

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

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

基于虚拟撞击原理的固定源 PM ₁₀ /PM _{2.5} 采样器的研制	蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)
1992~2012 年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素	郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)
青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究	陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)
化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析	李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)
烧结过程 NO _x 和 SO ₂ 形成规律及烧结料组成对 NO _x 排放的影响	任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)
废茶活性炭脱硫酸脱硝性能的应用研究	宋磊, 张彬, 邓文 (3674)
黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响	苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)
海河流域河流生态系统健康评价	郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)
台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析	刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)
山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究	包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)
岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例	王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)
岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价	蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)
废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险	陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)
海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价	王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)
大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素	杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)
辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究	邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)
伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响	刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)
地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究	陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)
地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟	白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)
茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能	万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)
紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨	王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)
水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性	彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)
二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯甲酸的研究	王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)
碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响	谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)
城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究	佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)
快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估	韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)
重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试	杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)
应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量	李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)
植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化	李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)
硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响	唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)
外生菌根真菌对 Al ³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应	张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)
长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究	黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳伟堂, 苏建强 (3869)
外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究	左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)
污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究	郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)
热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响	李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)
O ₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响	杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)
施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响	李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)
¹³ C ₂ O ₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响	陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)
表面活性剂 <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解	陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)
耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能	信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)
微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定	吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)
电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析	王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)
铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型	王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)
天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价	马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)
水生生物基准推导中物种选择方法研究	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)
生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究	李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)
金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能	牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)
CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究	查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)
生物毒性检测在水质安全评价中的应用	徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)
某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析	周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)
北京市再生水利用生态环境效益评估	范育鹏, 陈卫平 (4003)
我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建	王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)
环境损害评估: 构建中国制度框架	张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)
《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)	

废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究

宋磊¹, 张彬¹, 邓文²

(1. 华侨大学环境科学与工程系, 厦门 361021; 2. 西南民族大学旅游与历史文化学院, 成都 610041)

摘要: 为探讨废茶活性炭对于 SO_2 和 NO 脱除作用的制约因素, 分别考察了材料孔径结构、石墨化程度及表面结构对其脱硫脱硝性能的影响, 同时研究了其吸附机制及动力学过程。结果表明, 较高的石墨化程度是影响材料脱硫性能的主要因素, 微孔径较小且含氮碱性基团较高时有利于 SO_2 的脱除; 发达的中孔结构是制约 NO 脱除效率的关键因素, 含氮碱性基团对 NO 的脱除具有一定的促进作用; 烟气中 SO_2 和 NO 共存时, 材料的脱硫脱硝性能均有所降低, 氧气和水蒸气的加入能够改善其脱硫脱硝效率; 废茶活性炭在无水环境下对于 SO_2 和 NO 的吸附作用均以物理吸附为主, 水蒸气的存在促进了材料对 SO_2 的化学吸附; 通过动力学模型的拟合发现, Bangham 吸附模型能够很好地描述材料脱硫脱硝的动力学过程, 其 R^2 均高于 0.989, 材料对于 SO_2 和 NO 的吸附速率常数均随氧气和水蒸气的加入而减小。

关键词: 废茶; 活性炭; SO_2 ; NO ; 动力学

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3674-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.10.006

Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification

SONG Lei¹, ZHANG Bin¹, DENG Wen²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China; 2. School of Tourism and History, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China)

Abstract: The effects of pore structure, graphite and surface structure of waste tea activated carbon on its desulfurization and denitrification performance were investigated. The adsorption kinetics and adsorption process were also studied. The results showed that less graphitization, lower micropore size and more nitrogenous basic group of adsorbent enhanced its desulfurization ability. When well-developed mesopores were present in adsorbent, the NO removal efficiency was decreased, while more nitrogenous basic groups promoted the removal rate of NO . When SO_2 and NO were removed together, competing adsorption occurred. After oxygen and steam were introduced to the flue gas, the removal efficiencies of SO_2 and NO were increased. The adsorption of SO_2 and NO onto waste tea activated carbon was physical adsorption without O_2 and H_2O , while the vapor promoted chemical adsorption of SO_2 in the presence of water and oxygen. The adsorption process of the material can be well described by Bangham's kinetic equation, and the value of R^2 was no less than 0.989. O_2 and water vapor slowed the adsorption rates of SO_2 and NO .

Key words: waste tea; activated carbon; SO_2 ; NO ; kinetics

由燃煤产生的 SO_2 和 NO 带来严峻的大气环境污染问题, 活性炭材料因其良好吸附性能而被应用于烟气中 SO_2 和 NO 的脱除。活性炭脱硫脱硝性能与其本身的物理化学性质具有十分密切的关系^[1]。根据微孔吸附容积填充理论^[2], 在吸附过程中吸附质分子按吸附势大小依次填充, 尺寸越小的微孔势能越高, 研究表明^[3], 吸附剂的孔径达到吸附质分子直径的 1.7 ~ 3.0 倍时, 其孔径利用率最高。刘义等^[4]的研究发现, 1.1 ~ 1.5 nm 孔隙是活性炭的主要吸附场所, 而 Raymundo-Pinero 等^[5]提出, 活性炭的微孔径为 0.7 nm 时, 最有利于 SO_2 吸附。活性炭表面的化学性质是影响材料对 SO_2 、 NO 等酸性气体脱除的另一重要因素, Muniz 等^[6,7]研究发现, 活性炭纤维表面的碱性能通过化学吸附提高 SO_2 滞留量, Mangun 等^[8]通过 DR 方程计算吸附能量, 发

