

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第7期

Vol.34 No.7

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

唐山市大气颗粒物 OC/EC 浓度谱分布观测研究	郭育红, 辛金元, 王跃思, 温天雪, 李杏茹, 封孝信 (2497)
北京东灵山地区主要大气污染物浓度变化特征	于阳春, 胡波, 王跃思 (2505)
奥运前期与奥运期间北京市大气细颗粒物特征比较分析	张菊, 欧阳志云, 苗鸿, 王效科, 任玉芬, 宋文质 (2512)
华东森林及高山背景区域臭氧变化特征及影响因素	苏彬彬 (2519)
北京市居家空气微生物粒径及分布特征研究	方治国, 孙平, 欧阳志云, 刘芄, 孙力, 王小勇 (2526)
民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究	海婷婷, 陈颖军, 王艳, 田崇国, 林田 (2533)
醇类汽油车醇醛酮、芳香烃和烯烃类排放的试验研究	张凡, 王建海, 王小臣, 王建昕 (2539)
微波解吸-催化燃烧净化甲苯研究	曹晓强, 张浩, 黄学敏 (2546)
生物滴滤池对 BTEX 的去除及相应细菌群落分析	李建军, 廖东奇, 许玫英, 孙国萍 (2552)
炼油厂废水处理站挥发性羰基化合物成分谱研究	周博宇, 刘旺, 王伯光, 周咪, 黄青, 周磊 (2560)
春季东、黄海溶解甲烷的分布和海气交换通量	曹兴朋, 张桂玲, 马啸, 张国玲, 刘素美 (2565)
千岛湖湖泊区水体季节性分层特征研究	董春颖, 虞左明, 吴志旭, 吴春金 (2574)
新安江流域土地利用结构对水质的影响	曹芳芳, 李雪, 王东, 赵越, 王玉秋 (2582)
长江中下游草型湖泊浮游植物群落及其与环境因子的典范对应分析	孟睿, 何连生, 过龙根, 席北斗, 李中强, 舒俭民, 刁晓君, 李必才 (2588)
河口盐度梯度下溶解态核酸的微生物可利用性	杨青青, 李朋辉, 黄清辉 (2597)
水藻暴发的影响因素定量化研究初步	张卓, 宋志尧, 黄昌春, 俞肇元 (2603)
深水型水库藻类功能组时空演替及生境变化的影响	卢金锁, 胡亚潘 (2611)
结合水体光学分类反演太湖总悬浮物浓度	周晓宇, 孙德勇, 李云梅, 李俊生, 龚绍琦 (2618)
Subwet 模型在人工湿地设计中的应用	李慧峰, 黄津辉, 林超 (2628)
白洋淀荷茎叶提取液对铜绿微囊藻及四尾栅藻化感效应	何连生, 孟繁丽, 刁晓君, 李一葳, 孟睿, 席北斗, 舒俭民 (2637)
苦草 (<i>Vallisneria spiralis</i>) 对城市缓流河道黑臭底泥理化性质的影响	许宽, 刘波, 王国祥, 马久远, 曹勋, 周峰 (2642)
铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究	汤洁, 王卓行, 徐新华 (2650)
铁铜催化剂非均相 Fenton 降解苯酚及机制研究	杨岳主, 李玉平, 杨道武, 段锋, 曹宏斌 (2658)
不同形态无机氮对水中微量药物安替比林光降解效能影响	赵倩, 陈超, 封莉, 张立秋 (2665)
邻苯二甲酸二甲酯的紫外光-H ₂ O ₂ 降解机制研究	刘青, 陈成, 陈泓哲, 杨绍贵, 何欢, 孙成 (2670)
二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd ²⁺ 离子的吸附研究	张萌, 杨亚提, 秦睿, 王力, 张增强, 李忠宏, 李荣华, 孟昭福 (2677)
酸化蛭石的表面有机修饰及其对疏水性微污染物的吸附	蒋争明, 于旭彪, 胡芸, 任源, 李雪辉, 韦朝海 (2686)
基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni ²⁺ 的吸附性能	张永利, 王承智, 史册, 尚玲玲, 马瑞, 董婉莉 (2694)
树皮支持的厌氧生物法去除地下水中的高氯酸盐	王蕊, 刘菲, 陈楠, 陈鸿汉 (2704)
Cr(VI) 污染地下水修复的 PRB 填料实验研究	朱文会, 董良飞, 王兴润, 翟亚丽 (2711)
化学沉淀法去除稀土湿法冶炼废水中钙与高浓度氨氮研究	王浩, 成官文, 宋晓薇, 徐子涵, 蒙金结, 董传强 (2718)
镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究	陈安安, 周少奇, 黄鹏飞 (2729)
HRT 对 A ² O 工艺中典型多环麝香迁移转化的影响	刘鹏程, 黄满红, 陈东辉, 陈亮 (2735)
发酵液作为 EBPR 碳源的动力学模拟	张超, 陈银广 (2741)
强化污泥利用水解反应器改善碳源与污泥减量作用研究	熊娅, 王强, 宋英豪, 朱民, 林秀军 (2748)
污泥胞外聚合物的提取方法及其对污泥脱水性能的影响	周俊, 周立祥, 黄焕忠 (2752)
不同粒径铁铝泥对砷(Ⅲ)的吸附效果	林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 王昌辉, 裴元生 (2758)
我国畜禽粪便污染的区域差异与发展趋势分析	仇焕广, 廖绍攀, 井月, 栾江 (2766)
浙北平原富硒土壤资源区硒来源的定量分离	徐明星, 潘卫丰, 岑静, 马学文 (2775)
三江平原土地利用方式变化对土壤锰形态影响	张仲胜, 吕宪国, 宋晓林 (2782)
吉林前郭水田土壤有机碳垂直分布规律和储量研究	汤洁, 张雯辉, 李昭阳, 张楠, 胡猛 (2788)
关中地区农田土壤有机碳固存速率及影响因素: 以陕西武功县为例	张晓伟, 许明祥 (2793)
三峡库区不同林草措施土壤活性有机碳及抗蚀性研究	黄茹, 黄林, 何丙辉, 周立江, 于传, 王峰 (2800)
土壤自养微生物同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: ¹⁴ C 连续标记法	史然, 陈晓娟, 吴小红, 简燕, 袁红朝, 葛体达, 隋方功, 童成立, 吴金水 (2809)
西南丘陵区保护性耕作下小麦农田土壤呼吸及影响因素分析	张赛, 张晓雨, 王龙昌, 罗海秀, 周航飞, 马仲炼, 张翠微 (2815)
丹江口水库迁建区土壤有机氯农药的分布特征及风险评价	李子成, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 赵艳民, 时瑶 (2821)
农药企业场地苯系物污染风险及调控对策	庞博, 王铁宇, 杜立宇, 谭冰, 朱朝云, 吕永龙 (2829)
水分管理对硫铁镉在水稻根区变化规律及其在水稻中积累的影响	张雪霞, 张晓霞, 郑煜基, 王荣萍, 陈能场, 卢普相 (2837)
硝酸盐对沉积物中有机物氧化减量及微生物群落结构的影响	刘近, 邓代永, 孙国萍, 刘永定, 许玫英 (2847)
零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用	周庆, 陈杏娟, 郭俊, 孙国萍, 许玫英 (2855)
2 株好氧反硝化菌的筛选及其强化贫营养生物膜脱氮效果	全向春, 岑艳, 钱殷 (2862)
反硝化聚磷菌快速富集、培养及其荧光原位杂交技术鉴别	刘立, 汤兵, 黄绍松, 付丰连, 张启泰, 黎健彬, 罗建中 (2869)
1 株反硝化除磷菌的鉴定及其反硝化功能基因研究	张倩, 王弘宇, 桑穗姣, 李孟, 杨开, 马放 (2876)
1 株高效 BBP 降解菌的分离与特性研究	陈湖星, 杨雪, 张凯, 钟秋, 郭佳, 王攀, 熊丽, 刘德立 (2882)
微生物-化学水解联合作用下烟嘧磺隆的降解	张小林, 李咏梅, 袁志文 (2889)
扑草净降解菌的分离、筛选与鉴定及降解特性初步研究	周际海, 孙向武, 胡锋, 李辉信 (2894)
固定化 <i>Lysinibacillus cresolovorans</i> 的 PVA-SA-PHB-AC 复合载体制备及间甲酚的降解	李婷, 任源, 韦朝海 (2899)
生物破乳菌 <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 表面活性物质提取与其破乳特性分析	黄翔峰, 张树聪, 彭开彰, 陆丽君, 刘佳 (2906)
A ² O 工艺活性污泥中可培养丝状细菌的多样性	高莎, 金德才, 赵志瑞, 齐嵘, 彭霞薇, 白志辉 (2912)
生活垃圾堆肥渗滤液污染物组成与演化规律研究	李丹, 何小松, 席北斗, 魏自民, 潘红卫, 赵国鹏, 崔东宇 (2918)
专辑征稿通知 (2551) 《环境科学》征稿简则 (2685) 《环境科学》征订启事 (2868) 信息 (2875)	

基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni^{2+} 的吸附性能

张永利¹, 王承智², 史册¹, 尚玲玲¹, 马瑞¹, 董婉莉¹

(1. 韩山师范学院化学系, 潮州 521041; 2. 环境保护部核与辐射安全中心, 北京 100082)

