

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第2期

Vol.35 No.2

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国环境空气中颗粒物达标统计要求研究	王帅,丁俊男,王瑞斌,李健军,孟晓艳,杨彬,林宏 (401)
北京城区 PM _{2.5} 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析	陶俊,张仁健,段菁春,荆俊山,朱李华,陈忠明,赵岳,曹军骥 (411)
北京地区冬春 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 污染水平时空分布及其与气象条件的关系	赵晨曦,王云琦,王玉杰,张会兰,赵冰清 (418)
北京市 PM _{2.5} 可吸入颗粒物反演及其时空分布分析	王艳慧,肖瑶 (428)
杭州市春季大气超细颗粒物粒径谱分布特征	谢小芳,孙在,杨文俊 (436)
春节期间南京市大气气溶胶粒径分布特征	王红磊,朱彬,沈利娟,刘晓慧,张泽峰,杨洋 (442)
南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征	吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,刘杰,卢霞,姜琳娟 (451)
忻州市环境空气 PM ₁₀ 中有机碳和元素碳污染特征分析	史美鲜,彭林,刘效峰,牟玲,白慧玲,刘凤娟,杨花 (458)
广州某工业区大气中 PCDD/Fs 含量水平及其季节性变化特征	青宪,苏原,苏青,张素坤,任明忠 (464)
燃煤电厂锅炉 PM _{2.5} 排放危害度评价模型建立及案例分析	史妍婷,杜谦,高建民,边昕,王知涛,董鹤鸣,韩强,曹阳 (470)
中国南海大气降水化学特征	肖红伟,龙爱民,谢露华,肖化云,刘丛强 (475)
临安本底站酸雨长期观测特征分析	李正泉,马浩,毛裕定,冯涛 (481)
北京城区大气氮湿沉降特征研究	贺成武,任玉芬,王效科,毛宇翔 (490)
烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势	贾龙,徐永福 (495)
祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰颗粒物的特征	董志文,秦大河,秦翔,杜志恒,陈记祖,任贾文 (504)
生活垃圾填埋场作业面恶臭散发率研究	羌宁,王红玉,赵爱华,袁文祥,邵俊,陈檬 (513)
生物滴滤塔处理苯酚气体研究	何觉聪,黄倩茹,陈洲洋,叶纪宏,罗雨薇,魏在山 (520)
国 V 柴油机燃用丁醇-柴油混合燃料颗粒粒径分布特性试验研究	楼狄明,徐宁,范文佳,张涛 (526)
翻堆频率对猪粪条堆肥过程温室气体和氨气排放的影响	赵晨阳,李洪枚,魏源送,钟佳,郑嘉嘉,韩圣慧,万合峰 (533)
CuBr ₂ 分解缓释-膜催化对零价汞的氧化性能研究	胡林刚,瞿赞,晏乃强,郭永福,谢江坤,贾金平 (541)
浙闽沿海岸域总溶解态无机锡的分布及影响因素研究	张许州,任景玲,刘宗广,樊孝鹏,刘诚刚,吴莹 (547)
基于双向算法的湖库允许纳污负荷量计算及案例	贾海峰,郭羽 (555)
北京平原区第四系地下水污染风险评价	郭高轩,李宇,许亮,李志萍,杨庆,许苗娟 (562)
不同季节辽河口营养盐的河口混合行为	张晋华,于立霞,姚庆祯,田琳 (569)
太湖南运河入湖河口沉积物氮素分布特征	马久远,王国祥,李振国,张佳,周锋,魏宏农,欧媛 (577)
亚热带地区潜流人工湿地木本植物筛选与净化潜力评价	陈永华,吴晓芙,郝君,陈明利,朱光玉 (585)
潜流人工湿地基质结构与水力特性相关性研究	白少元,宋志鑫,丁彦礼,游少鸿,何珊 (592)
凤眼莲对铜绿微囊藻生长及藻毒素与营养盐释放的影响	周庆,韩士群,严少华,宋伟,刘国峰 (597)
不同预氧化剂对长江原水氯(胺)化 DBPs 生成潜能的影响	田富箱,徐斌,荣蓉,陈英英,张天阳,朱贺振 (605)
溴化十六烷基吡啶改性沸石对水中菲的吸附作用	李佳,林建伟,詹艳慧,陈祖梅,王鹏钧 (611)
四环素光催化降解特性与选择性研究	宋晨怡,尹大强 (619)
微生物电解系统生物阴极的硫酸盐还原特性研究	符诗雨,刘广立,骆海萍,张仁铎,章莹颖 (626)
市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全	杨赛,周启星,华涛 (633)
膜-生物反应器处理高盐废水膜面污染物特性研究	李彬,王志刚,安莹,吴志超 (643)
臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究	刘明国,吴昌永,周岳溪,高祯,王佩超,杨琦,董德 (651)
厌氧生物法处理果胶废水的研究	陈兵兵,杨春平,黎想,代传花,彭蓝艳 (657)
氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究	赵兴兴,于水利,王哲 (663)
平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能	胡晓婧,戴婷婷,顾海东,金羽,曲娟娟 (669)
基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征	王君,王瑶,黄星,袁益龙,陈瑞晖,周航,周丹丹 (678)
广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价	郭鹏然,雷永乾,蔡大川,张涛,吴锐,潘佳钊 (684)
中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究	张小敏,张秀英,钟大洋,江洪 (692)
废旧电容器封存点土壤中的 PCBs 污染特征和健康风险评价	周玲莉,吴广龙,薛南冬,杨兵,李发生,丁琼,周丹丹,燕云仲,刘博,韩宝禄 (704)
深圳市表层土壤多环芳烃污染及空间分异研究	章迪,曹善平,孙建林,曾辉 (711)
洋河流域万全段重金属污染风险及控制对策	谭冰,王铁宇,朱朝云,李奇峰,徐笠,吕永龙 (719)
施用组配固化剂对盆栽土壤重金属交换态含量及在水稻中累积分布的影响	曾卉,周航,邱琼瑶,廖柏寒 (727)
螯合剂复配对实际重金属污染土壤洗脱效率影响及形态变化特征	尹雪,陈家军,吕策 (733)
<i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1 的锰氧化特性研究	周娜娜,柏耀辉,梁金松,罗金明,刘锐平,胡承志,袁林江 (740)
$n(\text{NO}_3^- - \text{N})/n(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对混培养菌与纯培养菌同步脱氮除硫的影响	陈子爱,陈会娟,魏本平,刘刚金,邓良伟,吴力斌 (746)
杭州市空气微生物群落碳代谢特征研究	龚婵娟,许晶,方治国,楼秀芹,欧阳志云 (753)
鼠李糖脂逆胶束体系中纤维素酶的后萃研究	赵艳鸽,袁兴中,黄华军,崔凯龙,彭馨,彭子原,曾光明 (759)
黄海常见鱼类体内汞含量的种内和种间差异研究	朱艾嘉,许战洲,柳圭泽,邓丽杰,方宏达,黄良民 (764)
3 种 PAEs 对蚯蚓的毒性作用和组织酶活性影响的研究	王艳,马泽民,吴石金 (770)
新型保水剂应用于土壤-小白菜系统的环境安全评价	李希,贺纪正,郑袁明,郑明兰 (780)
黄河三角洲翅碱蓬湿地硫化氢和羧基硫排放动态研究	李新华,郭洪海,杨丽萍,朱振林,孙晓青 (786)
农田土壤 N ₂ O 产生的关键微生物过程及减排措施	朱永官,王晓辉,杨小茹,徐会娟,贾炎 (792)
《环境科学》征订启事 (691) 《环境科学》征稿简则 (800) 信息 (489,519,591,791)	

