

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第11期

Vol.34 No.11

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

北京不同污染事件期间气溶胶光学特性 施禅臻, 于兴娜, 周斌, 项磊, 聂皓浩 (4139)

秋季渤海、北黄海大气气溶胶中水溶性离子组成特性与来源分析 张岩, 张洪海, 杨桂朋 (4146)

中国北部湾地区夏季大气碳气溶胶的空间分布特征 杨毅红, 陶俊, 高健, 李雄, 施展, 韩保新, 谢文彰, 曹军骥 (4152)

改进的大气 CO₂、CH₄、N₂O、CO 在线观测 FTIR 系统 夏玲君, 刘立新, 周凌晔, 方双喜, 王红阳, 张振波 (4159)

长沙市郊大气 CH₄ 浓度变化特征 刘鲁宁, 王迎红, 徐小娟, 王卫东, 王跃思 (4165)

麦草及其烟尘中正构烷烃的组成 刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹 (4171)

过二硫酸盐降解碱液吸收的甲硫醇恶臭 杨世迎, 王雷雷, 冯琳玉, 赵腊娟, 石超 (4178)

污泥堆肥及其土地利用全过程的温室气体与氨气排放特征 钟佳, 魏源送, 赵振凤, 应梅娟, 周国胜, 熊建军, 刘培财, 葛振, 丁刚强 (4186)

长江口滨岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究 顾丽军, 杨毅, 刘敏, 聂明华, 李涛, 侯立军 (4195)

海河流域主要河口区域沉积物中重金属空间分异及生态风险评价 吕书丛, 张洪, 单保庆, 李立青 (4204)

汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征 东口朋宽, 史江红, 张晖, 刘晓薇 (4211)

基于 L-THIA 模型的市桥河流域非点源氮磷负荷分析 李凯, 曾凡棠, 房怀阳, 林澍 (4218)

合流制排水系统雨天溢流污染 CMB 法源解析 戴梅红, 李田, 张伟 (4226)

微藻脂肪酸在中国近海缺氧海水-沉积物界面中的降解模拟研究 随伟伟, 丁海兵, 杨桂朋, 陆小兰, 李文娟, 孙立群 (4231)

太湖两种水生植物群落对沉积物中氮素的影响 马久远, 王国祥, 李振国, 许宽, 周锋, 张佳 (4240)

表面流人工湿地中硫丹的去除规律研究 秦晶, 高甫威, 谢慧君 (4251)

带菌盐藻对不同形态砷的富集和转化研究 王亚, 张春华, 王淑, 申连玉, 葛滢 (4257)

镧改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究 李佳, 林建伟, 詹艳慧 (4266)

底栖动物扰动对河床渗透性的影响研究 任朝亮, 宋进喜, 杨小刚, 薛健 (4275)

铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成: 氯化化和溴化比较 田川, 郭婷婷, 刘锐平, William Jefferson, 刘会娟, 曲久辉 (4282)

天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析 徐磊, 俞文正, 梁亮, 王彤 (4290)

DOM 纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响 丰桂珍, 董秉直 (4295)

零价铁去除废水中的汞 周欣, 张进忠, 邱昕凯, 王定勇 (4304)

Fe₃O₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究 周红艺, 梁思, 曹思思, 雷双健 (4311)

不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究 李政剑, 石宝友, 王东升 (4319)

氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用 郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 方巧, 杨孟娟, 王虹 (4325)

改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究 吴艳, 罗汉金, 王侯, 张子龙, 王灿, 王雨微 (4333)

经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题 朱健, 吴庆定, 王平, 李科林, 雷明婧, 张伟丽 (4341)

硝酸盐对矿化垃圾中兼/厌氧甲烷氧化的影响 刘妍妍, 龙焰, 尹华, 叶锦韶, 何宝燕, 张娜 (4349)

硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究 张丽, 黄勇, 袁怡, 李祥, 刘福鑫 (4356)

硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究 袁怡, 黄勇, 李祥, 张春蕾, 张丽, 潘杨, 刘福鑫 (4362)

UASB 系统低 pH 运行时对产氢性能的分析 赵健慧, 张百惠, 李宁, 王兵, 李永峰 (4370)

响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价 李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 孙德智 (4376)

高浓度氨氮胁迫对纤细裸藻的毒性效应 刘炎, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (4386)

NAPLs 污染物垂向指流迁移分形表征中图像处理的影响研究 李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4392)

近 50 年浙江省耕作土壤有机质和酸碱度的变化特征 章明奎, 常跃畅 (4399)

浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨 黄春雷, 宋明义, 魏迎春 (4405)

黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征 孙文广, 甘卓亭, 孙志高, 李丽丽, 孙景宽, 孙万龙, 牟晓杰, 王玲玲 (4411)

崇明岛土壤中 MCCPs 的污染水平、组成与来源研究 孙阳昭, 王学彤, 张媛, 孙延枫, 李梅, 马中 (4420)

福建戴云山山脉土壤有机氯农药残留及空间分布特征 瞿程凯, 祁士华, 张莉, 黄焕芳, 张家泉, 张原, 杨丹, 刘红霞, 陈伟 (4427)

电子垃圾拆解地周边土壤中二噁英和二噁英类多氯联苯的浓度水平 邵科, 尹文华, 朱国华, 巩宏平, 周欣, 王玲, 刘劲松 (4434)

外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性 蔡荟梅, 彭传燧, 陈静, 侯如燕, 宛晓春 (4440)

丛枝菌根真菌在不同类型煤矸石山植被恢复中的作用 赵仁鑫, 郭伟, 付瑞英, 赵文静, 郭江源, 毕娜, 张君 (4447)

丛枝菌根真菌在矿区生态环境修复中应用及其作用效果 李少朋, 毕银丽, 孔维平, 王瑾, 余海洋 (4455)

超积累植物垂序商陆 (*Phytolacca americana* L.) 吸收锰机制的初步探讨 徐向华, 李仁英, 刘翠英, 施积炎, 林佳 (4460)

Shewanella oneidensis MR-1 对硫化汞的生物利用性研究 陈艳, 王卉, 司友斌 (4466)

基于我国西南地区儿童行为模式的 IEUBK 模型本地化研究 蒋宝, 崔晓勇 (4473)

不同结构有机磷在(氢)氧化铝表面的吸附与解吸特征 柳飞, 张延一, 严玉鹏, 刘凡, 谭文峰, 刘名茗, 冯雄汉 (4482)

煤中铁元素赋存状态的超声逐级化学提取研究 熊金钰, 李寒旭, 董众兵, 张颂, 钱宁波, 武成利 (4490)