摘要: 通过 SEM、XRD、FT-IR 表征及多孔陶瓷对废水中镍的去除能力, 确定多孔陶瓷的制备条件: 原料中田菁粉掺杂质量分数为 4%, 焙烧温度为 800℃. SEM 和孔结构表征说明, 焙烧使多孔陶瓷形貌、结构发生变化; 随着焙烧温度的升高, 多孔陶瓷的比表面积和孔容呈现降低的趋势, 而孔径呈现增大的趋势; EDS 分析能表明, 原废瓷粉和多孔陶瓷的主要元素组成均为 Si、Al、O. SEM、XRD 和 FT-IR 分析表明, 多孔陶瓷吸附前后结构稳定. 吸附 Ni^{2+} 的系列实验表明, 多孔陶瓷用量为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间为 60 min, 进水 pH 值为 6.32, 进水 Ni^{2+} 浓度在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内. 在此条件下废水的 Ni^{2+} 去除率可达 89.7%, 多孔陶瓷对废水中镍有较好的去除效果. 以制备的多孔陶瓷处理含镍废水, 考察多孔陶瓷对废水中 Ni^{2+} 的吸附动力学和吸附等温线, 结果表明, 多孔陶瓷对 Ni^{2+} 的吸附过程符合准二阶动力学模型 ($R^2 = 0.9999$), Q_e 为 $9.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 吸附过程可用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程来描述, 温度由 20℃ 升高至 40℃, 最大吸附量 Q_m 由 $14.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 上升至 $15.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词: 废陶瓷; 多孔陶瓷; Ni^{2+} ; 吸附性能; 吸附动力学; 吸附等温线; 机制; 稳定性

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)07-2694-10

Preparation of Porous Ceramics Based on Waste Ceramics and Its Ni^{2+} Adsorption Characteristics

ZHANG Yong-li¹, WANG Cheng-zhi², SHI Ce¹, SHANG Ling-ling¹, MA Rui¹, DONG Wan-li¹

(1. Department of Chemistry, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China; 2. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100082, China)

Abstract: The preparation conditions of porous ceramics were determined by SEM, XRD and FT-IR characterizations as well as the nickel removal ability of porous ceramics to be; the mass fraction w of sesbania powder doped was 4%, and the calcination temperature was 800℃. SEM and pore structure characterization illustrated that calcination caused changes in the structure and morphology of waste ceramics. With the increase of calcination temperature, the specific surface area and pore volume decreased, while the aperture increased. EDS analyses showed that the main elements of both the original waste porcelain powder and the porous ceramics were Si, Al and O. The SEM, XRD and FT-IR characterization of porous ceramics illustrated that the structure of porous ceramics was stable before and after adsorption. The series of experiments of Ni^{2+} adsorption using these porous ceramics showed that when the dosage of porous ceramics was $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the adsorption time was 60 min, the pH value was 6.32, and the concentration of nickel-containing wastewater was below $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the Ni^{2+} removal of wastewater reached 89.7%. Besides, the porous ceramics showed higher removal efficiency on nickel in the wastewater. The Ni^{2+} -containing wastewater was processed by the porous ceramics prepared, and the adsorption dynamics and adsorption isotherms of Ni^{2+} in wastewater by porous ceramics were investigated. The research results showed that the Ni^{2+} adsorption process of porous ceramics was in accordance with the quasi second-order kinetic model ($R^2 = 0.9999$), with Q_e of $9.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption process can be described by the Freundlich equation and Langmuir equation, and when the temperature increased from 20℃ to 40℃, the maximum adsorption capacity Q_m increased from $14.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ to $15.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: waste porcelain; porous ceramics; Ni^{2+} ; adsorption characteristics; adsorption kinetics; adsorption isotherm; mechanism; stability

金属镍如今广泛应用于合金(如镍钢和镍银)、催化剂、货币等制造业并产生含镍废水, 化学品、仪表、石油化工、汽车、飞机、纺织等生产和制造业也会产生含镍废水^[1]. 目前, 含镍废水的处理方法主要有化学沉淀法^[2]、络合-超滤法^[3]、电解法^[4]等, 但上述方法因操作复杂、成本高使应用受到限制. 吸附法具有设备简单, 占地面积小, 操作简便, 金属易回收, 吸附剂可再生, 处理后废水可循环使用等优点. 吸附法处理含重金属离子废水, 通常采

用活性炭作吸附剂; 活性炭具有吸附能力强、金属去除效率高等特点, 但其价格较高^[5]. 国家提倡清洁生产 and 节能减排, 以废治废、研制廉价吸附剂成

收稿日期: 2013-02-22; 修订日期: 2013-03-11

基金项目: 广东省高等学校人才引进专项(20111116); 国家自然科学基金项目(21277051); 潮州市科技计划项目(2008S20)

作者简介: 张永利(1973~), 女, 博士后, 副教授, 主要研究方向为工业废水的吸附法处理及高浓度有机废水 CWAQ 法处理技术, E-mail: zhang024@hstc.edu.cn

为学者们关注的研究热点。

目前我国已经成为世界陶瓷大国: 根据国家统计局数据, 截至 2011 年底, 全国陶瓷砖生产量达 80 亿 m^2 , 卫生陶瓷制品约 1.8 亿件。陶瓷制品在生产过程产生大量固体废物, 其中占比重较大的是开裂或变形陶瓷废品、在加工中产生的废料以及陶瓷废品等。据不完全统计, 全国陶瓷废料的年产量估计在 1 000 万 t。随着陶瓷生产能力的增长, 陶瓷固体废物日益增加, 而我国陶瓷工业废料废渣的处理与利用程度比较低, 致使大量废渣挤占耕地、污染环境, 这严重限制了陶瓷工业的可持续发展^[6,7]。废陶瓷的处理与利用已成为研究者共同关注的课题, 目前用废陶瓷生产耐火材料^[8]、制备催化剂^[9]、开发固体混凝土材料^[10]、制造陶瓷滤料^[11]的研究已有报道。废建筑陶瓷经粉碎, 加入成孔剂、粘结剂等物料重新烧结成的多孔陶瓷, 因其具有透过性好、密度低、硬度高、比表面积大、热导率小及耐高温、耐腐蚀等优良特性, 被应用于化工^[12]、环保^[13]、能源^[14]、生物^[15]、医药^[16]等领域; 将多孔陶瓷用于气敏及湿敏陶瓷传感器, 目前已用于多种气体及液体的成分检测^[17]; Deville 等^[18]将多孔陶瓷用于人造骨骼的制备, 强度比常规方法制备的同质材料提高近 4 倍; 研究者 Lu 等^[19]将多孔陶瓷用于航天飞机外层使用的绝热瓦中, 多孔陶瓷表现了良好的绝热性能。多孔陶瓷在废水处理中的研究也有报道: 李炜等^[20]将多孔陶瓷微滤膜应用于印染废水处理工艺, 废水的 COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率分别达到约 30% 和 20%。多孔材料在重金属吸附方面的应用: 王春峰等^[21]将沸石应用于重金属离子吸附动力学研究, 沸石对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 静态饱和吸附量分别达到 12.30、65.96、47.78 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 赵庆良等^[22]将沸石及其改性材料应用于含铅废水的处理中, 适宜条件下废水的铅去除率达 90% 以上。但目前尚未发现基于废陶瓷的多孔陶瓷制备报道, 也未发现废陶瓷在含镍废水处理中的应用报道。

实验中以废陶瓷和瓷土粉为骨料制备多孔陶瓷, 以模拟废水中的 Ni^{2+} 为去除目标, 通过系列表征研究多孔陶瓷的结构变化, 确定多孔陶瓷的制备条件及其对 Ni^{2+} 的去除效果, 并探讨多孔陶瓷对 Ni^{2+} 的吸附特性及机制。本研究“以废治废”, 拓宽了废陶瓷资源化应用的途径, 以期为水体中镍污染治理提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验水样: 模拟含镍废水, Ni^{2+} 浓度为 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 由硝酸镍配制, 模拟废水的 pH 值为 6.32。

实验试剂: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、盐酸、 HNO_3 、 NaOH , 均为分析纯。

实验材料: 田菁粉, 生产厂家为辽宁某催化剂厂; 废陶瓷, 为建筑陶瓷, 建筑陶瓷是指粘土或含有粘土的混合物经混炼、成形、煅烧而制成的建筑工业材料; 瓷土粉(即高岭土)生产厂家为潮州瓷土厂。其中田菁粉作为多孔陶瓷的成孔剂和粘结剂, 废陶瓷和瓷土粉作为多孔陶瓷的骨料。

1.2 多孔陶瓷的制备及水样分析

预处理: 废建筑陶瓷, 经粉碎和 100 目标准筛过筛, 得废瓷粉。

多孔陶瓷的组成: 废瓷粉、瓷土粉和田菁粉, 其中废瓷粉/瓷土粉(质量比)为 1, 多孔陶瓷原料中田菁粉掺杂质量分数(ω)分别为 2%、4%、6%、8%。各组分湿法混合后制成圆形块状胚体, 在干燥箱中于 105℃ 通风条件下烘干 12 h, 然后在马弗炉中分别以 800、1 000、1 200℃(制备废瓷粉的原陶瓷焙烧温度约 1 000℃, 且吸附材料的强度随焙烧温度的升高而提高, 故不宜设定过低的焙烧温度)焙烧 4.5 h 成型, 研磨至粉末状, 再用 100 目标准筛过筛, 筛下物即为成品多孔陶瓷。取模拟含镍废水 100 mL, 加入 1.0 g 多孔陶瓷粉末, 吸附时间 60 min 时, 取水样进行分析, 计算 Ni^{2+} 去除率, 同时对多孔陶瓷进行表征, 确定多孔陶瓷的制备条件。

