

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第7期

Vol.33 No.7

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

三峡库首秭归地区大气降水硫同位素组成及示踪研究	吴起鑫, 韩贵琳 (2145)
成都春季生物质燃烧和沙尘期间气溶胶散射特征及其重建	岳建华, 陶俊, 林泽健, 朱李华, 曹军骥, 罗磊 (2151)
太湖上空大气气溶胶光学厚度及其特征分析	饶加旺, 马荣华, 段洪涛, 姜广甲, 尚琳琳, 周琳 (2158)
环上海地区干霾气溶胶垂直分布的季节变化特征	徐婷婷, 秦艳, 耿福海, 陈勇航, 张华, 刘琼, 马晓骏 (2165)
南京冬季市区和郊区气溶胶中 PAHs 浓度的昼夜特征及粒径分布	张红亮, 樊曙先, 顾凯华, 朱彬, 范洋, 祖繁, 李红双, 孟庆紫, 何佳宝 (2172)
青岛大气气溶胶水溶性无机离子研究: 季节分布特征	刘臻, 祁建华, 王琳, 陈晓静, 石金辉, 高会旺 (2180)
城市污水处理厂生成的微生物气溶胶的污染特性	邱雄辉, 李彦鹏, 牛铁军, 李美玲, 马智慧, 苗莹, 王湘君 (2191)
基于 WEPS 模型的天津郊区土壤风蚀起尘及对中心城区迁移量估算	陈莉, 韩婷婷, 李涛, 姬亚芹, 白志鹏, 王斌 (2197)
浒苔绿潮与苏北近岸海域营养盐浓度的关系研究	高嵩, 石晓勇, 王婷 (2204)
福建沿海近 10 a 赤潮基本特征分析	李雪丁 (2210)
HSPF 水文水质模型应用研究综述	李兆富, 刘红玉, 李燕 (2217)
城市降雨径流模拟的参数不确定性分析	黄金良, 林杰, 杜鹏飞 (2224)
利用 CDOM 吸收系数估算太湖水体表层 DOC 浓度	姜广甲, 马荣华, 段洪涛 (2235)
嘉善地区水环境敏感点水质影响权重分析及风险等级判定	谢蓉蓉, 逢勇, 张倩, 陈可, 孙明园 (2244)
重庆市盘溪河水质不同季节日变化规律及水质评价	张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强, 张烨 (2251)
南京市湿地水质对城市化影响强度的响应研究	郝敬锋, 刘红玉, 胡和兵, 安静, 张小红 (2259)
宁夏沙湖浮游植物与水环境因子关系的研究	邱小琼, 赵红雪, 孙晓雪 (2265)
影响太子河流域鱼类空间分布的不同尺度环境因子分析	丁森, 张远, 渠晓东, 孔维静, 刘思思, 孟伟 (2272)
大型底栖动物生物评价指数比较与应用	耿世伟, 渠晓东, 张远, 林坤德 (2281)
青藏高原纳木错流域水体总汞的时空分布特征	王康, 康世昌, 郭军明, 张强弓, 黄杰, 郑伟 (2288)
青藏高原纳木错湖水主要化学离子的时空变化特征	郭军明, 康世昌, 张强弓, 黄杰, 王康 (2295)
用物理-生态集成技术局部控制富营养化	李秋华, 夏品华, 吴红, 林陶, 张友春, 李存雄, 陈丽丽, 杨帆 (2303)
太湖氮素出入湖通量与自净能力研究	陈小锋, 揣小明, 曾巾, 刘涛, 杨柳燕 (2309)
富营养湖泊沉积物中磷组分对硫酸盐的响应	袁探, 华玉妹, 朱端卫, 赵建伟, 蔡建波 (2315)
巢湖表层沉积物磷的空间分布差异性研究	温胜芳, 单保庆, 张洪 (2322)
南京地区典型有机污染物长距离输送潜力研究	方利江, 吴有方, 丁中原, 马子龙, 柳敏, 高宏 (2330)
东海内陆架沉积物中黑碳分布及其与持久性有机污染物的相关性研究	林田, 方引, 陈颖军, 胡利民, 郭志刚, 张干 (2335)
嘉陵江重庆段表层水体多环芳烃的污染特征	蔡文良, 罗固源, 许晓毅, 杜炯 (2341)
电子废物拆解区河流沉积物中多氯联苯的污染水平、分布及来源	王学彤, 李元成, 缪绎, 张媛, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (2347)
基于梯形模糊数的沉积物重金属污染风险评价模型与实例研究	李飞, 黄瑾辉, 曾光明, 唐晓娇, 白兵, 蔡青, 祝慧娜, 梁婕 (2352)
渤海湾海岸带开发对近岸沉积物重金属的影响	秦延文, 郑丙辉, 李小宝, 张雷, 时瑶, 曹伟 (2359)
崇明东滩表层沉积物重金属空间分布特征及其污染评价	李雅娟, 杨世伦, 侯立军, 周菊珍, 刘英文 (2368)
白洋淀底泥重金属形态及竖向分布	李必才, 何连生, 杨敏, 孟睿, 袁冬海, 席北斗, 舒俭民 (2376)
西南涌酸挥发硫化物浓度水平及影响因素研究	刘晓冰, 温琰茂, 利锋, 吴昌华, 段志鹏 (2384)
氨氮在饮用水生物滤池内的去除机制	刘冰, 范辉, 余国忠, 于鑫, 赵承美, 李清飞, 张舒婷, 魏博 (2394)
Cu(II) 印迹壳聚糖交联膜的表征及其吸附热力学特性	张玉红, 张爱丽, 周集体, 孙筱雨 (2403)
声电氧化处理扑热息痛的研究	戴启洲, 马文姣, 沈宏, 陈浚, 陈建孟 (2410)
粉煤灰吸附-Fenton 及热再生处理亚甲基蓝废水的特性研究	白玉洁, 张爱丽, 周集体 (2419)
利用双室微生物燃料电池处理模拟废水的产电特性研究	张永娟, 李永峰, 刘春研, 王艺璇, 李龙, 王籽人, 董义兴 (2427)
Zn/Cr 型阴离子黏土的制备、表征及其对活性艳橙 X-GN 的去除性能研究	王小蓉, 吴平霄 (2432)
核电站低放射性废水在封闭水体中的输移规律研究	武国正, 徐宗学 (2438)
A + OSA 污泥减量工艺碳元素平衡与减量机制研究	翟小敏, 高旭, 张曼曼, 贾丽, 郭劲松 (2444)
系列混合碳源在 EBPR 系统颗粒化进程中的影响研究	蒋涛, 孙培德, 徐少娟 (2451)
氧化还原介体催化强化 <i>Paracoccus versutus</i> 菌株 GW1 反硝化特性研究	李海波, 廉静, 郭延凯, 赵丽君, 杜海峰, 杨景亮, 郭建博 (2458)
1 株转座子插入突变菌株 TB34 的筛选及产氢分析	刘洪艳, 王广策, 侍浏洋, 朱大玲 (2464)
蜜环菌漆酶对氯酚类污染物催化降解条件优化	秦仁炳, 朱显峰, 吴珂, 张晶晶, 赵海康 (2470)
双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放特征及品种筛选研究	傅志强, 朱华武, 陈灿, 黄瑛 (2475)
闽江河口短叶茳芩湿地 CH ₄ 和 N ₂ O 排放对氮输入的短期响应	牟晓杰, 刘兴土, 仝川, 孙志高 (2482)
青海三江源地区退化草地土壤全氮的时空分异特征	彭景涛, 李国胜, 傅瓦利, 易湘生, 蓝家程, 袁波 (2490)
不同降雨条件下侵蚀泥沙黏粒含量的变化规律	吴凤至, 史志华, 方怒放, 岳本江 (2497)
土壤性质对单一及复合污染下外源镉稳定化过程的影响	吴曼, 徐明岗, 张文菊, 王海雯 (2503)
多氯联苯污染农田土壤的原位生态调控修复效应	潘澄, 滕应, 骆永明, 涂晨, 李秀芬, 马婷婷, 张满云, 李振高, 宋静 (2510)
不同作物根系多环芳烃吸收特征差异的比较研究	梁宵, 占新华, 周立祥 (2516)
废气和废渣协同作用脱钠反应特性及机制研究	伊元荣, 韩敏芳 (2522)
中国第三产业能源碳排放影响要素指数分解及实证分析	卢愿清, 史军 (2528)
《环境科学》征稿简则 (2431)	
《环境科学》征订启事 (2532)	
信息 (2157, 2271, 2367, 2418)	