现活性炭纤维对 SO_2 的吸附量与其氮含量呈线性相关的关系, 表明含氮官能团对于 SO_2 的吸附起重要作用。杨辉等^[9]通过 NO 氧化路径分析发现, 活性炭表面的含氧官能团对于 NO 的吸附起到氧化作用, 进而促进 NO 的脱除作用。

尽管活性炭来源广泛, 大部分含碳物质均可以制备成活性炭, 但是原料的选择对于活性炭性能起着关键性作用。植物生物类原料是目前研究较多的活性炭原料之一, 包括木材、锯木屑、果壳、果核、竹子、秸秆及其他农业废弃物等^[10~12], 考虑到原料的成本及生态环境的可持续性, 生物废弃物受到研

收稿日期: 2014-03-14; 修订日期: 2014-05-23

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项 (JB-ZR1150); 华侨大学高层次人才科研启动基金项目 (11BS215)

作者简介: 宋磊 (1973 ~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境材料, E-mail: songlei@hqu.edu.cn

究者的喜好^[13~15],废茶是碳含量较高的植物生物类废弃物,中国作为世界上最大的产茶国之一,每年都会产生大量的废茶,而这些废茶正是一种良好的活性炭前体材料,研究表明废茶活性炭具有较发达的孔径结构以及良好的吸附性能^[16~20].

由于废茶本身携带一定的茶碱类成分,若废茶活性炭能继续保留其碱性官能团,则可在避免后期改性二次污染的前提下,直接提高其对 SO₂、NO 等酸性气体的脱除作用,然而目前还未见将此类活性炭用于脱硫脱硝性能的研究. 本研究以福建铁观音废茶为原料,通过 K₂CO₃ 和 ZnCl₂ 活化制备携带一定碱性基团的废茶活性炭,并探讨其孔径及表面结

构等因素对于 SO₂、NO 去除效果的影响,以期为制备用于脱硫脱硝的活性炭提供参考.

1 材料与方法

1.1 主要材料

由 K₂CO₃ 活化制备的废茶活性炭(WTAC-K): WTAC-K-1、WTAC-K-2、WTAC-K-3 及由 ZnCl₂ 活化制备的废茶活性炭(WTAC-Zn): WTAC-Zn-1、WTAC-Zn-2、WTAC-Zn-3、WTAC-Zn-4,详细制备过程如文献[21]所述;商品活性炭(沪试),国药集团化学试剂有限公司. 各材料的结构参数如表 1 所示.

表 1 废茶活性炭的结构参数
Table 1 Structural parameters of waste tea activated carbon

材料	BET/m ² ·g ⁻¹	中孔容量/cm ³ ·g ⁻¹	微孔容量/cm ³ ·g ⁻¹	平均微孔径/nm
WTAC-K-1	1 091	0.08	0.48	0.67
WTAC-K-2	1 111	0.09	0.48	0.67
WTAC-K-3	1 336	0.21	0.56	0.78
WTAC-Zn-1	1 372	0.19	0.55	0.75
WTAC-Zn-2	1 485	0.22	0.64	0.85
WTAC-Zn-3	1 107	0.14	0.45	0.78
WTAC-Zn-4	957	0.06	0.40	0.75
商品活性炭	946	0.13	0.37	0.73

1.2 材料的表征

材料的石墨化程度由拉曼光谱(英国雷尼绍全自动共聚焦显微拉曼系统 inVia Reflex)测定,其中激光器波长为 534 nm,扫描范围为 800 ~ 2 000 cm⁻¹.

材料的 C、H、N、O 含量通过有机元素分析仪(北京利曼科技的有机元素分析仪 EURO EA3000)测定.

材料的红外光谱通过以 KBr 为载体压片,再进行红外光谱(美国 Thermo Nicolet 的红外光谱仪 Shimadzu 8400S)扫描.

材料的氮气吸附等温线通过比表面及孔径分析仪(贝士德仪器科技比表面及孔径分析仪 3 II-2000PS1 型)于 77K 下测定.

材料的表面酸碱性官能团由 Boehm 法测定:称取 50 mg 活性炭样品放入 4 只具塞的锥形瓶中,再分别加入 50 mL、0.05 mol·L⁻¹ 的 NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃、HCl 溶液. 将锥形瓶放在恒温器上 25℃、120 r·min⁻¹ 振荡 6 h 后取出,取上清液 10 mL,向上

清液中加入过量 0.05 mol·L⁻¹ 的盐酸溶液. 酚酞作指示剂,用 0.05 mol·L⁻¹ 的 NaOH 标准溶液反滴定过量酸至溶液微红. 羧基的数量为 NaHCO₃ 的变化量,酚羟基的数量为 NaOH 变化量减去 Na₂CO₃ 变化量的差值,内酯基的数量为 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 变化量的差值,总酸基的数量为 NaOH 的变化量,总碱基的数量为 HCl 的变化量.

1.3 活性炭脱硫脱硝装置流程

实验装置如图 1 所示,通过控制质量流量计配制 SO₂ 流量为 0.6 mL·min⁻¹,NO 流量为 0.5 mL·min⁻¹,O₂ 体积分数为 3% 的实验气体,其中 N₂ 为平衡气体,气流量为 1 L·min⁻¹,由水蒸气注射泵控制气体相对湿度为 10%,由加热及保温带控制气体温度为 30℃ ± 1℃. 称取 1.5g 活性炭材料于反应器中进行吸附实验,其中烟气浓度由 Totes350 型烟气分析仪检测,废气经高锰酸钾溶液氧化后由氢氧化钠溶液吸收,SO₂ 或 NO 的去除率由式(1)计算.

