ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第12期

Vol.33 No.12

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 33 卷 第 12 期
2012 年 12 月 15 日

目 次

特别策划:再生水灌溉利用生态风险研究专题
序 …… 陈卫平(4069)
再生水灌溉利用的生态风险研究进展 …… 陈卫平,张炜铃,潘能,焦文涛(4070)
绿地再生水灌溉土壤微生物量碳及酶活性效应研究 …… 潘能,侯振安,陈卫平,焦文涛,彭驰,刘文(4081)
绿地再生水灌溉土壤盐度累积及风险分析 …… 潘能,陈卫平,焦文涛,赵忠明,侯振安(4088)
再生水灌溉对土壤性质及重金属垂直分布的影响 …… 赵忠明,陈卫平,焦文涛,王美娥(4094)
模型模拟再生水灌溉对土壤水盐运动的影响 …… 吕斯丹,陈卫平,王美娥(4100)
模型模拟土壤性质和植被种类对再生水灌溉水盐运移的影响 …… 吕斯丹, 陈卫平, 王美娥(4108)
再生水灌溉农田土壤镉累积规律模拟研究 …… 赵忠明,陈卫平,焦文涛,王美娥(4115)
再生水灌溉土壤人工合成麝香累积模型模拟 …… 王美娥,陈卫平,焦文涛(4121)
城市绿化草坪再生水灌溉对地下水水质影响研究 …… 王巧环,陈卫平,王效科,任玉芬,张烨(4127)
北京市再生水的公众认知度评估 …… 张炜铃,陈卫平,焦文涛(4133)
研究报告
北京地区臭氧时空分布特征的飞机探测研究 …… 陈鹏飞,张蔷,权建农,高扬,黄梦宇(4141)
世博会期间上海市大气挥发性有机物排放强度及污染来源研究 …… 王红丽, 陈长虹, 黄海英, 王倩, 陈宜然, 黄成, 李莉, 张钢锋, 陈明华,楼晟荣, 乔利平(4151)
贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究 …… 张军科,王跃思,吴方堃,孙杰(4159)
区域大气环境风险源识别与危险性评估 …… 张晓春, 陈卫平, 马春, 詹水芬, 焦文涛(4167)
稻草烟尘中正构烷烃和正构脂肪酸的碳同位素 …… 刘刚,孙丽娜,李久海,徐慧 (4173)
汽油轿车 NEDC 循环超细颗粒物排放特性 …… 胡志远,李金,谭丕强,楼狄明(4181)
城市道路绿化带不同植物叶片附尘对大气污染的磁学响应 …… 隆茜,周菊珍,孟颉,达良俊(4188)
闽江口养殖塘水-大气界面温室气体通量日进程特征 …… 杨平,仝川,何清华,黄佳芳(4194)
模拟增温对冬小麦-大豆轮作农田土壤呼吸的影响 …… 刘艳, 陈书涛, 胡正华, 任景全, 沈小帅(4205)
广西大石围天坑中多环芳烃的大气传输与分异 …… 孔祥胜, 祁士华,孙骞,黄保健(4212)
松花江流域冰封期水体中多环芳烃的污染特征研究 …… 马万里,刘丽艳,齐虹,白杨,沈吉敏,陈忠林,李一凡(4220)
温州城市河流中多环芳烃的污染特征及其来源 …… 周婕成,陈振楼,毕春娟,吕金刚,许世远,潘琪(4226)
温州城市河流河岸带土壤中 PAHs 的污染特征与来源 …… 周婕成,毕春娟,陈振楼,王璐,许世远,潘琪(4237)
辽河水系沉积物中 PAHs 的分布特征及风险评估 …… 武江越,刘征涛,周俊丽,高富(4244)
某炼油厂退役场地土壤与浅层地下水酚类污染特征研究 …… 裴芳, 罗泽娇, 彭进进,祁士华(4251)
某大型焦化企业污染场地中多环芳烃空间分布的分异性特征 …… 刘庚,郭观林,南锋,魏文侠,李发生,毕如田(4256)
太原市污灌区有机氯农药垂直分布特征及源解析 …… 廖小平,张彩香,赵旭,向青清,李佳乐(4263)
上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价 …… 吕金刚,毕春娟,陈振楼,周婕成,韩景超(4270)
近 50 年来深圳湾红树林湿地 Hg、Cu 累积及其生态危害评价 …… 李瑞利,柴民伟,邱国玉,贺蓓(4276)
北运河源头区沙河水库沉积物重金属污染特征研究 …… 张伟,张洪,单保庆(4284)
太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征 …… 秦延文,张雷,郑丙辉,曹伟(4291)
典型季风型温冰川消融期融水化学日变化特征 …… 朱国锋,蒲焘,何元庆,王培震, 孔建龙,张宁宁,辛惠娟(4300)
螺-草水质净化系统氮素环境归趋的实验研究 …… 周露洪,谷孝鸿,曾庆飞,毛志刚,高华梅,孙明波(4307)
固定化果胶酶抑制铜绿微囊藻生长研究 …… 沈清清,彭谦,赖泳红,纪开燕,韩秀林(4316)
采用膜污染指数评估天然有机物在低压超滤膜中的污染行为 …… 肖萍,肖峰,赵锦辉,秦潼,王东升,冯金荣,许光(4322)
水体中甲基汞光化学降解特征研究 …… 孙荣国,毛雯,马明,张成,王定勇(4329)
土霉素在乙酸水溶液中的臭氧氧化降解研究 …… 李时银,李小荣,朱怡苹,朱江鹏,王国祥(4335)
酰胺咪嗪光降解效能与机制及其影响因素研究 …… 陈超,赵倩,封莉,张立秋 (4340)
利用 FeS 去除水中硝基苯的试验研究 …… 王夏琳,李睿华(4346)
地下污水管线泄漏原位自动监测模拟实验研究 …… 郭磊,贾永刚,付腾飞,刘晓磊,赵战坤(4352)
表面活性剂改性沸石对水中酚类化合物吸附性能研究 …… 谢杰,王哲,吴德意,李春杰(4361)
抗生素类制药废水厌氧消化产物急性毒性的检测 …… 季军远,邢雅娟,郑平(4367)
废砖块作为人工湿地填料的除磷能力研究 …… 王振,刘超翔,李鹏宇,董健,刘琳,朱葛夫(4373)
基于生物沸石复合滤料的间歇式脱氮水处理 …… 庆承松,鲍韬,陈天虎,陈冬,谢晶晶(4380)
硝酸盐对厌氧生物膜和颗粒污泥的同时产甲烷反硝化性能影响研究 …… 钟晨宇,叶杰旭,李若愚,陈胜,孙德智(4387)
水平电场作用下活性污泥的脱水研究 …… 季雪元,王毅力,冯晶(4393)
多重环境因子对氟胺磺隆在土壤中降解的影响 …… 宋宁慧,单正军,石利利,郭敏,许静,孔德洋 (4400)
碱后处理对互花米草沼渣理化特性的影响研究 …… 陈广银,郑正,常志州,王海芹,叶小梅(4406)
含砷废渣高温烧结过程砷的矿物相结构变化与环境释放行为 …… 王兴润,农泽喜,王琪(4412)
国家大气污染物排放标准体系研究 …… 江梅,张国宁,张明慧,邹兰,魏玉霞,任春(4417)
环境基准向环境标准转化的机制探讨 …… 毕岑岑,王铁宇,吕永龙(4422)
对“有毒重金属”实施 2 种总量控制监管方式的利害分析 …… 傅国伟(4428)
《环境科学》第 33 卷(2012 年)总目录 …… (4434)
《环境科学》征订启事(4099) 《环境科学》征稿简则(4166) 信息(4180, 4219, 4225, 4275) 专辑征稿通知(4172)