粉煤灰吸附-Fenton 及热再生处理亚甲基蓝废水的特性研究

白玉洁, 张爱丽*, 周集体

(大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 首先表征了水洗粉煤灰 (FA) 及酸改性粉煤灰 (M-FA) 的物理化学特性, 采用序批实验研究了 FA 及 M-FA 对亚甲基蓝 (methylene blue, MB) 废水的吸附特性, 并对吸附平衡的粉煤灰进行了 Fenton 氧化再生和热再生性能研究. 结果表明, FA 和 M-FA 吸附速率方程符合二级吸附速率模型, 吸附等温方程符合 Langmuir 等温模型, 吸附平衡时间为 30 min, FA 和 M-FA 的平衡吸附量分别为 $4.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, M-FA 吸附能力优于 FA. 在 pH 2 ~ 12 的范围内随着 pH 的提高, M-FA 吸附量增大, FA 吸附量缓慢减小至 pH 8 为最低点后明显增大, 静电吸附对吸附量的增减起主要作用. 当 H_2O_2 投加量为 $78.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Fe^{2+} 投加量为 $0.72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, FA 和 M-FA 的 Fenton 氧化法再生率分别为 61% 和 55%. 当热再生条件为 400°C 、2 h 时, 连续 3 次的热再生, FA 再生率增加, 分别为 102%、104% 和 107%, M-FA 再生率减小, 分别为 82%、75% 和 74%. FA 再生率优于 M-FA, 热再生优于 Fenton 氧化再生.

关键词: 粉煤灰; 吸附; Fenton; 热再生; 亚甲基蓝

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)07-2419-08

Study on Treatment of Methylene Blue Wastewater by Fly Ash Adsorption-Fenton and Thermal Regeneration

BAI Yu-jie, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The physicochemical properties of water-washed fly ash (FA) and acid modified fly ash (M-FA) were investigated. The adsorption of methylene blue by FA and M-FA were studied by batch experiments. Two methods, Fenton-drive oxidation regeneration and thermal regeneration, were used for regeneration of the used FA and M-FA. The result showed that the rate of adsorption process followed the second order kinetics and the adsorption followed Langmuir isotherms. The adsorption equilibrium time was 30 min, and the equilibrium adsorption capacity of FA and M-FA were $4.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $5.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. The adsorption capability of M-FA was higher than that of FA. In the range of pH 2-12, the adsorption capacity of M-FA increased with the increase of pH, whereas the adsorption capacity of FA decreased slowly until the pH 8 and then increased. Electrostatic adsorption was the major factor on the adsorption capacity. Around 61% and 55% percentage regeneration (PR) were obtained for FA and M-FA respectively when $78.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ and $0.72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ were used. When the condition of thermal regeneration was 400°C and 2 h, a positive correlation can be found between the PRs of FA and regeneration times, the PRs were 102%, 104% and 107% in three cycles of adsorption-thermal regeneration process. However a negative correlation can be found between the PRs of M-FA and regeneration times, the PRs were 82%, 75% and 74% in three cycles of adsorption-thermal regeneration process. The PR of FA was higher than that of M-FA, and thermal regeneration was superior to Fenton-drive regeneration.

Key words: fly ash; adsorption; Fenton; thermal regeneration; methylene blue

粉煤灰是燃煤电厂排放的工业固体废弃物, 据报道我国粉煤灰年产量逐年稳步增加, 虽然利用率也逐年增加, 但每年仍然有大量粉煤灰被抛弃, 加之历年堆存量, 已造成占用土地和环境污染, 给环境造成了很大的压力^[1]. 因此, 粉煤灰作为潜在资源的利用, 特别是高附加值产品的开发利用已经成为研究者关注的热点. 研究表明, 粉煤灰中含有一些活性基团和多孔性质, 使其具有一定的吸附性能^[2]. 因此, 近年来粉煤灰已经被用作低成本吸附剂, 处理有机废水和废气. 有报道表明, 粉煤灰经酸改性可以提

高其吸附量^[3]. Wang 等^[4]研究分别在室温和 100°C 下利用 HCl 改性粉煤灰, 使比表面积从原粉煤灰的 $15.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 分别提高到 $28.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $30.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 有学者^[5]研究表明, 以碱性染料亚甲基蓝为典型污染物, 粉煤灰吸附量由硝酸改性前的 $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到改性后的 $2.4 \times$

收稿日期: 2011-09-29; 修订日期: 2012-01-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21077021, 50978040)

作者简介: 白玉洁 (1986 ~), 女, 硕士, 主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: bai-yu-jie@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zal58@163.com

$10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 使吸附量提高了 71%.

吸附法是废水处理中常用的高效脱除有机污染物的方法, 但吸附剂吸附了有害物质后, 其自身成为一种有毒有害的废物, 需要正确的处理和处置^[6], 以避免二次污染问题. 此外, 频繁更换新吸附剂也会带来较大的经济成本等问题. 因此, 吸附剂再生的研究一直受到研究者的关注. 常用的再生方法有^[7~9]: 热再生法、化学氧化再生法、生物再生法、溶剂再生法、超临界流体再生法和微波辐照再生法. 热再生法虽然需要较高的热量和费用, 并且吸附剂会有损失, 但它是目前唯一在工业上应用的方法^[10]. Rivera 等^[11]利用热再生法对吸附邻氯酚饱和的活性炭进行再生, 3 种活性炭平均的再生率为第 1 次 104%, 第 2 次 103%, 第 3 次 97%. Wang 等^[12]对吸附亚甲基蓝的天然沸石和人工沸石进行了热再生研究, 再生率为天然沸石 60%, 人工沸石 100%. Fenton 高级氧化再生属于化学氧化再生法, 由于 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化下生成具有强氧化性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 其氧化电位为 2.80 V, 仅次于氟的氧化电位 2.87 V, 对各种有机物特别是难降解有机物有较好的氧化作用^[13]. 目前有研究表明, Fenton 高级氧化再生活性炭有较好的效果. Huling 等^[14,15]研究利用 Fenton 试剂再生吸附了甲基叔丁基醚 (MTBE) 饱和的活性炭, 吸附/再生循环 2 次, 再生率均可以达到 91%. Toledo^[16]等研究用 Fenton 试剂对有机氯化物吸附饱和的活性炭进行再生, 可以达到高效的再生效果, 并且连续 5 次再生后吸附容量仍没有损失.