植物对纳米颗粒的吸收、转运及毒性效应 杨新萍, 赵方杰 (4495)

《环境科学》征订启事 (4239) 《环境科学》征稿简则 (4369) 信息 (4225, 4265, 4303, 4375)

氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用

郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧*, 方巧, 杨孟娟, 王虹

(上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

摘要: 采用阳离子表面活性剂氯化十六烷基吡啶(CPC)对活性炭进行了改性,并通过实验考察了 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用. 结果表明,CPC 改性活性炭对水中的硝酸盐具备较好的吸附能力. CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力明显高于未改性的活性炭. CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力随着 CPC 负载量的增加而增加. CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附动力学满足准二级动力学模型. CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附平衡数据可以较好地采用 Langmuir 等温吸附模型加以描述. 根据 Langmuir 等温吸附方程,CPC 负载量(以活性炭计)为 $444 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的改性活性炭对水中硝酸盐的最大单位吸附量为 $16.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力随着 pH 的增加而降低. 水中共存的氯离子、硫酸根离子和碳酸氢根离子会抑制 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附. 升高反应温度略微降低了 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力. 采用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液可以使 95% 左右吸附到 CPC 改性活性炭上的硝酸盐解吸下来. CPC 改性活性炭吸附水中硝酸盐的主要机制是阴离子交换和静电吸引作用. 上述实验结果说明,CPC 改性活性炭适合作为一种吸附剂用于去除水中的硝酸盐.

关键词: 氯化十六烷基吡啶改性活性炭; 硝酸盐; 吸附; 再生

中图分类号: 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)11-4325-08

Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Chloride (CPC)-Modified Activated Carbon as the Adsorbent

ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, FANG Qiao, YANG Meng-juan, WANG Hong

(College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Surfactant-modified activated carbon (SMAC) was prepared by loading cetylpyridinium chloride (CPC) onto activated carbon and used as adsorbents to remove nitrate from aqueous solution. The SMAC was effective for removing nitrate from aqueous solution. The SMAC exhibited much higher nitrate adsorption capacity than that of the unmodified activated carbon. The nitrate adsorption capacity for SMAC increased with increasing the CPC loading. The adsorption kinetics of nitrate on SMAC followed a pseudo-second-order kinetic model. The equilibrium adsorption data of nitrate on SMAC could be described by the Langmuir isotherm model. Based on the Langmuir isotherm model, the maximum nitrate adsorption capacity for SMAC with CPC loading amount of $444 \text{ mmol per 1 kg activated carbon}$ was determined to be $16.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The nitrate adsorption capacity for SMAC decreased with the increasing solution pH. The presence of competing anions such as chloride, sulfate and bicarbonate reduced the nitrate adsorption capacity. The nitrate adsorption capacity for SMAC slightly decreased with the increasing reaction temperature. Almost 95% of nitrate molecules adsorbed on SMAC could be desorbed in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution. The main mechanisms for the adsorption of nitrate on SMAC are anionic exchange and electrostatic attraction. The results of this work indicate that SMAC is a promising adsorbent for removing nitrate from aqueous solution.

Key words: cetylpyridinium chloride-modified activated carbon; nitrate; adsorption; regeneration

目前,地表水和地下水的硝酸盐污染已经成为全球性的环境问题. 饮用水中存在的硝酸盐会对人体健康产生严重的影响^[1,2]. 硝酸盐进入人体后会被转化为亚硝酸盐,可引起高铁血红蛋白症、癌症和肝脏损伤等疾病^[1,2]. 美国环境保护局规定饮用水中硝酸盐质量浓度的上限值为 $45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[3]. 我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)规定饮用水中硝酸盐氮质量浓度的上限值为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[2]. 水中硝酸盐的主要去除技术包括生物反硝化法^[4]、化学还原法^[1]、反渗透法^[5]、电渗析法^[6]和吸附法^[2]. 其中,吸附法因处理设备简单、

操作方便而受到人们的较多关注^[2,7,8]. 活性炭是水处理领域应用最为广泛的吸附剂. 前人的研究表明活性炭对水中硝酸盐的去除能力却较差^[9]. 因此,对活性炭的表面进行改性以提高它对水中硝酸盐的去除能力是非常必要的. 采用阳离子表面活性剂对

收稿日期: 2013-02-03; 修订日期: 2013-06-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(50908142); 上海市科学技术委员会科研项目(10230502900); 上海高校青年教师培养资助计划项目(ZZhy12012); 上海市教委重点学科建设项目(J50702); 长江水环境教育部重点实验室开放基金项目(YRWEF201107)

作者简介: 郑雯婧(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制原理与技术, E-mail: jinyunzkey@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yhzhan@shou.edu.cn

活性炭的表面进行改性是常见的活性炭改性方法^[10~21]。阳离子表面活性剂分子包含一个疏水性的尾端和一个亲水性带正电的头端。当阳离子表面活性剂溶液与活性炭接触时,表面活性剂会通过疏水反应被负载到活性炭表面,表面活性剂亲水性带正电的头端会暴露于水相中,使得活性炭表面带上永久性的正电荷^[10]。国内外的研究人员已经发现阳离子表面活性剂改性活性炭对水中铬酸盐^[10~13]、砷酸盐^[12~14]、铁氰化物^[12,13]、溴酸盐^[15]、高氯酸盐^[16~20]和活性黑 5^[21]等阴离子污染物具备较好的吸附去除能力。水中的硝酸盐通常以阴离子形式存在,因此阳离子表面活性剂改性活性炭预计亦可以吸附去除水中的硝酸盐。目前,国内外关于阳离子表面活性剂改性活性炭吸附去除水中硝酸盐的研究尚比较少见。为此,本研究主要通过实验考察了阳离子表面活性剂氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附性能,并探讨了相关的吸附机制,以期为水中硝酸盐的去除提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用活性炭购自国药集团化学试剂有限公司。使用前将活性炭破碎、过筛得粒径为 0.15 ~ 0.18 mm 的固体样品备用。改性所用的阳离子表面活性剂氯化十六烷基吡啶(CPC)购自国药集团化学试剂有限公司,含至少 99% 的活性物质。实验所用的 KNO_3 、 NaOH 、 HCl 、 NaCl 、 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 和 AgNO_3 等化学试剂均购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。实验所用水为去离子水。

