

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第6期

Vol.34 No.6

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2008 ~ 2010 年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O ₃ 生成潜势	曹函玉, 潘月鹏, 王辉, 谭吉华, 王跃思 (2065)
利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态	牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 周敏, 王红丽, 周振, 乔利平, 黄成, 李梅, 李莉, 王倩, 黄海英, 邹兰军 (2071)
沈阳市降水化学成分及来源分析	张林静, 张秀英, 江洪, 张清新 (2081)
秦皇岛大气污染物浓度变化特征	刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 吉东生, 王跃思 (2089)
笼养鸡生长过程 NH ₃ 、N ₂ O、CH ₄ 和 CO ₂ 的排放	周忠凯, 朱志平, 董红敏, 陈永杏, 尚斌 (2098)
碳化硅协同分子筛负载型催化微波辅助催化氧化甲苯性能	王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 张浩, 孙剑宇, 杨力, 蔡力栋 (2107)
生物滴滤塔净化多组分废气的研究	张定丰, 房俊逸, 叶杰旭, 邱松凯, 钱东升, 戴启洲, 陈东之 (2116)
在氧化和还原氛围下脉冲电晕法降解二硫化碳废气	金圣, 黄立维, 李国平 (2121)
模拟大气 CO ₂ 水平升高对春季太湖浮游植物生理特性的影响	赵旭辉, 汤龙升, 史小丽, 杨州, 孔繁翔 (2126)
一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法	华祖林, 汪靛 (2134)
HSPF 径流模拟参数敏感性分析与模型适用性研究	李燕, 李兆富, 席庆 (2139)
基于非点源污染的水质监测方案研究	吴喜军, 李怀恩, 李家科, 李强坤, 董雯 (2146)
不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究	陈玲, 刘德富, 宋林旭, 崔玉洁, 张革 (2151)
春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征	李鸿妹, 石晓勇, 陈鹏, 张传松 (2159)
三峡库区大宁河枯水期藻细胞的时空分布	张永生, 郑丙辉, 王坤, 姜霞, 郑浩 (2166)
湖泊沉积物溶解性有机氮组分的藻类可利用性	冯伟莹, 张生, 焦立新, 王圣瑞, 李畅游, 崔凤丽, 付绪金, 甄志磊 (2176)
刚毛藻分解对上覆水磷含量及赋存形态的影响	侯金枝, 魏权, 高丽, 孙卫明 (2184)
反复扰动下磷在沉积物和悬浮物以及上覆水间的交换	李大鹏, 王晶, 黄勇 (2191)
三峡库区主要支流表层沉积物多溴联苯醚的分布特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 刘晓茹, 余丽琴, 文武, 张盼伟 (2198)
UV 和 H ₂ O ₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究	张一清, 周玲玲, 张永吉 (2205)
臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素	于丽, 张培龙, 侯甲才, 庞立飞, 李越, 贾寿华 (2210)
硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响	毛雯, 孙荣国, 王定勇, 马明, 张成 (2218)
炔雌醇氯化反应的动力学和机制研究	王斌楠, 刘国强, 孔德洋, 陆勇鹤 (2225)
金属离子对 δ-MnO ₂ 去除对叔辛基酚抑制作用的研究	李非里, 牟华倩 (2232)
核-壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除	刘建明, 李红, 熊振湖 (2240)
有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究	闫梦玥, 庞志华, 李小明, 迟建宇, 罗隽 (2249)
纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征	于红蕾, 霍守亮, 杨周生, 席北斗, 咎逢宇, 张靖天 (2256)
改性水凝胶的制备及其对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 吸附性能研究	吴宁梅, 李正魁 (2263)
直接大红 4BE 的磷钨酸均相光催化还原脱色	魏红, 李克斌, 李娟, 陈经涛, 张涛 (2271)
基于微气泡曝气的生物膜反应器处理废水研究	张磊, 刘平, 马锦, 张静, 张明, 吴根 (2277)
Fenton 法处理竹制品废水生化出水出水的研究	郭庆稳, 张敏, 王炜, 杨治中, 吴东雷 (2283)
二价铁离子对 UASB 反应器厌氧发酵产氢效能的影响	李永峰, 王艺璇, 程国玲, 刘春妍 (2290)
进水底物浓度对蔗糖废水产酸合成 PHA 影响研究	陈志强, 邓毅, 黄龙, 温沁雪, 郭子瑞 (2295)
接种好氧颗粒污泥快速启动硝化工艺的过程研究	刘文如, 沈耀良, 丁玲玲, 丁敏 (2302)
聚磷污泥去除高浓度铅的影响因素研究	杨敏, 卢龙, 冯涌, 方超, 李雄清 (2309)
体积溶氧传递系数在好氧颗粒污泥系统中的变化特性初步分析	李志华, 范长青, 王晓昌 (2314)
我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价	汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 张瑞卿, 刘跃丹, 吴丰昌 (2319)
麦穗鱼物种敏感性评价	王晓南, 刘征涛, 闫振广, 张聪, 何丽, 孟双双 (2329)
不同评估方法得出的五氯酚的 PNEC 值的比较研究	雷炳莉, 文育, 王艺陪, 康佳, 刘倩 (2335)
桂林市交警头发 Hg、Pb 含量及分布研究	钱建平, 张力, 李成超, 黄栋 (2344)
直流电场处理后降线藻趋光性对 Cu ²⁺ 和 Hg ²⁺ 的响应	王飞祥, 袁玲, 黄建国 (2350)
UV-B 辐射对青冈凋落叶化学组成和分解的影响	宋新章, 卜涛, 张水奎, 江洪, 王志坤, 赵明水, 刘永军 (2355)
7 种树木的叶片微形态与空气悬浮颗粒吸附及重金属累积特征	刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 杨聘聘 (2361)
溶解氧对碳氮硫共脱除工艺中微生物群落影响解析	于皓, 陈川, 张莉, 王爱杰 (2368)
不同耕地利用方式下土壤微生物活性及群落结构特性分析: 基于 PLFA 和 MicroResp TM 方法	陈晓娟, 吴小红, 刘守龙, 袁红朝, 李苗苗, 朱捍华, 葛体达, 童成立, 吴金水 (2375)
典型滨海湿地干湿交替过程氮素动态的模拟研究	韩建刚, 曹雪 (2383)
三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究	刘意章, 肖唐付, 宁增平, 贾彦龙, 黎华军, 杨菲, 姜涛, 孙昊 (2390)
北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征	陈志凡, 赵焯, 郭廷忠, 王永峰, 田青 (2399)
季节变化对贵阳市不同功能区地表灰土重金属的影响	李晓燕 (2407)
东营市孤岛地区土壤中类二噁英类 PCBs 的污染特征	王登阁, 崔兆杰, 傅晓文, 殷永泉, 许宏宇 (2416)
模拟氮沉降对森林土壤有机物淋溶的影响	段雷, 马萧萧, 余德祥, 谭炳全 (2422)
甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究	孙明明, 滕应, 骆永明, 李振高, 贾仲君, 张满云 (2428)
胶质芽孢杆菌对印度芥菜根际土壤镉含量及土壤酶活性影响	杨榕, 李博文, 刘微 (2436)
长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征	吴小莲, 向垒, 莫测辉, 姜元能, 严青云, 李彦文, 黄献培, 苏青云, 王纪阳 (2442)
有机废弃物堆肥培肥土壤的氮矿化特性研究	张旭, 席北斗, 赵越, 魏自民, 李洋, 赵昕宇 (2448)
北京市生活垃圾转运站耗能和排污特征及其影响因素分析	王昭, 李振山, 冯亚斌, 焦安英, 薛安 (2456)
氨对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响及地球化学模拟	官贞珍, 陈德珍, Thomas Astrup (2464)
焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究	朱芬芬, 高冈昌辉, 大下和傲, 姜惠民, 北岛義典 (2473)
富含中孔与酸性基团的生物炭的制备与吸附性能	李坤彬, 李辉, 郑正, 张雨轩 (2479)
生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估	姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (2486)
基于物质流分析的钾素流动与循环研究	白桦, 曾思育, 董欣, 陈吉宁 (2493)
《环境科学》征订启事 (2115) 《环境科学》征稿简则 (2224) 信息 (2217, 2289, 2349, 2398) 专辑征稿通知 (2478)	

