	0.94

注:(1) CS0 为棉花秸秆生物炭,CS1、CS2、CS3 分别为采用棉花秸秆生物炭与纯铁按 20:1、10:1、5:1 进行改性,下同;(2)表中相同的小写字母表示其值在 $P < 0.05$ 时差异不显著。

3.2 生物炭的 XRD 表征

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭后,其成分如图 1 所示。

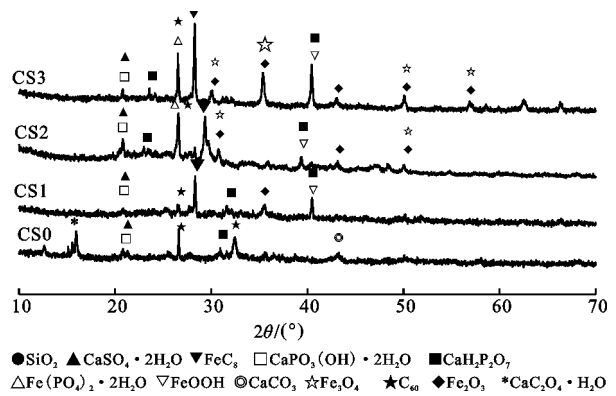


图 1 棉花秸秆生物炭的衍射图

由图 1 可见,棉花秸秆生物炭的主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (衍射峰为 20.8°)、 $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (衍射峰为 20.8°)、 C_{60} (衍射峰为 26.5° 、 32.5° 和 40.4°)、 $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (衍射峰为 23.5° 、 30.9° 、 39.3° 和 40.4°) 和 CaCO_3 (衍射峰为 43.2°)。当炭与纯铁比值为 20:1 时, C_{60} 的峰强降低,但 FeOOH (特征峰为 40.4°)、 FeC_8 (特征峰为 28.4° 和 29.0°) 和 Fe_2O_3 (特征峰为 35.6°) 的峰强增加。当炭与纯铁比值为 10:1 时, C_{60} 的峰强降低,但 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (特征

峰为 26.5°)、 Fe_3O_4 (特征峰为 50.2°)、 Fe_2O_3 (特征峰为 30.3° 和 43.3°) 的峰强增加。当炭与纯铁比值为 5:1 时, FeC_8 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的峰强增加。对比发现, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭后,改性生物炭 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的含量增加。

3.3 生物炭的 FT-IR 表征

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭后,其 FT-IR 结果如图 2 所示。

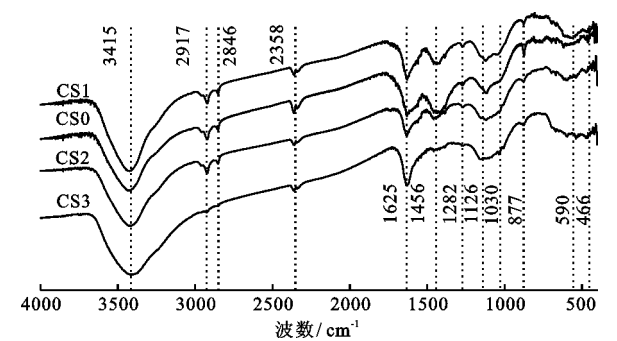


图 2 棉花秸秆生物炭的红外光谱图

由图 2 可看出,棉花秸秆生物炭和改性棉花秸秆生物炭的官能团主要有: $3\ 650 \sim 3\ 100$ 、 $3\ 500 \sim 3\ 300$ 、 $2\ 925 \pm 10$ 、 $2\ 850 \pm 10$ 、 $2\ 361 \pm 10$ 、 $1\ 627 \pm 10$ 、 $1\ 466$ 、 $1\ 376 \pm 10$ 、 $1\ 274 \pm 10$ 、 $1\ 114 \pm 10$ 和 $900 \sim 670\ \text{cm}^{-1}$ 。在 $3\ 650 \sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 处为酚羟基或醇羟基 O-H,在