基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征

王君, 王瑶, 黄星, 袁益龙, 陈瑞晖, 周航, 周丹丹*

(吉林大学环境与资源学院, 长春 130026)

摘要: 基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征研究还鲜见报道. 以苯酚为吸附质、活性炭为吸附剂, 探讨了不同流态化紊流强度对基于流态化作用的吸附效率、吸附动力学特性、吸附反应穿透曲线和饱和吸附量的影响, 并与相同条件的固定床吸附反应器进行了对比研究. 结果表明, 表观流速为 $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $13 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 基于流态化和固定态的活性炭在 5 min 内的吸附效率均达到 93% 以上, 吸附反应均符合经典二级动力学方程, 且其相关系数大于 0.999. 穿透实验结果表明, 表观流速为 $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 基于流态化的活性炭对苯酚的吸附总量分别较固定态高 $8.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $24.70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 可见, 基于流态化吸附反应器与基于固定态吸附反应器相比, 具有吸附反应效率高, 吸附总量大的特征.

关键词: 流态化; 固定态; 吸附效率; 吸附动力学; 穿透特征

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)02-0678-06

Adsorption Dynamics and Breakthrough Characteristics Based on the Fluidization Condition

WANG Jun, WANG Yao, HUANG Xing, YUAN Yi-long, CHEN Rui-hui, ZHOU Hang, ZHOU Dan-dan

(College of Environment and Resource, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: Few studies on the adsorption dynamics and breakthrough characteristics based on the fluidization condition have been reported. In a fluidized bed adsorption reactor with phenol as the adsorbate and granular activated carbon as the adsorbent, the adsorption efficiency, adsorption dynamic characteristics, adsorption breakthrough curves and adsorption capacities were studied and compared with those of a fixed bed operated under the same conditions. The results showed that the adsorption efficiencies exceeded 93% in 5 min in both the fluidized conditions and fixed conditions at the superficial velocities of $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ and $13 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Meanwhile, the above adsorption reactions fitted to Pseudo-second-order with linear correlation coefficients greater than 0.999. The adsorption capacity of fluidized conditions was $8.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $24.70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at the superficial velocities of $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ and $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Generally, the fluidized bed reactor showed a higher adsorption efficiency and greater adsorption capacity than the fixed bed reactor.

Key words: fluidization condition; fixed condition; adsorption efficiency; adsorption dynamics; breakthrough characteristics

吸附技术在水处理领域中占有重要的地位, 对水中的色度、浊度、重金属和有机物等有较好的净化行为^[1], 原水与吸附剂发生接触和传质作用而使水中污染物被吸附去除. 从流态角度上讲, 吸附床中吸附填料(吸附剂)一般处于固定态, 水相的流动不会导致吸附剂的流态发生变化. 这种固定床吸附反应器在工程上已经有了广泛的应用^[2~4]. 近年来, 基于固-液流化床的吸附反应工艺引起研究者的关注^[5~8]. 在流化床吸附反应器中, 水相流动向固相吸附剂施加剪切力, 使吸附剂处于流态化并做无规则运动, 反应器中温度和污染物质的浓度在各处趋于同化. 与固定吸附床相比, 流化床吸附反应器因吸附剂的流动而较好避免了死角或堵塞的现象^[9,10]. 研究者认为流态化吸附床具有一定的优势: 当吸附剂处于流态化时, 由固相吸附剂的无规则运动而引起水流在其周围发生微涡流动, 强化了水中吸附质与吸附剂的接触面积和接触效率, 使吸附

剂的各位置均发挥着等同的吸附作用, 各位置的污染物浓度均保持一致, 对吸附反应的发生具有较强的促进作用^[1]. 目前, 关于流化床吸附反应器高效的吸附效率已得到广泛的证实^[11]. 实际上, 基于流态化作用的吸附剂与吸附质的吸附反应动力学模型能够描述并解释流化床吸附反应器对于水中污染物的去除行为, 且该吸附反应器的吸附穿透特性和吸附剂的饱和吸附量将对这一新型反应器在实际工程应用时的经济性具有重要影响. 然而, 关于流化床吸附反应器上述特征的研究还鲜见报道.