水样分析: 加入一定量多孔陶瓷的含镍水样, 在一定温度下振荡吸附一定时间后离心分离。用原子吸收光度法在模拟废水最大吸收波长 232.0 nm 处测得分离液的吸光度 A , 根据“吸光度-镍浓度的标准曲线”, 确定处理后水样的 Ni^{2+} 浓度。根据式(1)计算多孔陶瓷对废水的 Ni^{2+} 去除率 η :

$$\eta = (c_0 - c)/c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为 Ni^{2+} 去除率, %; c_0 为处理前废水中 Ni^{2+} 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c 为处理后废水中 Ni^{2+} 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

预处理: 废建筑陶瓷, 经粉碎和 100 目标准筛过筛, 得废瓷粉。

1.3 多孔陶瓷的表征

利用扫描电子显微镜(SEM, 日本岛津 SSX-550 型)观测多孔陶瓷的表面形貌和分散情况; 利用 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学 D/max-RB 型, $\text{CuK}\alpha$ 射线、40 kV、100 mA)分析样品的晶型结构; 利用上述扫描电子显微镜及其附件能量散射谱仪对多孔

陶瓷吸附前后各元素质量分数进行测定(EDS);利用红外光谱仪(FT-IR,日本岛津 8400S 型)对多孔陶瓷的化学组成进行分析;利用物理吸附仪(美国麦克,ASAP2400 型)测定多孔陶瓷的比表面、孔体积和孔径,于液氮温度下进行 N₂ 吸附-脱附实验.

1.4 多孔陶瓷对 Ni²⁺ 的吸附性能

吸附的影响因素:选用经上一步确定的多孔陶瓷,采用单因素方法,研究多孔陶瓷用量、吸附时间、进水 pH 值、废水 Ni²⁺ 浓度对其吸附性能的影响.每一组实验中取含镍模拟废水 100 mL,除被考察的变量外,多孔陶瓷用量、吸附时间、进水 pH 值、废水 Ni²⁺ 浓度分别设定为 1.0 g、60 min、6.32、100 mg·L⁻¹.

吸附动力学:向含镍废水中投加多孔陶瓷,考察吸附时间对镍吸附效果的影响.在不同的吸附时间取样,测定溶液中剩余 Ni²⁺ 的浓度,绘制多孔陶瓷对 Ni²⁺ 的吸附曲线,并根据所测数据对吸附动力学方程进行拟合,判断多孔陶瓷对 Ni²⁺ 的吸附动力学类型,瞬时吸附量和平衡吸附量按式(2)、(3)计算:

$$Q_t = V(c_0 - c_t)/m \tag{2}$$

$$Q_e = V(c_0 - c_e)/m \tag{3}$$

式中, Q_t 为单位多孔陶瓷 t 时刻吸附 Ni²⁺ 的量, mg·g⁻¹; Q_e 为吸附平衡时单位多孔陶瓷吸附 Ni²⁺ 的量, mg·g⁻¹; c_0 为初始 Ni²⁺ 浓度, mg·L⁻¹; c_t 为 t 时刻 Ni²⁺ 浓度, mg·L⁻¹; c_e 为吸附平衡时 Ni²⁺ 浓度, mg·L⁻¹; V 为含镍废水体积, L; m 为多孔陶瓷的质量, g.

吸附等温线:配制不同浓度的含镍废水 100 mL,投加 1.0 g 多孔陶瓷,分别研究在 20、30、40℃ 下多孔陶瓷对 Ni²⁺ 的吸附情况,并对其吸附过程用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合,判断吸附类型.

2 多孔陶瓷的制备

2.1 制备条件的优化

田菁粉掺杂量及焙烧温度影响多孔陶瓷的吸附性能.对上述方案制备的多孔陶瓷,以其对废水中 Ni²⁺ 去除率考察其吸附性能,不同条件制备的多孔陶瓷,其对 Ni²⁺ 去除率影响如图 1.

由图 1 可见,田菁粉掺杂 ω 为 4%、焙烧温度 800℃ 下的多孔陶瓷,对模拟含镍废水的吸附效果最好, Ni²⁺ 去除率可达 89.7%.

2.2 多孔陶瓷的表征

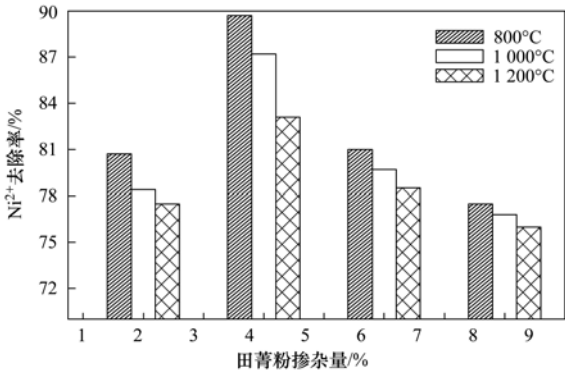


图 1 多孔陶瓷对 Ni²⁺ 的去除效果

Fig. 1 Ni²⁺ removal by porous ceramics

以 SEM、XRD、FT-IR、EDS、孔结构表征考察焙烧条件对多孔陶瓷的影响.原废瓷粉及田菁粉掺杂 ω 为 4% 的多孔陶瓷,不同焙烧温度下的 SEM、XRD 及 FT-IR、EDS 表征如图 2~4,孔结构表征如表 1 所示.

表 1 原废瓷粉和不同焙烧温度多孔陶瓷的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of original waste ceramics and porous ceramics calcined at different temperatures

样品	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	孔径 /nm
原废瓷粉	2.2	0.01	13.6
800℃ 焙烧	35.3	0.07	9.7
1 000℃ 焙烧	32.3	0.06	10.5
1 200℃ 焙烧	25.3	0.05	11.9

由图 2 可见,原废瓷粉是清晰无粘连的颗粒,掺杂瓷土粉、田菁粉制备的多孔陶瓷,经焙烧后其结构发生变化:800℃ 焙烧后呈现片状、叠片状结构;1 000℃ 焙烧后片状、叠片状结构厚度增加,有堆积现象出现;当焙烧温度升高至 1 200℃ 时,片状、叠片状结构堆叠在一起,紧密相连,不存在间隙.因为掺杂田菁粉成孔剂、瓷土粉制成的坯体经 800℃ 焙烧形成疏松多孔结构,焙烧温度继续升高时发生烧结现象.由图 3 的 XRD 谱图可见,经焙烧的多孔陶瓷与原废瓷粉对比,在 2θ 为 20.74°、26.50°、49.98°、60.58° 处衍射峰都有不同程度的增大,且 800℃ 焙烧的多孔陶瓷衍射峰增大最为明显,说明焙烧使晶粒长大,结晶度提高,但随着焙烧温度继续提高,衍射峰略有下降,可能是温度过高材料烧结所致.由图 3 的 FT-IR 谱图,在 1 100 cm⁻¹、806 cm⁻¹ 处的吸收峰是由于废瓷粉及多孔陶瓷含有 SiO₂ 骨架的 Si—O—Si 键伸缩振动及弯曲振动引起的^[23~26],800℃ 焙烧的多孔陶瓷吸收峰明显强于原废瓷粉,可能是焙烧

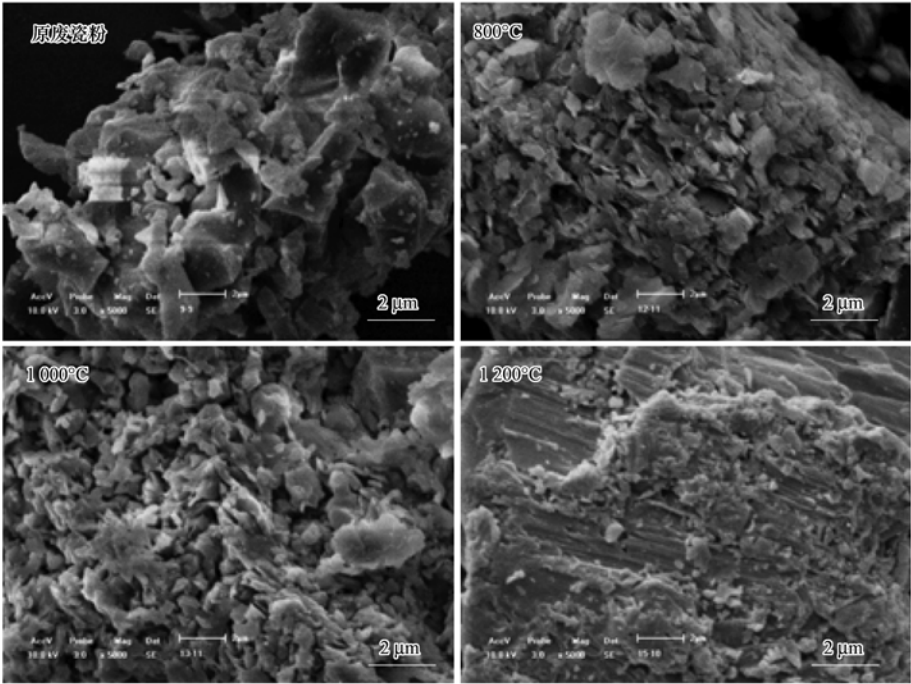


图2 原废瓷粉和不同焙烧温度多孔陶瓷的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of original waste ceramics and porous ceramics calcined at different temperatures