1.2 CPC 改性活性炭制备

采用 CPC 对粒径为 0.15 ~ 0.18 mm 的活性炭进行改性。首先,配制 $12.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CPC 溶液。其次,分别称取 1 g 活性炭置于 9 个 100 mL 锥形瓶中,并分别加入 8、12、16、20、24、28、32、36 和 40 mL 的 CPC 溶液,即改性每 1 kg 活性炭所用的 CPC 投加量分别为 100、150、200、250、300、350、400、450 和 500 mmol。将锥形瓶密封后置于 40°C 恒温水浴振荡器中以 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的频率进行振荡。反应 24 h 后采用离心的方式对锥形瓶中的混合物进行固液分离,离心速度为 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,离心时间为 10 min。采用紫外分光光度法测定上清液中 CPC 的浓度,测定波长为 259 nm。根据反应前后上清液中 CPC 的浓度计算得到活性炭对水中 CPC 的单位负载量。将收集得到的固体样品再用 40°C 去离子水反复清洗,直

至用 AgNO_3 检测上清液没有乳白色沉淀生成为止。最后,将固体样品置于 50°C 鼓风烘箱内烘干 12 h 后备用,所得固体样品即为 CPC 改性活性炭。

1.3 吸附实验

采用硝酸钾配制 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸盐储备液。通过稀释的方法配制一定初始质量浓度的硝酸盐使用液,并采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液将硝酸盐使用液的 pH 调节至一定的数值。移取 25 mL 的硝酸盐使用液放置到锥形瓶中,并加入一定质量的 CPC 改性活性炭。将含硝酸盐使用液和 CPC 改性活性炭的锥形瓶放置到恒温水浴振荡器中以 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行振荡。反应一段时间后通过过滤的方式对锥形瓶中的混合液进行固液分离。采用紫外分光光度法测定滤液中硝酸盐的质量浓度,测定波长为 220 nm。

1.4 解吸实验

称取 150 mg CPC 改性活性炭置于离心管中并放入 25 mL 初始质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸盐溶液(pH 7),反应 24 h 后通过离心分离的方式将吸附剂从溶液中分离出来,并测定上清液中残留的硝酸盐质量浓度。将吸附硝酸盐后的吸附剂分别与 25 mL 浓度为 0.1、0.5 和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液进行混合,反应 24 h 后测定溶液中的硝酸盐质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 活性炭对 CPC 的固定能力

图 1 为活性炭对水中 CPC 的单位负载量与改性时 CPC 的投加量之间的关系。从中可以看出,当改性 1 kg 活性炭所用的 CPC 投加量由 100 mmol 增加到 500 mmol 时,活性炭对水中 CPC 的单位负载量由 $100 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $444 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这说明活性炭对 CPC 具备很强的固定能力。CPC 能固定到活性炭的表面上这主要归功于活性炭和 CPC 之

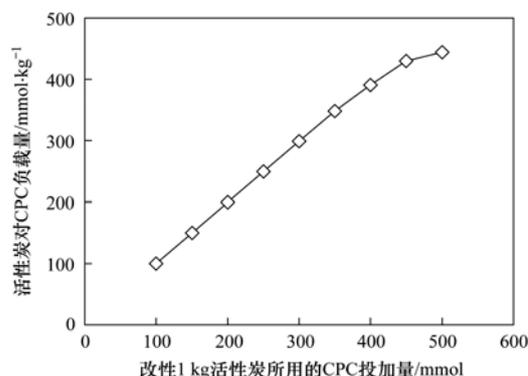


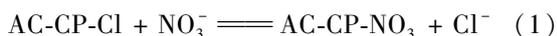
图 1 活性炭对水中 CPC 的固定能力

Fig. 1 Loading of CPC on the activated carbon

间的疏水作用^[10]. 当十六烷基吡啶(CP^+)疏水性的长碳链尾端通过疏水作用被固定到活性炭表面后, CP^+ 亲水性的带正电的头端会暴露于水相中,使得活性炭表面带上永久性的正电荷,所带的正电荷则由氯离子(Cl^-)所平衡.

2.2 CPC 负载量对 CPC 改性活性炭吸附硝酸盐的影响

图 2 为 CPC 负载量对 CPC 改性活性炭吸附水中硝酸盐的影响. 从中可见,当初始硝酸盐质量浓度(c_0)为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 7、吸附剂投加量(m)为 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度(T)为 30°C 和反应时间(t)为 24 h 时,未改性的活性炭对水中硝酸盐的吸附能力较低,而 CPC 改性可以明显提高活性炭对水中硝酸盐的吸附能力. 此外,CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力随活性炭表面上 CPC 负载量的增加而增加. 本研究所制备的 CPC 改性活性炭当中,CPC 单位负载量(以活性炭计)为 $444 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力最强. 前人的研究表明,阳离子表面活性剂改性活性炭去除水中砷酸盐和溴酸盐等阴离子污染物的主要机制是阴离子交换和静电吸引作用^[14,15]. 因此,笔者推测 CPC 改性活性炭去除水中硝酸盐的主要机制是阴离子交换和静电吸引作用. 当活性炭表面负载的 CPC 量越多时,活性炭表面的正电荷会越多,导致通过阴离子交换和静电吸引作用去除的硝酸盐越多,最终导致 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力越强. CPC 改性活性炭和硝酸盐之间的主要反应可以通过以下方程式加以描述.



式中,AC 是指活性炭;CP 是指十六烷基吡啶阳离子; NO_3^- 是指硝酸盐; Cl^- 是指氯离子.

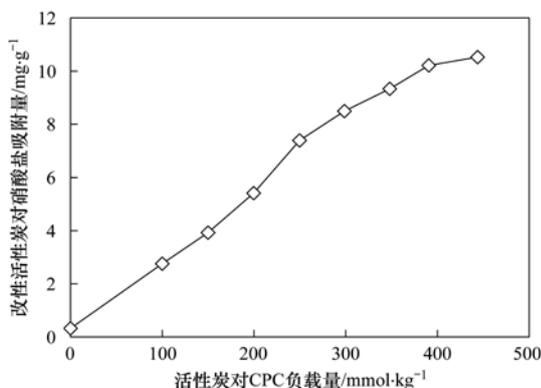


图 2 CPC 负载量对改性活性炭吸附水中硝酸盐的影响

Fig. 2 Effects of CPC loading amount on nitrate adsorption onto CPC-modified activated carbon

2.3 吸附剂投加量对 CPC 改性活性炭吸附硝酸盐的影响

图 3 为吸附剂投加量对 CPC 单位负载量(以活性炭计)为 $444 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的改性活性炭吸附水中硝酸盐的影响. 从中可以看出,当 c_0 为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 7、 T 为 30°C 和 t 为 24 h 时,CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的去除率随吸附剂投加量的增加而增加. 这主要是因为随着吸附剂投加量的增加吸附剂表面上可利用的活性吸附位点数量随之增加^[22]. 从中还可以看出,CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的单位吸附量随吸附剂投加量的增加而降低. 这主要是因为当硝酸盐溶液体积和质量浓度保持不变时随着吸附剂投加量的增加吸附剂表面上处于不饱和态吸附位点数量随之增加^[23].