在上述研究背景下, 本研究以苯酚废水为处理对象、活性炭为吸附剂, 探讨了流化床吸附反应器在不同流态紊流强度时的吸附效率、吸附动力学特

收稿日期: 2013-05-19; 修订日期: 2013-09-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(50908097); 吉林省科技厅项目

作者简介: 王君(1988~), 女, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: wangjunlu12@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhoudandan415@163.com

性、吸附反应穿透曲线和饱和吸附量. 研究结果与固定床吸附反应器的吸附行为进行了对比, 以期为流态化作用下的吸附工艺的发展和应用奠定理论基础.

1 材料与方法

1.1 实验装置与材料

实验装置如图 1 所示, 设置底部进水, 通过改变进水流量调整流体作用于活性炭颗粒表面的曳力, 引起床层膨胀高度的变化使得活性炭处于流态化状态[见图 1(a)]. 设置顶部进水, 使活性炭压实, 处于固定态状态[见图 1(b)]. 吸附装置由有机玻璃

加工, 柱总高 840 mm, 管内径 30 mm. 吸附柱底部设有分布板和配水室, 起混合和改善流体分布的作用. 分布板与床体之间设有细孔筛网, 防止颗粒流失进入分布室. 吸附柱进水表观流速以恒流泵配备的数显转速调节设备和流量计调节控制.

吸附剂采用日本 Kurea 活性炭, 粒径分布区间为 500 ~ 700 μm , 其中粒径 600 μm 的活性炭占总活性炭质量的 90% 以上; 质量密度 ρ_s 为 1 317 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; 孔隙度 ε_0 为 0.388; 形状为规则球形, 球形度 $\phi_s = 1$; 易吸附挥发性有机物质; 如对苯酚具有非常高的吸附性. 苯酚废水为人工配水, 由一定质量的苯酚晶体与自来水混合配制目标质量浓度的苯酚溶液.

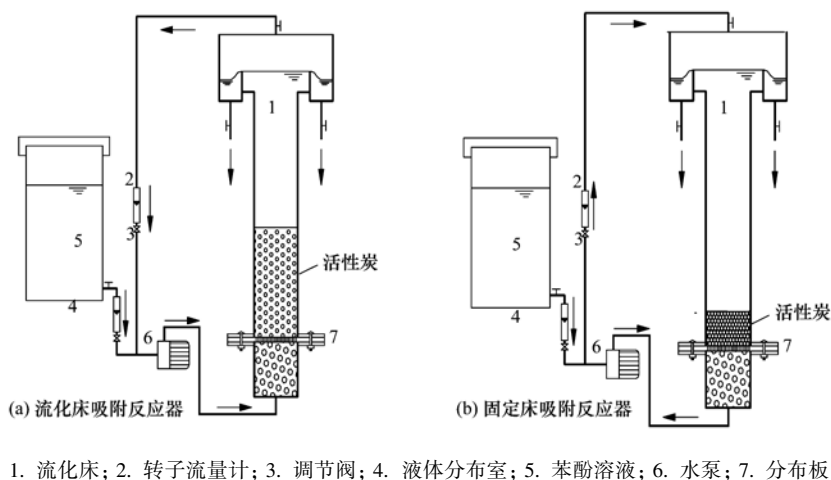


图 1 吸附反应器

Fig. 1 Modelling of the adsorption reactor

1.2 分析与检测方法

1.2.1 苯酚浓度与吸附效率测定

苯酚的检测方法为紫外分光光度法.

当吸附反应充分后, 取反应出水, 利用分光光度法测其质量浓度, 作为出水质量浓度. 计算苯酚在不同时间的吸附效率. 则苯酚的吸附效率为:

$$E = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0 和 c 分别表示苯酚的初始质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和吸附后苯酚的剩余质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

1.2.2 吸附量 q 计算^[12]

计算各时间的吸附量 q :

$$q = \frac{V(c_0 - c)}{m} \quad (2)$$

式中, V 表示处理苯酚废水的体积 (mL); c_0 和 c 分别表示苯酚的初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和苯酚的出水浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); m 表示活性炭的质量 (g).

1.2.3 一级经典动力学方程^[13,14]

一级经典动力学方程认为吸附质吸附到吸附剂表面上的速率与其保留在溶液中的吸附质数量呈正比. 按 Lagergren 一级经典速率方程线性模式:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - K_{ad}/2.303t \quad (3)$$

式中, q_e 和 q 分别为平衡时和 t 时刻的吸附量; K_{ad} 为吸附速率常数 (min^{-1}). K_{ad} 和 q_e 的数值是由 $\ln(q_e - q)$ 和时间 t 的图像的斜率求得.

1.2.4 二级经典动力学方程

二级经典动力学方程是以吸附平衡能力为基础获得的, 被认为吸附质吸附到吸附剂表面上的速率与其保留在溶液中的吸附质数量的二次方呈正比. 该方程常用来描述包括外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等整个吸附过程. 按 Lagergren 二级经典动力学方程线性模式如下:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中, k_2 是二级动力学速率常数. k_2 和 q_e 的数值是

由 t/q 和 t 的图像的斜率和截距求得.

1.2.5 吸附剂饱和吸附量

吸附剂饱和吸附量为单位质量的吸附剂在吸附器反应穿透时,对吸附质的吸附量. 首先,确定吸附反应过程中单位时间的吸附量 q_i , q_i 为吸附穿透过程中一段时间间隔的吸附量,时间间隔见图 4,假设该时间段内吸附量为恒定值.

$$q_i = \frac{V(c_0 - c_i)}{m} \quad (5)$$

式中, V 表示溶液体积(L); c_0 和 c_i 分别表示苯酚的初始质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和不同时刻苯酚的出水质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); m 表示活性炭的质量(g).

则饱和吸附量 Q :

$$Q = \sum_0^t q_i \quad (6)$$

式中, q_i 表示各时间的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t 为时间间隔(min).