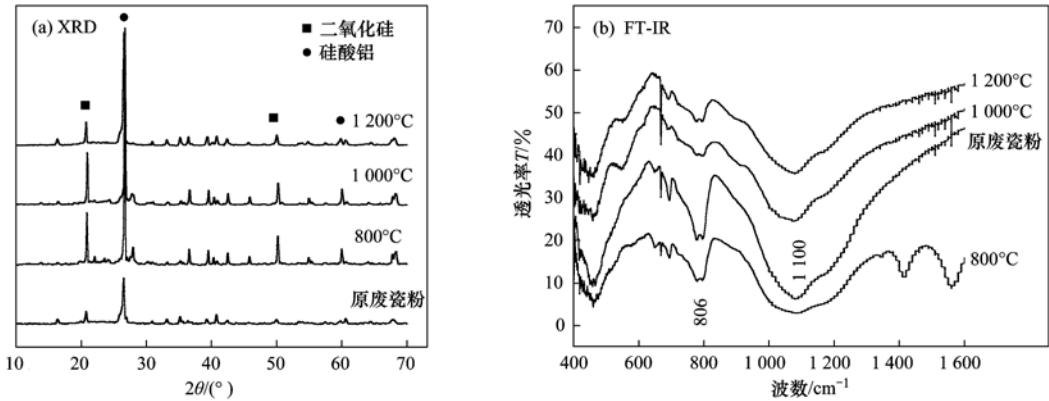


图3 原废瓷粉和不同焙烧温度多孔陶瓷的 XRD 和 FT-IR 谱图

Fig. 3 XRD and FT-IR spectra of original waste ceramics and porous ceramics calcined at different temperatures

使 Si—O—Si 键与田菁粉中的物质发生键联所致,而 1 000、1 200℃ 焙烧的多孔陶瓷吸收峰减弱可能是高温烧结所致,这同 XRD 表征一致. 在图 4 中,以 EDS 表征分析原废瓷粉和多孔陶瓷的元素组成及质量分数增减. 可见原废瓷粉和多孔陶瓷的元素质量分数由大到小依次均为 $\text{Si} > \text{Al} > \text{O} > \text{K} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Fe}$,原废瓷粉经焙烧各元素质量分数并无明显变化,说明焙烧只是使陶瓷中的晶粒长大,并未改变材料的化学组成. 由表 1 可见:原废瓷粉孔径相对较大,比表面积仅为 $2.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容很低,这样其吸附量不足,不能成为有效的吸附剂. 而制备的多孔陶瓷其孔径略有减小,孔容和比表面积增大,因为多孔陶瓷的孔数量增

加,800℃ 焙烧多孔陶瓷比表面积增至 $35.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,1 000、1 200℃ 焙烧多孔陶瓷比表面积有所下降,可能是高温烧结所致,与前述表征结果一致.

基于以上分析,加入田菁粉煅烧后多孔陶瓷的结构发生了变化. 800℃ 高温焙烧,废瓷粉、瓷土粉、田菁粉制成的胚体形成疏松多孔结构,多孔道有利于增加比表面积,同时焙烧使晶粒长大,孔道有序度提高.

2.3 多孔陶瓷的制备机制

多孔陶瓷制备的骨料为废瓷粉和瓷土粉,煅烧是制备过程中的关键步骤,煅烧的主要目的是增加陶瓷的孔隙率,提高其活性. 陶瓷煅烧活化的实质是

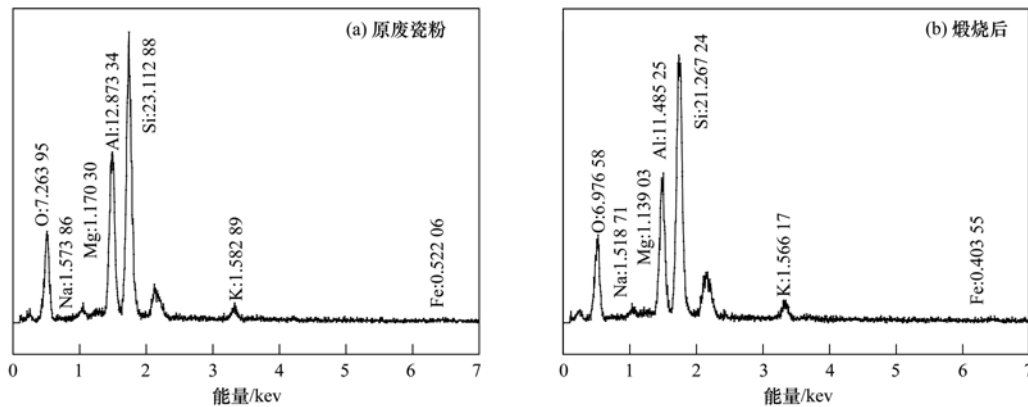
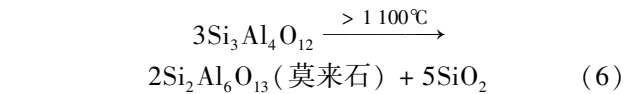
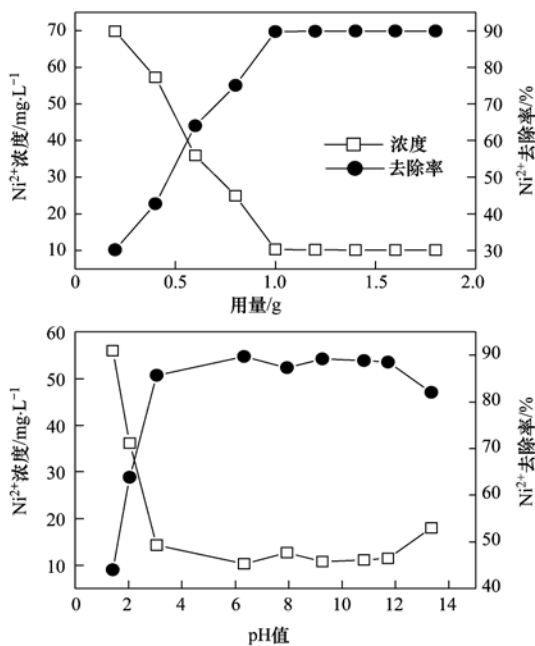
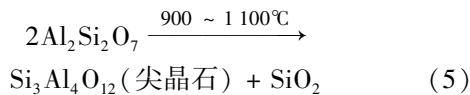
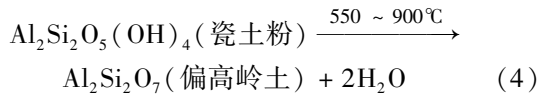


图4 原废瓷粉和800℃焙烧多孔陶瓷的EDS谱图

Fig. 4 EDS spectra of original waste ceramics and porous ceramics calcined at 800°C

其层间的氢键发生断裂,脱除其中的吸附水、结晶水和有机质,使原来有序的瓷土晶体片层结构变成无序的偏高岭石结构,从而导致其原晶体内层的部分基团外露、表面活性点的种类及数量增多,其反应活性得到提高. Davidovits^[27,28] 和 Chandrasekhar等^[29]认为,煅烧活化的实质是瓷土粉在煅烧过程中脱去其铝氧八面体中的羟基,使瓷土中铝原子的配位数由6变成4或5,使其具有化学反应的活性. 瓷土粉在煅烧过程中,一般经历以下3个阶段^[30]:



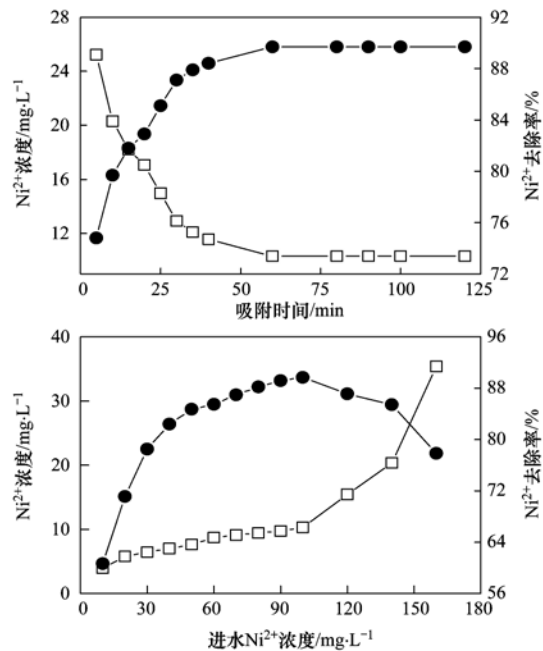
关于多孔陶瓷制备中田菁粉的加入,在湿混中其占据了空间,后续的煅烧过程田菁粉被烧掉,这样有效提高了多孔陶瓷的孔隙率及比表面积,起到了成孔剂和粘结剂的作用.