表面活性剂改性沸石对水中酚类化合物吸附性能研究

谢杰,王哲,吴德意*,李春杰
(上海交通大学环境科学与工程学院,上海 200240)

摘要: 使用表面活性剂对 2 种粉煤灰合成沸石进行改性处理,研究改性沸石对酚类化合物(苯酚、对氯酚和双酚 A)的吸附特性. 吸附试验结果表明,合成沸石经过阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵改性后,对酚类化合物的吸附性能均有大幅提升,吸附等温线模型均较符合 Langmuir 模型. 2 种改性沸石对酚类化合物(苯酚、对氯酚和双酚 A)的 Langmuir 理论最大吸附量分别可达 37.7、52.36、90.9 mg·g^{-1}和 10.71、22.83、56.8 mg·g^{-1}. 当溶液 pH 值高于酚类化合物的解离系数 pK_a 时,吸附效果随 pH 升高而增加. 结果还表明,酚类化合物的疏水性(辛醇/水分配系数 K_{ow})越强,改性沸石的吸附能力也越高.

关键词:粉煤灰; 沸石; 表面活性剂; 吸附; 酚
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2012)12-4361-06

Adsorption of Phenol Chemicals by Surfactant-Modified Zeolites

XIE Jie, WANG Zhe, WU De-yi, LI Chun-jie
(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Two kinds of zeolites were prepared from fly ash and modified by surfactant subsequently. Surfactant-modified zeolites were studied for adsorption of phenol chemicals (phenol, *p*-chlorphenol, bisphenol A). It showed that the adsorption affinity of zeolite to phenol chemicals was significantly improved after surfactant modification. The adsorption isotherms of phenol chemicals were well fitted by the Langmuir isotherm. For the two surfactant-surfactant modified zeolites, the maximum adsorption amounts of phenol, *p*-chlorphenol, and bisphenol A calculated from the Langmuir equation were 37.7, 52.36, 90.9 mg·g^{-1} and 10.7, 22.83, 56.8 mg·g^{-1}, respectively. When pH values of solutions were higher than the pK_a values of phenol chemicals, the removal efficiencies were getting higher with the increase of pH values. The octanol/water partition coefficient (K_{ow}) was also found to be an important factor affecting adsorption of phenol chemicals by the modified zeolites. Higher K_{ow} value, which means the greater hydrophobicity of the chemicals, resulted in a higher removal.

Key words:fly ash; zeolite; surfactant; adsorption; phenol chemicals

酚类化合物是指苯环或稠环上带有羟基的化合物,是水体中常见的有机污染物. 该类化合物构成了有机化合物中的一个大类,在工农业生产中的作用非常重要. 污水中的酚类化合物主要来自炼焦、造纸、医药、印染、化工等工业排放及农药降解等. 酚类化合物不仅具有直接毒性,而且具有致癌、致畸和致突变的潜在毒性,不少酚类化合物还是环境荷尔蒙类物质[1,2]. 因此,一些酚类物质已被列入环境中优先检测的有机污染物. 在美国 EPA 颁布的 129 项优先检测物中,有 11 项是酚类化合物. 一般污水处理厂的微生物生化处理工艺难以完全去除酚类化合物,而吸附法是深度处理(污)水中酚类化合物的重要方法之一[3,4].

沸石是一种具三维结构的多孔状铝硅酸盐物质. 由于结构中铝氧四面体的存在,沸石带有永久负电荷. 沸石的多孔性、高比表面积和阳离子交换特性使得其在分子筛、化学催化、吸附和阳离子交换方面具有广泛的应用价值[5~11]. 特别是由于与其他硅酸盐黏土矿物相比,沸石具有非膨胀性和刚性,从而具有良好的导水性和耐冲击力,在水处理领域具有明显的优势.

但沸石一般对有机污染物不具备吸附净化能力. 前人研究表明,由于沸石表面带有永久负电荷,可以用阳离子型季胺盐表面活性剂进行改性,然后用于有机污染物的吸附净化[12~17]. 沸石的内部孔穴对于表面活性剂来说太小,有机改性仅发生在外表面,因此内表面仍可用于重金属等阳离子型污染物的去除. 也就是说,表面活性剂改性沸石在污染物去除方面具有多功能性.