1.2.6 空白实验

苯酚挥发量的测定是在与本研究反应器的空气-溶液接触界面的面积相当的敞口容器中进行的. 经实验测得,当苯酚质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,敞口容器中苯酚溶液 4 h 挥发量仅为 1.23%,故苯酚在吸附反应器的挥发可忽略不计.

2 结果与讨论

2.1 流态对吸附动力学特性的影响

2.1.1 序批式实验中流态对吸附效率的影响

在图 1 所示的反应装置内,采用序批式循环进

水,探讨了基于流态化作用下活性炭对苯酚吸附效率的影响. 反应器内填充高度为 30 mm,质量为 12.1 g 活性炭. 当吸附剂为固定态(fixed bed reactor, FBR)时,床层膨胀高度不发生变化. 当吸附剂为流态化(fluidized bed reactor, FLBR)时,床层膨胀高度 H 较初始高度 H_0 增加. 分别控制表观流速为 $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $13 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, H 分别达到 56 mm 和 87 mm,吸附剂流态对苯酚废水处理效率的影响如图 2 所示.

从图 2 可以看出 Kurea 活性炭对苯酚的吸附效率非常高,各流态下不同紊流强度在 5 min 内基本完成吸附作用,吸附效率均达到 93% 以上. 吸附剂在不同流态、紊流强度下,吸附效率曲线具有一定的相似性:初始反应阶段,吸附剂吸附量迅速增加,吸附量在短时间(5 min)内就基本达到饱和吸附量. 在 5 min 以后,吸附剂吸附量增加量逐渐缓慢. 整个吸附反应可以分为两个阶段:前 5 min 吸附快反应阶段,5 min 以后吸附慢反应阶段. 吸附快反应阶段的吸附量决定了吸附反应效率^[14,15]. 其中,表观流速为 $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 基于流态化吸附反应效率较基于固定态吸附效率几乎相等,而表观流速为 $13 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 基于流态化吸附反应效率较基于固定态吸附效率低 5%. 这可能与床体中流体流态的差异有关. 基于流态化作用下,颗粒处于无规则运动和边壁效应的影响,表观流速为 $13 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 较 $8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 颗粒间水流紊流强度更为剧烈,导致苯酚废水在流化床中发生短流的可能性更高,表现为相同吸附时间时出水苯酚浓度略高.

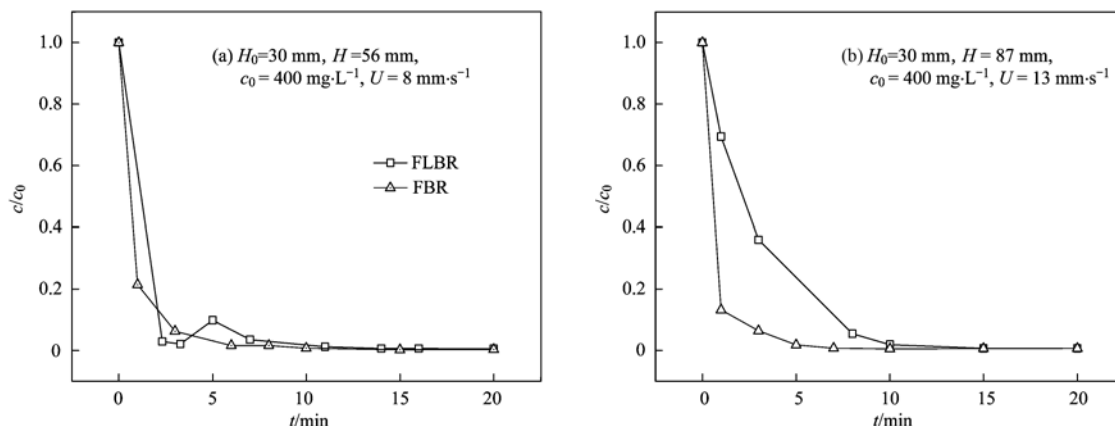


图 2 序批式实验中流态对吸附效率的影响

Fig. 2 Efficiency of adsorption based on the fluidization condition and fixed condition in batch mode

2.1.2 流态对经典吸附动力学特性的影响

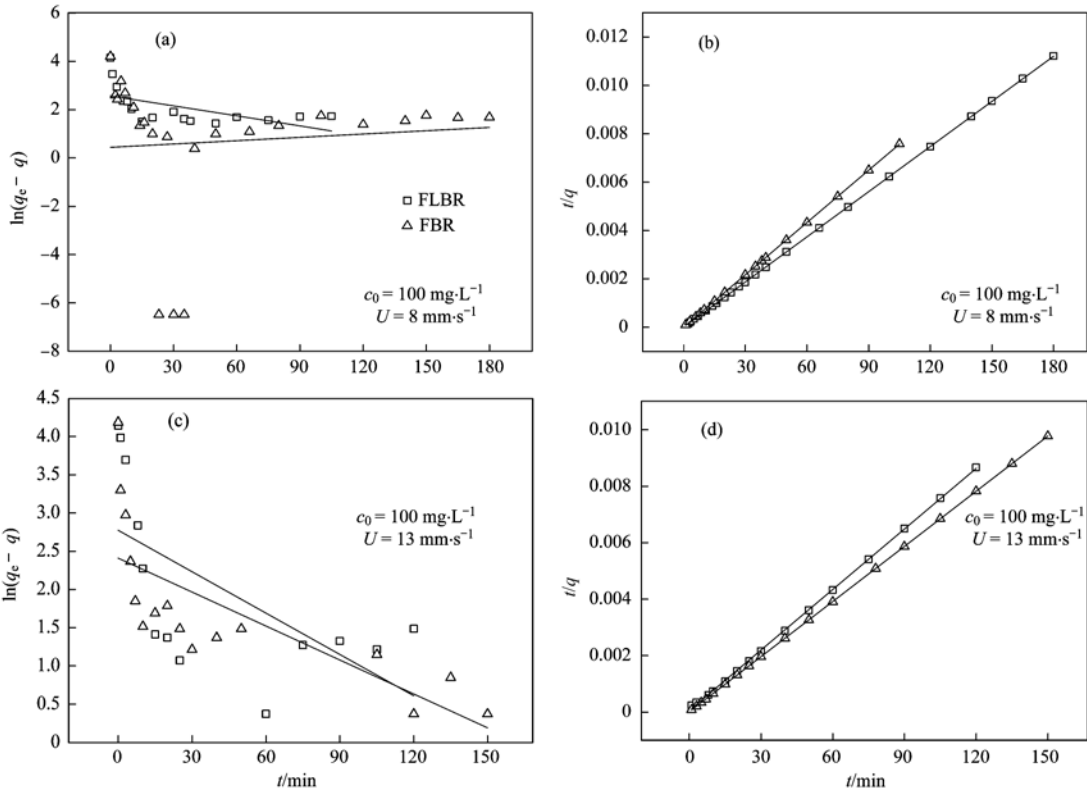
当吸附剂处于流态化与固定态时,将吸附量与经典一级动力学方程和二级动力学方程拟合[公式