3 多孔陶瓷对 Ni²⁺ 的吸附性能

3.1 多孔陶瓷对 Ni²⁺ 吸附的影响因素

多孔陶瓷处理含镍废水时,其用量、吸附时间以及进水 pH 值、Ni²⁺ 浓度对废水的 Ni²⁺ 去除率有一定影响,实验结果如图 5.

由图 5 可见,随着多孔陶瓷用量的增加,Ni²⁺ 去除率提高,因为多孔陶瓷用量增加时,可用于吸附的

图5 多孔陶瓷的用量、吸附时间及水样 pH 值、Ni²⁺ 浓度对 Ni²⁺ 去除率的影响Fig. 5 Influence of dosage, adsorption time of porous ceramics and pH, Ni²⁺ concentration of the water samples on Ni²⁺ removal

空位数增加,重金属吸附量随之增加;当多孔陶瓷用量达 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, Ni^{2+} 去除率变化趋于平缓,此时吸附已达到饱和状态. 随着吸附时间的延长, Ni^{2+} 去除率增大;当吸附时间达到 60 min 时,吸附处于动态平衡状态,此时废水的 Ni^{2+} 去除率达最大值 89.7%, 吸附趋于稳定. 在进水 $\text{pH} < 3$ 的酸性条件下,废水的 Ni^{2+} 去除率较低,随进水 pH 值升高废水的 Ni^{2+} 去除率增大;当进水 $\text{pH} > 3$ 时, Ni^{2+} 去除率变化较为平稳,均在 85.7% 以上;当进水 $\text{pH} > 11$ 时, Ni^{2+} 去除率略有降低. 原因可能是溶液中 H^+ 影响 Ni^{2+} 在溶液中的电离度, H^+ 置换吸附剂表面活性位点上的阳离子,改变被吸附物质在吸附过程的电离程度,在进水 pH 值较低时,吸附剂内部官能团存在大量的 H^+ , H^+ 占据着吸附位点,阻碍了活性基团与重金属的结合,进而导致对重金属吸附能力的下降;在进水 pH 值过高时,大量的 OH^- 与 Ni^{2+} 生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀堆积在吸附剂表面,导致溶液中 Ni^{2+} 难以被多孔陶瓷吸附,导致吸附剂的吸附能力降低. 故选择原模拟废水的 pH 值 6.32. 在进水镍浓度一定范围内,随着镍浓度的增加镍去除率也增加,因为进水 Ni^{2+} 浓度增加后,重金属离子在溶液中传质推动力增强,吸附量增加;但当进水 Ni^{2+} 浓度大于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,出水 Ni^{2+} 浓度也随之增大, Ni^{2+} 去除率减小,可能因为 Ni^{2+} 浓度过高,未能与吸附剂充分接触. 故多孔陶瓷处理 Ni^{2+} 的适宜条件是:

多孔陶瓷用量 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水样,吸附时间 60 min,进水 pH 值 6.32,进水 Ni^{2+} 浓度小于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.2 多孔陶瓷对 Ni^{2+} 的吸附动力学

向含镍废水中投加多孔陶瓷,考察吸附时间对 Ni^{2+} 吸附的影响,得到多孔陶瓷对 Ni^{2+} 吸附浓度-时间曲线,如图 6(a) 所示. 可见,在 0~25 min 内,多孔陶瓷对 Ni^{2+} 吸附速率较大. 多孔陶瓷对 Ni^{2+} 的吸附能力随着吸附时间的延长而减弱,在 60 min 左右时达到吸附平衡. 因此,多孔陶瓷对 Ni^{2+} 的吸附过程可分为 3 个阶段:0~25 min 为快速吸附阶段,25~60 min 为慢速吸附阶段,60 min 以后为吸附平衡阶段.

多孔陶瓷对 Ni^{2+} 的吸附过程可以用方程 $\frac{dQ_t}{dt} = k(Q_e - Q_t)^2$ 来表示^[31], 对方程求积分可得到准二阶速率线性方程: $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_e^2} + \frac{t}{Q_e}$, 式中, t 表示吸附时间, min; Q_t 表示 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_e 表示平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k 是吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{mg}^{-1}$.

以 t 为横坐标, $t \cdot Q_t^{-1}$ 为纵坐标作图,得到准二阶速率线性方程如图 6(b) 所示,得到线性方程 $y = 0.110x + 0.141$ ($R^2 = 0.9999$), 说明多孔陶瓷对 Ni^{2+} 的吸附动力学与准二阶速率线性方程拟合较好. 根据线性方程求得多孔陶瓷对 Ni^{2+} 平衡吸附量 Q_e 为 $9.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

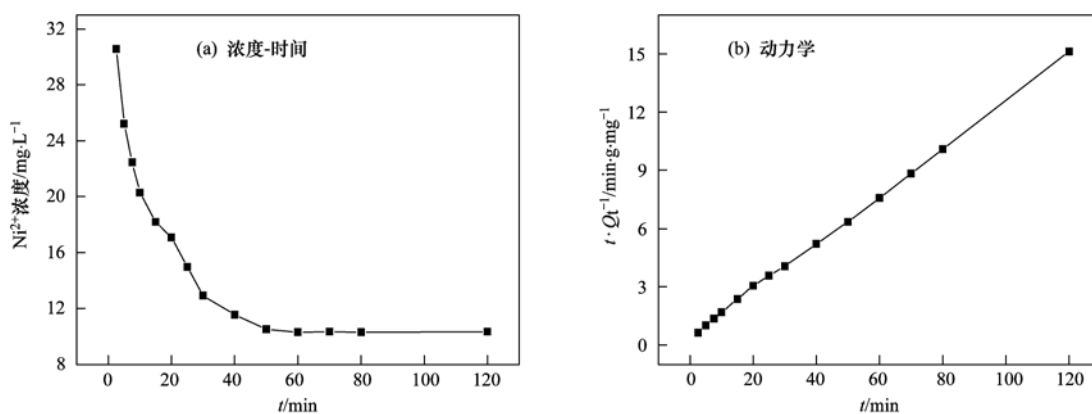


图 6 多孔陶瓷对 Ni^{2+} 的吸附动力学曲线

Fig. 6 Ni^{2+} adsorption kinetic curves of porous ceramics

3.3 多孔陶瓷对 Ni^{2+} 的吸附等温线

吸附等温线可以直观反映多孔陶瓷在特定温度下对 Ni^{2+} 的吸附能力与 Ni^{2+} 初始浓度之间的关系, 20、30、40℃ 下多孔陶瓷对 Ni^{2+} 的吸附情况如图 7. 可以看出,随着吸附温度的增加,多孔陶瓷对 Ni^{2+} 的吸附量提高.

多孔陶瓷对 Ni^{2+} 的吸附过程可以用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合吸附等温式^[32,33]. Langmuir

方程的表达式为 $\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{c_e}{Q_m}$, Freundlich 方程的表达式为 $\lg Q_e = \lg K + \frac{\lg c_e}{n}$, 式中, c_e 表示吸附平衡时

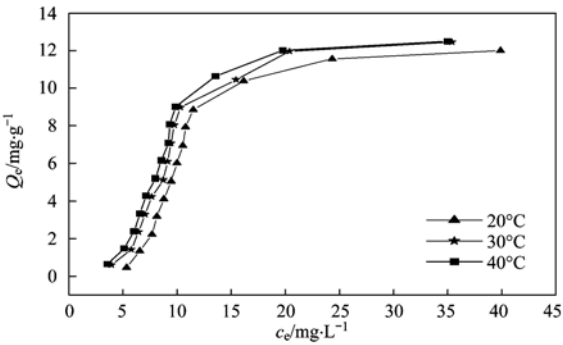


图7 不同温度下多孔陶瓷对 Ni²⁺ 的吸附等温线
Fig. 7 Ni²⁺ adsorption isotherm curves of porous ceramics at different temperatures

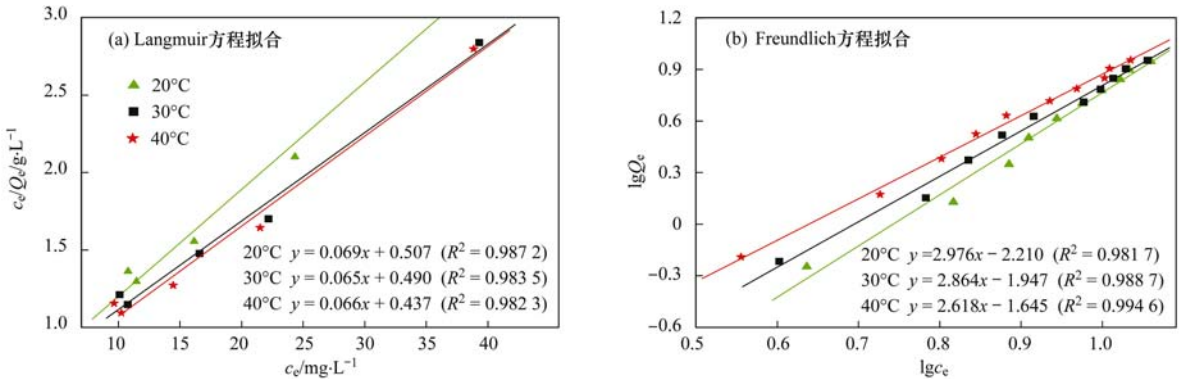


图8 不同温度下以 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合的吸附等温线
Fig. 8 Adsorption isotherms fitted to Freundlich and Langmuir equations at different temperatures

表 2 不同温度下 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程的常数

Table 2 Constants of Langmuir and Freundlich adsorption isothermal equations at different temperatures						
温度/℃	Langmuir 常数			Freundlich 常数		
	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	b	R^2	K_f	n	R^2
20	14.49	0.136	0.987 2	0.006	0.336	0.981 7
30	15.38	0.133	0.983 5	0.011	0.349	0.988 7
40	15.15	0.151	0.982 3	0.023	0.382	0.994 6

来看,不同温度下其 n 值位于 0 ~ 1 之间,表明此吸附条件有利于多孔陶瓷对 Ni²⁺ 的吸附.