将吸附法和 Fenton 法相结合深度处理有机污水, 吸附过程可以使有机物被浓缩后进行 Fenton 氧化, 可以解决吸附法和 Fenton 法单独处理存在的一些问题^[17]: ①原位再生, 破坏吸附的有机物, 省去了吸附剂的积累及运输费用; ②再生液无需再进行处理, 因为吸附质已经矿化为无机物; ③吸附过程可以使有机物被氧化之前被浓缩, 使 Fenton 反应中的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 有更高的利用率, 阻止其用于氧化碳酸盐离子和重碳酸盐离子; ④省去了吸附饱和的吸附剂额外处置的费用. 目前, 关于粉煤灰作为吸附剂的报道很多, 但对粉煤灰再生的报道较少, 特别是酸改性粉煤灰的再生研究还鲜见报道.

本研究选取了一个电厂煤粉炉产生的经静电除尘器收集的粉煤灰, 并对该粉煤灰进行了酸改性. 测定了粉煤灰的表观形貌、化学组成、氮吸附性能, 表征了改性前后粉煤灰的物理化学特性. 以亚甲基蓝 (MB) 作为典型难降解有机污染物, 通过粉煤灰对

水溶液中 MB 的吸附实验, 比较了原粉煤灰和酸改性粉煤灰的吸附性能; 测定了吸附速率方程参数, 得出了改性前后粉煤灰的理论平衡吸附量和吸附速率常数; 测定了吸附等温线方程参数, 得出了改性前后粉煤灰的饱和吸附量; 还考察了影响吸附量的主要因素 pH. 比较了吸附后的原粉煤灰和酸改性粉煤灰一定条件下的 Fenton 高级氧化再生及热再生性能. 为难降解有机废水的处理以及粉煤灰的高附加值利用提供一种新方法, 并为新方法的应用提供一定的理论依据和应用参考.

1 材料与方法

1.1 材料

本实验所用水样是实验室配制的质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝 (MB) 水溶液.

粉煤灰取自某电厂煤粉炉产生的经静电除尘的灰. 实验前对粉煤灰进行水洗预处理, 以除去一些细微颗粒和纤维等杂质. 预处理方法: 自来水清洗 3 遍, 将上清撇去, 再用去离子水清洗 3 遍, 放置于 105°C 烘箱中烘至恒重, 记作灰 FA, 置于干燥器内备用.

酸改性粉煤灰: 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸、灰酸比为 1:5、反应温度 30°C 和搅拌速度为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 反应 1 h 后用去离子水洗到中性, 放置于 105°C 烘箱中烘至恒重, 得到酸改性粉煤灰, 记作灰 M-FA, 置于干燥器内备用.

实验药品: 亚甲基蓝 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、过氧化氢、氢氧化钠、硫酸, 七水硫酸亚铁, 以上均为分析纯.

实验仪器: 恒温培养振荡器 (智城 ZHWY-200B)、pH 计 (EL20)、离心机 (Bec kman)、马弗炉.

1.2 实验方法

1.2.1 吸附实验

(1) 一次吸附 取 1 g 粉煤灰于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液, 在恒温振荡器中反应 30 min (已达到吸附平衡, 见 2.2.1 节), 反应条件: 温度为 30°C , $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应后, 进行离心, $12\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 min, 取上清液测定 MB 残余浓度, 计算 MB 去除率和粉煤灰吸附容量.

(2) 二次吸附 粉煤灰再生后, 进行二次吸附, 其浓度、体积、灰水比等条件保持与一次吸附的一致, 反应后测定上清液测定 MB 残余浓度, 计算再生率.

(3) 吸附动力学实验 不同振荡时间: 1、3、5、10、20、30、60 min 时分别取样 1 mL, 离心分离, 其

他操作同一次吸附,给出拟合的动力学速率曲线。

(4) 吸附等温线 取若干份初始 MB 为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样 100 mL ,依次分别加入 0.1 、 0.2 、 0.4 、 0.6 、 0.8 、 1 、 1.2 和 1.4 g 的 FA 和 M-FA,其他操作同一次吸附,给出拟合的等温线。

1.2.2 再生实验

Fenton 氧化再生:取上述一次吸附平衡后的粉煤灰于 250 mL 锥形瓶中,加入一定浓度的 FeSO_4 溶液,用硫酸调节 $\text{pH}=3$,并迅速加入过氧化氢,在恒温振荡器中反应 1 h ,反应条件:温度为 30°C , $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,反应结束后离心分离,对再生后的灰进行二次吸附。

热再生:取上述一次吸附平衡后的粉煤灰在 105°C 烘干至恒重后,再置于坩埚中,在马弗炉中经过一定温度的焙烧后,取出进行二次吸附实验. 固定焙烧时间为 2 h 考察焙烧温度因素的影响,固定焙烧温度为 400°C 考察焙烧时间因素的影响。

1.2.3 分析方法及参数计算

使用电子扫描电镜 Quanta 450 观察粉煤灰的表观形貌;使用 X 射线荧光光谱仪 SRF3400 测定粉煤灰的化学组成;使用 Quadrasorb S14 测定粉煤灰的比表面积。

采用紫外-分光光度法(JASCO V-560)测定 MB 浓度,在 665 nm 下测定吸光度,根据标准曲线计算 MB 浓度。

吸附量:
$$q_e = (c_0 - c_e)V/m \tag{1}$$

式中, c_0 :溶液初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; c_e :时间 t 时溶液浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V :溶液的体积, L ; m :吸附剂的质量, g 。

再生率^[18]:
$$\text{PR} = \frac{q_{e2}}{q_{e1}} \times 100\% \tag{2}$$

式中, q_{e2} :吸附剂再生后的吸附容量; q_{e1} :将再生吸附时的平衡浓度,代入新粉煤灰的 Langmuir 等温式中计算得到的新粉煤灰在相同平衡浓度下的平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FA 和 M-FA 的物理化学性能表征

2.1.1 FA 和 M-FA 化学组成对比

FA 和 M-FA 化学组成对比见表 1. 从表 1 中可以看出,粉煤灰经过硫酸改性后化学组成发生了变化. M-FA 中的总碱性成分(K_2O 、 CaO 和 MgO)含量少于 FA,活性基团成分(SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3)总含量高于 FA,微量组成总含量小于 FA。

表 1 FA 和 M-FA 的化学组成(质量分数)对比/%

Table 1 Comparison of the components of FA and M-FA/%

灰种类	主要化学组成						烧失量 ¹⁾	微量化学组成				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	MgO		SO_3	P_2O_5	MnO	ZnO	Cl
FA	52.8	28	7.8	3.84	3.16	1.29	8.15	0.38	0.34	0.067	0.035	0.070
M-FA	54.6	27.6	8.41	3.93	1.5	0.94	5.47	0.38	0.13	0.058	0.029	0.106