(3)和(4)],得出经典动力学拟合图和拟合方程,如图 3、表 1 所示.

无论是基于流态化还是基于固定态的吸附

反应,均与一级动力学方程拟合相关度不高,而与二级动力学方程拟合时的相关系数均大于0.999.可见,吸附反应发生过程中,吸附剂的流态对反应的动力学行为影响较小.当表观流速为 $8\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,基于流态化吸附速率常数和平衡时吸附总量均大于基于固定态.这是因为当颗粒处于流态化并做无规则运动时,显著增加了固液接触的几率,从而其吸附速率常数和吸附总量也随之增大.而表观流速为 $13\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时基于流态化

吸附速率与平衡吸附总量却低于基于固定态,这也进一步验证了基于流态化吸附行为与流态的紊流强度有关,表观流速为 $13\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 流态化水流紊流程度较 $8\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时更剧烈,发生短流的概率增加,表现为相同时间吸附速率与饱和吸附量较低.可见,基于流态化作用下水流的紊流强度不能过于剧烈,否则处理效果将会降低.因此余下的研究内容中表观流速的选取为 $6\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $8\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.



(a)、(c) 为与一级动力学方程拟合结果; (b)、(d) 为与二级动力学方程拟合结果
图3 基于流态化与固定态活性炭吸附苯酚与经典一、二级动力学拟合图

Fig. 3 Plots of phenol adsorption reaction based on the fluidization condition and fixed condition fitted to Pseudo-first-order and Pseudo-second-order

表1 经典二级动力学方程对不同颗粒流态、紊流强度拟合结果

Table 1 Pseudo-second-order parameters of phenol adsorption on activated carbon					
颗粒流态	表观流速 U $/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	平衡吸附总量 q_e $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	吸附速率常数 k_2	经典二级动力学拟合方程	相关系数 R^2
流态化	8	1.6×10^4	2.6×10^{-3}	$y=6.2\times10^{-5}x+1.5\times10^{-6}$	0.999 9
固定态	8	1.39×10^4	8.8×10^{-4}	$y=7.2\times10^{-5}x+5.9\times10^{-6}$	0.999 9
流态化	13	1.39×10^4	1.1×10^{-4}	$y=7.2\times10^{-5}x+4.7\times10^{-5}$	0.999 7
固定态	13	1.54×10^4	8.5×10^{-4}	$y=6.5\times10^{-5}x+4.9\times10^{-6}$	1.000 0

2.2 流态对穿透时间和饱和吸附量的影响

在图1反应装置内,采用连续进水,研究不同流态下的吸附穿透特性.根据公式(5)和(6)计算得出总吸附量 Q (每g活性炭吸附的苯酚的总量 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$),拟合基于流态化和基于固定态的吸附穿

透曲线如图4所示.总体上,表观流速为 $6\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $8\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,基于流态化和基于固定态的吸附反应穿透特性相似,其中,前50 min基于流态化的吸附反应出水苯酚浓度略高,其 c/c_0 较基于固定态吸附反应高9.14%~5.67%.在50 min后流态化出

水苯酚浓度低. 其 c/c_0 较基于固定态吸附反应应低 0.94% ~ 2.16%. 值得注意的是,由表 2 可以看出,流化床总吸附量均高于固定床吸附总量,且随着紊流强度越大,流态化与固定态吸附量的差值也越大. 这是因为在流态化的固相颗粒作用下,其周围苯酚废水形成微涡,使颗粒周围的浓度相同,颗粒表面各位置发挥着同等的吸附效率,整个床层内的活性炭均发挥着吸附作用,各位置的污染物浓度均保持一致,对吸附作用的发生具有较强的促进作用. 而在

固定态颗粒周围,最初的吸附发生在表层,表层的活性炭吸附了大量的苯酚,使得吸附孔隙率减小,实际流速逐渐降低,处理水量逐渐减小,失效的活性炭也随之增加,具体如图 5 所示. 在上述作用下,吸附剂在基于流态化作用下的饱和吸附量较固定态显著增加, $6\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $8\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加的饱和吸附量为 $8.77\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $24.70\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 这说明流化床吸附反应器中的吸附剂利用率较固定床吸附反应器高,再生周期长,在工程经济上更具有优势.