以前国内外对改性沸石去除有机污染物的研究主要集中在天然沸石改性,且对酚类化合物的研究很少[15,17~21]. 与其它永久非离子态(永久不带电)以及永久离子态(永久带电)的有机污染物不同,酚类化合物属于可离子化的有机污染物,且带电与否

收稿日期: 2012-02-22; **修订日期**: 2012-05-12
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07105003-03, 2012ZX07105002-03)
作者简介: 谢杰(1987~),男,博士研究生,主要研究方向为环境吸附材料,E-mail:xiejie@gmail.com
* 通讯联系人,E-mail:dywu@sjtu.edu.cn

及多少因环境 pH 值而不同,因此其吸附特性更为复杂. 本研究以粉煤灰为原料并使用十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)制备得到表面活性剂改性沸石,分析改性合成沸石对 3 种酚类化合物的吸附去除特性.

1 材料与方法

1.1 试验材料

粉煤灰合成沸石:试验所用的 2 种粉煤灰原料分别取自上海吴泾第二火力发电厂和石洞口第二发电厂,原料过 80 目筛(<0.2 mm)后用于沸石的合成. 将一定量的粉煤灰加入磁力搅拌反应釜中,按 V(液):m(固) =6∶1加入 2 mol·L^{-1} NaOH 溶液. 在 95℃下反应 24 h 后,离心分离,并用去离子水洗涤 3 次,95% 乙醇洗涤 2 次,放入烘箱(60℃)过夜烘干后,过 80 目筛即得到合成沸石. 2 种沸石分别简称吴泾沸石和石洞沸石,图表中分别以 Wujin 和 Shidong 表示.

表面活性剂改性沸石:取合成沸石 10 g 加入 55 mmol·L^{-1}十六烷基三甲基溴化铵溶液 500 mL,50℃水浴并磁力搅拌 4 h 后,离心分离,用双蒸水反复清洗 4 ~5 次直至上清液中无游离表面活性剂(可通过测定上清液总氮进行检验). 改性后的沸石在 60℃烘箱中过夜烘干,过 80 目筛后贮备于具塞聚乙烯样品瓶中.

本研究所使用表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),3 种酚类化合物为苯酚(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、对氯酚(化学纯,上海化学试剂厂)和双酚 A(化学纯,上海化学试剂厂). 3 种酚类化合物的结构及基本理化性质列于表 1. 吸附试验所用磷酸盐为 KH_2PO_4(分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司).

1.2 材料表征方法

比表面积使用 BET 氮气吸附法(美国康塔仪器 NOVA2200e 高速自动比表面与孔隙度分析仪)测定; 阳离子交换容量采用醋酸铵法测定[22]; 外表面阳离子交换容量采用亚甲蓝吸附法测定[23,24]; HDTMA 的负载量以改性沸石和未改性沸石在 750℃下的烧失量之差计算得到[10,25]. 化学成分测定方法如下:硅元素分析采用 NaOH 融解并定容分析; 硅以外的化学元素分析采用 HF 酸-高氯酸分解,残渣中加入盐酸和去离子水,然后于电热板上加热溶解并定容. 定容后的溶液中元素含量使用 IRIS advantage 1000 型 ICP 等离子发射光谱仪测定.

1.3 试验方法

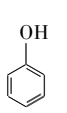
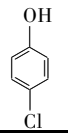
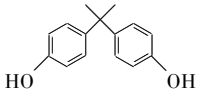
双酚 A 吸附试验:精确称取 0.05 g 左右的吸附剂装入 250 mL 锥形瓶内,加入一定浓度梯度双酚 A 溶液 100 mL 后,置于恒速摇床上(25℃ ±0.1℃,180 r·min^{-1})振荡 24 h 后抽滤(0.45 μm 滤膜),采用紫外分光光度法(波长 276 nm)测定吸附前、后双酚 A 的浓度并按式(1)计算吸附量. 预备试验证实 24 h 足以使得改性沸石对酚类化合物的吸附达到平衡.

$$Q_e = (c_0 - c_1) \cdot V/m \quad (1)$$

式中,Q_e 为吸附量(mg·g^{-1}); c_0 和 c_1 分别是溶液初始浓度和平衡浓度(mg·L^{-1}); V 为加入溶液的体积(L); m 为吸附剂质量(g).

表 1 3 种酚类化合物的结构及理化性质

Table 1 Physicochemical properties of three kinds of phenol chemicals

项目	苯酚	对氯酚	双酚 A
分子式	C_6H_5OH	C_6H_4ClOH	$C_{15}H_{16}O_2$
相对分子质量	94.11	128.56	228.29
pK_a(25℃)	9.89	7.9	9.63, 10.43
溶解度/mg·L^{-1}	93 000	27 000	120
lgK_{ow}	1.46	2.39	3.32
分子结构式			

苯酚和对氯酚吸附试验:精确称取 0.1 g 左右的吸附剂装入 50 mL 离心管内,加入一定浓度梯度的苯酚或对氯酚溶液 40 mL. 按双酚 A 吸附试验条件进行吸附试验,计算吸附剂对苯酚和对氯酚吸附量. 苯酚和对氯酚均采用紫外分光光度法测定,测定波长分别为 270 nm 和 280 nm.

溶液 pH 值对吸附作用影响:双酚 A 溶液初始浓度 100 mg·L^{-1},苯酚及对氯酚 50 mg·L^{-1}. 使用 0.01 mol·L^{-1} 或 0.1 mol·L^{-1}的 NaOH 和 HCl 调节溶液 pH 值,使溶液呈现由酸性至碱性的 pH 系列梯度后,按上述试验方法进行吸附试验,吸附 24 h 后测定混合液 pH 值,分析最终 pH 值与吸附作用之间的关系.

温度影响试验: 以双酚 A 为代表,研究了温度对 2 种改性沸石吸附酚类化合物的影响. 双酚 A 浓度 100 mg·L^{-1},改性沸石质量 0.1 g,按上述方法在不同温度下进行吸附试验,并计算改性沸石对双酚 A 的吸附量.