富含中孔与酸性基团的生物质炭的制备与吸附性能

李坤权^{1,2}, 李烨¹, 郑正², 张雨轩¹

(1. 南京农业大学工学院智能化农业装备江苏省重点实验室, 南京 210031; 2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要:以棉秆基生物质纤维为原料, 采用磷酸一步活化法制备了同时富含中孔与含氧酸官能团的新型高比表面棉秆纤维基生物质活性炭, 分析了浸渍比、炭化温度及保温时间等操作参数对活性炭纤维组成、得率、孔结构及表面官能团含量的影响, 测定了制得的棉秆纤维基活性炭对水中对 Pb(II) 与对硝基苯胺的等温吸附性能, 并初步探讨了其吸附机制。结果表明, 棉秆纤维基生物质炭孔结构与含氧酸基团因制备条件不同有较大变化, 实验条件下制备的棉秆基活性炭纤维产率、中孔孔容与比表面的最大值分别为 35.5%、 $0.91 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1731 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 在 3:2 的浸渍比, 600°C 活化 90 min 的工艺条件下, 制备的样品 ACF-01 的总孔孔容达 $1.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积为 $1731 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 微、中孔比例分别为 66% 与 31%, 中孔集中在 5 nm 以内, 富含含氧酸官能团。样品 ACF-01 对水中 Pb(II) 与对硝基苯胺的 Langmuir 最大吸附量分别为 $123 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $427 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附性能远高于微孔孔容相近的商业活性炭纤维 ACF-CK, 这表明活性炭 ACF-01 的中孔和含氧酸官能团在吸附过程中发挥了重要作用。

关键词:棉秆; 活性炭; 中孔结构; 化学性质; 吸附性能

中图分类号: X703; X71 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2479-07

Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups

LI Kun-quan^{1,2}, LI Ye¹, ZHENG Zheng², ZHANG Yu-xuan¹

(1. Jiangsu Key Laboratory for Intelligent Agricultural Equipment, College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China; 2. Environmental Science & Engineering Department, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Mesoporous activated carbons containing acidic groups were prepared with cotton stalk based fiber as raw materials and H_3PO_4 as activating agent by one step carbonization method. Effects of impregnation ratio, carbonization temperature and heat preservation time on the yield, elemental composition, oxygen-containing acid functional groups and adsorptive capacity of activated carbon were studied. The adsorption capacity of the prepared activated carbon AC-01 for *p*-nitroaniline and Pb(II) was studied, and the adsorption mechanism was also suggested according to the equilibrium experimental results. The maximum yield of activated carbons prepared from cotton stalk fiber reached 35.5% when the maximum mesoporous volume and BET surface area were $1.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and $1731 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The activated carbon AC-01 prepared under a H_3PO_4 /precursor ratio of 3:2 and activated at 900°C for 90 min had a total pore volume of $1.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, a microporous ratio of 31%, and a mesoporous ratio of 65%. The pore diameter of the mesoporous activated carbon was mainly distributed in the range of 2-5 nm. The Langmuir maximum adsorption capacities of Pb(II) and *p*-nitroaniline on cotton stalk fiber activated carbon were $123 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $427 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, which were both higher than those for commercial activated carbon fiber ACF-CK. The equilibrium adsorption experimental data showed that mesopore and oxygen-containing acid functional groups played an important role in the adsorption.

Key words: cotton stalk; activated carbon; mesopore; chemical property; adsorption capacity

活性炭是去除水中重金属与有机污染物最常用与有效的吸附剂, 它的吸附作用主要包括两种形式: 物理吸附和化学吸附^[1~3]。物理吸附主要表现为吸附质与吸附剂之间通过物理性力, 如范德华力、氢键等相结合, 吸附过程受吸附质分子尺寸与吸附剂的比表面积、孔容积、孔径分布等孔结构控制^[4,5]。其中, 活性炭的孔径分布和吸附剂分子尺寸是影响活性炭吸附性能的最主要因素, 作为吸附剂活性炭的孔径与吸附质分子直径需要相互匹配, 才能达到最好的吸附效果。此外, 表面含氧酸官能团对活性炭酸碱性、润湿性、离子交换性等影响较大, 从而对其吸附性能产生重要影响^[6,7]。普通活性炭孔径

多在微孔范围, 表面化学官能团含量低, 对吸附气体和液体的中小分子相当有利, 然而对于一些聚合物、有机电解质、有机大分子与重金属离子的去除效果较差^[8,9], 从而对活性炭的孔结构与表面化学性质提出了更高的要求。有关富含中孔活性炭的新制备工艺、孔径分布及表面酸性官能团含量控制的方法, 是研究制备高性能中孔炭吸附材料的关键问题。因此, 开发富含中孔与含氧酸官能团的低成本活性