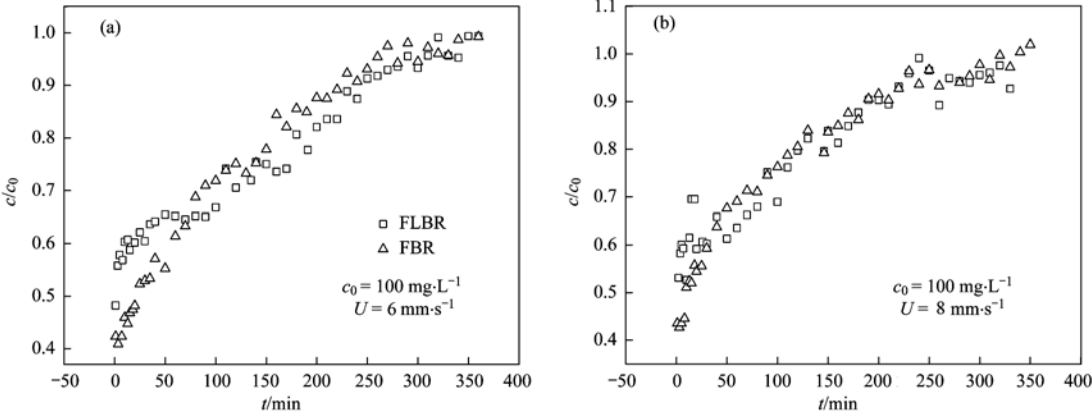


图 4 基于流态化与固定态吸附剂吸附苯酚穿透反应拟合图
Fig. 4 Adsorption capacity based on the fluidization condition and fixed condition

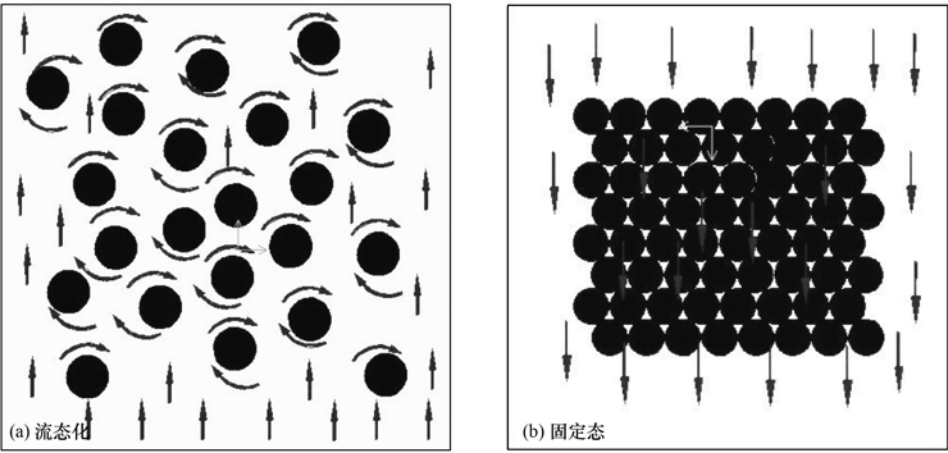


图 5 吸附剂流态化与固定态示意
Fig. 5 Adsorbent based on the fluidization condition and fixed condition

表 2 基于不同流态、流速吸附剂的吸附总量
Table 2 Adsorption capacity of a fluidized bed reactor and a fixed bed reactor

颗粒流态	表观流速 U $/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	饱和吸附总量 Q $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	流态化与固定态吸附总量的差值 $\Delta Q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
流态化	6	156.89	8.77
固定态	6	148.12	
流态化	8	199.52	24.70
固定态	8	174.82	

3 结论

在吸附效率上,基于流态化的活性炭对苯酚的吸附效率与固定态相比没有显著差异,5 min 内均达到 93% 以上,且基于流态化和基于固定态的吸附反应均符合经典二级动力学方程. 在穿透特性上,基于流态化的活性炭对苯酚的吸附总量较固定态相比显著增大,且随着流态化的紊流程度的加剧而更

为优化. 这表明流态化的吸附反应对吸附剂的利用更为充分. 总之, 基于流态化作用吸附反应具有高效性、吸附剂利用充分的特点, 流化床吸附反应器是一种具有发展潜力的新型吸附反应器.

参考文献:

- [1] Zhang X, Li A M, Jiang Z M, *et al.* Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**(2): 1115-1122.
- [2] Sabio E, Zamora F, Ganan J, *et al.* Adsorption of p-nitrophenol on activated carbon fixed-bed[J]. *Water Research*, 2006, **40**(16): 3053-3060.
- [3] Li P, Xiu G H, Jiang L. Competitive adsorption of phenolic compounds onto activated carbon fibers in fixed bed[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2001, **127**(8): 730-734.
- [4] Lua A C, Jia Q P. Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons in a fixed bed[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **150**(2): 455-461.
- [5] Wright P R, Liu X, Glasser B J. Laboratory-A fluidized bed adsorption laboratory experiment[J]. *Chemical Engineering Education*, 2004, **38**(1): 14-21.
- [6] Tsibranska I, Chemical H E. Modelling of heavy metal adsorption into activated carbon from apricot stones in fluidized bed[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2010, **49**(10): 1122-1127.
- [7] Ng Y L, Yan R, Tsen L T S, *et al.* Volatile organic compound adsorption in a gas-solid fluidized bed[J]. *Water Science and Technology*, 2004, **50**(4): 233-240.
- [8] Cui H P, Li L Y, Grace J R. Exploration of remediation of acid rock drainage with clinoptilolite as sorbent in a slurry bubble column for both heavy metal capture and regeneration[J]. *Water Research*, 2006, **40**(18): 3359-3366.
- [9] Yazbek W, Pre P, Delebarre A. Adsorption and desorption of volatile organic compounds in fluidized bed[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2006, **132**(5): 442-452.
- [10] Avarro A E, Cuizano N A, Lazo J C, *et al.* Comparative study of the removal of phenolic compounds by biological and non-biological adsorbents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(2-3): 1439-1446.
- [11] Masao T, Noriaki S, Fumio Y. Application of radiation-graft material for metal adsorbent and crosslinked natural polymer for healthcare product[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2004, **71**(1): 223-228.
- [12] Wang R C, Chang S C. Adsorption/desorption of phenols onto granular activated carbon in a liquid-solid fluidized bed[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1999, **74**(7): 647-657.
- [13] Rakhshae R, Khosravi M, Ganji M T. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **134**(1-3): 120-129.
- [14] 李朝丽, 周立祥. 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(5): 1406-1411.
- [15] 李颖, 岳钦艳, 高宝玉, 等. 活性炭纤维对活性染料的吸附动力学研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(17): 2637-2641.
- [16] Li B Z, Sun K Q, Guo Y B, *et al.* Adsorption kinetics of phenol from water on Fe/AC[J]. *Fuel*, 2013, **110**: 99-106.
- [17] Skodras G, Diamantopoulou I, Pantoleonos G, *et al.* Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **158**(1): 1-13.
- [18] Zhu J, Huang Z, Kang F, *et al.* Adsorption kinetics of activated bamboo charcoal for phenol[J]. *Carbon*, 2009, **47**(6): 1614-1614.
- [19] Veeraraghavan S, Fan L T, Mathews A P. Modeling adsorption in liquid-solid fluidized beds[J]. *Chemical Engineering Science*, 1989, **44**(10): 2333-2344.
- [20] Sugimoto H, Miki T, Kanayama K, *et al.* Dielectric relaxation of water adsorbed on cellulose[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(27): 3220-3224.
- [21] Al-Degs Y S, Khraisheh M A M, Allen S J, *et al.* Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **165**(1-3): 944-949.
- [22] Cheng T B, Jiang Y, Zhang Y P, *et al.* Prediction of breakthrough curves for adsorption on activated carbon fibers in a fixed bed[J]. *Carbon*, 2004, **42**(15): 3081-3085.
- [23] Chern J M, Chien Y W. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves[J]. *Water Research*, 2002, **36**(3): 647-655.
- [24] Murillo R, Garcia T, Aylon E, *et al.* Adsorption of phenanthrene on activated carbons: Breakthrough curve modeling[J]. *Carbon*, 2004, **42**(10): 2009-2017.
- [25] Namane A, Hellal A. The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**(1): 618-625.