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%$$

(1)

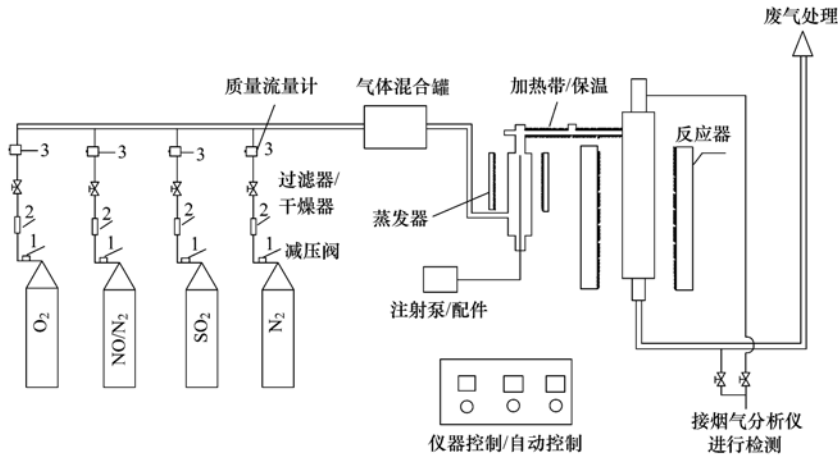


图 1 脱硫脱硝实验装置示意

Fig. 1 Experimental device for desulfurization and denitrification

式中, c_0 为 SO_2 或 NO 的进口质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; c_t 为 SO_2 或 NO 的出口质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

2 结果与讨论

2.1 废茶活性炭的表征

2.1.1 元素分析

活性炭材料的元素含量分析如表 2 所示, WTAC-K-1 的 N 元素含量最高为 4.37%, 而 O 元素含量最低为 24.86%, WTAC-K-2 的 N 元素含量最低为 1.72%, WTAC-K-3 的 O 元素含量最高为 33.51%. N、O 元素的含量与材料表面官能团的形成有一定关系, 因此吸附材料的表面结构可能存在一定的差异.

表 2 废茶活性炭的有机元素含量/%

Table 2 Elemental analysis of waste tea activated carbon/%

样品编号	C	H	N	O
WTAC-K-1	62.70	3.11	4.37	24.86
WTAC-K-2	56.44	2.88	1.72	33.06
WTAC-K-3	55.29	2.80	2.04	33.51
WTAC-Zn-1	53.91	3.03	3.60	30.30
WTAC-Zn-2	55.89	2.97	3.50	28.09
WTAC-Zn-3	56.68	2.96	3.57	26.88
WTAC-Zn-4	59.58	2.20	4.16	24.97

2.1.2 表面结构分析

由 Boehm 滴定法测定表面酸碱性官能团结果如表 3 所示, WTAC-K-1 的表面碱性最高, 而表面酸性基团含量最低, 其余材料的酸性基团含量相对接近, 其中 WTAC-Zn-4 表面的酸性主要为羧基的贡献, WTAC-K-3 和 WTAC-Zn-2 表面的酸性官能团主要为内酯基, WTAC-K-2 表面的酸性官能团主要为酚羟基.

表 3 废茶活性炭的 Boehm 滴定结果 $\times 10^{-4} / \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$

Table 3 Boehm titration results of waste tea activated carbon $\times 10^{-4} / \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$

样品编号	碱性基团	酸性基团	羧基	内酯基	酚羟基
WTAC-K-1	5.3	3.5	2.5	0.2	0.8
WTAC-K-2	3.9	4.6	1.0	0.3	3.2
WTAC-K-3	5.1	4.7	1.8	2.1	0.7
WTAC-Zn-1	2.7	4.9	0.5	1.8	2.5
WTAC-Zn-2	3.4	4.8	1.2	1.9	1.7
WTAC-Zn-3	3.6	5.0	2.1	1.5	1.2
WTAC-Zn-4	5.2	4.6	3.3	1.2	0.4

2.1.3 拉曼光谱分析

废茶活性炭吸附材料的拉曼光谱图如图 2 所示, 吸附材料的拉曼光谱均存在两个峰, 一个位于 1580 cm^{-1} 附近, 即 G 峰, 属于单晶石墨固有的特征散射峰; 另一个位于 1360 cm^{-1} 附近, 即 D 峰, 是由石墨晶格缺陷、边缘无序排列和低对称碳结构等引起的^[22]. 因此可由式 (2) 来表征石墨化程度, 其中 R 值越大, 石墨化程度越低, 表明石墨微晶尺寸越小^[23]. 通过比较 R 值得, K_2CO_3 活化制备的活性炭材料石墨化程度相对较低, 而 ZnCl_2 活化制备的材料石墨化程度较高, 石墨微晶尺寸较大, 其结构的有序程度高.

$$R = \frac{I_D}{I_G} \tag{2}$$

2.2 废茶活性炭脱硫脱硝性能研究

2.2.1 废茶活性炭单独脱硫的性能研究

材料在无氧条件下单独脱除 SO_2 的性能曲线如图 3(a) 所示, 自制废茶活性炭在无氧环境下对于 SO_2 的脱除效果均高于商品活性炭. 7 组废茶活性炭对于 SO_2 的吸附穿透时间顺序为: WTAC-K-1 >