3 500 ~ 3 300 cm^{-1} 处为氨基 N-H, 在 $2\,925 \pm 10$ 和 $2\,850 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ 处为脂肪族 $-\text{CH}_2-$ 不对称和对称伸缩振动, 在 $2\,361 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, 在 $1\,627 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ 处为芳烃化合物 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$, 在 $1\,466\text{ cm}^{-1}$ 处为芳环 CH_2 , 在 $1\,376 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ 处为 CH_3 , 在 $1\,274 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ 处为酚 $\text{Ar}-\text{OH}$, 在 $1\,114 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ 处为纤维素中醚 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, 在 $900 \sim 670\text{ cm}^{-1}$ 处为芳环 CH 的弯曲振动。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭后, 随着纯铁含量的增加, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭在 $2\,917$ 、 $2\,846$ 、 $2\,358$ 、 $1\,625$ 和 $1\,456\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰明显减弱, 说明 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭后其芳香性减弱。

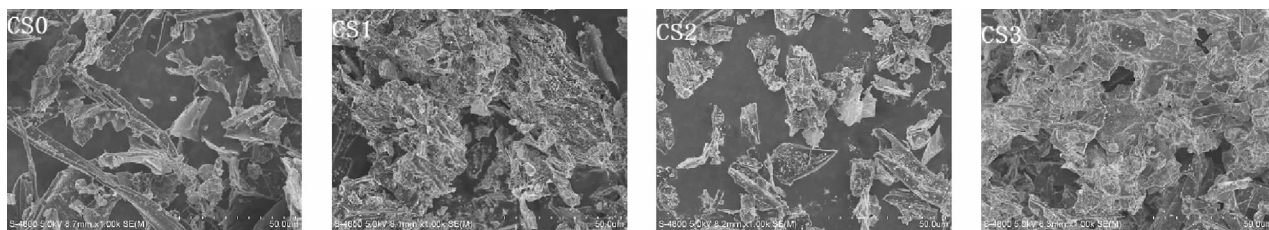


图3 棉花秸秆生物炭的 SEM

3.5 生物炭对水中砷去除率及吸附量的影响

综合上述 4 部分的试验情况, 选择炭与铁的比值为 20:1 (CS1) 和 10:1 (CS2) 的两种改性生物炭和未改性生物炭 (CS0) 进行砷吸附试验, 结果如图 4 ~ 6 所示。图 4 为吸附时间对砷去除率的影响, 图 5 为砷浓度对砷去除率的影响, 图 6 为砷浓度与砷吸附量之间的关系。

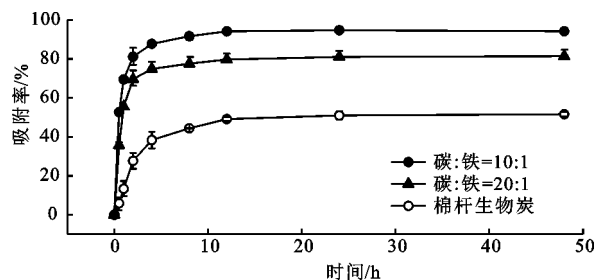


图4 两种改性和未改性生物炭对砷的去除率随时间的变化

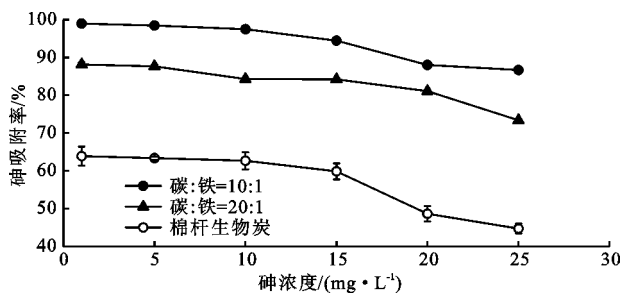


图5 两种改性和未改性生物炭对砷的去除率随砷浓度的变化

3.4 生物炭的 SEM 表征

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭后, 其 SEM 结果如图 3。当棉花秸秆生物炭未改性时, 生物炭的骨架和纤维脉络清晰, 呈棒状、片状和块状, 表面粗糙且附着不同尺寸的灰分颗粒。当炭与纯铁比值为 20:1 (CS1) 时, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性生物炭表层孔隙尺寸减小且附着细小的 Fe 颗粒, 内部孔隙仍较发达, 部分呈现出蓬松状态。当炭与纯铁比值为 10:1 (CS2) 和 5:1 (CS3) 时, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性生物炭表层孔隙尺寸不断变小, Fe 颗粒不断增多, 比表面积变小。因此, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭后, 生物炭 Fe 的含量增加, 与光谱的试验结果一致。