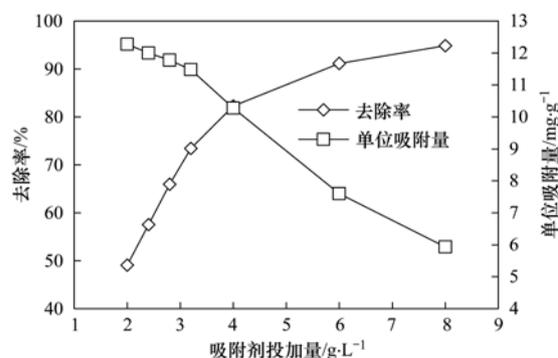


图 3 吸附剂投加量对 CPC 改性活性炭去除水中硝酸盐的影响

Fig. 3 Effects of adsorbent dosage on nitrate removal by CPC-modified activated carbon

2.4 吸附动力学

图 4 为 CPC 单位负载量(以活性炭计)为 $444 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的改性活性炭对水中硝酸盐的吸附动力学曲线. 从中可见,当 c_0 为 $30 \sim 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 7、 m 为 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 T 为 30°C 时,CPC 改性活性炭对

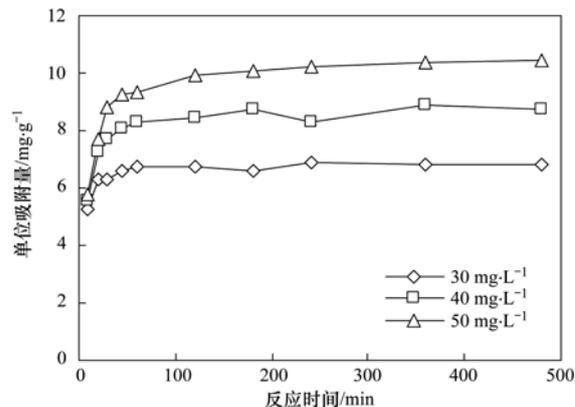


图 4 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附动力学曲线

Fig. 4 Adsorption kinetics of nitrate on CPC-modified activated carbon

水中硝酸盐的单位吸附量随反应时间的增加而增加直至达到吸附平衡. 从中还可见, 相同的反应时间条件下, CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的单位吸附量随初始吸附质量浓度的增加而增加.

吸附动力学过程可以采用准一级和准二级动力学模型加以描述. 准一级和准二级动力学模型的线性表达式分别见公式(2)和(3)^[24].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

式中, q_e 和 q_t 分别为平衡时刻和任何 t 时刻 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 为准一级动力学模型速率常数 (min^{-1}); k_2 为准二

级动力学模型速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]. 采用准一级和准二级动力学模型对图 4 的实验数据进行拟合, 拟合结果见表 1. 从中可见, 准一级动力学模型对图 4 实验数据的拟合相关系数较低, 并且根据准一级动力学模型计算得到的 q_e 值和通过实验确定的 q_e 值差别很大. 这说明准一级动力学模型不适合用于描述 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附动力学过程. 从表 1 还可见, 准二级动力学模型对图 4 实验数据的拟合相关系数非常高, 并且根据准二级动力学模型计算得到的 q_e 值与通过实验确定的 q_e 值比较接近. 这说明准二级动力学模型可以较好地用于描述 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附动力学过程.

表 1 CPC 改性活性炭吸附水中硝酸盐动力学模型参数值和拟合相关系数

Table 1 Kinetic model parameters and correlation coefficients for nitrate adsorption onto CPC-modified activated carbon

初始质量浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$q_{e, \text{exp}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		k_1 / min^{-1}	$q_{e, \text{cal}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	k_2 / $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	$q_{e, \text{cal}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
30	6.86	0.023 8	1.06	0.799	0.057 6	6.87	>0.999
40	8.91	0.014 8	2.22	0.889	0.020 7	8.88	>0.999
50	10.4	0.010 9	2.59	0.935	0.012 8	10.6	>0.999

2.5 吸附等温线

图 5 为 CPC 单位负载量 (以活性炭计) 为 $444 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的改性活性炭对水中硝酸盐的吸附等温线. 从中可见, 当 c_0 为 $10 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 7、 m 为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 T 为 30°C 和 t 为 24 h 时, CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的单位吸附量随水中硝酸盐平衡质量浓度的增加而增加.

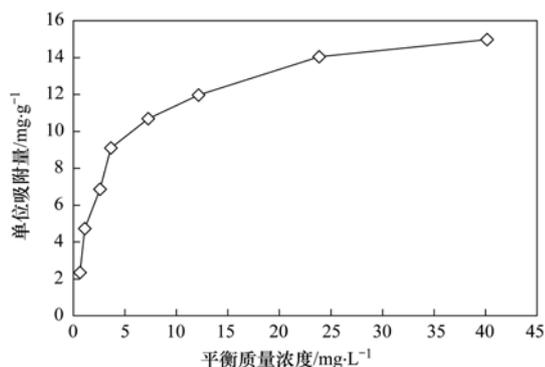


图 5 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of nitrate on CPC-modified activated carbon

Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Redushkevich (D-R) 等温吸附模型可以用于描述吸附剂对吸附质的等温吸附行为. Langmuir 等温吸附模型的线性表达式为^[22]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\text{max}}} + \frac{1}{q_{\text{max}} K_L} \quad (4)$$

式中, q_e 为平衡时刻 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 为水中硝酸盐的平衡质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); q_{max} 为 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的最大单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$). Langmuir 等温线的本质特征可以采用一个无量纲分离因子或平衡参数 (R_L) 加以描述^[25].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (5)$$

式中, c_0 为水中硝酸盐的初始质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). R_L 位于 0 和 1 之间说明吸附过程属于优惠吸附^[25]. Freundlich 等温吸附模型的线性表达式为^[22]:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(c_e) \quad (6)$$

其中, K_F 和 $1/n$ 为 Freundlich 吸附常数. D-R 等温吸附模型的线性表达式为^[25]:

$$\ln(q_e) = \ln(q_0) - \gamma \varepsilon^2 \quad (7)$$

式中, q_0 为 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的最大单位吸附量 ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$); γ 为与吸附平均自由能相关的常数 ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$); ε 等于 $RT \ln(1 + 1/c_e)$; R 为

理想气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]; T 为反应温度 (K); c_e 为水中硝酸盐的平衡浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 平均吸附自由能 E ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 通过以下公式加以计算^[25]:

$$E = 1 / \sqrt{2\gamma} \quad (8)$$

E 值可以用来识别吸附反应的类型^[25]. 如果 E 值小于 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吸附反应属于物理吸附^[25]. 如果 E 值位于 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吸附反应属于离子交换吸附^[25].