1) 烧失量:在 800°C 下灼烧 24 h

2.1.2 FA 和 M-FA 的表观形貌对比

图 1 为 FA 和 M-FA 的扫描电镜图. 可以看出 FA 多数为不规则球形颗粒聚集体,聚集体颗粒比较大,

且附着一些较小颗粒,表面凹凸不平,有部分小突起,颗粒上无明显孔道结构. M-FA 多数为球形颗粒,无明显颗粒聚集体,颗粒粒度较小,这是由于酸改性过程

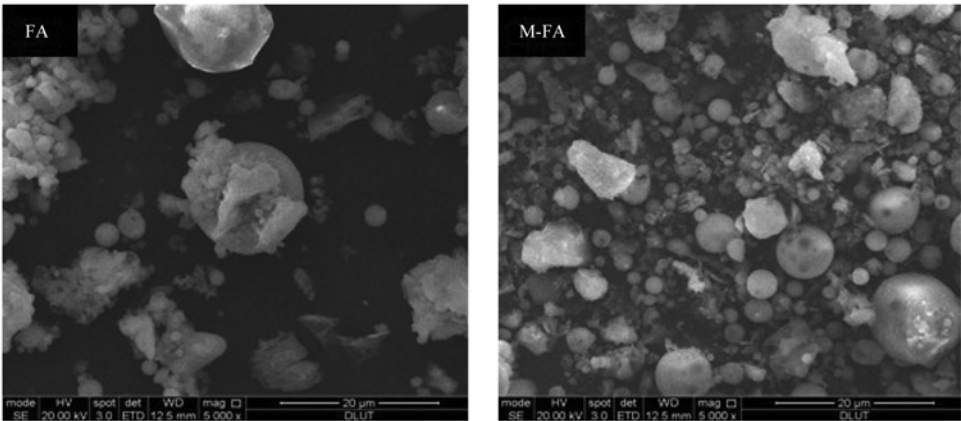


图 1 FA 和 M-FA 扫描电镜图
Fig. 1 Scanning electron micrographs of FA and M-FA

减小了碱性成分(见 2.1.1 节),降低了黏结作用,使聚集体颗粒散开.此外,M-FA 中的球形颗粒表面有明显孔道,这是由于粉煤灰中的颗粒表面的金属氧化物(Al_2O_3 和 Fe_2O_3)与酸反应溶解造成的.

2.1.3 FA 和 M-FA 氮吸附特性

表 2 是 2 种粉煤灰 FA 和 M-FA 的氮吸附特性对比. M-FA 的比表面积是 FA 的约 1.4 倍,这主要是由于酸改性过程使 FA 的聚集体分散开,大颗粒变成若干小颗粒. M-FA 孔体积变大,平均孔径变小,这是由于改性过程中,硫酸与 FA 表面的 SiO_2 和 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 成分反应,破坏了 FA 表面结构,形成孔道结构的结果.这种作用同时也增加了 M-FA 比表面积.

表 2 2 种粉煤灰的氮吸附特性对比

Table 2 Comparison of N_2 adsorption characteristics of FA and M-FA		
参数	FA	M-FA
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	9.39	13.30
孔体积/ $\mu\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	30.98	32.95
平均孔径/nm	13.19	9.91

2.2 FA 和 M-FA 的吸附性能

2.2.1 吸附速率和平衡吸附量

图 2 为 FA 和 M-FA 的吸附速率曲线.从图 2 中可以看出,对于 FA 和 M-FA,吸附平衡均可以在很短的时间内达到. FA 和 M-FA 在前 5 min 时吸附量已经分别达到 $3.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 30 min 时吸附量分别达到 $4.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,比 5 min 时分别提高 7% 和 10%; 60 min 时吸附量分别是 $4.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,几乎不变,说明 30 min 时可达到平衡.表 3 列出了 FA 和 M-FA 吸附速率方程、速率 K 和平衡吸附量 q_e 以及方程的线性相关系数 R . 吸附速率方程通式如下.

一级动力学方程(Lagergren):

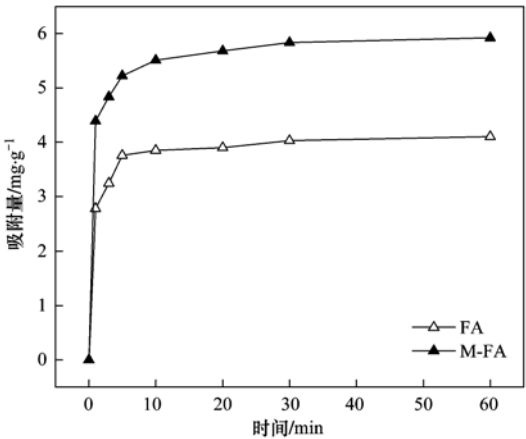
$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{K_1}{2.303}t \tag{3}$$

二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e}t + \frac{1}{K_2q_e^2} \tag{4}$$

式中, q_t 为时间 t 时吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 、 K_2 分别为一级、二级吸附速率常数, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$, K 值越大说明吸附速率越快; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

表 3 中,FA 和 M-FA 的一级速率方程的线性相关度 R^2 在 0.926~0.968 内,二级速率方程 R^2 均大于 0.999,说明 FA 和 M-FA 的吸附速率曲线都更符合二级吸附动力曲线.通过二级动力学方程计算出 FA 和 M-FA 的理论平衡吸附量 q_e 分别为: $4.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与上述 60 min 时的实测值 $4.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 分别相差 4.7% 和 2.6%,说明理论值接近真值. FA 和 M-FA 的 K_1 相等,为 $0.092 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,而 K_2 分别为 $0.228 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ 和 $0.246 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$. M-FA 比 FA 的理论平衡吸附量提高了 41.7%,二级吸附速率常数提高了 7.9%.显然, M-FA 的吸附能力和吸附速率大于 FA.



[MB] = $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 灰投加量: $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
pH = 6, $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 30°C

图 2 吸附速率曲线

Fig. 2 Adsorption rate of MB by FA and M-FA

表 3 吸附动力学方程及参数

Table 3 The adsorption kinetic equation and parameters for adsorption on FA and M-FA						
灰种类	一级速率方程	R^2	K_1	二级速率方程	R^2	K_2
FA	$\lg(q_e - q_t) = -0.04t - 0.036$	0.926	0.092	$t/q_t = 0.237t + 0.246$	0.999	0.228
M-FA	$\lg(q_e - q_t) = -0.04t + 0.124$	0.968	0.092	$t/q_t = 0.167t + 0.114$	1	0.246

2.2.2 吸附等温方程和饱和吸附量

常用的 2 个吸附等温方程通式如下.

Langmuir 吸附等温式通式:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \tag{5}$$

Freundlich 吸附等温式通式:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln K_F \tag{6}$$

式中, q_e : 单位质量吸附剂吸附的吸附质的量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q^0 : 构成单分子层吸附时单位质量吸附剂

的饱和吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_e : 平衡时溶液中剩余吸附质的量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_F : 与温度、吸附剂等因素有关的常数, K_F 越大则吸附能力越大; n : 常数, 与温度有关的常数, 反应了吸附驱动力的大小; b : Langmuir 等温吸附方程常数.

对 FA 和 M-FA 分别按 1.2.1 方法进行吸附等温线实验, 得到一系列平衡吸附量 q_e 和平衡浓度 c_e 数据, 分别通过 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对 q_e 和 c_e 进行线性拟合, 结果见表 4. Freundlich 和 Langmuir 模型的拟合相关系数 R^2 分别在 0.967 ~ 0.970 和 0.995 ~ 0.998 的范围内, 说明 FA 和 M-FA 都更加符合 Langmuir 等温吸附模型. FA、M-FA 的 Langmuir 单分子层饱和吸附量 Q^0 分别为 $6.97\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $7.10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明 FA 和 M-FA 的饱和吸附量相近, M-FA 略大

于 FA. 由上述 2.2.1 节知, M-FA 的理论平衡吸附量和吸附速率较 FA 分别高 41.7% 和 7.9%. 从应用价值来讲, M-FA 的综合吸附性能优于 FA.