所有试验均重复 2 次,并取平均值. 同时进行了无吸附剂时的空白试验,无吸附剂时的酚类化合物的去除率 <1%. 除 pH 影响试验外,试验时均未

人工调节 pH 值,但对平衡 pH 值进行了测定(Hach 51590 pH 测定仪),并在文中进行了讨论.

2　结果与讨论

2.1　吸附材料的表征

粉晶 X 射线衍射法鉴定结果表明(谱图略),原料粉煤灰主要为无定形硅铝物质以及少量的石英和莫来石等晶形物质. 虽然粉煤灰合成沸石中仍含有少量石英和莫来石等晶形物质,但主要晶形成分为 NaP1 型沸石.

原料粉煤灰及合成沸石的化学成分及理化性质见表 2. 原料粉煤灰几乎不具备阳离子交换能力,比表面积也很低,合成沸石的阳离子交换容量和比表面积均大幅度增加. 对石洞合成沸石和吴泾合成沸石而言,外表面的阳离子交换容量分别占总阳离子交换容量的 9.5% 和 6.5%,这说明合成沸石的阳离子交换能力基本位于孔穴内部,即使其外表面被表面活性剂修饰改性,其对重金属等金属阳离子的去除能力可能变化不大. 按摩尔数计,表面活性剂的负载量恰好为外表面阳离子交换容量的 2 倍左右,这说明表面活性剂在沸石外表面形成了双分子层胶团.

2.2　表面活性剂改性沸石对酚类化合物的吸附作用

从吸附试验结果(见图 1)来看,合成沸石几乎不对 3 种酚类化合物具有吸附效果. 但经表面活性剂改性后,吸附能力急剧增加. 很显然,这与沸石表面负载的表面活性剂有机阳离子有关. 对于 3 种酚类化合物而言,改性石洞沸石的吸附能力均明显大于改性吴泾沸石. 如表 2 所示,虽然 2 种沸石的比表面积相近,但石洞沸石的外表面电荷量以及相应的表面活性剂的负载量均高于吴泾沸石. 由此推断,合成沸石表面负载的表面活性剂越多,越有利于酚类有机化合物的吸附.

表 2　粉煤灰及沸石的化学组成与理化性质

Table 2　Chemical composition and physicochemical properties of fly ash and zeolite synthesized from fly ash

项目	粉煤灰		粉煤灰合成沸石	
	Shidong	Wujin	Shidong	Wujin
SiO_2/%	52.56	53.40	38.06	38.90
Al_2O_3/%	23.42	29.00	20.65	32.00
Fe_2O_3/%	9.23	5.70	8.50	5.20
CaO/%	6.31	3.50	5.72	3.50
MgO/%	1.25	0.78	1.25	0.84
Na_2O/%	1.20	0.57	6.80	7.40
K_2O/%	1.28	1.60	0.38	1.20
含水率/%	0.09	0.28	12.33	5.90
其他[1)]/%	4.83	5.17	6.31	5.06
比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	1.30	2.76	59.63	50.60
CEC[2)]/$mmol \cdot g^{-1}$	<0.03	0.03	1.87	1.37
ECEC[3)]/$mmol \cdot g^{-1}$	<0.03	<0.03	0.18	0.08
HDTMA 负载量[4)]/$mmol \cdot g^{-1}$	—	—	0.35	0.17

1) TiO_2、有机物、SO_3 等; 2)阳离子交换容量; 3)外表面阳离子交换容量; 4)折算时只考虑有机阳离子部分

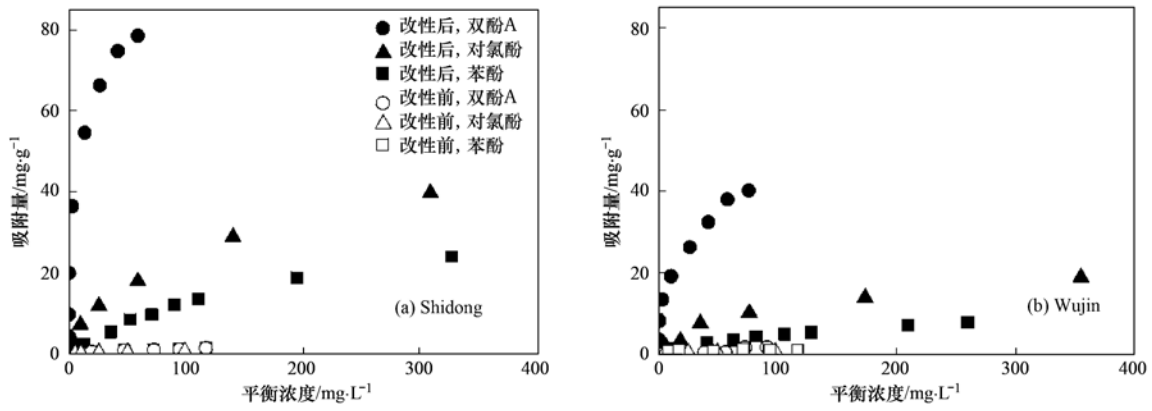


图 1　改性沸石对 3 种酚类化合物的吸附等温线(25℃ ±0.1℃)

Fig. 1　Adsorption isotherms of phenol chemicals by the surfactant-modified zeolites(25℃ ±0.1℃)

吸附等温试验表明改性沸石对酚类化合物的吸附等温线符合 Langmuir 模型,其拟合结果及 Langmuir 模型相关参数见表 3. Langmuir 吸附等温模型的表达式为:

$$c_e/Q_e = c_e/b + 1/kb \qquad (2)$$

式中,c_e 为平衡浓度($mg \cdot L^{-1}$),Q_e 为平衡吸附量($mg \cdot g^{-1}$),b 为理论最大吸附量($mg \cdot g^{-1}$),k 为常数. 改性沸石对酚类化合物吸附等温模型的理论最大吸附量 b 和与吸附强度相关的常数 k 见表 3. 由结果可知,无论理论最大吸附量 b 还是与吸附强度相关的常数 k,3 种酚类化合物均为:双酚 A > 对氯酚 > 苯酚.