根据上述模型计算得到的 Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温吸附模型参数值和拟合相关系数见表 2. 从中可见, Langmuir 和 D-R 等温吸附模型对图 5 实验数据的拟合相关系数 (R^2) 大于 0.900, 而 Freundlich 等温吸附模型对图 5 实验数据的拟合相关系数 (R^2) 小于 0.900. 这说明 Langmuir 和 D-R 等温吸附模型适合用于描述 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的等温吸附行为, 而 Freundlich 等温吸附模型不适合用于描述 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的等温吸附行为. 从中还可见, Langmuir 等温吸附模型与 D-R 等温吸附模型相比更适合用于描述 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的等温吸附行为. 根据 Langmuir 等温吸附模型计算得到的 CPC 改性活

性炭对水中硝酸盐的最大吸附量为 $16.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($260 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$). 文献[26~29]已经考察了阳离子表面活性剂改性沸石对水中硝酸盐的吸附去除作用. Li^[26]发现阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (HTAB) 改性美国沸石对水中硝酸盐的最大吸附量为 $107 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Schick 等^[27]发现 HTAB 改性保加利亚沸石对水中硝酸盐的最大吸附量为 $87 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Guan 等^[28]发现 HTAB 改性美国、克罗地亚、中国和澳大利亚沸石对水中硝酸盐的最大吸附量分别为 56、45、24 和 24 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zhan 等^[29]发现溴化十六烷基吡啶 (CPB) 改性中国沸石对水中硝酸盐的最大吸附量为 $151 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. 显然, CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的最大吸附量明显高于先前文献已经报道过的阳离子表面活性剂改性沸石对水中硝酸盐的最大吸附量. 计算得到的 R_L 值大于 0 小于 1, 这说明 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附属于优惠吸附. 计算得到的平均吸附自由能为 $12.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 大于 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 小于 $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这说明 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附属于离子交换. 这证实了 CPC 改性活性炭吸附水中硝酸盐的主要机制是阴离子交换和静电吸引作用.

表 2 CPC 改性活性炭吸附水中硝酸盐等温吸附模型参数值和拟合相关系数

Table 2 Isotherm model parameters and correlation coefficients for nitrate adsorption onto CPC-modified activated carbon

Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型			D-R 等温吸附模型			
q_{\max} / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_L / $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2	q_0 / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	γ / $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$	E / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	R^2
16.1	0.294	0.999	4.12	0.408	0.887	0.948	0.00347	12.0	0.921

2.6 反应温度和溶液 pH 的影响

图 6 为反应温度对 CPC 单位负载量 (以活性炭计) 为 $444 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的改性活性炭吸附水中硝酸盐的影响. 从中可见, 当 c_0 为 80 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 pH 为 7、 m 为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 t 为 24 h 时, CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力随着反应温度的增加而略微下降. 这说明反应温度不是影响 CPC 改性活性炭吸附去除水中硝酸盐效率的关键因素.

图 7 为溶液 pH 对 CPC 单位负载量 (以活性炭计) 为 $444 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的改性活性炭吸附硝酸盐的影响. 从中可见, c_0 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 m 为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 T 为 30°C 和 t 为 24 h 的条件下, 当溶液 pH 由 4 逐渐增加到 10 时, CPC 改性活性炭对硝酸盐的单位吸附量由 $10.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 逐渐下降到 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 当溶液 pH 继续增加到 11 时, CPC 改性活性炭对硝酸盐的单位吸附量则急剧下降到 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 这说明较低

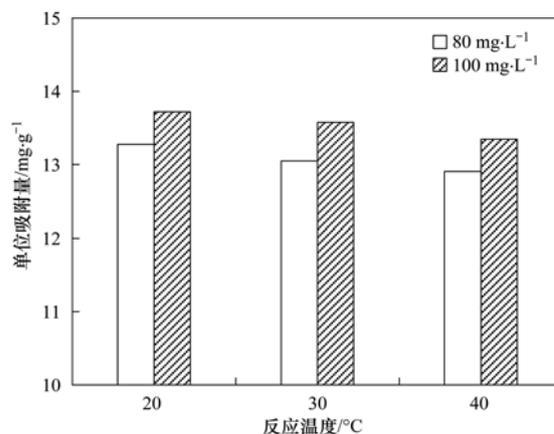


图 6 反应温度对 CPC 改性活性炭吸附水中硝酸盐的影响

Fig. 6 Effects of temperature on nitrate adsorption onto CPC-modified activated carbon

的 pH 有利于 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附去除, 较高的 pH 则不利于 CPC 改性活性炭对水

中硝酸盐的吸附. 活性炭表面带正电荷的吸附位点会通过静电吸引作用吸附去除水中带负电荷的硝酸盐阴离子^[9]. 当溶液 pH 较低时, 活性炭表面的正电荷数量较多^[30], 导致通过静电吸引作用去除的硝酸盐量较多, 从而导致 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力较强. 当溶液 pH 增加时, 活性炭表面的负电荷数量增加, 导致活性炭与硝酸盐之间的静电排斥作用增强, 从而导致 CPC 改性活性炭对硝酸盐的吸附能力下降^[9]. 此外, 当溶液 pH 增加时, 溶液中 OH^- 浓度增加, 导致溶液中 OH^- 与硝酸盐对 CPC 改性活性炭表面上吸附位的竞争作用加强, 从而导致 CPC 改性活性炭对硝酸盐的吸附能力下降^[9].