由图 4 可知, 随着吸附时间的延长, 砷的去除率逐渐增大直至平衡。吸附 30 min 时, 未改性生物炭、生物炭比铁为 20:1 和 10:1 的吸附率分别为 5.8%、35.7% 和 52.6%, 即生物炭比铁为 20:1 和 10:1 时, 其吸附率是未改性生物炭的 6.1 和 9.0 倍。未改性生物炭在吸附时间为 8 h 时趋近于平衡, 吸附率为 44.4%。生物炭比铁为 20:1 和 10:1 时均在吸附时间为 2 h 时趋近于平衡, 吸附率分别为 69.6% 和 81.8%。吸附时间为 48 h 时, 未改性生物炭的吸附率为 51.6%, 生物炭比铁为 20:1 和 10:1 时的吸附率分别为 81.4% 和 94.2%。因此, 生物炭改性后, 其吸附率高于未改性生物炭, 吸附时间越短, 其吸附效果越显著。

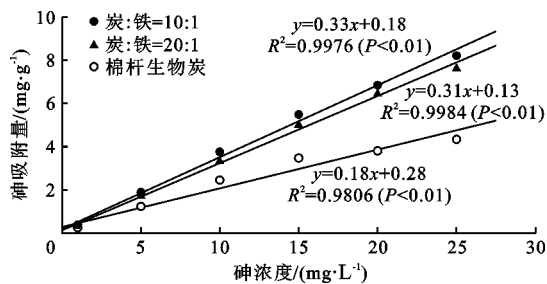


图6 两种改性和未改性生物炭对砷的吸附量随砷浓度的变化

由图 5 可知, 随着砷的浓度从 1 mg/L 增加至 25 mg/L 时, 未改性生物炭的吸附率从 63.9% 降低

至44.7%,两种改性生物炭(生物炭比铁为20:1和10:1)的吸附率分别从88.1%和99.0%降低至73.4%和86.7%。当砷的浓度为1 mg/L时,两种改性生物炭(生物炭比铁为20:1和10:1)的吸附率是未改性时的1.4和1.5倍。因此,砷的浓度越大,生物炭的吸附率越低。从3种生物炭吸附率的降低趋势发现,当砷的浓度从1 mg/L增加至15 mg/L时,3种生物炭(未改性生物炭和生物炭比铁为20:1和10:1)吸附率的降低幅度较小,分别降低了4.0%、3.9%和4.5%;当砷的浓度从15 mg/L增加至25 mg/L时,3种生物炭(未改性生物炭和生物炭比铁为20:1和10:1)吸附率的降低幅度相对较大,分别降低了15.1%、10.8%和7.8%。因此,改性生物炭负载铁的含量越大,对砷的去除率也越大,即使砷的浓度高达25 mg/L时,其吸附率仍较高(86.7%)。

由图6可知,3种生物炭(未改性生物炭和生物炭比铁为20:1和10:1)的吸附量随砷浓度的增加,分别从0.25、0.35和0.38 mg/g线性增加至4.33、7.63和8.22 mg/g,相关系数均在0.98以上。可见两种改性生物炭(生物炭比铁为20:1和10:1)负载铁后对砷浓度为25 mg/L时砷的吸附量比未改性生物炭高75.9%和89.4%。

综合上述,未改性生物炭和改性生物炭对砷吸附效果的研究发现,铁改性生物炭对砷具有较好的吸附效果,纯铁含量越大,其吸附效果越好。究其原因主要有以下几点:(1)生物炭改性后,吸附能力增强,能通过静电吸附能力将As吸附到生物炭表面^[17]。(2)在水环境中,As(V)主要以 H_2AsO_4^- 的形式存在^[18],生物炭改性后, Fe^{3+} 水解反应,即: $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$,水解形成的 OH^- 与 OH_2 基团与水溶液中的 HAsO_4^- 形成螯合物^[19]。(3) Fe^{3+} 的还原作用使有效态As转化为残渣态As^[2]。通过上述的作用,降低了水溶液中的As的含量,进而达到去除水溶液中As的目的。因此, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性生物炭后,能降低水溶液中As的含量,纯铁含量越多时,其吸附效果越好。