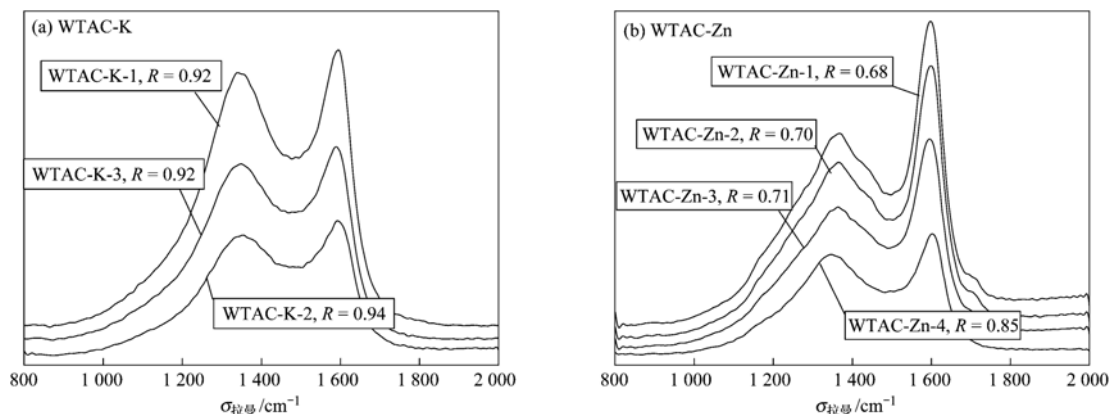


图2 材料的拉曼光谱谱图

Fig. 2 Raman spectra of the material

WTAC-K-3 > WTAC-K-2 > WTAC-Zn-4 > WTAC-Zn-3 > WTAC-Zn-1 > WTAC-Zn-2, 其中 K_2CO_3 活化制备的材料对于 SO_2 的去除效果明显要优于 $ZnCl_2$ 活化的材料。由图2的结果可知, WTAC-Zn 的石墨化程度均高于 WTAC-K, 由此可知活性炭材料的石墨化程度过高反而不利于 SO_2 在活性炭表面的滞留, 脱硫效果也因此有所降低。

尽管 WTAC-Zn-1、WTAC-Zn-2、WTAC-Zn-3 的石墨化程度接近, 但 3 组材料的脱硫性能曲线仍有一定的差别, 这主要是受到材料孔径结构的影响。结合表1 各材料的孔径结构可发现, 虽然 WTAC-Zn-2 拥有最大的比表面积, 但是其吸附性能反而最差, 主要由于其平均微孔孔径最大, 为 0.85 nm, 吸附势较低。文献[5]提出, 孔径在 0.7 nm 左右的微孔利用率最高, 最适于 SO_2 的吸附作用, 由此可见, 微孔径对于 SO_2 吸附效果的影响相对比表面积更重要。对于其他的吸附剂, 其平均微孔孔径均较小, 且在 0.7 nm 左右, 因此其吸附效果还和其他的因素

有关。

结合表1 可得, 尽管 WTAC-K-2 与 WTAC-K-1 的孔径结构相近, 但 WTAC-K-2 对于 SO_2 的吸附性能远远低于 WTAC-K-1, 在 20 min 左右就已经开始穿透, 通过表2 发现, 由于两者的 N 含量存在一定的差异, 其中 WTAC-K-2 的 N 含量明显较低为 1.72%, 而 WTAC-K-1 的 N 含量较高为 4.37%, 说明活性炭表面较高的氮含量可促进 SO_2 吸附, 这与文献[24, 25]得出的结论相似。WTAC-Zn-1、WTAC-Zn-3 及 WTAC-Zn-4 的孔径结构相近, 且均具有较高的 N 含量(3.5% 以上), 然而其脱硫效果也存在一定的差异, 这主要是受碱性基团的影响, WTAC-Zn-4 的碱性基团含量较高达 $5.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 其吸附时间也相对较长, 在 40 min 时仍保持 20% 左右的脱硫效率, 而 WTAC-Zn-1 碱性基团含量较低为 $2.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 脱硫效果相对较差, 25 min 左右脱硫效率就已低于 20%。由此可知, 碱