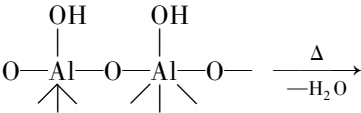
3.4 多孔陶瓷的应用机制

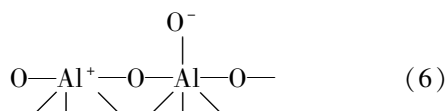
多孔陶瓷对重金属离子的去除机制包括物理吸附、化学吸附^[34,35].物理吸附主要是因为多孔陶瓷材料具有充分发育的孔结构,孔隙率可达 20% ~ 95%,孔径分布均匀,比表面积较大,渗透率高.当多孔陶瓷材料与含有重金属离子的废水接触时,废水中的污染物质被截留在多孔陶瓷材料的表面或内部,这是一种吸附和表面过滤相结合的过程.这种物理吸附靠多孔陶瓷材料表面分子与液体分子间的分子间引力发挥

的 Ni²⁺ 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Q_e 表示平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_m 表示最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; b 、 K_f 为平衡吸附系数, n 为经验常数.拟合曲线如图 8,表 2 列出了吸附等温常数.

由图 8 和表 2,多孔陶瓷对 Ni²⁺ 的吸附可用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程较好地拟合 (R^2 均大于 0.98),从 Langmuir 常数来看,随着温度的上升,溶液中分子运动加快,使得 Ni²⁺ 更容易与多孔陶瓷接触,从而使吸附量略呈增加趋势.温度由 20℃ 升高至 40℃ 过程中, Ni²⁺ 的 Langmuir 最大吸附量由 14.49 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 上升至 15.38 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,说明此吸附反应为吸热反应,高温有利于其进行.从 Freundlich 吸附常数

作用,容易脱附^[36,37].化学吸附是由于陶瓷中含有 CaO、Na₂O 等碱金属,在溶液中它们容易与水反应生成碱,使溶液呈弱碱性,因此与带正电荷的金属离子容易形成氢氧化物沉淀而从溶液中分离出来^[38].此外多孔陶瓷骨料是废瓷粉和瓷土粉, Al₂O₃ 是多孔陶瓷的主要组分.决定氧化铝表面酸碱性的最重要因素是其表面上的羟基及其数目,或者表面的羟基脱水产生的 Al³⁺ 和 O²⁻,如式(6)所示:





式中, Al^{3+} 具有 L 酸性质, O^{2-} 则起到碱的作用. 因此, 硝酸镍和多孔陶瓷的作用包括 NO_3^- 中的 O^{2-} 和吸附剂表面酸性中心之间的电荷转移作用, 及 Ni^{2+} 和吸附剂表面碱性中心 (O^{2-}) 之间存在的电荷转移作用^[39,40]. 此外, 多孔陶瓷对含镍废水的处理过程

中可能存在部分的离子交换作用, 因为多孔陶瓷中含有的 K^+ 、 Na^+ 等阳离子与废水中的 Ni^{2+} 进行离子交换^[41].

4 多孔陶瓷的稳定性

优化条件下制备的多孔陶瓷(田菁粉掺杂 ω 为 4%、焙烧温度 800°C), 其吸附前后的 SEM 照片、XRD 谱图、FT-IR 谱图如图 9、图 10.

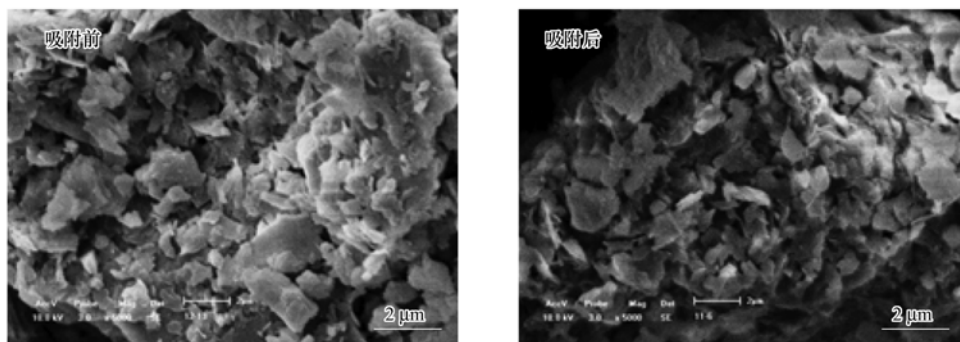


图 9 多孔陶瓷吸附前后的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of porous ceramics before and after adsorption

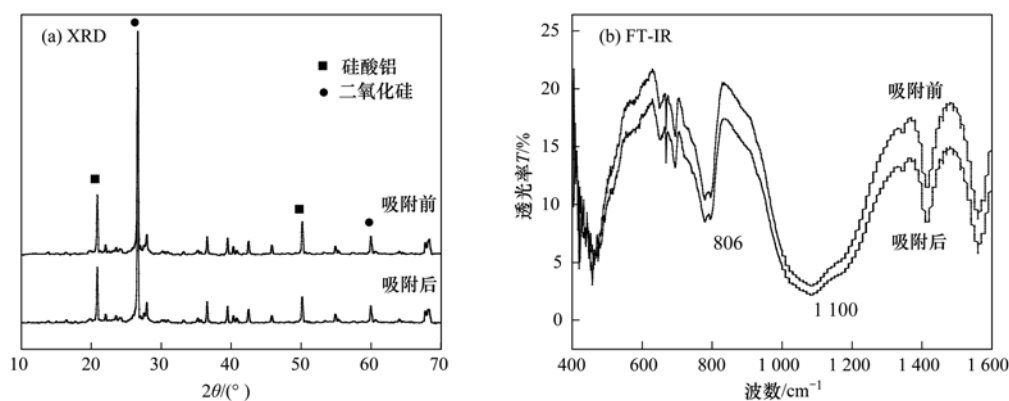


图 10 多孔陶瓷吸附前后的 XRD 和 FT-IR 谱图

Fig. 10 XRD and FT-IR spectra of porous ceramics before and after adsorption

由图 9 的 SEM 图可见, 吸附后的多孔陶瓷与吸附前相比, 表面有大量物质附着的痕迹, 片状、叠片状结构厚度增加. 可见本实验制备的多孔陶瓷对 Ni^{2+} 起到了较好的吸附作用. 由图 10 的 XRD 谱图可见, 在 2θ 为 20.74° 、 26.50° 、 49.98° 、 60.58° 处峰位及强度都无明显变化, 说明其晶体结构没有改变; 由 FT-IR 谱图可见, 在 1100 、 806 cm^{-1} 处 SiO_2 骨架的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的伸缩振动及弯曲振动的吸收峰^[23] 无明显变化, 说明吸附前后多孔陶瓷骨架结构无明显变化, 这同 XRD 表征一致, 而在 1400 cm^{-1} 处的吸收峰增强可能是吸收了 Ni^{2+} 的缘故^[41].

5 结论

(1) 通过 SEM、XRD、FT-IR 表征及多孔陶瓷对废水中 Ni^{2+} 的去除能力, 确定多孔陶瓷的制备条件: 原废瓷粉中田菁粉掺杂 ω 为 4%, 焙烧温度为 800°C ; SEM 和孔结构表征说明: 焙烧使多孔陶瓷形貌、结构发生变化, 焙烧温度升高多孔陶瓷的比表面积和孔容呈现降低的趋势, 而孔径呈现增大的趋势; EDS 分析能表明: 原废瓷粉和多孔陶瓷的主要元素组成均为 Si、Al、O.

(2) 多孔陶瓷吸附 Ni^{2+} 的影响因素: 多孔陶瓷用量为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间为 60 min , 进水 pH 值为

6.32, 进水 Ni^{2+} 浓度在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内. 在此条件下废水中 Ni^{2+} 去除率可达 89.7%, 多孔陶瓷对废水中 Ni^{2+} 有较好的去除效果.

(3) 多孔陶瓷对 Ni^{2+} 的吸附过程符合准二阶动力学模型 ($R^2 = 0.9999$), Q_e 为 $9.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 可用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程来描述, 温度由 20°C 升高至 40°C 过程中, 最大吸附量 Q_m 由 $14.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 上升至 $15.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

(4) 机制分析表明: 多孔陶瓷对废水中 Ni^{2+} 的吸附主要包括物理吸附和化学吸附; SEM、XRD 和 FT-IR 分析表明, 多孔陶瓷吸附前后结构稳定.