4 结 论

(1) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭后,生物炭的pH值、比表面积、C、N、H元素的含量和C/N的比值随Fe含量的提高显著降低,灰分和O元素、H/C、O/C和(N+O)/C、表层 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的含量随Fe含量的提高显著增加。

(2) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭后,缩短了生物炭吸附平衡的时间,吸附率和吸附量(分别为73.4%和7.63 mg/g)均高于未改性生物炭(分别为44.7%和4.33 mg/g),且随Fe含量的增加,吸附量和吸附率均显著增加。

本文的试验结果对于治理含砷废水具有较好的工程使用价值,也可作为类重金属和负价污染物的治理提供参考。今后,应重点考察生物炭的磁性与砷回收的问题,达到既可治理含砷废水,也可通过磁性回收生物炭,再将砷回收,实现资源的回收使用。

参考文献:

- [1] 易鹏, 吴国娟, 段文焱, 等. 生物炭的改性和老化及环境效应的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(3): 3037-3043.
- [2] 董双快, 徐万里, 吴福飞, 等. 铁改性生物炭促进土壤砷形态转化抑制植物砷吸收[J]. 农业工程学报, 2016, 32(15): 204-212.
- [3] 王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 等. MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性[J]. 环境科学, 2019, 40(11): 4987-4995.
- [4] 孙婷婷, 高菲, 林莉, 等. 复合金属改性生物炭对水体中低浓度磷的吸附性能[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 784-791.
- [5] 付晶晶, 金杰, 吉华顺, 等. 磁性水热炭对水体中砷、氟的吸附特性[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2019, 40(4): 423-430.
- [6] 刘喜, 敖鸿毅, 刘剑彤. 铁改性竹炭去除水中的As(Ⅲ)和As(V)[J]. 环境工程学报, 2012, 6(9): 2958-2962.
- [7] 郭娟, 罗小丽, 姚爱军, 等. 模拟酸雨条件下铁硅材料和生物炭对土壤镉砷形态及生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1495-1502.
- [8] 曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 等. 基于铁锰泥的除砷颗粒吸附剂制备及其比较[J]. 环境科学, 2019, 40(11): 5002-5008.
- [9] WANG Shengsen, GAO Bin, ZIMMERMAN A R, et al. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pine-wood and natural hematite[J]. Bioresource Technology, 2015, 175: 391-395.
- [10] WU Jizi, HUANG Dan, LIU Xingmei, et al. Remediation of As(Ⅲ) and Cd(Ⅱ) co-contamination and its mechanism in aqueous systems by a novel calcium-based magnetic biochar[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 348: 10-19.
- [11] WU Liankui, WU Hao, ZHANG Huibin, et al. Graphene oxide/ CuFe_2O_4 foam as an efficient absorbent for arsenic removal from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1808-1819.

(下转第61页)