Langmuir 吸附等温模型还定义了无量纲的分离因子, 即平衡参数 (R_L), 它的大小能够在一定程度上指示吸附过程是否是有利的, 其计算式为:

$$R_L = \frac{1}{1 + bc_0}$$

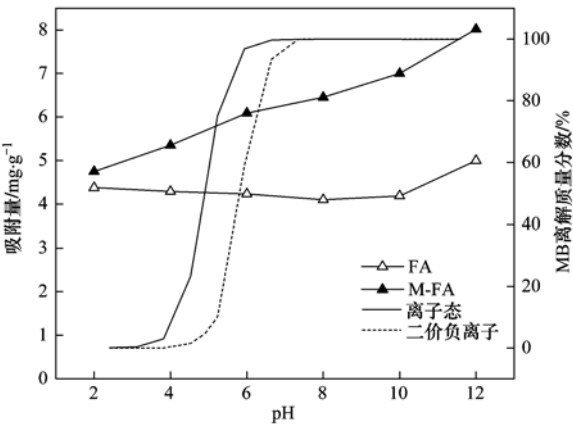
式中, c_0 为溶液的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $0 < R_L < 1$ 时为有利吸附; $R_L = 1$ 为不利吸附; $R_L = 0$ 为不可逆吸附. 计算得到 FA 和 M-FA 的 R_L 分别为 0.15 和 0.02, 均处于 0 ~ 1 之间, 说明 FA 和 M-FA 对亚甲基蓝的吸附为有利吸附, 吸附性能比较好, 但 M-FA 比 FA 更接近不可逆吸附.

表 4 FA 和 M-FA 对 MB 的吸附热力学方程及参数

灰种类	Langmuir 等温方程拟合					Freundlich 等温方程拟合			
	方程	Q^0	b	R^2	R_L	方程	K_F	n	R^2
FA	$c_e/q_e = 0.144 c_e + 2.577$	6.97	0.06	0.995	0.15	$\ln q_e = 0.260 \ln c_e + 0.604$	1.83	3.84	0.967
M-FA	$c_e/q_e = 0.141 c_e + 0.355$	7.10	0.40	0.998	0.02	$\ln q_e = 0.090 \ln c_e + 1.543$	4.68	11.05	0.970

2.2.3 pH 的影响

图 3 为 pH 为 2 ~ 12 范围内 2 种灰吸附量的变化及 pH 值对 MB 存在形式的影响. 对于 FA, 在 pH 为 2 ~ 8 时, 随着 pH 的增加, 吸附量稍有减小, pH 8 ~ 10 吸附量增加了 2%, pH > 10 后, 吸附量明显增大, pH 8 为最低点. FA 在酸性条件吸附量稍有增加是因为在酸性范围内 FA 中铁、铝等活性质点的溶出会转变为无机混凝剂, 在一定程度上, 有助于粉煤灰的吸附作用^[19]. MB 属于阳离子染料^[12], 其一级和二级解离平衡常数分别为 $\text{p}K_{a_1} = 4.52$ 和 $\text{p}K_{a_2} = 5.84$, 通过 MB 的解离平衡方程计算的不同 pH 值下 MB 的解离质量分数见图 3. 由此可知, pH > 8 时 MB 基本上全部以二价离子态的形式存在. 而在碱性条件下粉煤灰表面带负电荷, 对浓度相同的吸附质而言, 其带的正电荷越多, 静电吸附越强, 所以 pH > 8 时, 粉煤灰与 MB 之间静电吸附作用增加, 导致使吸附量增加. 而对于 M-FA, 在 pH 为 2 ~ 12 范围内, 吸附量随 pH 的提高而增大也是因为静电吸附作用. 而 M-FA 在酸性条件下吸附量没有提高的原因是 M-FA 已经酸改性, 其表面的铁、铝等活性质点已溶出, 不存在混凝作用. 此外, 在酸性条件时, H^+ 与染料阳离子竞争 M-FA 表面的吸附电位^[20], 导致酸性条件下吸附量下降.



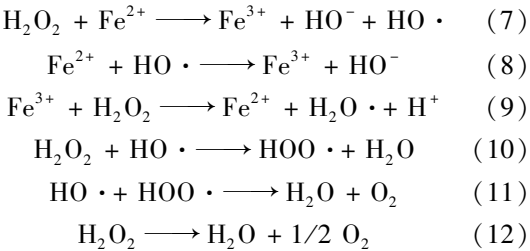
[MB] = 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 灰投加量: 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $t = 30\text{ min}$, 150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 30 $^{\circ}\text{C}$

图 3 pH 的影响

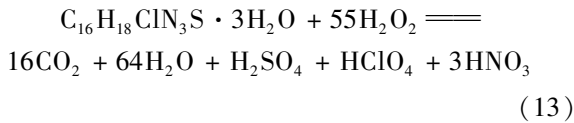
Fig. 3 Effects of pH on the adsorptions of MB by FA and M-FA

2.3 FA 和 M-FA 的 Fenton 再生性能

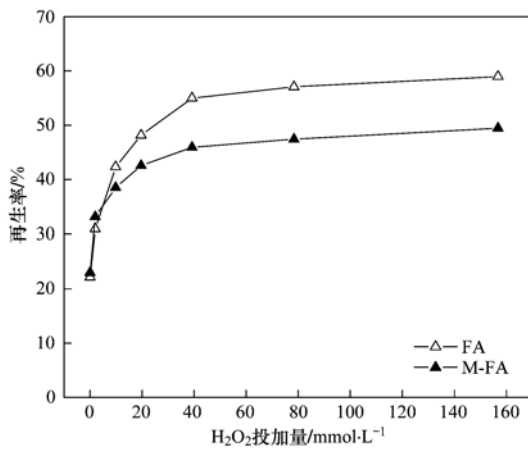
Fenton 氧化反应机制如下^[21]:



由 MB 氧化反应方程:



根据粉煤灰对亚甲基蓝的吸附平衡量,计算出理论上完全氧化亚甲基蓝需要 H_2O_2 的量为 $14.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,按理论是 H_2O_2 量的 0.1 ~ 10 倍,选择了 0、1.96、9.8、19.6、39.2、78.4 和 $156.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的系列浓度,考察了 H_2O_2 投加量对再生率的影响,见图 4,其中 H_2O_2 投加量为 0 是空白对照. 由图 4 可以看出,再生效率随着 H_2O_2 投加量的增加而增大,但是 H_2O_2 从 $78.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $156.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,再生率并没有明显增加,在 $78.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,FA 和 M-FA 的再生率为最佳,分别为 57%、47%. 上述现象可由上述反应式 (7) 和式 (10) 来解释. 由式 (7) 知,随着 H_2O_2 投加量的增加,在 Fe^{2+} 存在的条件下会促进羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的生成,从而使再生效率提高,由式 (10) 知,当 H_2O_2 投加量过大时, H_2O_2 与 $\cdot\text{OH}$ 发生副反应,使 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 相互损耗导致再生率没有明显增加.