2.3　温度和 pH 值对改性沸石吸附酚类化合物的影响

不同温度下 2 种沸石对双酚 A 的吸附情况见图 2. 随着温度的升高, 2 种沸石对双酚 A 的吸附

表 3 改性沸石对酚类化合物的 Langmuir 吸附等温线参数(25℃ ±0.1℃)

Table 3 Parameters of Langmuir isotherm of two kinds of modified zeolites(25℃ ±0.1℃)

吸附剂	吸附质	Langmuir 方程	b/mg·g^{-1}	k/L·g^{-1}	R^2
Shidong	苯酚	$c_e/Q_e = 0.026\,5\ c_e + 5.100\,9$	37.7	0.005 2	0.994 4
	对氯酚	$c_e/Q_e = 0.019\,1 c_e + 1.720\,6$	52.36	0.011 1	0.988 5
	双酚 A	$c_e/Q_e = 0.011\,0 c_e + 0.100\,6$	90.9	0.109 4	0.999 6
Wujin	苯酚	$c_e/Q_e = 0.093\,4\ c_e + 9.828\,5$	10.71	0.009 5	0.970 8
	对氯酚	$c_e/Q_e = 0.043\,8\ c_e + 3.842\,3$	22.83	0.011 4	0.980 4
	双酚 A	$c_e/Q_e = 0.017\,6\ c_e + 0.536\,8$	56.8	0.032 8	0.996 6

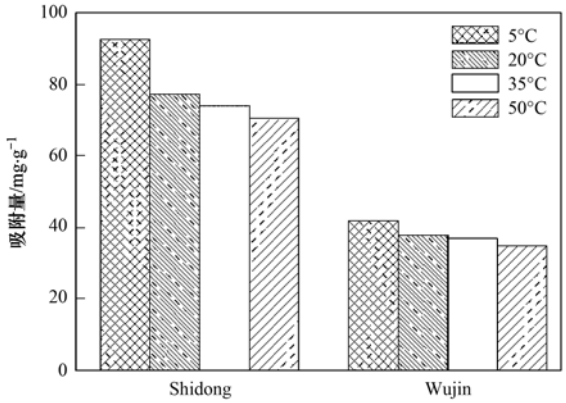


图 2 不同温度条件下改性沸石对双酚 A 的吸附量

Fig. 2 Adsorption amount of BPA under different temperature conditions

均减少,特别是 5℃ 和 20℃ 之间减少得更为明显. 这说明改性沸石对双酚 A 的吸附为放热反应,温度低时更有利于其吸附作用.

pH 对改性石洞沸石吸附 3 种酚类化合物的影响情况示于图 3. 未调节 pH 值前,混合液的 pH 值为 9.5 ~ 10.3, 这与改性沸石本身具有的较强碱性有关. 在一定 pH 值条件下(约 3.0 ~ 7.5),3 种酚类化合物的吸附均基本维持稳定,不随 pH 的变化而变化. 当超过一定 pH 值(双酚 A 约为 7.5; 苯酚和对氯酚约为 8.0)后,随着 pH 的增加,吸附能力随之增加.

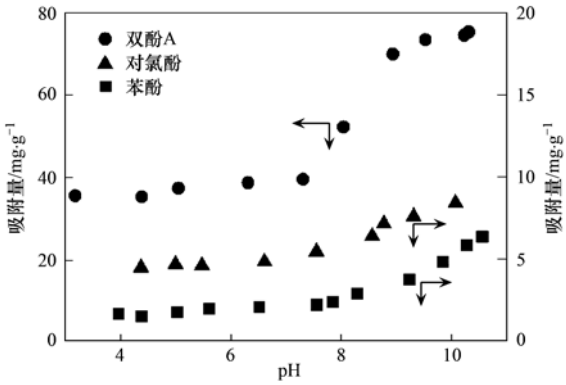


图 3 改性沸石(石洞)在不同 pH 条件下对 3 种酚类化合物的吸附量(25℃ ±0.1℃)

Fig. 3 Adsorption amount of phenol chemicals under different pH value conditions(25℃ ±0.1℃)

由于酚类化合物属于可离子化的有机污染物,在低 pH 条件下以中性的有机分子存在,在高 pH 条件下则离子化,以有机阴离子的形式存在(图 4). 上述吸附能力发生变化的临界 pH 值恰好与图 4 中有机阴离子开始产生时的 pH 值基本一致. 因此,与中性分子相比,有机阴离子更容易被改性沸石所吸附保持.

笔者前期通过对双酚 A 的研究[10],提出了双酚 A 与改性沸石的反应机制,即当双酚 A 为有机阴离子时,其阴离子基团与表面活性剂的阳离子基团(分别位于表面活性剂双分子层的两端)发生反应,而疏水性的苯环则分布于表面活性剂的疏水性 16 碳链相中(位于表面活性剂双分子层的内部). 在双酚 A 为中性分子时尽管酚羟基中的氧原子可以与表面活性剂的阳离子基团通过电子给受形成结合,但很显然这种结合能力不及阴离子化时的情况,因此 pH 值低时吸附能力降低. 由于苯酚和氯酚的吸附等温线规律及 pH 影响规律与双酚 A 相似,因此推断这 2 种酚类化合物的吸附机制与双酚 A 一致.

2.4 酚类化合物的性质与吸附能力的关系

由于离子化后酚类化合物的吸附能力更高,而且不同的酚类化合物其离子化程度不同,因此酚类化合物的离子化程度是影响其吸附能力的重要性质之一. 离子化程度可用该有机化合物的 pK_a 值表示,pK_a 值越小,表明该化合物可在低的 pH 条件下发生离子化,也就是离子化程度较高. 如表 1 所示,对氯酚的 pK_a 小于苯酚,因此改性沸石对对氯酚的吸附能力高于苯酚(图 1 和表 2).