收稿日期: 2012-09-21; 修订日期: 2012-11-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51102136); 教育部博士点基金项目(20110097120021)

作者简介: 李坤权(1976~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境功能纳米材料与污染控制, E-mail: kqlee@njau.edu.cn

炭,并依据吸附质分子体积对炭孔径分布与官能团进行适当调节,对于高效分离水中有机污染物与有毒金属离子有重要的现实价值与研究意义。

目前,制备或改性增大活性炭中孔的方法有催化活化法、凝胶-溶胶法、模板法及添加纳米颗粒法等^[10~14]。尽管通过上述方法可以制备出高性能中孔炭,但其制备工艺复杂、成本高,目前还处于实验室研究阶段,不适合大批量生产。磷酸活化法是一种传统的化学活化法,工艺成熟,并具有活化温度低、得率高、污染少和成本较低的优点。国内外研究表明,在磷酸的活化作用下,小麦秸秆、油茶果壳、稻壳、棉秆等生物质原料能制备出高性能活性炭^[15~17]。但是,科学分析磷酸活化生产棉秆基中孔发达的高性能活性炭产品的各操作参数,探讨各种操作参数如何影响活性炭的孔结构特征和表面化学性质,亦是棉秆纤维活性炭产业化亟待解决的工程实际问题。

我国农业生物质资源丰富,仅棉秆每年就有2 000万 t,丰富低廉^[18]。本研究通过磷酸活化一步法将棉秆纤维转化为富含中孔与含氧酸官能团的高比表面生物质炭吸附材料,利用 FT-IR 红外光谱、Boehm 法、DFT 密度函数理论及 BJH 方程等方法对制备的炭材料化学性质与孔结构进行了表征测定,探讨了磷酸活化操作参数对棉秆纤维活性炭材料孔结构与表面官能团含量的影响,并选用冰染染料色基对硝基苯胺(PNA)、重金属 Pb(II) 离子作为探针分子,分析比较了具有微、中孔炭对水中典型非极性芳胺有机物与极性金属离子的吸附性能,以期为合理利用棉秆纤维开发富含中孔与含氧酸官能团的高性能液相吸附材料提供数据支持与依据。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

高纯氮(99.999%)购于信息产业部南京第五十五研究所技术开发总公司;棉秆纤维由南通炭纤维有限公司提供;磷酸(分析纯),购于上海化学试剂有限公司。主要仪器包括自动物理吸附仪(ASAP-2020,美国麦克公司),元素分析仪(德国 Elementar Vario MICRO 型),紫外分光光度计(英国 Unicam 公司)、智能温控仪(AI-708P,厦门宇电自动化科技有限公司)、高温管式电阻炉(厦门宇电自动化科技有限公司)、酸度计(PHS-2C,上海康仪仪器有限公司)集热式磁力(DF-II 型,金坛市金祥龙电子有限公司)等。

1.2 活性碳的制备及表征

1.2.1 活性炭的制备

将成熟的棉秆纤维清洗、烘干后用剪刀剪成长条(0.5 cm × 2 cm),然后按照 1:2 ~ 2:1(磷酸:棉秆纤维)的浸渍比将样品浸渍在磷酸溶液中 12 h,将上述浸渍后的棉秆纤维烘干,而后置于管式炉中,在 50 mL·min⁻¹ 的氮气流保护下,以 10℃·min⁻¹ 升至活化温度,并恒温活化 0.5 ~ 2 h。将上述活化后的样品首先用 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸中,在恒温振荡器中振荡 12 h 以上,再用热的蒸馏水清洗到 pH 值为 7.0,烘干即得棉秆活性炭纤维。

1.2.2 性质表征

样品孔结构利用美国麦克公司 ASAP-2020 自动物理吸附仪自动吸附仪测定,以氮气为吸附介质、在 77K 下和相对压力(p/p_0)为 10⁻⁶ ~ 1.0 的范围内进行氮吸附测定。测试前样品在 573K 下脱气 12 h。采用 BET 法计算活性炭总比表面,用单点吸附法(single point adsorption)计算总孔容(V_{total}),中孔孔容(V_{Mes})与大孔孔容用 BJH 方程计算测定,微孔孔容(V_{Mic})由总孔容与中孔和大孔孔容相差计算得到,用 DFT、BJH 方程表征全孔与中孔孔径分布。

利用美国 NICOLET 公司 Nexus 870 FT-IR 型红外光谱仪扫描 60 次,作红外谱图;活性炭的微观形貌采用德国 LEO 公司 1530VP 型场发射扫描电子显微镜进行观察;以瑞士 ARL 公司 XTRA 型 X 射线衍射仪上测定活性炭中的微晶结构。

1.2.3 吸附性能

Pb(II) 的吸附:称取 0.1 g 活性炭分别投入盛有 100 mL Pb(II) 浓度分别为 30 ~ 200 mg·L⁻¹ Pb(NO₃)₂ 溶液的锥形瓶内,以 150 r·min⁻¹ 的转速振荡 24 h 至吸附平衡,然后快速过滤,分别测定其平衡浓度。吸附过程中每隔 3 h 采用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 和 HNO₃ 调节溶液 pH 值,使溶液 pH 为炭对 Pb(II) 的最佳吸附值 4.5。

对硝基苯胺(PNA)的吸附:称取 0.01 ~ 0.15 g 活性炭样品分别放入于 150 mL 锥形瓶中,准确加入 200 mg·L⁻¹ PNA 溶液 100 mL,立即塞上瓶塞,置于振荡机上,以 150 r·min⁻¹ 振荡 24 h,随后,过滤,测定滤液吸光度,根据标准曲线计算相应的滤液中对硝基苯胺的平衡浓度。作一组平行样。

平衡吸附量(q_e)根据式(1)计算:

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

式中, c_0 和 c_e 分别为溶液中吸附质的初始浓度和吸附平衡浓度(mg·L⁻¹), V 为溶液体积(mL), m 为活

性炭的质量(g).

2 结果与分析

2.1 活性炭产率与元素组成

表 1 为不同制备工艺参数下所制备的棉秆纤维基活性炭的元素含量、得率及孔结构参数. 从中可以看出,棉秆纤维基活性炭样品得率、元素组成、比表面积以及孔容随浸渍比、活化温度、活化时间等制备参数变化而变化. 从表 1 可以看出,制备的活性炭样

品的得率在 30% ~ 35% 之间变化,降低活化温度、缩短活化时间,有利于提高活性炭的得率. 活性炭样品主要由碳、氧、氢及氮元素组成,并以碳元素为主,含量占 80% 以上; 样品中氧元素含量 > 10%, 是构成含氧酸官能团或酯类物质的主要元素. 样品中的碳、氢、氮及氧等元素的含量随活化剂、活化温度及活化时间等制备参数变化而变化,表明通过控制制备条件可改变棉秆纤维的活化过程,从而调节活性炭样品的孔隙结构与表面化学性质^[2,3,19].