CONTENTS

Form of the Particulate Matter Ambient Air Standards in China	WANG Shuai, DING Jun-nan, WANG Rui-bin, <i>et al.</i> (401)
Seasonal Variation of Carcinogenic Heavy Metals in PM _{2.5} and Source Analysis in Beijing	TAO Jun, ZHANG Ren-jian, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (411)
Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} and PM ₁₀ Pollution Status and the Correlation of Particulate Matters and Meteorological Factors During Winter and Spring in Beijing	ZHAO Chen-xi, WANG Yun-qi, WANG Yu-jie, <i>et al.</i> (418)
Inversion and Spatial-Temporal Distribution Analysis on PM _{5.0} Inhalable Particulate in Beijing	WANG Yan-hui, XIAO Yao (428)
Characterization of Ultrafine Particle Size Distribution in the Urban Atmosphere of Hangzhou in Spring	XIE Xiao-fang, SUN Zai, YANG Wen-jun (436)
Size Distributions of Aerosol During the Spring Festival in Nanjing	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (442)
Size Distributions of Organic Carbon and Elemental Carbon in Nanjing Aerosol Particles	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (451)
Characterization of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ in Xinzhou City	SHI Mei-xian, PENG Lin, LIU Xiao-feng, <i>et al.</i> (458)
Seasonal Variation of Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Atmosphere of an Industrial Area, Guangzhou	QING Xian, SU Yuan, SU Qing, <i>et al.</i> (464)
Hazard Evaluation Modeling of Particulate Matters Emitted by Coal-Fired Boilers and Case Analysis	SHI Yan-ting, DU Qian, GAO Jian-min, <i>et al.</i> (470)
Chemical Characteristics of Precipitation in South China Sea	XIAO Hong-wei, LONG Ai-min, XIE Lu-hua, <i>et al.</i> (475)
Analysis of Acid Rain Characteristics of Lin'an Regional Background Station Using Long-term Observation Data	LI Zheng-quan, MA Hao, MAO Yu-ding, <i>et al.</i> (481)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition in Beijing Urban Area	HE Cheng-wu, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (490)
Studies of Ozone Formation Potentials for Benzene and Ethylbenzene Using a Smog Chamber and Model Simulation	JIA Long, XU Yong-fu (495)
Characteristics of Fly Ash Particles Deposition in the Snowpack of Laohugou Glacier No. 12 in Western Qilian Mountains, China	DONG Zhi-wen, QIN Da-he, QIN Xiang, <i>et al.</i> (504)
Odor Emission Rate of Municipal Solid Waste from Landfill Working Area	QIANG Ning, WANG Hong-yu, ZHAO Ai-hua, <i>et al.</i> (513)
Gaseous Phenol Removal in a Bio-Trickling Filter	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (520)
Particulate Distribution Characteristics of Chinese Phrase V Diesel Engine Based on Butanol-Diesel Blends	LOU Di-ming, XU Ning, FAN Wen-jia, <i>et al.</i> (526)
Effects of Turning Frequency on Emission of Greenhouse Gas and Ammonia During Swine Manure Windrow Composting	ZHAO Chen-yang, LI Hong-mei, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (533)
Oxidation of Mercury by CuBr ₂ Decomposition Under Controlled-Release Membrane Catalysis Condition	HU Lin-gang, QU Zan, YAN Nai-qiang, <i>et al.</i> (541)
Distributions and Influencing Factors of Total Dissolved Inorganic Antimony in the Coastal Area of Zhejiang and Fujian	ZHANG Xu-zhou, REN Jing-ling, LIU Zong-guang, <i>et al.</i> (547)
Calculation of Allowable Pollution Loads for Lake and Reservoir Based on Bi-direction Algorithm and Its Case Study	JIA Hai-feng, GUO Yu (555)
Risk Assessment of Quaternary Groundwater Contamination in Beijing Plain	GUO Gao-xuan, LI Yu, XU Liang, <i>et al.</i> (562)
Mixing Behavior of Nutrients in Different Seasons at Liaohe Estuary	ZHANG Jin-hua, YU Li-xia, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (569)
Distribution of Nitrogen in the Sediment of Taige South River Estuary	MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (577)
Selection and Purification Potential Evaluation of Woody Plant in Vertical Flow Constructed Wetlands in the Subtropical Area	CHEN Yong-hua, WU Xiao-fu, HAO Jun, <i>et al.</i> (585)
Correlation of Substrate Structure and Hydraulic Characteristics in Subsurface Flow Constructed Wetlands	BAI Shao-yuan, SONG Zhi-xin, DING Yan-li, <i>et al.</i> (592)
Impacts of <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms Stress on the Growth Characteristics, Microcystins and Nutrients Release of <i>Microcystis aeruginosa</i>	ZHOU Qing, HAN Shi-qun, YAN Shao-hua, <i>et al.</i> (597)