但双酚 A 的 pK_a 与苯酚相近(双酚 A 有 2 个酚羟基,因此有 2 个 pK_a 值),其吸附能力却比对氯酚还高. 很显然 pK_a 并非影响酚类化合物吸附能力的唯一因素. 由图 5 可见,无论哪种改性沸石,在酚类化合物的吸附能力(Langmuir 理论最大吸附量)和

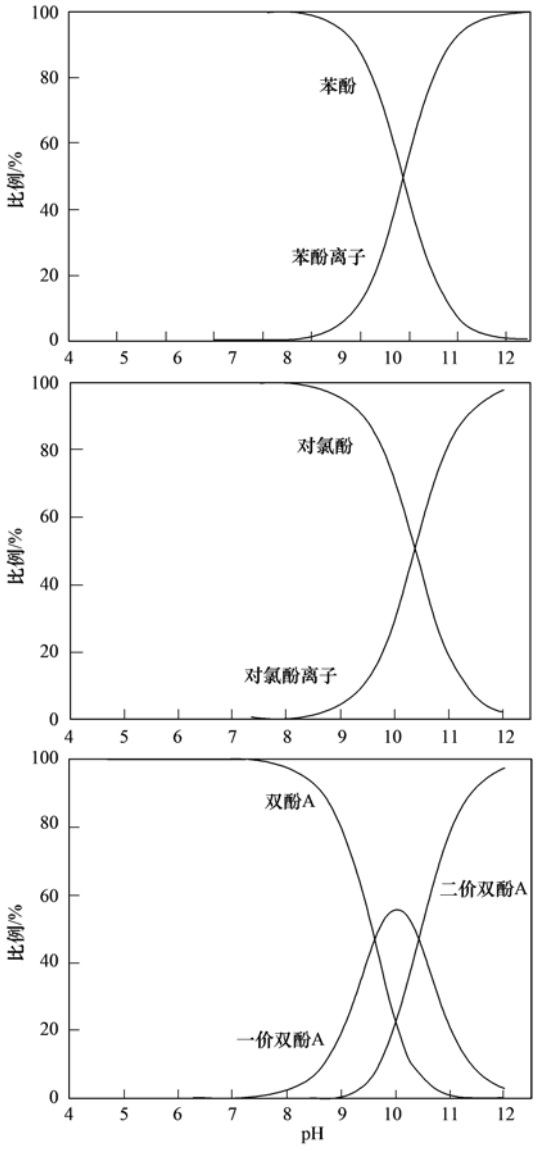


图 4　3 种酚类化合物在不同 pH 条件下的存在形态

Fig. 4　Species distribution diagrams of phenol chemicals as a function of pH, including phenol, *p*-chlorophenol and bisphenol A

$\lg K_{ow}$之间均存在着良好的关系. $\lg K_{ow}$是反映有机化合物疏水性的一个指标,$\lg K_{ow}$越高,该化合物的疏水性越强. 因此,酚类化合物的疏水性也是决定其在改性沸石表面吸附能力的重要因素之一,疏水性越强,吸附能力越高. 由上节的吸附机制可知,酚类化合物的疏水性苯环是与表面活性剂的疏水性 16 碳链相结合的,因此酚类化合物的疏水性越强,吸附能力也越强. 由此推断,对氯酚的吸附去除效果优于苯酚的原因之一是前者的疏水性更高.

3　结论

(1) 粉煤灰合成沸石经表面活性剂改性后,对酚类化合物的吸附能力大幅提高. 沸石外表面的电荷越多,表面活性剂的负载量越高,对酚类化合物的吸附能力越强.

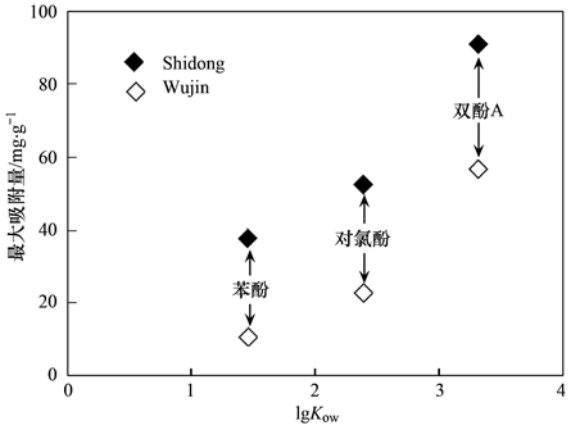


图 5　酚类化合物的 K_{ow}与改性沸石的最大吸附量

Fig. 5　Relationship between K_{ow} values and the maximum adsorption amounts

(2) 改性沸石对酚类化合物的吸附反应为放热反应. 当溶液 pH 值大于酚类化合物的 pK_a 值(7.5 ~8.0)时,pH 值越高,改性沸石对酚类化合物的吸附能力越强.

(3) 改性沸石对双酚 A 的吸附为放热反应,温度低时更有利于其吸附作用.

(4) 改性沸石对酚类化合物的吸附机制为酚类化合物与表面活性剂双分子层的相互作用,包括疏水分配作用,电子给受作用和静电引力作用. 从酚类化合物的性质来看,表征可离子化程度的 pK_a 和表征疏水性的 K_{ow}是影响改性沸石对酚类化合物吸附能力的主要因素.

参考文献:

[1] Snyder S A, Westerhoff P, Yoon Y, *et al*. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry [J]. Environmental Engineering Science, 2003, **20**(5): 449-469.

[2] Vethaak A D, Lahr J, Schrap S M, *et al*. An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands [J]. Chemosphere, 2005, **59**(4): 511-524.

[3] Körner W, Bolz U, Sussmuth W, *et al*. Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany [J]. Chemosphere, 2000, **40**(10): 1131-1142.

[4] Liu Z H, Kanjo Y, Mizutani S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment-physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review [J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(2): 731-748.

[5] Weitkanp J, Puppe L. Catalysis and zeolites: fundamentals and

applications[M]. Germany: Springer, 1999.

[6] Querol X, Moreno N, Umaña J C, *et al*. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview[J]. International Journal of Coal Geology, 2002, **50**(2): 413-423.