表 1 活性炭元素组成、产率及其孔结构分布

样品编号	浸渍比	活化温度 /°C	活化时间 /min	元素含量/%				得率 /%	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	总孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	微孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	中孔容积 /cm ³ ·g ⁻¹
				C	H	N	O					
ACF-01	3:2	600	90	81.87	2.61	4.46	11.08	33.89	1 731	1.02	0.67	0.32
ACF-02	2:1	600	90	83.52	2.19	2.82	11.48	33.79	1 220	1.39	0.27	0.91
ACF-03	3:2	500	90	82.76	2.42	2.82	12.02	34.52	1 622	1.28	0.42	0.48
ACF-04	3:2	700	90	69.30	2.70	2.10	25.91	31.92	1 214	0.79	0.34	0.45
ACF-05	3:2	600	45	82.64	2.21	1.92	13.25	34.57	1 663	1.02	0.46	0.51
ACF-06	1:1	600	90	82.23	2.36	1.40	14.02	35.54	1 267	0.97	0.32	0.28
ACF-07	3:2	600	120	81.65	3.10	4.28	10.98	32.54	1 179	1.12	0.35	0.36
ACF-CK	—	—	—	86.29	0.42	3.04	6.98	—	1 287	0.67	0.64	0.03

2.2 氮吸附等温线

图 1 为制备棉秆基活性炭纤维的低温氮吸附脱附等温线,基本具有 IUPAC 分类的 (I) 型等温线特点. 从中可以看出,除样品 ACF-04 外,样品 ACF-01、ACF-02、ACF-03、ACF-05 对氮的吸附量均超过 700 mL·g⁻¹,而且上述样品低温氮吸附等温线在低相对压力下 ($p/p_0 \leq 0.01$) 迅速上升,氮吸附量占总吸附量的 34% ~ 50%,表明样品中含有大量微孔; 当 $0.02 \leq p/p_0 \leq 0.90$ 时,样品对氮的吸附虽然变缓,但对氮吸附量继续增大,并占有较大的比重,而且吸附与脱附分支有微小的分离,这表明上述样品除含有微孔外,中孔也占有较大的比重. 样品

ACF-02、ACF-03 在 $p/p_0 \geq 0.9$ 时,对氮的吸附量有明显的甩尾现象,表明上述 2 个样品除含有中孔外还有大孔存在^[11,19].

2.3 孔结构分析

2.3.1 比表面与孔容

表 1 数据表明,制得的棉秆纤维基生物质活性炭样品的孔结构因活化条件变化较大,样品 BET 比表面、中孔孔容、微孔孔容分别在 1 179 ~ 1 731 m²·g⁻¹、0.32 ~ 0.92 cm³·g⁻¹、0.27 ~ 0.67 cm³·g⁻¹ 范围内,比表面高于商用活性炭纤维 ACF-CK 的有 ACF-01、ACF-03 及 ACF-05 等 3 个样品,其中样品 ACF-01 比表面积与微孔孔容在所有样品中均最大,微孔与中孔孔容所占的比例分别为 66% 与 31%; 总孔孔容最大的样品是 ACF-02,其总孔与中孔孔容分别高达 1.39 cm³·g⁻¹ 与 0.92 cm³·g⁻¹,中孔比例高达 66%. 比较同在 600℃ 下活化 90 min 制备的 3 个样品 ACF-01、ACF-02 及 ACF-06 可知,随着活化剂磷酸比例的增大,样品的微孔孔容先快速增大而后急剧减小,但样品的中孔孔容持续快速增大,说明活化剂磷酸在此活化温度与时间范围内以扩孔作用为主,随着磷酸含量的增大,扩孔速度提高,部分微孔的孔壁塌陷,合并成中孔. 上述数据表明,以棉秆纤维为原料,能制备出中孔活性炭,并可通过改变活化剂比例、活化温度与时间等制备参数,调节微中孔比例^[14,20].

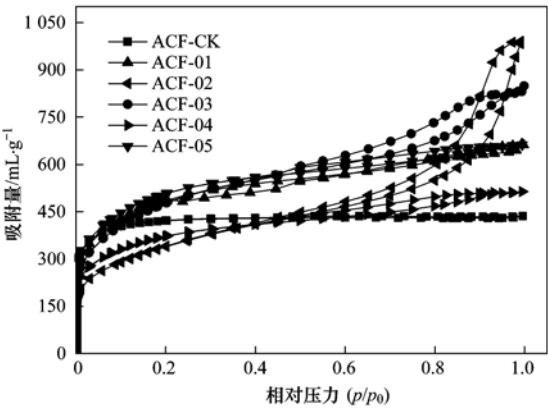


图 1 磷酸活化制备的棉秆纤维活性炭的低温氮吸附脱附等温线
Fig. 1 N₂ adsorption isotherms for cotton stalk fiber activated carbons by activation with H₃PO₄

2.3.2 中孔结构分析

图2为磷酸活化制备的棉秆纤维基活性炭 ACF-01、ACF-02、ACF-03、ACF-04、ACF-05 的中孔分布. 从中可以看出, 磷酸活化制备的5个棉秆纤维基活性炭纤维样品的中孔分布有明显区别, 这主要归因于上述样品是在不同的活化温度、时间及浸渍比等条件制得的. 图2可以看出, 棉秆纤维基活性炭 ACF-01、ACF-04 及 ACF-05 样品中孔孔容主要公布在10 nm 以内; 而样品 ACF-02 与 ACF-03 的中孔孔容分布范围较广, 总孔孔容与中孔孔容明显高于样品 ACF-01、ACF-04 与 ACF-05, 在2~50 nm 范围内均有分布, 并在10~50 nm 范围内的中孔含量明显高于棉秆纤维基活性炭 ACF-01、ACF-02 与 ACF-05, 并且样品 ACF-02 在50 nm 以上仍然存在相当数量的大孔. 分别比较不同活化剂(相同的活化温度与时间)条件下制备的样品 ACF-01、ACF-02、ACF-06, 以及不同活化温度(相同活化剂与活化时间)下制备的样品 ACF-01、ACF-03、ACF-04 可知, 活化剂含量、活化温度对活性炭中孔孔容与孔径分布均有较大的影响, 这说明棉秆纤维在活化过程中, 磷酸对棉秆纤维炭样品有较好的扩孔作用, 且这种扩孔作用与磷酸比例及温度密切相关^[13,14,20].