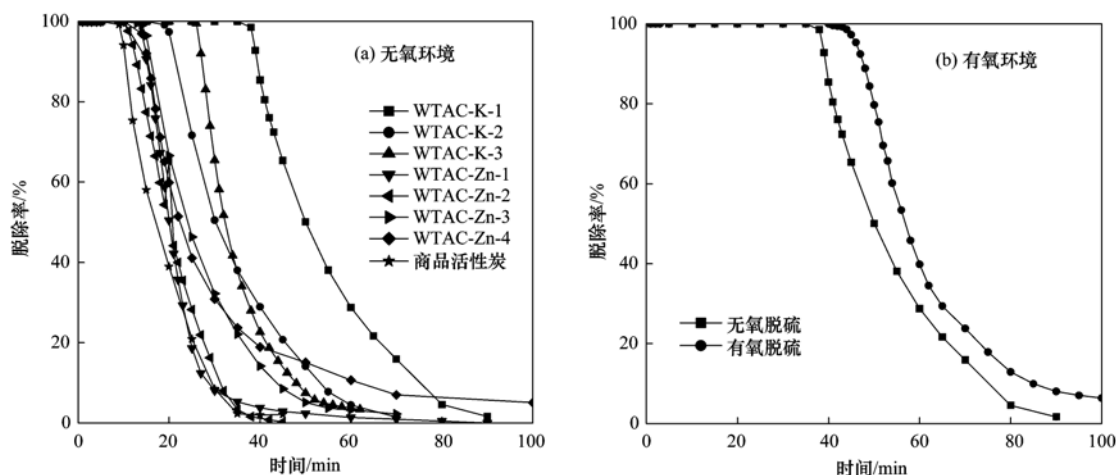


图3 材料单独脱硫性能曲线

Fig. 3 Desulfurization performance curve using different adsorption materials

性的含氮官能团才有利于 SO_2 的吸附. Bagreev 等^[26]提出季胺型和吡啶型的含氮官能团能够提高活性炭对 SO_2 的吸附作用,当这些含氮官能团分布在孔内的催化中心时,能够吸引硫酸根离子进行孔径填充作用.

废茶活性炭 WTAC-K-1 在 3% O_2 环境下单独脱除 SO_2 的性能曲线如图 3(b) 所示,在氧气的作用下 WTAC-K-1 对于 SO_2 的吸附效果有所提高,穿透时间由无氧条件下的 39 min 延长至 44 min. 这是因为在有氧环境下, SO_2 吸附在活性炭有效吸附位上,通过与 O_2 催化氧化生成 SO_3 从而提高其在活性炭表面的吸附作用^[27].

2.2.2 废茶活性炭单独脱硝的性能研究

材料单独脱除 NO 的性能曲线如图 4 所示. 由图 4(a) 可看出,在无氧条件下,废茶活性炭对于 NO 的吸附效果很低,在 1 min 左右就已基本穿透,在 5 min 时脱除效率均低于 10%,与文献[28]报道的结果相似,NO 在常温下与吸附剂之间的相互作用力很弱,因此常温下 NO 很难通过活性炭材料的物理吸附去除^[29]. 在实验气体中加入 O_2 ,将难以吸附的 NO 氧化为与吸附剂亲和力较高的 NO_2 可有效提高 NO 的脱除效果,且随着氧气含量的提高,NO 的吸附量随之增大. 本实验在实验气体中加入 3% O_2 后,NO 的脱除效率曲线如图 4(b) 所示,在有氧条件下 NO 的脱除效率显著提高,其脱除效率在 100 min 后均能保持 10% 以上,其中 WTAC-K-1 在同等条件下对 NO 的脱除效率显著高于商品活性炭.

通过有氧脱硝性能曲线可发现,WTAC-K-1、WTAC-K-2 和 WTAC-Zn-4 这 3 种材料的吸附效果

明显高于其他材料,结合表 1 可发现这 3 个材料的中孔容量均低于 $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,说明中孔结构不利于 NO 的吸附,由于活性炭表面对于 NO 的捕获能力较弱,中孔的存在增大了 NO 的移动空间,使其难以固定在微孔中. 通过分析 3 个材料的 NO 脱除效率曲线还可发现,NO 的吸附过程大致可分为 3 个阶段:第一阶段,NO 在活性炭表面活性位点的吸附和氧化,首先 NO 以非常弱的作用力吸附在活性炭表面,然后通过 O_2 的氧化作用迅速将其固定在活性位点上,由于初始阶段活性炭表面的活性位点足够多,NO 的氧化速率高于 NO 的脱附速率,因而随氧化作用的进行,NO 的脱除效果逐渐增高,脱除效率曲线逐渐上升;第二阶段,NO 源源不断地固定在活性炭表面,使其表面的活性位点逐渐减少,此时 NO 的吸附作用开始减小,于是 NO 在活性炭表面的氧化固定作用相对其脱附作用随之降低,NO 的脱除效率也因此开始下降,因而脱除效率曲线出现一个峰值;第三阶段,NO 在活性炭表面位点的吸附和脱附作用达平衡后,NO 的脱除效率主要依靠 O_2 的氧化作用,由于可利用的活性位点减少,NO 的脱除效率曲线呈现平缓下降的趋势.

结合表 3 并分析 WTAC-K-1 和 WTAC-K-2 这 2 种材料的脱硝性能曲线可得 WTAC-K-1 的脱除效果在 300 min 以前要高于 WTAC-K-2,二者的孔径结构非常相似,因而可能与材料的表面化学性质有关. 通过分析表 2 可发现,WTAC-K-1 表面的碱性较强,N 含量较高,NO 的脱除效果较好. 由此可知,碱性含氮官能团对 NO 的脱除有一定的促进作用.