[7] Moreno N, Querol X, Ayora C. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters[J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(17): 3526-3534.

[8] 黎园, 赵纯, 邓慧萍. 2 种孔径沸石分子筛对水中土霉素的去除研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(4): 990-995.

[9] 韩丽杰, 郑红, 马鸿文, 等. 利用 13X 沸石分子筛净化含 NH_4^+-N废水的实验研究[J]. 环境工程学报, 2008, **2**(11): 1469-1474.

[10] 张曦, 吴为中, 温东辉, 等. 氨氮在天然沸石上的吸附及解吸[J]. 环境化学, 2003, **22**(2): 166-171.

[11] 葛学贵, 太玉明, 李大好, 等. 沸石在环境治理工程中的应用[J]. 环境科学与技术, 2001, **24**(6): 21-24.

[12] Li Z H, Bowman R S. Sorption of perchloroethylene by surfactant-modified zeolite as controlled by surfactant loading[J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(15): 2278-2282.

[13] Li Z H, Burt T, Bowman R S. Sorption of ionizable organic solutes by surfactant-modified zeolite[J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(17): 3756-3760.

[14] Bowman R S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, **61**(1-3): 43-56.

[15] Dong Y, Wu D Y, Chen X C, *et al*. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, **348**(2): 585-590.

[16] Jin X Y, Jiang M Q, Shan X Q, *et al*. Adsorption of methylene blue and orange Ⅱ onto unmodified and surfactant-modified zeolite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, **328**(2): 243-247.

[17] 王恩鹏, 朱琨, 陈翠红. 改性沸石对 2, 4-二氯苯酚的去除作用[J]. 环境科学与技术, 2007, **30**(6): 78-80.

[18] Damjanović L, Rakić V, Rac V, *et al*. The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **184**(1-3): 477-484.

[19] Kuleyin A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **144**(1-2): 307-315.

[20] Yousef R I, El-Eswed B, Al-Muhtaseb A H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **171**(3): 1143-1149.

[21] Yousef R I, El-Eswed B. The effect of pH on the adsorption of phenol and chlorophenols onto natural zeolite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, **334**(1-3): 92-99.

[22] Van Reeuwijk L P. Procedures for soil analysis[M]. Wageningen: International Soil Reference and Information Centre, 1992. 91.

[23] Yukselen Y, Kaya A. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils[J]. Engineering Geology, 2008, **102**(1-2): 38-45.

[24] Mak S M, Tey B T, Cheah K Y, *et al*. The effect of mechanical grinding on the mesoporosity of steam-activated palm kernel shell activated carbons[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2009, **84**(9): 1405-1411.

[25] Li C J, Dong Y, Wu D Y, *et al*. Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water[J]. Applied Clay Science, 2011, **52**(4): 353-357.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 33 No. 12

Dec. 15, 2012

CONTENTS

Preface ····· CHEN Wei-ping (4069)

Ecological Risks of Reclaimed Water Irrigation: A Review ····· CHEN Wei-ping, ZHANG Wei-ling, PAN Neng, *et al.* (4070)

Study on Soil Enzyme Activities and Microbial Biomass Carbon in Greenland Irrigated with Reclaimed Water ····· PAN Neng, HOU Zhen-an, CHEN Wei-ping, *et al.* (4081)

Soil Salinity in Greenland Irrigated with Reclaimed Water and Risk Assessment ····· PAN Neng, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, *et al.* (4088)

Effect of Reclaimed Water Irrigation on Soil Properties and Vertical Distribution of Heavy Metal ····· ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, *et al.* (4094)

Simulation of Effect of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Water-Salt Movement by ENVIRO-GRO Model ····· LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4100)

Simulation of Effects of Soil Properties and Plants on Soil Water-salt Movement with Reclaimed Water Irrigation by ENVIRO-GRO Model ····· LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4108)

Modeling the Cd Accumulation in Agricultural Soil Irrigated with Reclaimed Water ····· ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, *et al.* (4115)

Model Simulation of the Transportation, Transformation and Accumulation of Synthetic Musks in Soils Input Through Recycle Water Irrigation ····· WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4121)

Impacts of Reclaimed Water Irrigation of Urban Lawn on Groundwater Quality ····· WANG Qiao-huan, CHEN Wei-ping, WANG Xiao-ke, *et al.* (4127)

Public Awareness Assessment of Water Reuse in Beijing ····· ZHANG Wei-ling, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4133)

Temporal and Spatial Distribution of Ozone Concentration by Aircraft Sounding over Beijing ····· CHEN Peng-fei, ZHANG Qiang, QUAN Jian-nong, *et al.* (4141)

Emission Strength and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Shanghai During 2010 EXPO ····· WANG Hong-li, CHEN Chang-hong, HUANG Hai-ying, *et al.* (4151)

Study on Atmospheric VOCs in Gongga Mountain Base Station ····· ZHANG Jun-ke, WANG Yue-si, WU Fang-kun, *et al.* (4159)

Regional Atmospheric Environment Risk Source Identification and Assessment ····· ZHANG Xiao-chun, CHEN Wei-ping, MA Chun, *et al.* (4167)

Carbon Isotopic Compositions of *n*-Alkanes and *n*-Alkanoic Acids in the Smoke from Combustion of Rice Straw ····· LIU Gang, SUN Li-na, LI Jiu-hai, *et al.* (4173)

Research on NEDC Ultrafine Particle Emission Characters of a Port Fuel Injection Gasoline Car ····· HU Zhi-yuan, LI Jin, TAN Pi-qiang, *et al.* (4181)

Magnetic Response of Street Tree Leaves to Particulate Pollution in Shanghai ····· LONG Qian, ZHOU Ju-zhen, MENG Jie, *et al.* (4188)

Diurnal Variations of Greenhouse Gas Fluxes at the Water-Air Interface of Aquaculture Ponds in the Min River Estuary ····· YANG Ping, TONG Chuan, HE Qing-hua, *et al.* (4194)