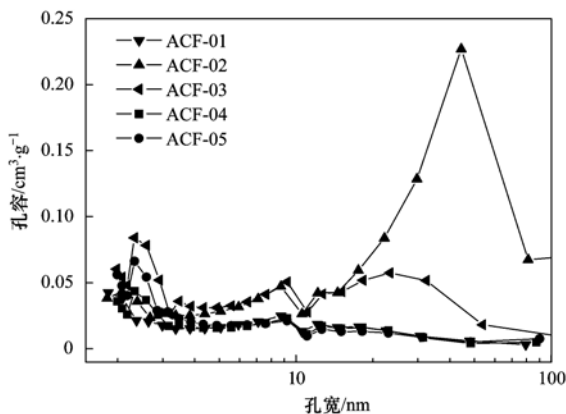


图2 磷酸活化制备棉秆纤维活性炭的 BJH 中孔孔径分布

Fig. 2 Pore size distributions of H_3PO_4 -activation cotton stalk fiber activated carbons

2.3.3 全孔结构分析

图3为棉秆纤维基活性炭 ACF-01 与 ACF-02 的 DFT 全孔分布图. 从中可以看出, 棉秆纤维基活性炭样品 ACF-01 与 ACF-02 的孔径呈现多峰分布, 含有微孔、中孔及大孔, 并包含大量的中孔结构. 棉秆纤维基活性炭样品 ACF-01 主要由微孔和10 nm 以内的中孔构成, 中孔分布集中, 主要在5 nm 以

内, 孔径在10 nm 以上的中孔很少; 棉秆纤维基活性炭 ACF-02, 其孔结构由微孔、中孔与大孔, 并主要由中孔构成, 峰值孔径主要位于2.7、9、27、34 与50 nm 处, 亦即活性炭 ACF-02 在微孔、中孔及大孔范围均有分布. 从图中还可以看出, 样品 ACF-01 在5 nm 以内的微中孔范围内, 孔容增速较大, 而样品 ACF-02 在10 nm 以上的范围增加的速度比较快. 尽管 ACF-01 与 ACF-02 均含有微孔、中孔及大孔(如表1), 但 ACF-01 孔径分布相对集中, 也即大部分的中孔分布在5 nm 以内, 适用于中分子芳香族有机物的吸附分离, 而 ACF-02 的中孔分布范围较广, 能用于大分子有机废水的处理.

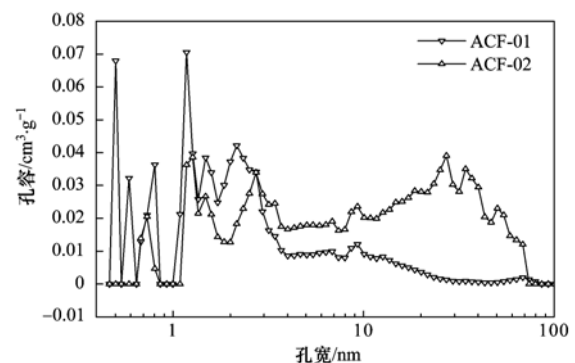


图3 磷酸活化制备棉秆纤维活性炭的 DFT 全孔孔径分布

Fig. 3 Pore size distributions of H_3PO_4 -activation cotton stalk fiber activated carbons

2.4 表面含氧酸官能团分析

棉秆纤维基活性炭 ACF-01 与 ACF-02 的红外光谱如图4所示, 其中直线为各曲线峰值对应的光波数. 由图4可知, 棉秆纤维基活性炭 ACF-01 与 ACF-02 在521、975、1152、1570 cm^{-1} 有吸收峰, 且1152、1570 cm^{-1} 处吸收峰较明显, 而且1570 cm^{-1} 处吸收峰尖锐, 1152 cm^{-1} 处的峰谱带较宽. 结合炭样品元素分析结果, 1152 cm^{-1} 处吸收峰由

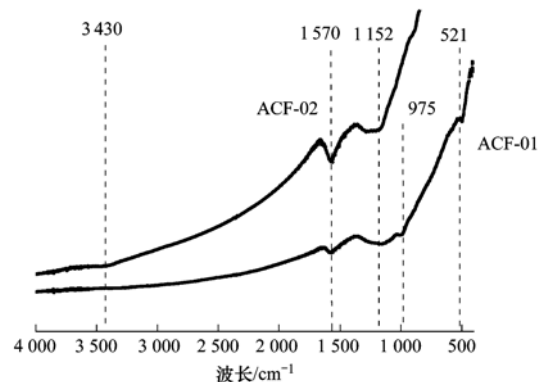


图4 棉秆纤维活性炭的 FT-IR 红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of cotton stalk fiber activated carbons

γ_{C-O-C} (stretching) 或 γ_{C-OH} (stretching) 引起, 吸收峰 1570 cm^{-1} 由官能团 $\gamma_{C=O}$ (stretching)、 $\gamma_{C=N}$ (stretching) 或 $\gamma_{C=C}$ (stretching) 引起^[21], 这表明棉秆纤维活性炭表面可能含有羧基、羟基、羰基及酮基含氧酸基团. 进一步采用 Boehm 法^[22] 测定其含氧酸官能团含量, 结果验证了棉秆纤维基活性炭 ACF-01 与 ACF-02 表面上均含有丰富的含氧酸官能团, 其中样品 ACF-01 表面羧基、酚基、内酯基和羰基的含量分别为 0.43 、 0.09 、 0.15 、 $0.16\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, ACF-02 表面羧基、酚基、内酯基和羰基的含量分别为 0.68 、 0.15 、 0.21 、 $0.17\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

2.5 吸附性能分析

对硝基苯胺(PNA)是一种重要的化工原料, 主

要用作偶氮染料、工程塑料、医药和农药的中间体. 它的毒性比苯胺强, 能引起血液中毒、皮肤湿疹及皮炎等症, 属于我国水污染控制中的优先控制污染物; 而铅是对人体生殖、分泌系统有毒害作用的重金属. 为进一步测定制备的富含酸性官能团的中孔活性炭的液相吸附性能, 测定了棉秆纤维基活性炭 ACF-01 对水溶液中重金属铅Pb(Ⅱ)与对硝基苯胺 PNA 的吸附性能, 并与市售活性炭纤维 ACF-CK 进行对比. 图 5 为 25°C 下 Pb(Ⅱ) 与 PNA 在样品 ACF-01 与市售活性炭纤维 ACF-CK 上的静态吸附等温线, 从中可以看出, 活性炭 ACF-01 对水中 Pb(Ⅱ) 与 PNA 的吸附均明显高于市售活性炭纤维 ACF-CK.