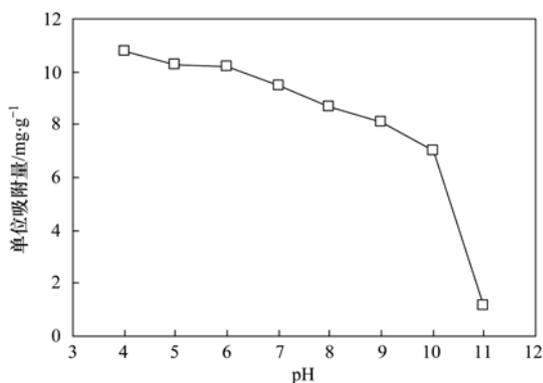


图7 溶液 pH 对 CPC 改性活性炭吸附硝酸盐的影响

Fig. 7 Effects of solution pH on nitrate adsorption onto CPC-modified activated carbon

2.7 离子强度的影响

如果离子交换和静电吸引是吸附的主要机制, 那么溶液的离子强度会对吸附过程产生强烈的影响^[31~33]. 为了进一步证实阴离子交换和静电吸引作用是否为 CPC 改性活性炭吸附水中硝酸盐的主要机制, 本研究通过实验考察了较高离子强度对 CPC 单位负载量(以活性炭计)为 $444 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的改性活性炭吸附水中硝酸盐的影响(溶液的离子强度采用 NaCl 进行调节), 实验结果见图 8. 从中可见, 当 c_0 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 7、 m 为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 T 为 30°C 和 t 为 24 h 时, 溶液的较高离子强度强烈抑制了 CPC 改性活性炭对硝酸盐的吸附. 当溶液的离子强度由 $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CPC 改性活性炭对硝酸盐的单位吸附量由 $10.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到了 $1.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 当溶液的离子强度由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐增加到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CPC 改性活性炭对硝酸盐的单位吸附量则由 $1.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 逐渐下降到了 $0.284 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 溶液中共存的 Cl^- 会与硝酸

盐竞争 CPC 改性活性炭表面上的活性吸附位点. 当溶液的离子强度较高时, 溶液中大量存在的 Cl^- 会与硝酸盐产生强烈的竞争吸附作用, 从而强烈抑制了 CPC 改性活性炭对硝酸盐的吸附. 较高离子强度对 CPC 改性活性炭吸附水中硝酸盐存在强烈的负面影响这进一步证实了阴离子交换和静电吸引是 CPC 改性活性炭吸附硝酸盐的主要机制.

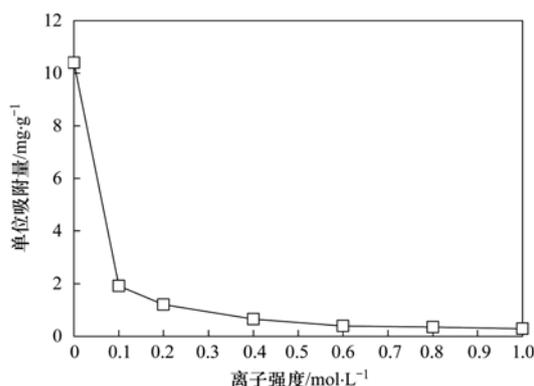


图8 离子强度对 CPC 改性活性炭吸附水中硝酸盐的影响

Fig. 8 Effects of ionic strength on nitrate adsorption onto CPC-modified activated carbon

2.8 溶液共存阴离子的影响

饮用水水源中可能会存在一定量 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子, 它们可能会对 CPC 改性活性炭吸附水中硝酸盐产生影响. 因此, 确定溶液共存的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 对 CPC 改性活性炭吸附硝酸盐的影响是非常必要的. 图 9 为溶液中共存阴离子对 CPC 单位负载量(以活性炭计)为 $444 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的改性活性炭吸附硝酸盐的影响. 从中可见, 当 c_0 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 7、 m 为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 T 为 30°C 和 t 为 24 h 时, 溶液中共存的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子均会一定程度上抑制 CPC 改性活性炭对硝

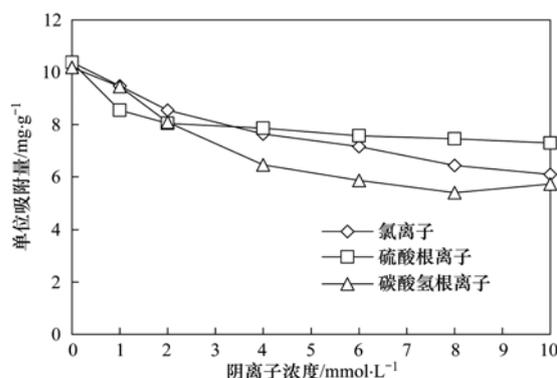


图9 共存阴离子对 CPC 改性活性炭吸附硝酸盐的影响

Fig. 9 Effects of coexisting anions on nitrate adsorption onto CPC-modified activated carbon

酸盐的吸附去除,并且溶液中共存的阴离子浓度越高,CPC 改性活性炭对硝酸盐的吸附效果越差. 溶液中共存的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子会与硝酸盐竞争 CPC 改性活性炭表面上的活性吸附位点,从而抑制了 CPC 改性活性炭对硝酸盐的吸附.

2.9 再生研究

本研究采用 NaCl 溶液对吸附硝酸盐后的 CPC 改性活性炭进行再生,实验结果发现 0.1、0.5 和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液对吸附硝酸盐后的 CPC 改性活性炭的解吸率分别为 72%、80% 和 95%. 这说明采用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液可以很好地对吸附硝酸盐后的 CPC 改性活性炭进行再生.

3 结论

CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力明显高于未改性的活性炭. CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力随着 CPC 负载量的增加而增加. CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附动力学满足准二级动力学模型,对水中硝酸盐的吸附平衡数据可以较好地采用 Langmuir 等温吸附模型加以描述. CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力随着 pH 的增加而降低. 水中共存的氯离子、硫酸根离子和碳酸氢根离子会抑制 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附. 升高反应温度略微降低了 CPC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力. 采用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液可以使 95% 左右吸附到 CPC 改性活性炭上的硝酸盐解吸下来. CPC 改性活性炭吸附水中硝酸盐的主要机制是阴离子交换和静电吸引作用.