参考文献:

- [1] 闫海红, 张国俊, 纪树兰, 等. 大分子络合超滤技术去除溶液中镍离子的研究[J]. 环境工程学报, 2007, **1**(6): 30-34.
- [2] 郭琳, 查红平, 廖小刚, 等. 化学沉淀法处理线路板厂含镍废水[J]. 环境工程, 2011, **29**(4): 50-53.
- [3] 秦姝, 邵嘉慧, 何义亮, 等. 络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(4): 1241-1246.
- [4] 罗发生, 徐晓军, 李新征, 等. 微电解法处理铜冶炼废水中重金属离子研究[J]. 水处理技术, 2011, **37**(3): 100-104.
- [5] Mousavi Z H, Seyedi S R. Nettle ash as a low cost adsorbent for the removal of nickel and cadmium from wastewater [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2011, **8**(1): 195-202.
- [6] Lind C. Generalized titanate ceramic waste form developed for processing radioactive waste with various compositions[J]. MRS Bulletin, 2001, **26**(8): 597-601.
- [7] 李来胜, 江峰, 张秋云. 陶瓷工业节能减排技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008. 5-7.
- [8] Puertas F, García-Díaz I, Palacios M, et al. Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies [J]. Cement and Concrete Composites, 2010, **32**(3): 175-186.
- [9] 赵雷, 孙志忠, 马军. 蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中草酸的研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(11): 2533-2538.
- [10] Torkitkul P, Chaipanich A. Utilization of ceramic waste as fine aggregate within portland cement and fly ash concretes [J]. Cement and Concrete Composites, 2010, **32**(6): 440-449.
- [11] 武俊梅, 王荣, 徐栋, 等. 垂直流人工湿地不同填料长期运行效果研究[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(5): 633-638.
- [12] Touzin M, Béclin F. Fabrication and characterization of composite sol-gel coatings on porous ceramic substrate [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, **31**(9): 1661-1667.
- [13] Krasnyi B L, Tarasovskii V P, Krasnyi A B, et al. Porous permeable ceramic for fine bubble waste water aeration systems in aeration tanks[J]. Refractories & Industrial Ceramics, 2011, **51**(5): 322-327.
- [14] Mujeebu M A, Abdullah M Z, Bakar M Z A, et al. A Mesoscale premixed LPG burner with surface combustion in porous ceramic foam [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization & Environmental Effects, 2012, **34**(1): 9-18.
- [15] Guo X D, Zheng Q X, Kulbatski I, et al. Bone regeneration with active angiogenesis by basic fibroblast growth factor gene transfected mesenchymal stem cells seeded on porous β -TCP ceramic scaffolds [J]. Biomedical Materials, 2006, **1**(3): 93-99.
- [16] Pabbruwe M B, Standard O C, Sorrell C C, et al. Use of an intramedullary in vivo model to study bone formation and maintenance in ceramic porous domains [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2004, **68**(2): 305-313.
- [17] Feng Y L, Wang S J, Feng B, et al. Development of an auto test system for humidity sensors [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2009, **152**(1): 104-109.
- [18] Deville S, Saiz E, Nalla R K, et al. Freezing as a path to build complex composites [J]. Science, 2006, **311**(5760): 515-518.
- [19] Lu W Y, Antoun B R, Korellis J S, et al. Material characterization of shuttle thermal protection system for impact analyses [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2005, **42**(5): 795-803.
- [20] 李炜, 李方, 陈季华. 多孔陶瓷微滤膜处理印染废水的研究 [J]. 水处理技术, 2009, **35**(2): 84-86.
- [21] 王春峰, 李健生, 王连军, 等. 粉煤灰合成 NaA 型沸石对重金属离子的吸附动力学 [J]. 中国环境科学, 2009, **29**(1): 36-41.
- [22] 赵庆良, 夏小青, 王广智, 等. 沸石及其改性材料硅炭素处理含铅废水 [J]. 环境科学研究, 2011, **24**(9): 1023-1028.
- [23] 石利红, 李德宝, 侯博, 等. 有机改性二氧化硅及其负载钴催化剂的费托合成反应性能 [J]. 催化学报, 2007, **28**(11): 999-1002.
- [24] Schmidt P, Badou A, Fröhlich F. Detailed FT near-infrared study of the behaviour of water and hydroxyl in sedimentary length-fast chalcedony, SiO_2 , upon heat treatment [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, **81**(1): 552-559.
- [25] Wang Y L, Hou B, Chen J G, et al. Ethylenediamine modified Co/SiO₂ sol-gel catalysts for non-ASF FT synthesis of middle distillates [J]. Catalysis Communications, 2009, **10**(6): 747-752.
- [26] Song S H, Lee S B, Bae J W, et al. Influence of Ru segregation on the activity of Ru-Co/ γ - Al_2O_3 during FT synthesis: A comparison with that of Ru-Co/SiO₂ catalysts [J]. Catalysis Communications, 2008, **9**(13): 2282-2286.
- [27] Davidovits J, Sawyer J L. Early high-strength mineral polymer [P]. USA: USP 4509985, 1985-04-09.
- [28] Davidovits J. Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process [P]. USA: USP 4472199, 1984-09-18.
- [29] Chandrasekhar S, Pramada P N. Kaolin-based zeolite Y, A precursor for cordierite ceramics [J]. Applied Clay Science, 2004, **27**(3-4): 187-198.
- [30] Breck D W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and

- use (2nd ed) [M]. New York: R. E. Krieger Pub. Co., 1984. 155-157.
- [31] 邵瑞莹, 王建龙. Ni^{2+} 生物吸附动力学及吸附平衡研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(10): 2315-2319.
- [32] Zhang H G, Ritchie I M, Brooy S R L. The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon [J]. Hydrometallurgy, 2004, **72**(3-4): 291-301.
- [33] Ramírez-Muñiz K, Song S X, Berber-Mendoza S, *et al.* Adsorption of the complex ion $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ onto sulfur-impregnated activated carbon in aqueous solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, **349**(2): 602-606.
- [34] Krasnyi B L, Tarasovskii V P, Valdborg Y A, *et al.* Porous permeable ceramics for filter elements cleaning hot gases from dust [J]. Glass & Ceramics, 2005, **62**(5-6): 134-138.
- [35] Li F W, Wu X A, Ma S J, *et al.* Adsorption and desorption mechanisms of methylene blue removal with iron-oxide coated porous ceramic filter [J]. Journal of Water Resource and Protection, 2009, **1**(1): 35-40.
- [36] Holman R K, Uhland S A, Cima M J, *et al.* Surface adsorption effects in the inkjet printing of an aqueous polymer solution on a porous oxide ceramic substrate [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, **247**(2): 266-274.
- [37] 李方文, 吴建锋, 徐晓虹, 等. 应用多孔陶瓷滤料治理环境污染 [J]. 中国安全科学学报, 2006, **16**(7): 112-117.
- [38] Chotard T, Smith A, Quet A. Characterisation of liquid transfer processes and water adsorption mechanism on a porous ceramic by acoustic emission means [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, **27**(2-3): 457-462.
- [39] Lu Z X, Huang Z H, Kang F Y. Chemisorption of hydrogen sulfide on halloysite-based porous clay heterostructures modified with potassium permanganate [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2011, **6**(6): 879-885.
- [40] Khraisheh M A M, Al-degs Y S, Mcminn W A M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite [J]. Chemical Engineering Journal, 2004, **99**(2): 177-184.
- [41] Baranska M, Łasocha W, Kozłowski H, *et al.* New solid state $\text{Ni}(\text{II})$ -famotidine square-planar complex: powder diffraction and spectroscopic studies [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2004, **98**(6): 995-1001.