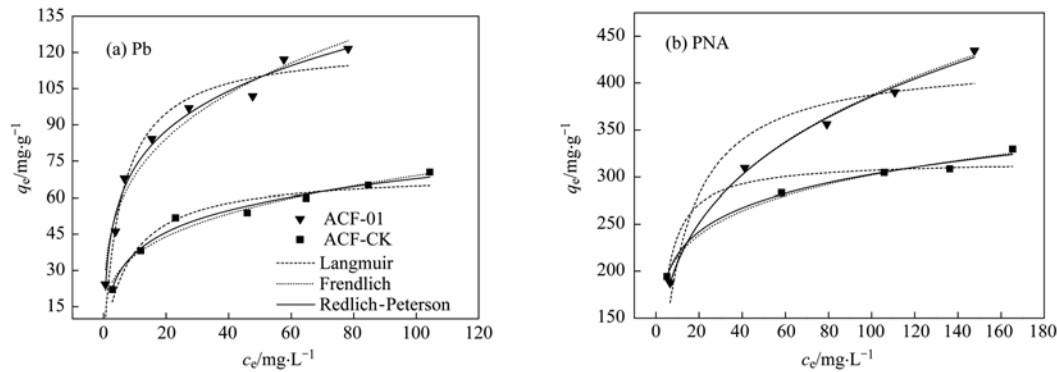


图 5 活性炭 ACF-01 与 ACF-CK 对水中铅与对硝基苯胺的吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherms for lead and PNA on ACF-01 and ACF-CKs

表 3 为采用等温模型 Langmuir、Freundlich 及 Redlich-Peterson, 通过 Origin 8.0 软件分别对 Pb(Ⅱ) 与 PNA 在活性炭上的等温吸附数据进行非线性拟合所得的拟合参数值. 比较拟合相关系数 R^2 可知, 等温模型 Freundlich 与 Redlich-Peterson 对 Pb(Ⅱ) 与 PNA 的等温数据的拟合相关性高于等温模型 Langmuir, 表明等温模型 Redlich-Peterson、

Freundlich 比 Langmuir 能更好地描述 Pb(Ⅱ) 与 PNA 在活性炭 ACF-01 上的吸附行为^[22], 这暗示着活性炭 ACF-01 表面吸附位的能量更趋向于 Freundlich 所假定的指数型^[23]. Freundlich 常数 K_F 可用于表示吸附剂吸附能力的相对大小, 表 3 中的 K_F 值大小顺序表明活性炭 ACF-01 对 Pb 与 PNA 的吸附能力大于 ACF-CK^[24]; Freundlich 常数 n 拟合结果均大

表 2 对硝基苯胺与 Pb(Ⅱ) 在活性炭 ACF-01 与 ACF-CK 上的等温吸附拟合参数

Table 2 Isotherm parameters for PNA and Pb(Ⅱ) adsorption onto cotton stalk activated carbon ACF-01 and ACF-CK					
等温曲线	参数	ACF-CK		ACF-01	
		Pb(Ⅱ)	PNA	Pb(Ⅱ)	PNA
Langmuir $q_e = bq^0c_e/(1 + bc_e)$	$q^0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	70	317	123	427
	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.115	0.293	0.167	0.0969
	R^2	0.929	0.925	0.948	0.871
Freundlich $q_e = K_Fc_e^{1/n}$	$K_F/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	19	153	35	172
	n	3.57	6.80	3.48	3.72
	R^2	0.963	0.989	0.967	0.992
Redlich-Peterson $q_e = K_Rc_e/(1 + ac_e^\beta)$	$K_R/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	23	593	75	5.35E7
	$\alpha/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.810	3.54	1.539	47807
	β	0.800	0.87	0.786	0.731
	R^2	0.970	0.985	0.977	0.988

于1,说明活性炭 ACF-CK 与 ACF-01 对以上两种物质的吸附为优惠吸附过程^[25]。而且,活性炭 ACF-01 对 PNA 与 Pb(Ⅱ)的 Langmuir 最大吸附量分别为 $427 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $123 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,分别是市售商业活性炭纤维 ACF-CK 对 Pb(Ⅱ)与 PNA 吸附量的 1.35 倍与 1.78 倍。以上结果表明,棉秆纤维活性炭 ACF-01 对典型芳香胺 PNA 与金属离子 Pb(Ⅱ)具有良好的吸附分离性能。此外,表 1 数据表明,ACF-01 的微孔与商用 ACF-CK 的微孔孔容基本相当,但前者对 Pb(Ⅱ)与 PNA 的吸附量远大于后者,表明活性炭 ACF-01 的中孔结构与含氧酸官能团在吸附过程中发挥了重要作用。

3 结论

(1)以棉秆纤维为原料,通过磷酸一步活化法,能制备出同时富含中孔与酸性基团的高比面积生物质活性炭。

(2)制备的棉秆纤维活性炭得率高、比表面积大,中孔孔径与酸性基团含量可通过改变制备条件调节,中孔比例与含氧酸含量可分别高达 65% 与 $1.41 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3)制备的棉秆基活性炭对水中典型硝基芳香胺与重金属铅离子的吸附性能高于商业活性炭纤维 ACF-CK;中孔与酸性基团在吸附过程中有效提高了棉秆纤维活性炭的吸附性能。

参考文献:

- [1] 张婧怡,石宝友,解建坤,等. 活性炭物化性质对吸附天然水体中有机污染物的影响[J]. 环境科学, 2011, **32**(2): 494-450.
- [2] Valdés H, Zaror C A. Ozonation of benzothiazole saturated-activated carbons: Influence of carbon chemical surface properties [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **137**(2): 1042-1048.
- [3] Branton P, Lu A H, Schütt F. The effect of carbon pore structure on the adsorption of cigarette smoke vapour phase compounds[J]. Carbon, 2009, **47**(4): 1005-1011.
- [4] Tseng R L. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **147**(3): 1020-1027.
- [5] Wu X B, Wu D C, Fu R W, et al. Preparation of carbon aerogels with different pore structures and their fixed bed adsorption properties for dye removal[J]. Dyes and Pigments, 2012, **95**(3): 689-694.
- [6] Castro-Muñoz A, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, et al. Activated carbon fibers with a high content of surface functional groups by phosphoric acid activation of PPTA [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, **361**(1): 307-315.
- [7] Li N, Almarri M, Ma X L, et al. The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon[J]. New Carbon Materials, 2011, **26**(6): 470-478.
- [8] 童锡臻,石宝友,解岳,等. 改性活性炭对水中 PFOS 的吸附去除研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(9): 3132-3138.
- [9] Jensen B, Kuznetsova T, Kvamme B, et al. Molecular dynamics study of selective adsorption of PCB on activated carbon [J]. Fluid Phase Equilibria, 2011, **307**(1): 58-65.
- [10] Ramani K, Karthikeyan S, Boopathy R, et al. Surface functionalized mesoporous activated carbon for the immobilization of acidic lipase and their application to hydrolysis of waste cooked oil: Isotherm and kinetic studies [J]. Process Biochemistry, 2012, **47**(3): 435-445.
- [11] 李劲,夏金童,何姣莲,等. 废弃轮胎制备中孔炭吸附材料工艺及性能研究[J]. 环境工程学报, 2010, **4**(9): 2105-2109.
- [12] 王玉新,刘聪敏,周亚平. 竹质中孔活性炭的制备及其吸附性能研究[J]. 功能材料, 2008, **39**(3): 420-423.
- [13] Sun K, Jiang J C, Cui D D. Preparation of activated carbon with highly developed mesoporous structure from Camellia oleifera shell through water vapor gasification and phosphoric acid modification[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, **35**(8): 3643-3647.
- [14] 廉菲,刘畅,李国光,等. 高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(1): 147-155.
- [15] Cazetta A L, Vargas A M M, Nogami E M, et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **174**(1): 117-125.
- [16] 徐涛,刘晓勤. 磷酸活化法制备花生壳活性炭工艺[J]. 化学工程, 2009, **37**(11): 69-74.
- [17] Zuo S L, Yang J X, Liu J L, et al. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material[J]. Fuel Processing Technology, 2009, **90**(7-8): 994-1001.
- [18] Du T S, Kang S Z, Zhang J H, et al. Yield and physiological responses of cotton to partial root-zone irrigation in the oasis field of northwest China[J]. Agricultural Water Management, 2006, **84**(1-2): 41-52.
- [19] Ramani K, Boopathy R, Mandal A B, et al. Preparation of acidic lipase immobilized surface-modified mesoporous activated carbon catalyst and thereof for the hydrolysis of lipids [J]. Catalysis Communications, 2011, **14**(1): 82-88.
- [20] Dolas H, Sahin O, Saka C, et al. A new method on producing high surface area activated carbon: The effect of salt on the surface area and the pore size distribution of activated carbon

- prepared from pistachio shell[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **166**(1): 191-197.
- [21] Gur-Reznik S, Katz I, Dosoretz C G. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents [J]. Water Research, 2008, **42**(6-7): 1595-1605.
- [22] Singh S K, Townsend T G, Mazyck D, *et al.* Equilibrium and intra-particle diffusion of stabilized landfill leachate onto micro- and meso-porous activated carbon[J]. Water Research, 2012, **46**(2): 491-499.
- [23] Passé-Coutrin N, Altenor S, Gaspard S. Assessment of the surface area occupied by molecules on activated carbon from liquid phase adsorption data from a combination of the BET and the Freundlich theories [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, **332**(2): 515-519.
- [24] 李坤权, 郑正, 罗兴章. 高比表面植物基活性炭吸附水中对硝基苯胺的性能及影响因素[J]. 环境科学, 2010, **31**(8): 1877-1883.
- [25] Sathishkumar P, Arulkumar M, Palvannan T. Utilization of agro-industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR) [J]. Journal of Cleaner Production, 2012, **22**(1): 67-75.