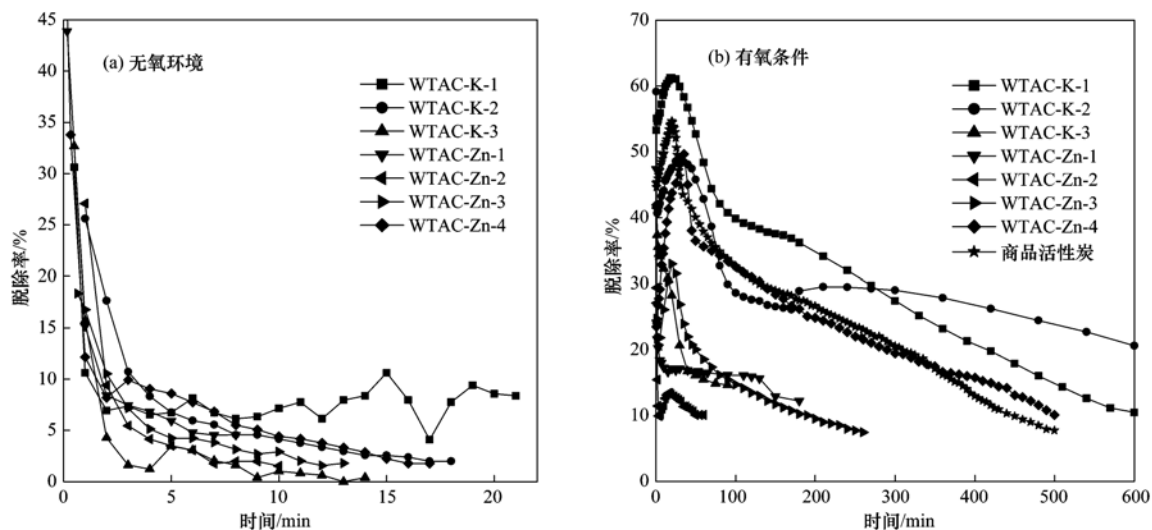


图 4 材料单独脱除 NO 性能曲线

Fig. 4 Denitrification performance curve using different adsorption materials

2.2.3 废茶活性炭同时脱除 SO_2 和 NO 的性能研究

经以上实验发现 WTAC-K-1 对于 SO_2 和 NO 的吸附效果最好, 因此选用其进行同时脱除 SO_2 和 NO 的实验研究. 实验中分别考查了无氧环境(实验气体组成为 $0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{SO}_2 + 0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{NO}$, 其中 N_2 作为平衡气体), 有氧环境(实验气体组成为 $0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{SO}_2 + 0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{NO} + 3\% \text{O}_2$, 其中 N_2 作为平衡气体), 以及湿式有氧环境(实验气体组成为 $0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{SO}_2 + 0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{NO} + 3\% \text{O}_2 + 10\% \text{H}_2\text{O}$, 其中 N_2 作为平衡气体) WTAC-K-1 对于 SO_2 和 NO 的脱除作用, 其脱硫脱硝性能曲线如图 5 所示.

由图 5(a) 中无氧环境下活性炭同时脱硫脱硝与单独脱硫相对比可以看出, SO_2 和 NO 共同存在时脱硫效果有所降低, 穿透时间由单独吸附的 39 min 降低为 23 min. 由图 5(b) 可得, 无氧环境下的脱硝效果均较差, 在 1 min 内脱硝效率就已低于 20%. 由此可见, 活性炭在无氧环境下, 烟气中的 NO 能够抑制 SO_2 的脱除, 而 SO_2 的存在对于 NO 脱除效果的影响不大.

在有氧环境下, 废茶活性炭在烟气中 SO_2 和 NO 共存时, SO_2 的吸附穿透时间由单独脱硫的 44 min 提前至 22 min, 但是在吸附实验进行到 55 min 后 SO_2

的脱除率反而高于单独脱硫时的脱除率且吸附时间延长了 4 倍左右. 由图 5(b) 可发现, 活性炭在同时脱硫脱硝的情况下, O_2 的存在对于 NO 的脱除效果有所提高, 但与有氧环境下的单独脱硝效果相比明显降低了, 在 20 min 左右 NO 的脱除率便低于 20%. SO_2 、 NO 、 O_2 这 3 种气体分子对于活性炭的微孔存在竞争吸附的关系, 然而 3 种气体共存时反而延长了对 SO_2 的吸附时间, 降低了 NO 的脱除效果. 文献[30,31]提出, 当烟气中 SO_2 和 NO_x 共存时, 较高的 NO 浓度, 尤其在浓度大于 200×10^{-6} 时, 有利于 SO_2 吸附量的提高, 而 SO_2 的存在反而抑制了 NO 的吸附, 当其浓度超过 700×10^{-6} 时 NO 几乎没有吸附, 本实验所采用的 SO_2 浓度为 600×10^{-6} , NO 浓度为 500×10^{-6} , 所得结论与文献报导一致.

烟气中存在的水蒸气能够与吸附态的 SO_2 发生化学反应, 提高 SO_2 吸附的作用力, 从而促进 SO_2 的化学吸附. 由图 5 中 3 条同步吸附的 SO_2 脱除性能曲线也可以看出, 水蒸气的加入延长了穿透时间, 吸附作用明显得到提高, 在 400 min 时, 其脱硫效率仍在 20% 以上. 由脱硝性能曲线的对比可发现, 氧气和水蒸气的加入能够改善活性炭对于 NO 的吸附作用, 然而提高得并不明显, 脱除率在 20 min 左右均已降低至 20% 以下.