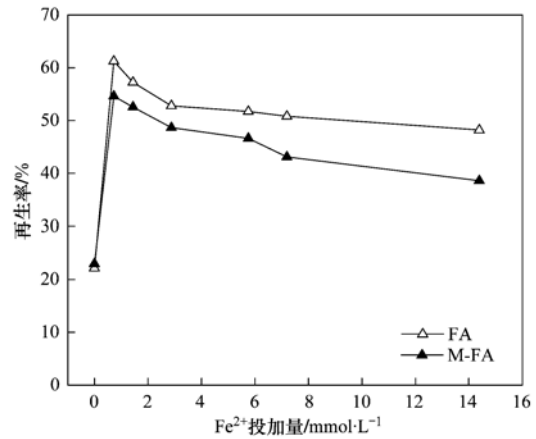


灰投加量: $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 60 \text{ min}$, 30°C ,
 $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2.88 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 4 H_2O_2 投加量对再生率的影响

Fig. 4 Effects of H_2O_2 dosage on the percentage regeneration

根据 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 在 1:100 ~ 1:5 的范围内,选择了 0、0.72、1.44、2.88、5.8、7.2、 $14.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe^{2+} 的系列浓度,考察了 Fe^{2+} 的投加量对再生率的影响(图 5),其中 Fe^{2+} 投加量为 0 是空白对照. 由图 5 可以看出,在 Fe^{2+} 投加量为 $0.72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:100$) 时,FA 和 M-FA 的再生率为最佳,分别为 61%、55%,此后随 Fe^{2+} 的增加,再生率并不能提高反而下降. 由方程 (8) 知, Fe^{2+} 与 MB 争夺



灰投加量: $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 60 \text{ min}$, 30°C , $\text{pH} = 3$,
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 78.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 5 Fe^{2+} 投加量对再生率的影响

Fig. 5 Effects of Fe^{2+} dosage on the percentage regeneration

$\cdot\text{OH}$,从而使 $\cdot\text{OH}$ 的利用率下降,导致再生率下降.

吸附 MB 的 FA 和 M-FA 采用 Fenton 氧化再生效率较低,最佳值分别为 61% 和 55%. 据文献 [17, 22] 报道, Fenton 氧化再生活性炭过程中,只有吸附质存在脱附推动力并且不与吸附剂表面发生反应时,才会有较好的再生效果. 按照这种再生机制,吸附 MB 的粉煤灰 Fenton 氧化再生效率较低的原因,一是可能由于部分 MB 与粉煤灰表面发生反应难于解析,二是由于解析 MB 的推动力较低. 由 2.2.2 节知, M-FA 吸附过程不可逆吸附趋势大于 FA,因此 M-FA 比 FA 的再生率更低.

2.4 FA 和 M-FA 的热再生性能

图 6 为固定焙烧时间 2 h 热再生温度对再生效率影响. 从图 6 可以看出,随着温度由 200°C 升高到 400°C 时,FA 和 M-FA 的热再生效率分别由 44% 和 45% 提高到 102% 和 82%. 图 7 为固定焙烧温度 400°C 热再生时间对再生效率影响. 由图 7 可以看出,在 1 ~ 4 h 的焙烧时间内,对 FA 的再生效率影响较大,对 M-FA 的影响不大,最佳焙烧时间为 2 h. 过长时间的焙烧会使 FA 和 M-FA 的再生率稍有下降,可能是由于随着焙烧时间的增加,粉煤灰颗粒表面的多孔性结构的孔道在逐渐坍塌,使比表面积下降、孔径降低.

最佳再生条件 (400°C 、2 h) 下,进行了连续 3 次吸附/热再生实验. FA 再生率随再生次数增加而增加,连续 3 次的再生率分别为 102%、104% 和 107%, M-FA 再生率随再生次数增加而减小,连续 3 次的再生率分别为 82%、75% 和 74%. 由 2.1 知 FA

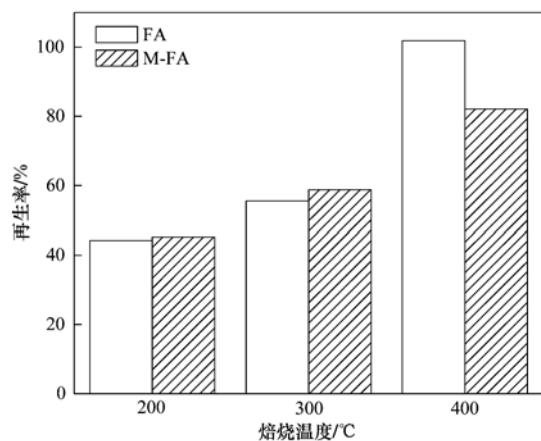


图 6 焙烧温度对再生率的影响

Fig. 6 Effects of calcination temperature on the percentage regeneration

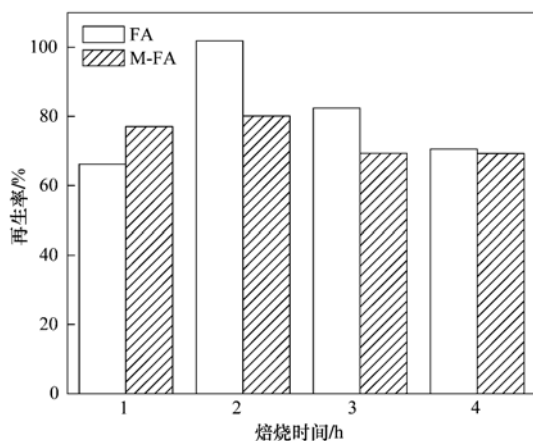


图 7 焙烧时间对再生率的影响

Fig. 7 Effects of calcination time on the percentage regeneration

与 M-FA 相比,碱性成分较多,颗粒多数为不规则球形聚集体、粒度较大。因此,随再生次数增加,吸附过程中 FA 的碱性成分会由于水的溶解作用而减小,以致颗粒聚集体解散,从而颗粒粒度变小,比表面积增加,产生了更多的活性位点,这可能是导致 FA 再生率不断增大的主要原因。M-FA 再生率减小,可能是因为热再生过程使酸改性过程中形成的孔道结构较易坍塌,引起结构破坏,吸附性能下降^[23]。

3 结论

(1) M-FA 和 FA 的活性成分(SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3)的总量分别为 90.6% 和 88.6%, M-FA 高于 FA 相对含量增加, M-FA 和 FA 碱性成分(K_2O 、 CaO 和 MgO)总量分别为 6.4% 和 8.3%, M-FA 低于 FA; M-FA 与 FA 相比,无明显颗粒聚集体,表观颗粒较小,颗粒表面有孔道; M-FA 和 FA 比表面积分别为

$13.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $9.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, M-FA 大于 FA。

(2) FA 和 M-FA 吸附速率更符合二级吸附速率方程,吸附速率常数分别为 0.228 和 0.246, M-FA 的吸附速率大于 FA; FA 和 M-FA 吸附等温方程更符合 Langmuir 等温方程,单分子层饱和吸附量分别为 $6.97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $7.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,平衡吸附量分别为 $4.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, M-FA 吸附能力优于 FA。在 pH 2~12 的范围内随 pH 的提高, M-FA 吸附量增大, FA 吸附量缓慢减小至 pH 8 为最低点后明显增大。静电吸附对吸附量的增减起主要作用。