CONTENTS

Concentrations and Ozone Formation Potentials of BTEX During 2008-2010 in Urban Beijing, China	CAO Han-yu, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2065)
Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	MU Ying-ying, LOU Sheng-rong, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (2071)
Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang	ZHANG Lin-jing, ZHANG Xiu-ying, JIANG Hong, <i>et al.</i> (2081)
Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City	LIU Lu-ning, SHEN Yu-xuan, XIN Jin-yuan, <i>et al.</i> (2089)
NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ and CO ₂ Emissions from Growing Process of Caged Broilers	ZHOU Zhong-kai, ZHU Zhi-ping, DONG Hong-min, <i>et al.</i> (2098)
Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene	WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, <i>et al.</i> (2107)
Removal of Mixed Waste Gases by the Biotrickling Filter	ZHANG Ding-feng, FANG Jun-yi, YE Jie-xu, <i>et al.</i> (2116)
Decomposition of Carbon Disulfide by Pulse Corona Under Oxidizing and Reducing Atmosphere	JIN Sheng, HUANG Li-wei, LI Guo-ping (2121)
Effects of Simulated Elevation of Atmospheric CO ₂ Concentration on the Physiological Features of Spring Phytoplankton in Taihu Lake	ZHAO Xu-hui, TANG Long-sheng, SHI Xiao-li, <i>et al.</i> (2126)
A New Method for Estimation of the Lake Quality Reference Condition	HUA Zu-lin, WANG Liang (2134)
Parameter Sensitivity Analysis of Runoff Simulation and Model Adaptability Research Based on HSPF	LI Yan, LI Zhao-fu, XI Qing (2139)
Study on Water Quality Monitoring Scheme Based on Non-Point Source Pollution	WU Xi-jun, LI Huai-en, LI Jia-ke, <i>et al.</i> (2146)
Characteristics of Nutrient Loss by Runoff in Sloping Arable Land of Yellow-brown Under Different Rainfall Intensities	CHEN Ling, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (2151)
Distribution of Dissolved Inorganic Nutrients and Dissolved Oxygen in the High Frequency Area of Harmful Algal Blooms in the East China Sea in Spring	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, CHEN Peng, <i>et al.</i> (2159)
Temporal-Spatial Distribution of Algal Cells During Drought Period in Daning River of Three Gorges	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, WANG Kun, <i>et al.</i> (2166)
Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen Components in the Lake Sediment to Algae	FENG Wei-ying, ZHANG Sheng, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2176)
Influence of Decomposition of <i>Cladophora</i> sp. on Phosphorus Concentrations and Forms in the Overlying Water	HOU Jin-zhi, WEI Quan, GAO Li, <i>et al.</i> (2184)
Phosphorus Exchange Between Suspended Solids Sediments Overlying Water Under Repeated Disturbance	LI Da-peng, WANG Jing, HUANG Yong (2191)
Distribution Characteristics of PBDEs in Surface Sediment from the Three Gorges Reservoir of Yangtze River	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2198)
Study on UV and H ₂ O ₂ Combined Inactivation of <i>E. coli</i> in Drinking Water	ZHANG Yi-qing, ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji (2205)
Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation	YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, <i>et al.</i> (2210)
Effects of Nitrate Ion on Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	MAO Wen, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2218)
Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study	WANG Bin-nan, LIU Guo-qiang, KONG De-yang, <i>et al.</i> (2225)
Metal Ions Restrained the Elimination of 4- <i>tert</i> -Octylphenol by δ -MnO ₂	LI Fei-li, MOU Hua-qian (2232)
Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers	LIU Jian-ming, LI Hong-hong, XIONG Zhen-hu (2240)
Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite	YAN Meng-yue, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (2249)
Measurement of Dissolved Organic Nitrogen with Nanofiltration Pretreatment and Its Distribution Characteristics in Landscape Water	YU Hong-lei, HUO Shou-liang, YANG Zhou-sheng, <i>et al.</i> (2256)
Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance	WU Ning-mei, LI Zheng-kui (2263)
Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Phosphotungstic Acid	WEI Hong, LI Ke-bin, LI Juan, <i>et al.</i> (2271)
Wastewater Treatment Using a Microbubble Aerated Biofilm Reactor	ZHANG Lei, LIU Ping, MA Jin, <i>et al.</i> (2277)
Research on Fenton Treatment of the Biochemical Processes Effluent of Bamboo Industry Wastewater	GUO Qing-wen, ZHANG Min, WANG Wei, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Fe ²⁺ on Fermentation Hydrogen Production in an UASB	LI Yong-feng, WANG Yi-xuan, CHENG Guo-ling, <i>et al.</i> (2290)
Influence of Substrate Concentration on PHA Production Using Fermented Sugar Cane as Substrate	CHEN Zhi-qiang, DENG Yi, HUANG Long, <i>et al.</i> (2295)
Study on Rapid Start-up of a Nitrifying Process Using Aerobic Granular Sludge as Seed Sludge	LIU Wen-ru, SHEN Yao-liang, DING Ling-ling, <i>et al.</i> (2302)
Influencing Factors of High-Concentration Lead Removal Using the Phosphorus-Accumulating Sludge	YANG Min, LU Long, FENG Yong, <i>et al.</i> (2309)
Preliminary Study on Characteristics of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Granular Sludge Systems	LI Zhi-hua, FAN Chang-qing, WANG Xiao-chang (2314)
Ecological Risk Assessment of Bisphenol A in Chinese Freshwaters	WANG Hao, FENG Cheng-lian, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (2319)
Species Sensitivity Evaluation of <i>Pseudorasbora parva</i>	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (2329)
Comparison of Aquatic Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for Pentachlorophenol Derived from Different Assessment Approaches	LEI Bing-li, WEN Yu, WANG Yi-pei, <i>et al.</i> (2335)
Study on Hair Hg and Pb Content Distribution of Traffic Polices, Guilin	QIAN Jian-ping, ZHANG Li, LI Cheng-chao, <i>et al.</i> (2344)
Changes in Phototoxic Index of <i>Daphnia carinata</i> Under Electric Field of Direct Current in Response to Cr ⁶⁺ and Hg ²⁺	WANG Fei-xiang, YUAN Ling, HUANG Jian-guo (2350)
Effect of UV-B Radiation on the Chemical Composition and Subsequent Decomposition of <i>Cyclobalanopsis glauca</i> Leaf Litter	SONG Xin-zhang, BU Tao, ZHANG Shui-kui, <i>et al.</i> (2355)
Leaf Micro-morphology and Features in Adsorbing Air Suspended Particulate Matter and Accumulating Heavy Metals in Seven Tress Species	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (2361)
Effect of Dissolved Oxygen on Microbial Community in Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Sulfur Process	YU Hao, CHEN Chuan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (2368)
Microbial Activity and Community Structure Analysis Under the Different Land Use Patterns in Farmland Soils: Based on the Methods PLFA and MicroResp TM	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (2375)
Effects of Drying-rewetting Alternation on Nitrogen Dynamics in a Typical Coastal Wetland: A Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (2383)
Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, NING Zeng-ping, <i>et al.</i> (2390)
Total Contents of Heavy Metals and Their Chemical Fractionation in Agricultural Soils at Different Locations of Beijing City	CHEN Zhi-fan, ZHAO Ye, GUO Ting-zhong, <i>et al.</i> (2399)
Influence of Season Change on the Level of Heavy Metals in Outdoor Settled Dusts in Different Functional Areas of Guiyang City	LI Xiao-yan (2407)
Characteristics of Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls Contamination in Soils of Gudao Region in Dongying	WANG Deng-ge, CUI Zhao-jie, FU Xiao-wen, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Organic Matter Leaching in Forest Soil	DUAN Lei, MA Xiao-xiao, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2422)
<i>Ex-situ</i> Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- β -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing	SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2428)
Effects of <i>Bacillus mucilaginosus</i> on the Cd Content of Rhizosphere Soil and Enzymes in Soil of <i>Brassica juncea</i>	YANG Rong, LI Bo-wen, LIU Wei (2436)
Concentrations of Antibiotics in Vegetables from Manure-mended Farm	WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, <i>et al.</i> (2442)
Characteristics of Organic Nitrogen Mineralization in Organic Waste Compost-Amended Soil	ZHANG Xu, XI Bei-dou, ZHAO Yue, <i>et al.</i> (2448)
Characteristics and Influence Factors of the Energy Consumption and Pollutant Discharge of Municipal Solid Waste Transfer Stations in Beijing	WANG Zhao, LI Zhen-shan, FENG Ya-bin, <i>et al.</i> (2456)
Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling	GUAN Zhen-zhen, CHEN De-zhen, Thomas Astrup (2464)
Pretreatment Technology for Fly Ash from MSWI and the Corresponding Study of Chloride Behavior	ZHU Fen-fen, Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, <i>et al.</i> (2473)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (2479)
Preliminary Assessment of the Potential of Biochar Technology in Mitigating the Greenhouse Effect in China	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (2486)
Research of Potassium Flow and Circulation Based on Substance Flow Analysis	BAI Hua, ZENG Si-yu, DONG Xin, <i>et al.</i> (2493)

《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)

2013年6月15日 34卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 6 Jun. 15, 2013

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人