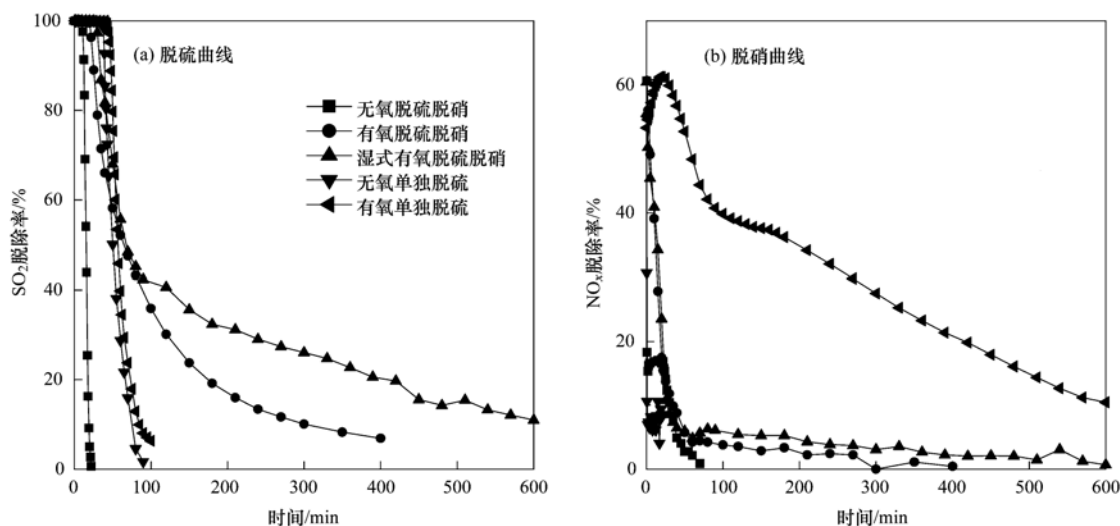


图 5 材料同时脱硫脱硝性能曲线

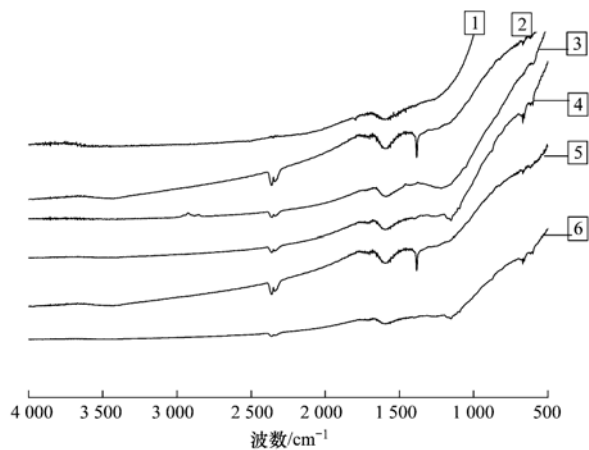
Fig. 5 Simultaneous desulfurization and denitrification performance curve of the material

2.3 吸附机制研究

废茶活性炭样品脱硫脱硝后的红外光谱图如图 6 所示, 无氧环境下同时脱硫脱硝的红外光谱与无氧环境下单独脱硫的谱线相近, 它们相对原始活性炭材料在 1380 cm^{-1} 附近明显增加 SO_2 的反对称伸

缩振动峰; 通过观察有氧环境及湿式有氧环境下脱硫脱硝后活性炭材料在 $1210 \sim 1025 \text{ cm}^{-1}$ 处均增加了一个 SO_4^{2-} 的反对称伸缩振动峰, 且湿式有氧环境下进行吸附作用的活性炭在 620 cm^{-1} 处还有一个 SO_4^{2-} 的不对称变角振动弱峰, 由此可判断 SO_2

经活性炭吸附后,在其表面以 SO_4^{2-} 的形式存在. 另外湿式有氧环境同时脱硫脱硝以及有氧环境下单独脱硝的两个材料在 $1\,180\text{ cm}^{-1}$ 附近均有一个相似的强吸收峰,该峰为亚硝基 $\text{N}=\text{O}$ 的伸缩振动,说明 NO 通过亚硝基的形式结合在活性炭表面.



1. 吸附前; 2. 无氧脱硫脱硝; 3. 有氧脱硫脱硝; 4. 湿式有氧脱硫脱硝; 5. 无氧脱硝; 6. 有氧脱硝

图 6 材料吸附 SO_2 、 NO 的红外光谱谱图

Fig. 6 IR spectra of the material adsorbing SO_2 and/or NO

对无氧环境、有氧环境及湿式有氧环境下同时脱硫脱硝的活性炭进行水洗再生处理,以研究废茶活性炭材料再生后结构的变化,进而判断材料对于 SO_2 、 NO 的吸附作用. 活性炭的再生实验是将吸附饱和的活性炭用蒸馏水洗至滤液呈中性,然后在 105°C 下烘干后即得到脱附再生样.

水洗再生得到的废茶活性炭红外光谱谱图如图 7 所示,再生后活性炭在无氧脱硫脱硝产生的在 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 附近处的 SO_2 反对称伸缩振动峰已消失,有氧脱硫脱硝增加 $1\,210 \sim 1\,025\text{ cm}^{-1}$ 处的硫酸根吸收峰也基本消失. 湿式有氧环境脱硫脱硝增加 620 cm^{-1} 处硫酸根的不对称变角振动弱峰并未消失,可见活性炭表面吸附的硫酸根并未完全洗去,而 $1\,250 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰有所削弱,可能是 $1\,180\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的硝酸根被洗去的缘故. 由此可知,湿式有氧环境下吸附的 SO_2 在活性炭表面以较强的化学键连接,难以通过水洗条件进行脱除.