CONTENTS

Observation of Size Distribution of Atmospheric OC/EC in Tangshan, China	GUO Yu-hong, XIN Jin-yuan, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2497)
Changing Characteristics of the Main Air Pollutants of the Dongling Mountain in Beijing	YU Yang-chun, HU Bo, WANG Yue-si (2505)
Characteristic Comparative Study of Particulate Matters in Beijing Before and During the Olympics	ZHANG Ju, OUYANG Zhi-yun, MIAO Hong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Impact Factors of O ₃ Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin (2519)
Studies on the Size Distribution of Airborne Microbes at Home in Beijing	FANG Zhi-guo, SUN Ping, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (2526)
Emission Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Residential Coal Combustion and Its Influence Factors	HAI Ting-ting, CHEN Ying-jun, WANG Yan, <i>et al.</i> (2533)
Experimental Research on Alcohols, Aldehydes, Aromatic Hydrocarbons and Olefins Emissions from Alcohols Fuelled Vehicles	ZHANG Fan, WANG Jian-hai, WANG Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2539)
Combination Process of Microwave Desorption-Catalytic Combustion for Toluene Treatment	CAO Xiao-qiang, ZHANG Hao, HUANG Xue-min (2546)
Removal of BTEX by a Biotrickling Filter and Analysis of Corresponding Bacterial Communities	LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, XU Mei-ying, <i>et al.</i> (2552)
Source Profile of Volatile Carbonyl Compounds in Wastewater Treatment Plant of an Oil Refinery	ZHOU Bo-yu, LIU Wang, WANG Bo-guang, <i>et al.</i> (2560)
Distribution and Air-Sea Fluxes of Methane in the Yellow Sea and the East China Sea in the Spring	CAO Xing-peng, ZHANG Gui-ling, MA Xiao, <i>et al.</i> (2565)
Study on Seasonal Characteristics of Thermal Stratification in Lacustrine Zone of Lake Qiandao	DONG Chun-ying, YU Zuo-ming, WU Zhi-xu, <i>et al.</i> (2574)
Effects of Land Use Structure on Water Quality in Xin'anjiang River	CAO Fang-fang, LI Xue, WANG Dong, <i>et al.</i> (2582)
Canonical Correspondence Analysis Between Phytoplankton Community and Environmental Factors in Macrophtic Lakes of the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	MENG Rui, HE Lian-sheng, GUO Long-gen, <i>et al.</i> (2588)
Microbial Bioavailability of Dissolved Nucleic Acids Across the Estuarine Salinity Gradient	YANG Qing-qing, LI Peng-hui, HUANG Qing-hui (2597)
Elementary Quantitative Study on Factors of Phytoplankton Bloom	ZHANG Zhuo, SONG Zhi-yao, HUANG Chang-chun, <i>et al.</i> (2603)
Spatiotemporal Succession of Algae Functional Groups and the Influence of Environment Change in a Deep-water Reservoir	LU Jin-suo, HU Ya-pan (2611)
Hyperspectral Remote Sensing of Total Suspended Matter Concentrations in Lake Taihu Based on Water Optical Classification	ZHOU Xiao-yu, SUN De-yong, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (2618)
Application of Subwet Model in the Design of Constructed Wetland	LI Hui-feng, HUANG Jin-hui, LIN Chao (2628)
Allelopathic Effect of <i>Nelumbo nucifera</i> Stem and Leaf Tissue Extract on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Scenedesmus quadricauda</i>	HE Lian-sheng, MENG Fan-li, DIAO Xiao-jun, <i>et al.</i> (2637)
Influence of <i>Vallisneria spiralis</i> on the Physicochemical Properties of Black-odor Sediment in Urban Sluggish River	XU Kuan, LIU Bo, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (2642)
Removal of Cr(VI) by Iron Filings with Microorganisms to Recover Iron Reactivity	TANG Jie, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua (2650)
Degradation of Phenol with a Fe/Cu-Catalytic Heterogeneous-Fenton Process	YANG Yue-zhu, LI Yu-ping, YANG Dao-wu, <i>et al.</i> (2658)
Effect of Different Forms of Inorganic Nitrogen on the Photodegradation of Antipyrine in Water	ZHAO Qian, CHEN Chao, FENG Li, <i>et al.</i> (2665)
Degradation Mechanisms of Dimethyl Phthalate in the UV-H ₂ O ₂ System	LIU Qing, CHEN Cheng, CHEN Hong-zhe, <i>et al.</i> (2670)
Adsorption of Cd ²⁺ Ions in Aqueous by Diamine-Modified Ordered Mesoporous SBA-15 Particles	ZHANG Meng, YANG Ya-ti, QIN Rui, <i>et al.</i> (2677)
Surface Organic Modification of Acid Vermiculite and Its Adsorption of Hydrophobic Micro Pollutants in Aqueous Solutions	JIANG Zheng-ming, YU Xu-biao, HU Yun, <i>et al.</i> (2686)
Preparation of Porous Ceramics Based on Waste Ceramics and Its Ni ²⁺ Adsorption Characteristics	ZHANG Yong-li, WANG Cheng-zhi, SHI Ce, <i>et al.</i> (2694)
Perchlorate Removal from Underground Water by Anaerobic Biological Reduction with Bark	WANG Rui, LIU Fei, CHEN Nan, <i>et al.</i> (2704)
Experimental Study on the Remediation of Chromium Contaminated Groundwater with PRB Media	ZHU Wen-hui, DONG Liang-fei, WANG Xing-run, <i>et al.</i> (2711)
Removal of Calcium and High-strength Ammonia Nitrogen from the Wastewater of Rare-earth Elements Hydrometallurgical Process by Chemical Precipitation	WANG Hao, CHENG Guan-wen, SONG Xiao-wei, <i>et al.</i> (2718)
Leaching Kinetics of Josephinite Tailings with Sulfuric Acid	CHEN An-an, ZHOU Shao-qi, HUANG Peng-fei (2729)
Effects of HRT on Fate of Typical Polycyclic Musk by A ² O Process	LIU Peng-cheng, HUANG Man-hong, CHEN Dong-hui, <i>et al.</i> (2735)
Kinetic Simulation of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Fermentation Broth as Carbon Source	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (2741)
Effluent Carbon Source Improvement and Sludge Reduction by Hydrolysis Reactor with Enhanced Sludge Utilization	XIONG Ya, WANG Qiang, SONG Ying-hao, <i>et al.</i> (2748)
Optimization of Extracellular Polymeric Substance Extraction Method and Its Role in the Dewaterability of Sludge	ZHOU Jun, ZHOU Li-xiang, WONG Woo-chung (2752)
Effectiveness of Arsenite Adsorption by Ferric and Alum Water Treatment Residuals with Different Grain Sizes	LIN Lu, XU Jia-rui, WU Hao, <i>et al.</i> (2758)
Regional Differences and Development Tendency of Livestock Manure Pollution in China	QIU Huan-guang, LIAO Shao-pan, JING Yue, <i>et al.</i> (2766)
Quantitative Partitioning of Soil Selenium in the Selenium-Rich Area of Northern Zhejiang Plain	XU Ming-xing, PAN Wei-feng, CENG Jing, <i>et al.</i> (2775)
Effects of Land Use on Manganese Distribution and Fractions in Wetland Soil of Sanjiang Plain, Northeast China	ZHANG Zhong-sheng, LU Xian-guo, SONG Xiao-lin (2782)
Research on Vertical Distribution Pattern and Reserve of Organic Carbon in Paddy Field Soil of Qianguo, Jilin	TANG Jie, ZHANG Wen-hui, LI Zhao-yang, <i>et al.</i> (2788)
Soil Organic Carbon Sequestration Rate and Its Influencing Factors in Farmland of Guanzhong Plain; A Case Study in Wugong County, Shanxi Province	ZHANG Xiao-wei, XU Ming-xiang (2793)
Effects of Biological Regulated Measures on Active Organic Carbon and Erosion-Resistance in the Three Gorges Reservoir Region Soil	HUANG Ru, HUANG Lin, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2800)
Quantifying Soil Autotrophic Microbes-Assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	SHI Ran, CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (2809)
Analysis of Soil Respiration and Influence Factors in Wheat Farmland Under Conservation Tillage in Southwest Hilly Region	ZHANG Sai, ZHANG Xiao-yu, WANG Long-chang, <i>et al.</i> (2815)
Distribution Characteristics and Risk Evaluation of Organochlorine Pesticides in Soil from Relocation Areas of the Danjiangkou Reservoir	LI Zi-cheng, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2821)
Risk Assessment and Countermeasure of BTEX in Pesticide Factory	PANG Bo, WANG Tie-yu, DU Li-yu, <i>et al.</i> (2829)
Accumulation of S, Fe and Cd in Rhizosphere of Rice and Their Uptake in Rice with Different Water Managements	ZHANG Xue-xia, ZHANG Xiao-xia, ZHENG Yu-ji, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Nitrate on Organic Removal and Microbial Community Structure in the Sediments	LIU Jin, DENG Dai-yong, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (2847)
Zero-Valent Iron-Enhanced Azoreduction by the <i>Shewanella decolorationis</i> S12	ZHOU Qing, CHEN Xing-juan, GUO Jun, <i>et al.</i> (2855)
Isolation, Identification of Two Aerobic Denitrifiers and Bioaugmentation for Enhancing Denitrification of Biofilm Under Oligotrophic Conditions	QUAN Xiang-chun, CEN Yan, QIAN Yin (2862)
Rapid Enrichment and Cultivation of Denitrifying Phosphate-Removal Bacteria and Its Identification by Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization Technology	LIU Li, TANG Bing, HUANG Shao-song, <i>et al.</i> (2869)
Identification of a Denitrifying Polyphosphate-accumulating Organism (DPAO) and Study on Its Denitrifying Functional Genes	ZHANG Qian, WANG Hong-yu, SANG Wen-jiao, <i>et al.</i> (2876)
Isolation and Characterization of a Highly Efficient BBP-degrading Bacterium	CHEN Hu-xing, YANG Xue, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2882)
Degradation of Nicosulfuron by Combination Effects of Microorganisms and Chemical Hydrolysis	ZHANG Xiao-lin, LI Yong-mei, YUAN Zhi-wen (2889)
Isolation, Screening and Identification of Prometryne-Degrading Bacteria and Their Degrading Characteristics	ZHOU Ji-hai, SUN Xiang-wu, HU Feng, <i>et al.</i> (2894)
Preparation of PVA-SA-PHB-AC Composite Carrier and <i>m</i> -Cresol Biodegradation by Immobilized <i>Lysinibacillus cresolivorans</i>	LI Ting, REN Yuan, WEI Chao-hai (2899)
Extraction of Surface Active Substance and Analysis of Demulsifying Characteristics for the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1	HUANG Xiang-feng, ZHANG Shu-cong, PENG Kai-ming, <i>et al.</i> (2906)
Diversity of Culturable Filamentous Bacteria in the Activated Sludge from A ² O Wastewater Treatment Process	GAO Sha, JIN De-cai, ZHAO Zhi-rui, <i>et al.</i> (2912)
Composition and Transformation of Leachates During Municipal Solid Waste Composting	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (2918)

《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7月15日 34卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 7 Jul. 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