参考文献:

- [1] Li J F, Li Y M, Meng Q L. Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **174**(1-3): 188-193.
- [2] 魏晓,程诚,吕龙,等. 交联壳聚糖季铵盐对水体中硝酸盐的吸附去除研究[J]. *水处理技术*, 2012, **38**(9): 21-25.
- [3] Ricardo A R, Carvalho G, Velizarov S, *et al.* Kinetics of nitrate and perchlorate removal and biofilm stratification in an ion exchange membrane bioreactor[J]. *Water Research*, 2012, **46**(14): 4556-4568.
- [4] Nancharaiyah Y V, Venugopalan V P. Denitrification of synthetic concentrated nitrate wastes by aerobic granular sludge under anoxic conditions[J]. *Chemosphere*, 2011, **85**(4): 683-688.
- [5] Schoeman J J, Steyn A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa[J]. *Desalination*, 2003, **155**(1): 15-26.
- [6] Menkouchi Sahli M A, Annouar S, Mountadar M, *et al.* Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electrodialysis[J]. *Desalination*, 2008, **227**(1-3): 327-333.
- [7] 霍蕾,杨琦,尚海涛. 粒状羟基氧化铁对废水中硝酸盐的吸附[J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(9): 3058-3062.
- [8] Wan D J, Liu H J, Liu R P, *et al.* Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg-Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **195-196**: 241-247.
- [9] Nunell G V, Fernández M E, Bonelli P R, *et al.* Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, **44**: 87-95.
- [10] Choi H D, Jung W S, Cho J M, *et al.* Adsorption of Cr(VI) onto cationic surfactant-modified activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(2-3): 642-646.
- [11] Choi H D, Cho J M, Baek K, *et al.* Influence of cationic surfactant on adsorption of Cr(VI) onto activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**(2-3): 1565-1568.
- [12] Hong H J, Kim H, Baek K, *et al.* Removal of arsenate, chromate and ferricyanide by cationic surfactant modified powdered activated carbon[J]. *Desalination*, 2008, **223**(1-3): 221-228.
- [13] Hong H J, Kim H, Lee Y J, *et al.* Removal of anionic contaminants by surfactant modified powdered activated carbon (SM-PAC) combined with ultrafiltration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(2-3): 1242-1246.
- [14] 陈维芳,程明涛,张道方. CTAC 改性活性炭去除水中砷(V)的柱实验吸附和再生研究[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(1): 150-156.
- [15] Chen W F, Zhang Z Y, Li Q, *et al.* Adsorption of bromate and competition from oxyanions on cationic surfactant-modified granular activated carbon (GAC) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **203**: 319-325.
- [16] Xu J H, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Perchlorate removal by granular activated carbon coated with cetyltrimethyl ammonium chloride[J]. *Desalination*, 2011, **275**(1-3): 87-92.
- [17] Xu J H, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Perchlorate removal by granular activated carbon coated with cetyltrimethyl ammonium bromide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **357**(2): 474-479.
- [18] Parette R, Cannon F S, Weeks K. Removing low ppb level perchlorate, RDX, and HMX from groundwater with cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) pre-loaded activated carbon[J]. *Water Research*, 2005, **39**(19): 4683-4692.
- [19] 陈维芳,林淑英,程明涛. 表面活性剂改性活性炭对高氯酸盐的吸附和再生[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(3): 461-466.
- [20] Parette R, Cannon F S. The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants [J]. *Water Research*, 2005, **39**(16): 4020-4028.
- [21] Choi H D, Shin M C, Kim D H, *et al.* Removal characteristics of reactive black 5 using surfactant-modified activated carbon [J]. *Desalination*, 2008, **223**(1-3): 290-298.
- [22] Rasouli M, Yaghobi N, Hafezi M, *et al.* Adsorption of divalent

- lead ions from aqueous solution using low silica nano-zeolite X [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, **18**(6): 1970-1976.
- [23] Senturk H B, Ozdes D, Gundogdu A, *et al.* Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**(1): 353-362.
- [24] 王昌辉, 裴元生. 给水处理厂废弃铁铝泥对正磷酸盐的吸附特征[J]. *环境科学*, 2011, **32**(8): 2371-2377.
- [25] Selvakumar R, Arul Jothi N, Jayavignesh V, *et al.* As(V) removal using carbonized yeast cells containing silver nanoparticles[J]. *Water Research*, 2011, **45**(2): 583-592.
- [26] Li Z. Use of surfactant-modified zeolite as fertilizer carriers to control nitrate release [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, **61**(1-3): 181-188.
- [27] Schick J, Caultlet P, Paillaud J L, *et al.* Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **132**(3): 395-400.
- [28] Guan H D, Bestland E, Zhu C Y, *et al.* Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **183**(1-3): 616-621.
- [29] Zhan Y H, Lin J W, Zhu Z L. Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(2-3): 1972-1978.
- [30] Demiral H, Gündüzoğlu G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(6): 1675-1680.
- [31] Li Z H, Beachner R, McManama Z, *et al.* Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, **105**(3): 291-297.
- [32] Zeng Y B, Woo H, Lee G, *et al.* Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **130**(1-3): 83-91.
- [33] 孟文娜, 谢杰, 吴德意, 等. 活性氧化铝对水中磷的去除与回收研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 231-236.