(3) Fenton 氧化再生中, FA 和 M-FA 再生率分别可达 61.23% 和 54.6%。热再生中焙烧温度为 400°C、再生 2 h 时, FA 和 M-FA 的再生率分别为 102% 和 82%。连续 3 次的热再生,随再生次数增加, FA 再生率增加,分别为 102%、104% 和 107%, M-FA 再生率减小,分别为 82%、75% 和 74%。FA 热再生优于 M-FA,热再生优于 Fenton 氧化再生。

参考文献:

- [1] Iyer R S, Scott J A. Power station fly ash—a review of value-added utilization outside of the construction industry [J]. Resources Conservation and Recycling, 2001, **31**(3): 217-228.
- [2] Wang S B, Wu H W. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **136**(3): 482-501.
- [3] 王金梅, 王庆生, 刘长占, 等. 粉煤灰的改性及吸附作用的研究[J]. 工业用水与废水, 2005, **36**(1): 44-47.
- [4] Wang S B, Boyjoo Y, Choueib A. A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods [J]. Chemosphere, 2005, **60**(10): 1401-1407.
- [5] Wang S B, Boyjoo Y, Choueib, et al. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud [J]. Water Research, 2005, **39**(1): 129-138.
- [6] Muranaka C T, Julcour C, Wilhelm A M, et al. Regeneration of activated carbon by (Photo)-Fenton oxidation [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, **49**(3): 989-995.
- [7] Milligan M S, Altwick E R. Chlorophenol reactions on fly ash. 2. equilibrium surface coverage and global kinetics [J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(1): 230-236.
- [8] Quan X, Liu X T, Bo L L, et al. Regeneration of acid orange 7-exhausted granular activated carbons with microwave irradiation [J]. Water Research, 2004, **38**(20): 4484-4490.
- [9] Liu X T, Yu G, Han W Y. Granular activated carbon adsorption and microwave regeneration for the treatment of 2, 4, 5-trichlorobiphenyl in simulated soil-washing solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **147**(3): 746-751.
- [10] De Las Casas C L, Bishop K G, Bercik L M, et al. In-place regeneration of granular activated carbon using Fenton's reagents [J]. ACS Symposium Series, 2006, **940**(4): 43-65.

- [11] Rivera-Utrilla J, Ferro-García M A, Bautista-Toledo I, *et al.* Regeneration of *ortho*-chlorophenol-exhausted activated carbons with liquid water at high pressure and temperature[J]. *Water Research*, 2003, **37**(8): 1905-1911.
- [12] Wang S B, Li H T, Xie S J, *et al.* Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2006, **65**(1): 82-87.
- [13] 吴彦瑜, 郑可, 陈东宇, 等. Fenton 试剂氧化降解腐殖酸动力学[J]. *环境科学*, 2010, **31**(9): 2085-2091.
- [14] Huling S G, Jones P K, Ela W P, *et al.* Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC[J]. *Water Research*, 2005, **39**(10): 2145-2153.
- [15] Huling S G, Hwang S. Iron amendment and Fenton oxidation of MTBE-spent granular activated carbon [J]. *Water Research*, 2010, **44**(8): 2663-2671.
- [16] Toledo L C, Silva A C B, Augusti R, *et al.* Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(8): 1049-1054.
- [17] Mourand J T, Crittenden J C, Hand D W, *et al.* Regeneration of spent adsorbents using homogeneous advanced oxidation [J]. *Water Environment Research*, 1995, **67**(3): 355-363.
- [18] 陈玲, 赵建夫, 陈岳松. 活性炭湿式氧化再生效率评价方法[J]. *环境科学*, 2001, **22**(1): 32-36.
- [19] 赵剑宇, 田凯, 曹文. 粉煤灰吸附亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. *云南民族大学学报 (自然科学版)*, 2006, **15**(2): 138-140.
- [20] 龚兵丽, 邱宇平, 赵雅萍, 等. 黑碳吸附亚甲基蓝染料废水的行为研究[J]. *环境科学与技术*, 2009, **32**(11): 18-23.
- [21] Wang H Y, Hu Y N, Cao G P, *et al.* Degradation of propylene glycol wastewater by Fenton's reagent in a semi-continuous reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **170**(1): 75-81.
- [22] González J F, Encinar J M, Ramiro A, *et al.* Regeneration by wet oxidation of an activated carbon saturated with *p*-nitrophenol [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, **41**(5): 1344-1351.
- [23] 黄琴, 吉伟英, 沉端伟. 改性粉煤灰在废水处理中的应用进展[J]. *上海应用技术学院学报 (自然科学版)*, 2008, **8**(1): 71-75.