- 2016, 47(3): 265 – 271 + 282.
- [8] 解文静,茅 樵,曹升乐. 济南市河库连通工程水生态系统服务价值评估[J]. 人民黄河, 2015, 37(10): 66 – 69.
- [9] 范育鹏,陈卫平. 北京市再生水利用生态环境效益评估[J]. 环境科学, 2014, 35(10): 4003 – 4008.
- [10] 唐 见,曹慧群,陈 进. 南水北调中线水源地生态服务价值核算[J]. 人民长江, 2018, 49(11): 29 – 34 + 42.
- [11] 胡新锁. 邯郸市生态水网河湖湖泊水面生态效益分析[J]. 水利科技与经济, 2015, 21(3): 19 – 21 + 28.
- [12] 方国华,钟淋涓,毛春梅. 水污染经济损失计算方法述评[J]. 水利水电科技进展, 2004, 24(3): 54 – 56.
- [13] 赵雷刚. 基于环境重置成本法的流域生态补偿价值计量方法研究——以黄河流域(兰州段)为例[D]. 兰州: 兰州商学院, 2014.
- [14] 方国华. 水利工程经济学(第二版)[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2017.
- [15] 杨桐鹤,禹雪中,骆辉煌. 基于水污染损失模型的引水调控工程环境效益评估[J]. 水利水电技术, 2010, 41(9): 20 – 23 + 27.
- [16] 李丹丹,陈南祥,李耀辉,等. 基于能值理论与方法的区域可利用水资源价值研究[J]. 中国农村水利水电, 2015(3): 22 – 24 + 28.
- [17] 吕翠美,吴泽宁,胡彩虹. 水资源价值理论研究进展与展望[J]. 长江流域资源与环境, 2009, 18(6): 545 – 549.
- [18] 杨卓翔,高 阳,赵志强,等. 基于能值分析的深圳市三个小型农业生态经济系统研究[J]. 生态学报, 2012, 32(11): 3635 – 3644.
- [19] 贾军梅,罗 维,杜婷婷,等. 近十年太湖生态系统服务功能价值变化评估[J]. 生态学报, 2015, 35(7): 2255 – 2264.
- [20] ZHAN Jinyan, ZHANG Fan, CHU Xi, et al. Ecosystem services assessment based on emergy accounting in Chongming Island, Eastern China [J]. Ecological Indicators, 2019, 105: 464 – 473.
- [21] 王 鹏,刘小鹏,姚晓艳,等. 基于能值分析的宁夏生态经济系统可持续发展评价[J]. 生态经济, 2018, 34(1): 70 – 73.
- [22] VEGA-AZAMAR R E, GLAUS M, HAUSLER R, et al. An emergy analysis for urban environmental sustainability assessment, the Island of Montreal, Canada [J]. Landscape and Urban Planning, 2013, 118: 18 – 28.
- [23] 黄显峰,周 玮,阎 玮,等. 基于能值分析的生态供水效益量化方法[J]. 水利水电科技进展, 2019, 39(2): 12 – 15 + 36.
- [24] 郑纯辉,赵 杰. 基于能值理论的农业复合生态系统分析与评价[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2006.
- [25] 蓝盛芳,钦 佩. 生态系统的能值分析[J]. 应用生态学报, 2001, 12(1): 129 – 131.
- [26] 姚文平,李翠梅. 太湖流域水资源能值转换率计算与研究[J]. 长江科学院院报, 2015, 32(7): 29 – 34 + 39.
- [27] 韩增林,胡 伟,钟敬秋,等. 基于能值分析的中国海洋生态经济可持续发展评价[J]. 生态学报, 2017, 37(8): 2563 – 2574.
- [28] 周林飞,武 玮,马降龙,等. 基于能值理论的石佛寺人工湿地资源能值 – 货币价值评价与分析[J]. 水利水电技术, 2014, 45(9): 19 – 23.

(上接第55页)

- [12] BAIG S A, ZHU Jin, MUHAMMAD N, et al. Effect of synthesis methods on magnetic Kans grass biochar for enhanced As(V, III) adsorption from aqueous solution[J]. Biomass and Bioenergy, 2014, 71: 299 – 310.
- [13] TIAN Ye, WU Min, LIN Xiaobo, et al. Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193: 10 – 16.
- [14] KNICKER H, TOTSCHKE K U, ALMENDROS G, et al. Condensation degree of burnt peat and plant residues and the reliability of solid-state VACP MAS ¹³C NMR spectra obtained from pyrogenic humic material [J]. Organic Geochemistry, 2005, 36(10): 1359 – 1377.
- [15] 徐东昱,金 洁,颜 钰,等. X射线光电子能谱与 ¹³C 核磁共振在生物质碳表征中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(12): 3415 – 3428.
- [16] SUN Ke, KANG Mingjie, ZHANG Zheyun, et al. Impact of deashing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20): 11473 – 11481.
- [17] CHENG Hefa, HU Yuanan, LUO Jian, et al. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1–3): 13 – 26.
- [18] MA Mengdan, WU Hao, DENG Zhenyan, et al. Arsenic removal from water by nanometer iron oxide coated single-wall carbon nanotubes [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 259: 369 – 375.
- [19] VELIČKOVIĆ Z, VUKOVIĆ G D, MARINKOVIĆ A D, et al. Adsorption of arsenate on iron (III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181 – 182: 174 – 181.