Effects of Different Pre-oxidants on DBPs Formation Potential by Chlorination and Chloramination of Yangtze River Raw Water	TIAN Fu-xiang, XU Bin, RONG Rong, <i>et al.</i> (605)
Adsorption of Phenanthrene from Aqueous Solution on Cetylpyridinium Bromide (CPB)-Modified Zeolite	LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (611)
Characteristics and Selectivity of Photocatalytic-Degradation of Tetracycline Hydrochloride	SONG Chen-yi, YIN Da-qiang (619)
Characterization of Biocatalysed Sulfate Reduction in a Cathode of Microbial Electrolysis System	FU Shi-yu, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (626)
Characteristics of Dissolved Organic Matter in A/DAT-IAT System for Municipal Wastewater Treatment Based on Ecological Safety	YANG Sai, ZHOU Qi-xing, HUA Tao (633)
Membrane Surface Fouling Properties in MBRs for High-Salinity Wastewater Treatment	LI Bin, WANG Zhi-wei, AN Ying, <i>et al.</i> (643)
Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Ozone-biological Aerated Filter	LIU Ming-guo, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (651)
Treatment of Pectin Wastewater by Anaerobic Biological Process	CHEN Bing-bing, YANG Chun-ping, LI Xiang, <i>et al.</i> (657)
Sorption Mechanism of Ofloxacin by Carbon Nanotubes	ZHAO Xing-xing, YU Shui-li, WANG Zhe (663)
Biosorption Characteristics of Cu ²⁺ by Spent Substrate of <i>Pleurotus</i> Oyster	HU Xiao-jing, ZANG Ting-ting, GU Hai-dong, <i>et al.</i> (669)
Adsorption Dynamics and Breakthrough Characteristics Based on the Fluidization Condition	WANG Jun, WANG Yao, HUANG Xing, <i>et al.</i> (678)
Characteristics of Speciation and Evaluation of Ecological Risk of Heavy Metals in Sewage Sludge of Guangzhou	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, CAI Da-chuan, <i>et al.</i> (684)
Spatial Distribution and Accumulation of Heavy Metal in Arable Land Soil of China	ZHANG Xiao-min, ZHANG Xiu-ying, ZHONG Tai-yang, <i>et al.</i> (692)
Pollution Patterns and Health Risk Assessment for Polychlorinated Biphenyls in Soils from a Capacitor Storage Site	ZHOU Ling-li, WU Guang-long, XUE Nan-dong, <i>et al.</i> (704)
Occurrence and Spatial Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Shenzhen, China	ZHANG Di, CAO Shan-ping, SUN Jian-lin, <i>et al.</i> (711)
Risk Assessment and Countermeasures of Heavy Metals Pollution in Wanquan Segment of Yanghe River	TAN Bing, WANG Tie-yu, ZHU Zhao-yun, <i>et al.</i> (719)
Effects of Group Matching Curing Agent on Exchangeable Pb, Cd, Zn Contents in the Potted Soils and their Accumulation in Rice Plants	ZENG Hui, ZHOU Hang, QIU Qiong-yao, <i>et al.</i> (727)
Impact of Compound Chelants on Removal of Heavy Metals and Characteristics of Morphologic Change in Soil from Heavy Metals Contaminated Sites	YIN Xue, CHEN Jia-jun, LÜ Ce (733)
Characterization of Manganese Oxidation by <i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1	ZHOU Na-na, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (740)
Effects of the Ratio of NO ₃ ⁻ -N to NO ₂ ⁻ -N on the Removal of Sulfide and Nitrogen by Mixed Culture and Pure Culture	CHEN Zi-ai, CHEN Hui-juan, WEI Ben-ping, <i>et al.</i> (746)
Carbon Metabolic Characteristics of Airborne Microbes in Hangzhou	GONG Chan-juan, XU Jing, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> (753)
Study on the Backward Extraction of Cellulase in Rhammolid Reverse Micelles	ZHAO Yan-ge, YUAN Xing-zhong, HUANG Hua-jun, <i>et al.</i> (759)
Inner- and Inter-Species Differences of Mercury Concentration in Common Fishes from the Yellow Sea	ZHU Ai-jia, XU Zhan-zhou, LIU Gui-ze, <i>et al.</i> (764)
Study on the Effect of Enzymatic Activity and Acute Toxicity of Three PAEs on <i>Eisenia foetida</i>	WANG Yan, MA Ze-min, WU Shi-jin (770)
Environmental Safety Assessment on the New Super Absorbent Polymers Applied into a Soil-Chinese Cabbage System	LI Xi, HE Ji-zheng, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (780)
Study on Dynamics of Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide Emission Fluxes from <i>Suaeda salsa</i> Marsh in the Yellow River Estuary	LI Xin-hua, GUO Hong-hai, YANG Li-ping, <i>et al.</i> (786)
Key Microbial Processes in Nitrous Oxide Emissions of Agricultural Soil and Mitigation Strategies	ZHU Yong-guan, WANG Xiao-hui, YANG Xiao-ru, <i>et al.</i> (792)

《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)

2014年2月15日 35卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 2 Feb. 15, 2014

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