CONTENTS

Isotopic Composition and Isotope Tracing of Sulfur in Atmospheric Precipitation at the Head Area of the Three Gorges Reservoir, China	WU Qi-xin, HAN Gui-lin (2145)
Characterization and Reconstruction of Aerosol Light Scattering Coefficient at Chengdu During Biomass Burning and Dust Storm Period in Spring	YUE Jian-hua, TAO Jun, LIN Ze-jian, <i>et al.</i> (2151)
Aerosol Optical Thickness of the Atmospheric Aerosol over Taihu Lake and Its Features; Results of In-site Measurements	RAO Jia-wang, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao, <i>et al.</i> (2158)
Seasonal Variations in the Vertical Distribution of Aerosols During Dry Haze Periods in Regions Around Shanghai	XU Ting-ting, QING Yan, GENG Fu-hai, <i>et al.</i> (2165)
Size Distributions and Diurnal Variations in the Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Winter in Urban and Suburban Nanjing, China	ZHANG Hong-liang, FAN Shu-xian, GU Kai-hua, <i>et al.</i> (2172)
Seasonal Distribution of Water-Soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol in Qingdao	LIU Zhen, QI Jian-hua, WANG Lin, <i>et al.</i> (2180)
Pollution Characteristics of Microbial Aerosols Generated from a Municipal Sewage Treatment Plant	QIU Xiong-hui, LI Yan-peng, NIU Tie-jun, <i>et al.</i> (2191)
Estimation of the Effect Derived from Wind Erosion of Soil and Dust Emission in Tianjin Suburbs on the Central District Based on WEPS Model	CHEN Li, HAN Ting-ting, LI Tao, <i>et al.</i> (2197)
Variation of Nutrient Concentrations at the Inshore Coastal Area of Northern Jiangsu Province and the Occurrence of Green Tide Caused by <i>Enteromorpha prolifera</i>	GAO Song, SHI Xiao-yong, WANG Ting (2204)
Analysis on Characteristics of Red Tide in Fujian Coastal Waters During the Last 10 Years	LI Xue-ding (2210)
Review on HSPF Model for Simulation of Hydrology and Water Quality Processes	LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Yan (2217)
Parameter Uncertainty Analysis for Urban Rainfall Runoff Modelling	HUANG Jin-liang, LIN Jie, DU Peng-fei (2224)
Estimation of DOC Concentrations Using CDOM Absorption Coefficients; A Case Study in Taihu Lake	JIANG Guang-jia, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao (2235)
Weight Parameters of Water Quality Impact and Risk Grade Determination of Water Environmental Sensitive Spots in Jianshan	XIE Rong-rong, PANG Yong, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (2244)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality in Different Seasons of Panxi River in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (2251)
Responses of Wetland Water Quality to Influence the Strengthness of Urbanization in Nanjing, China	HAO Jing-feng, LIU Hong-yu, HU He-bing, <i>et al.</i> (2259)
Studies on Relationship of Phytoplankton and Water Environmental Factors in Shahu Lake	QIU Xiao-cong, ZHAO Hong-xue, SUN Xiao-xue (2265)
Influence on the Spatial Distribution of Fish in Taizi River Basin by Environmental Factors at Multiple Scales	DING Sen, ZHANG Yuan, QU Xiao-dong, <i>et al.</i> (2272)
Comparison and Application of Biological Indices of Macroinvertebrates in River Health Assessment	GENG Shi-wei, QU Xiao-dong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2281)
Spatial and Temporal Distribution of Total Mercury (T-Hg) in Different Water Bodies of Nam Co, Tibetan Plateau	WANG Kang, KANG Shi-chang, GUO Jun-ming, <i>et al.</i> (2288)
Temporal and Spatial Variations of Major Ions in Nam Co Lake Water, Tibetan Plateau	GUO Jun-ming, KANG Shi-chang, ZHANG Qiang-gong, <i>et al.</i> (2295)
Eutrophication Control in Local Area by Physic-ecological Engineering	LI Qiu-hua, XIA Pin-hua, WU Hong, <i>et al.</i> (2303)
Nitrogenous Fluxes and Its Self-Purification Capacity in Lake Taihu	CHEN Xiao-feng, CHUAI Xiao-ming, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2309)
Response of Phosphorus Components in Sediments from Eutrophic Lake to External Sulfate	YUAN Tan, HUA Yu-mei, ZHU Duan-wei, <i>et al.</i> (2315)
Spatial Distribution Character of Phosphorus Fractions in Surface Sediment from Chaohu Lake	WEN Sheng-fang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong (2322)
Long-range Transport Potential of Typical Organic Pollutants in Nanjing	FANG Li-jiang, WU You-fang, DING Zhong-yuan, <i>et al.</i> (2330)
Distribution of Black Carbon in the Surface Sediments of the East China Sea and Their Correlations with Persistent Organic Pollutants	LIN Tian, FANG Yin, CHEN Ying-jun, <i>et al.</i> (2335)
Contamination Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Water from Jialing River in Chongqing	CAI Wen-liang, LUO Gu-yuan, XU Xiao-yi, <i>et al.</i> (2341)
Levels, Distribution and Possible Sources of Polychlorinated Biphenyls in River Sediments from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, MIAO Yi, <i>et al.</i> (2347)
Assessment Model for Heavy Metal Pollution in Sediment Based on Trapezoidal Fuzzy Numbers and Case Study	LI Fei, HUANG Jin-hui, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i> (2352)
Impact of Coastal Exploitation on the Heavy Metal Contents in the Sediment of Bohai Bay	QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (2359)
Spatial Distribution and Contamination Evaluation of Heavy Metals in the Intertidal Surface Sediments of Eastern Chongming	LI Ya-juan, YANG Shi-lun, HOU Li-jun, <i>et al.</i> (2368)
Speciation and Vertical Distribution of Heavy Metals in Sediments of Baiyangdian Lake	LI Bi-cai, HE Lian-sheng, YANG Min, <i>et al.</i> (2376)
AVS Concentrations in Xinan Creek and the Influencing Factors	LIU Xiao-bing, WEN Yan-mao, LI Feng, <i>et al.</i> (2384)
Mechanism of NH_4^+ -N Removal in Drinking Water Biofilter	LIU Bing, FAN Hui, YU Guo-zhong, <i>et al.</i> (2394)
Characterization and Thermodynamic Properties of Cu(II) Imprinted Chitosan Crosslinked Membrane	ZHANG Yu-hong, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti, <i>et al.</i> (2403)
Studies on the Degradation of Paracetamol in Sono-electrochemical Oxidation	DAI Qi-zhou, MA Wen-jiao, SHEN Hong, <i>et al.</i> (2410)
Study on Treatment of Methylene Blue Wastewater by Fly Ash Adsorption-Fenton and Thermal Regeneration	BAI Yu-jie, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti (2419)
Electricity Generation Performance of Two-Chamber Microbial Full Cell in the Treatment of Simulated Wastewater	ZHANG Yong-juan, LI Yong-feng, LIU Chun-yan, <i>et al.</i> (2427)
Preparation and Characterization of Zn/Cr-LDHs and Their Removal Performances of Reactive Brilliant Orange X-GN	WANG Xiao-rong, WU Ping-xiao (2432)
Transport Processes of Low-level Radioactive Liquid Effluent of Nuclear Power Station in Closed Water Body	WU Guo-zheng, XU Zong-xue (2438)
Analysis of Carbon Balance and Study on Mechanism in Anoxic-Oxic-Settling-Anaerobic Sludge Reduction Process	ZHAI Xiao-min, GAO Xu, ZHANG Man-man, <i>et al.</i> (2444)
Effect of Mixed Carbon Sources in the Granulation Process of EBPR System	JIANG Tao, SUN Pei-de, XU Shao-juan (2451)
Biocatalyst of Redox Mediators on the Denitrification by <i>Paracoccus versutus</i> Strain GW1	LI Hai-bo, LIAN Jing, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (2458)
Isolation of a High Hydrogen-producing Mutant TB34 Generated by Transposon Insertion and Analysis of Hydrogen Production	LIU Hong-yan, WANG Guang-ce, SHI Liu-yang, <i>et al.</i> (2464)
Condition Optimization for Degradation of Chlorophenols Using Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	QIN Ren-bing, ZHU Xian-feng, WU Ke, <i>et al.</i> (2470)
Characterization of CH_4 , N_2O Emission and Selection of Rice Cultivars in Double Cropping Rice Fields	FU Zhi-qiang, ZHU Hua-wu, CHEN Can, <i>et al.</i> (2475)
Short-term Effects of Exogenous Nitrogen on CH_4 and N_2O Effluxes from <i>Cyperus malaccensis</i> Marsh in the Min River Estuary	MOU Xiao-jie, LIU Xing-tu, TONG Chuan, <i>et al.</i> (2482)
Temporal-spatial Variations of Total Nitrogen in the Degraded Grassland of Three-River Headwaters Region in Qinghai Province	PENG Jing-tao, LI Guo-sheng, FU Wa-li, <i>et al.</i> (2490)
Temporal Variations of Clay Content in Eroded Sediment Under Different Rainfall Condition	WU Feng-zhi, SHI Zhi-hua, FANG Nu-fang, <i>et al.</i> (2497)
Effects of Soil Properties on the Stabilization Process of Cadmium in Cd Alone and Cd-Pb Contaminated Soils	WU Man, XU Ming-gang, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i> (2503)
<i>In-situ</i> Remediation of Polychlorinated Biphenyls Polluted Soil by Ecological Controlling Measures; A Field Trial	PAN Cheng, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2510)
Characterization Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Uptake by Roots of Different Crops	LIANG Xiao, ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang (2516)
Characteristics and Mechanism of Sodium Removal by the Synergistic Action of Flue Gas and Waste Solid	YI Yuan-rong, HAN Min-fang (2522)
Decomposition Model of Energy-Related Carbon Emissions in Tertiary Industry for China	LU Yuan-qing, SHI Jun (2528)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年7月15日 33卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 7 Jul. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人