Effects of Simulated Warming on Soil Respiration in a Cropland Under Winter Wheat-Soybean Rotation ····· LIU Yan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, *et al.* (4205)

Transport and Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air from Dashiwei Karst Sinkholes in Guangxi, China ····· KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, SUN Qian, *et al.* (4212)

Pollution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water of Songhua River Basin During the Icebound Season ····· MA Wan-li, LIU Li-yan, QI Hong, *et al.* (4220)

Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Rivers of Wenzhou City ····· ZHOU Jie-cheng, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan, *et al.* (4226)

Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Riparian Soils Along Urban Rivers of Wenzhou City ··· ZHOU Jie-cheng, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, *et al.* (4237)

Spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Partial Surface Sediments of Liaohe River ····· WU Jiang-yue, LIU Zheng-tao, ZHOU Jun-li, *et al.* (4244)

Phenols Pollutants in Soil and Shallow Groundwater of a Retired Refinery Site ····· PEI Fang, LUO Ze-jiao, PENG Jin-jin, *et al.* (4251)

Heterogeneous Characteristic of PAHs' Spatial Distribution in a Large Coking Site of China ····· LIU Geng, GUO Guan-lin, NAN Feng, *et al.* (4256)

Vertical Distribution and Source Analysis of Organochlorine Pesticides in Sewage Irrigation Area, Taiyuan City ····· LIAO Xiao-ping, ZHANG Cai-xiang, ZHAO Xu, *et al.* (4263)

Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soil of the Chongming Island in Shanghai ····· LÜ Jin-gang, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, *et al.* (4270)

Mercury and Copper Accumulation During Last Fifty Years and Their Potential Ecological Risk Assessment in Sediment of Mangrove Wetland of Shenzhen, China ····· LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, *et al.* (4276)

Characteristics of Heavy Metal Pollution in the Sediments from Shahe Reservoir, the Upper Reach of the North Canal River ····· ZHANG Wei, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing (4284)

Speciation and Pollution Characteristics of Heavy Metals in the Sediment of Taihu Lake ····· QIN Yan-wen, ZHANG Lei, ZHENG Bing-hui, *et al.* (4291)

Chemical Composition and Daily Variation of Melt Water During Ablation Season in Monsoonal Temperate Glacier Region: A Case Study of Baishui Glacier No. 1 ····· ZHU Guo-feng, PU Tao, HE Yuan-qing, *et al.* (4300)

Experimental Study on the Environmental Fate of Nitrogen in Snail-Macrophyte Ecosystem for Water Purification ····· ZHOU Lu-hong, GU Xiao-hong, ZENG Qing-fei, *et al.* (4307)

Growth Inhibition Effect of Immobilized Pectinase on *Microcystis aeruginosa* ····· SHEN Qing-qing, PENG Qian, LAI Yong-hong, *et al.* (4316)

A Novel Approach of Using Fouling Index to Evaluate NOM Fouling Behavior During Low Pressure Ultrafiltration Process ····· XIAO Ping, XIAO Feng, ZHAO Jing-hui, *et al.* (4322)

Characteristics of Monomethylmercury Photodegradation in Water Body ····· SUN Rong-guo, MAO Wen, MA Ming, *et al.* (4329)

Degradation of Oxytetracycline with Ozonation in Acetic Acid Solvent ····· LI Shi-yin, LI Xiao-rong, ZHU Yi-ping, *et al.* (4335)

Photodegradation Performance and Mechanisms of Carbamazepine and Its Impact Factors ····· CHEN Chao, ZHAO Qian, FENG Li, *et al.* (4340)

Investigation of Nitrobenzene Removal by Iron Sulfide (FeS) ····· WANG Xia-lin, LI Rui-hua (4346)

Experimental Research on *In-Situ* Auto-Monitoring for Underground Sewage Pipeline Leakage ····· GUO Lei, JIA Yong-gang, FU Teng-fei, *et al.* (4352)

Adsorption of Phenol Chemicals by Surfactant-Modified Zeolites ····· XIE Jie, WANG Zhe, WU De-yi, *et al.* (4361)

Acute Toxicity of Antibiotics and Anaerobic Digestion Intermediates in Pharmaceutical Wastewaters ····· JI Jun-yuan, XING Ya-juan, ZHENG Ping (4367)

Study on Phosphorus Removal Capability of Constructed Wetlands Filled with Broken Bricks ····· WANG Zhen, LIU Chao-xiang, LI Peng-yu, *et al.* (4373)

Denitrification Water Treatment with Zeolite Composite Filter by Intermittent Operation ····· QING Cheng-song, BAO Tao, CHEN Tian-hu, *et al.* (4380)

Influence of Nitrate on the Simultaneous Methanogenesis and Denitrification Reaction of Anaerobic Biofilm and Granular Sludge ····· ZHONG Chen-yu, YE Jie-xu, LI Ruo-yu, *et al.* (4387)

Study on Dewatering of Activated Sludge Under Applied Electric Field ····· JI Xue-yuan, WANG Yi-li, FENG Jing (4393)

Effects of Multiple Environmental Factors on Triflulsulfuron-methyl Degradation in Soils ····· SONG Ning-hui, SHAN Zheng-jun, SHI Li-li, *et al.* (4400)

Effect of Alkaline Post-Treatment on Physicochemical Property of Digested *Spartina alterniflora* ····· CHEN Guang-yin, ZHENG Zheng, CHANG Zhi-zhou, *et al.* (4406)

Structural Changes in Mineral Phases and Environmental Release Behavior of Arsenic During Sintering of Arsenic-containing Waste ····· WANG Xing-run, NONG Ze-xi, WANG Qi (4412)

Study on Emission Standard System of Air Pollutants ····· JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZHANG Ming-hui, *et al.* (4417)

Mechanism for Transformation of Environmental Criteria into Environmental Standards in China ····· BI Cen-cen, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long (4422)

Effect Analysis on the Two Total Load Control Methods for Poisonous Heavy Metals ····· FU Guo-wei (4428)

《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 12 月 15 日　33 卷　第 12 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 33　No. 12　Dec. 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