CONTENTS

Aerosol Optical Properties During Different Air-Pollution Episodes over Beijing	SHI Chan-zhen, YU Xing-na, ZHOU Bin, <i>et al.</i> (4139)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Aerosol Ions over the Bohai Sea and the North Yellow Sea in Autumn	ZHANG Yan, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (4146)
Spatial Distribution Characteristics of Carbonaceous Aerosol During Summer in Beibu Gulf Zone, China	YANG Yi-hong, TAO Jun, GAO Jian, <i>et al.</i> (4152)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Greenhouse Gas by an Improved FTIR	XIA Ling-jun, LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (4159)
Distribution of CH ₄ in the Suburb of Changsha City, China	LIU Lu-ning, WANG Ying-hong, XU Xiao-juan, <i>et al.</i> (4165)
Chemical Composition of <i>n</i> -Alkanes in Wheat Straw and Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (4171)
Degradation of the Absorbed Methyl Mercaptan by Persulfate in Alkaline Solution	YANG Shi-ying, WANG Lei-lei, FENG Lin-yu, <i>et al.</i> (4178)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from the Full Process of Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHONG Jia, WEI Yuan-song, ZHAO Zhen-feng, <i>et al.</i> (4186)
Distribution and Physicochemical Properties of Aquatic Colloids in the Yangtze Estuarine and Coastal Ecosystem	GU Li-jun, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4195)
Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Estuaries Surface Sediments from the Haihe River Basin LÜ Shu-cong, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4204)
Distribution of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Water and the Sediment in Fenhe River, Shanxi Province	Higashiguchi Tomohiro, SHI Jiang-hong, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4211)
Analysis on Nitrogen and Phosphorus Loading of Non-point Sources in Shiqiao River Watershed Based on L-THIA Model	LI Kai, ZENG Fan-tang, FANG Huai-yang, <i>et al.</i> (4218)
Pollutant Source Apportionment of Combined Sewer Overflows Using Chemical Mass Balance Method	DAI Mei-hong, LI Tian, ZHANG Wei (4226)
Simulated Study of Algal Fatty Acid Degradation in Hypoxia Seawater-Sediment Interface Along China Coastal Area	SUI Wei-wei, DING Hai-bing, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4231)
Influence of Two Different Species of Aquatic Plant Communities on the Concentration of Various Nitrogen Forms in Sediment of Lake Taihu MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (4240)
Study on Removal Rule of Endosulfan in Surface Flow Constructed Wetland	QIN Jing, GAO Fu-wei, XIE Hui-jun (4251)
Accumulation and Transformation of Different Arsenic Species in Nonaxenic <i>Dunaliella salina</i>	WANG Ya, ZHANG Chun-hua, WANG Shu, <i>et al.</i> (4257)
Evaluation of <i>in situ</i> Capping with Lanthanum-Modified Zeolite to Control Phosphate and Ammonium Release from Sediments in Heavily Polluted River LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (4266)
Effects of Invertebrate Bioturbation on Vertical Hydraulic Conductivity of Streambed for a River	REN Chao-liang, SONG Jin-xi, YANG Xiao-gang, <i>et al.</i> (4275)
Formation of Disinfection By-products by <i>Microcystis aeruginosa</i> Intracellular Organic Matter; Comparison Between Chlorination and Bromination TIAN Chuan, GUO Ting-ting, LIU Rui-ping, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Natural Organic Matter on Coagulation Efficiency and Characterization of the Floes Formed	XU Lei, YU Wen-zheng, LIANG Liang, <i>et al.</i> (4290)
DOM Membrane Fouling and Effects on Rejection Behaviors of NF Membranes	FENG Gui-zhen, DONG Bing-zhi (4295)
Removal of Hg in Wastewater by Zero-Valent Iron	ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, QIU Xin-kai, <i>et al.</i> (4304)
Catalytic Dechlorination of 2,4-D in Aqueous Solution by Fe ₃ O ₄ -Stabilized Nanoscale Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, LIANG Si, ZENG Si-si, <i>et al.</i> (4311)
Comparative Study on Adsorption Behaviors of Natural Organic Matter by Powered Activated Carbons with Different Particle Sizes	LI Zheng-jian, SHI Bao-you, WANG Dong-sheng (4319)
Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Chloride (CPC)-Modified Activated Carbon as the Adsorbent	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4325)
Adsorption Properties of Modified Graphene for Methylene Blue Removal from Wastewater	WU Yan, LUO Han-jin, WANG Hou, <i>et al.</i> (4333)
Application of Classical Isothermal Adsorption Models in Heavy Metal Ions/Diatomite System and Related Problems	ZHU Jian, WU Qing-ding, WANG Ping, <i>et al.</i> (4341)
Effects of Nitrate on Anoxic/Anaerobic Oxidation of Methane in the Aged Refuse	LIU Yan-yan, LONG Yan, YIN Hua, <i>et al.</i> (4349)
Study on the Biotransformation of Sulfate and Ammonia in Anaerobic Conditions	ZHANG Li, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4356)
Characteristics of Sulfate Reduction-Ammonia Oxidation Reaction	YUAN Yi, HUANG Yong, LI Xiang, <i>et al.</i> (4362)
Analysis of Hydrogen-production Performance in a UASB System at Low pH	ZHAO Jian-hui, ZHANG Bai-hui, LI Ning, <i>et al.</i> (4370)
Preparation of Red Mud Loaded Co Catalysts; Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Activity Evaluation	LI Hua-nan, XU Bing-bing, QI Fei, <i>et al.</i> (4376)
Toxic Effects of High Concentrations of Ammonia on <i>Euglena gracilis</i>	LIU Yan, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (4386)
Influence of Image Process on Fractal Morphology Characterization of NAPLs Vertical Fingering Flow	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4392)
Changing Characteristics of Organic Matter and pH of Cultivated Soils in Zhejiang Province over the Last 50 Years	ZHANG Ming-kui, CHANG Yue-chang (4399)
Study on Selenium Contents of Typical Selenium-rich Soil in the Middle Area of Zhejiang and Its Influencing Factors	HUANG Chun-lei, SONG Ming-yi, WEI Ying-chun (4405)
Spatial Distribution Characteristics of Fe and Mn Contents in the New-born Coastal Marshes in the Yellow River Estuary	SUN Wen-guang, GAN Zhuo-ting, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (4411)
Level, Composition and Sources of Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Chongming Island	SUN Yang-zhao, WANG Xue-tong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4420)
Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Soil from Daiyun Mountain Range in Fujian, China	QU Cheng-kai, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (4427)
Levels of PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs in Soils Near E-Waste Dismantling Sites	SHAO Ke, YIN Wen-hua, ZHU Guo-hua, <i>et al.</i> (4434)
Chemical Form Changes of Exogenous Water Solution Fluoride and Bioavailability in Tea Garden Soil	CAI Hui-mei, PENG Chuan-yi, CHEN Jing, <i>et al.</i> (4440)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Vegetation Restoration of Different Types of Coal Mine Spoil Banks	ZHAO Ren-xin, GUO Wei, FU Rui-ying, <i>et al.</i> (4447)
Effects of the Arbuscular Mycorrhizal Fungi on Environmental Phytoremediation in Coal Mine Areas	LI Shao-peng, BI Yin-li, KONG Wei-ping, <i>et al.</i> (4455)
Preliminary Analysis of Manganese Uptake Mechanism in the Hyperaccumulator <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LI Ren-ying, LIU Cui-ying, <i>et al.</i> (4460)
Research on the Bioaccessibility of HgS by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	CHEN Yan, WANG Hui, SI You-bin (4466)
Study on IEUBK Model Localization Based on Behavior Parameters of Children from Southwestern China	JIANG Bao, CUI Xiao-yong (4473)
Sorption and Desorption Characteristics of Different Structures of Organic Phosphorus onto Aluminum (Oxyhydr)Oxides	LIU Fei, ZHANG Yan-yi, YAN Yu-peng, <i>et al.</i> (4482)
Study on the Occurrence of Ferrum in Coal by Ultrasound-assisted Sequential Chemical Extraction	XIONG Jin-yu, LI Han-xu, DONG Zhong-bing, <i>et al.</i> (4490)
A Review of Uptake, Translocation and Phytotoxicity of Engineered Nanoparticles in Plants	YANG Xin-ping, ZHAO Fang-Jie (4495)

《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11月15日 34卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 11 Nov. 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