再生活性炭的氮气吸附等温线如图 8 所示,废茶活性炭经脱硫脱硝并脱附处理后,氮气吸附等温线类型与吸附前的废茶活性炭相似,均为 I-B 型等温线,表明活性炭经吸附后孔径结构无明显变化,仍以微孔分布为主. 其中在无氧环境和有氧环境下同时吸脱硫脱硝后的再生活性炭对于 N_2 的饱和吸附

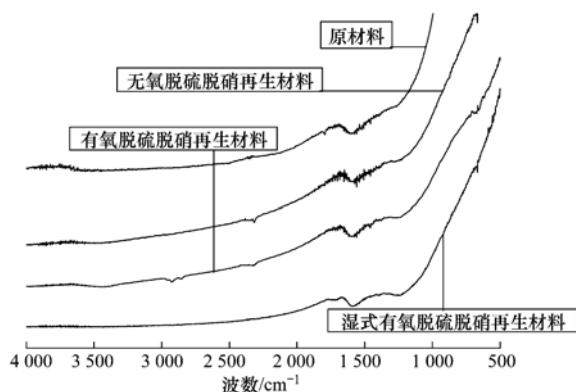


图 7 再生活性炭的红外光谱谱图

Fig. 7 IR spectra of regenerated activated carbon

量与原始活性炭相近,说明经水洗再生后的废茶活性炭能够将吸附态的 SO_2 和 NO 彻底脱附,由此可判断废茶活性炭在无氧环境和有氧环境下对于 SO_2 和 NO 吸附的作用力很弱,属于物理吸附作用. 在湿式有氧的环境下,废茶活性炭水洗再生后的 N_2 饱和吸附量明显降低,可见吸附态的 SO_2 和 NO 与活性炭表面的作用力较强,水蒸气的存在可能促进了活性炭对于 SO_2 、 NO 的化学吸附.

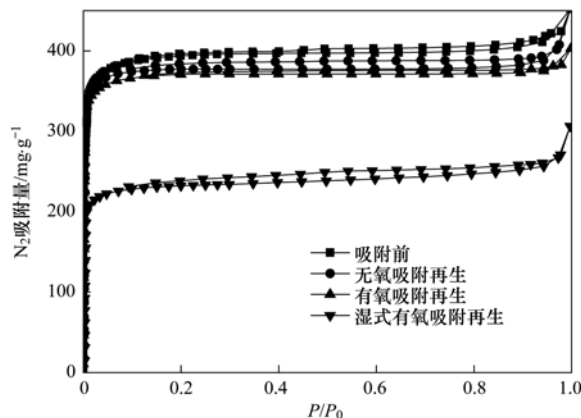


图 8 再生活性炭的氮气吸附等温线

Fig. 8 Nitrogen adsorption isotherms of regenerated activated carbon

2.4 吸附动力学研究

吸附质分子在活性炭表面的吸附过程包括 3 个阶段:第一阶段为颗粒外部扩散阶段,吸附质分子从外部扩散至活性炭表面;第二阶段为孔隙扩散阶段,吸附质分子在孔道中的扩散至吸附位点;第三阶段即为吸附质分子与活性炭孔壁的相互作用,其中速率最慢的过程是主要的速率控制步骤^[32]. 吸附过程的动力学研究主要是用来描述吸附剂吸附溶质的速率快慢,通过动力学模型对数据进行拟合,从而探讨活性炭对 SO_2 、 NO 吸附过程的控制机制. 常用的模型包括 Lagergren 准一级速率模型、准二级

速率模型以及 Bangham 模型,其中 Lagergren 准一级模型,可用于描述表面反应控制和外扩散控制的过程,Bangham 模型对 Lagergren 模型进行时间补偿,能够很好地描述活性炭的吸附过程. 由前期实验研究发现 Bangham 模型对于的 SO₂ 吸附数据拟合效果最好^[33],由此选用 Bangham 吸附模型对废茶活性炭 WTAC-K-1 在不同条件下吸附 SO₂ 和 NO 的数据进行拟合,以期更好地描述废茶活性炭对于 SO₂ 和 NO 吸附过程.

Bangham 吸附速率方程^[34]可写成如下形式:

$$dQ/dt = k(Q_e - Q)/t^z$$

积分并整理后得:

$$Q = Q_e - Q_e/e^{kt^z}$$

式中, *t* 为时间, h; *z* 为常数; *k* 为常数(min^{-z}).

废茶活性炭 WTAC-K-1 在不同环境下吸附 SO₂

和 NO 的 Bangham 模型拟合参数见表 4,由于活性炭在无氧环境下对 NO 单独吸附量偏低,无法得到模型拟合结果. 从中的数据可以看出, Bangham 模型对于 SO₂ 和 NO 的吸附数据拟合效果较好, *R*² 均大于 0.989,且由方程得到的 *Q_e* 与实验数据得到的结果也较接近,可见废茶活性炭对于 SO₂ 和 NO 的吸附受到表面反应控制或外扩散控制. 通过速率常数 *k* 的比较可发现,材料在无氧环境下单独吸附 SO₂ 的速率低于同时吸附时的速率,氧气和水蒸气的加入均降低了 SO₂ 和 NO 的吸附速率. 主要由于 SO₂ 和 NO 同时存在促进了活性炭表面活性位点的利用率,二者在一定程度上促进彼此的吸附速率,而氧气和水蒸气与吸附态的 SO₂ 和 NO 发生化学反应,使其固定在活性炭表面,这一步骤的进行减缓了活性炭对于 SO₂ 和 NO 的吸附速率.

表 4 废茶活性炭对于 SO₂、NO_x 的吸附动力学方程拟合参数

模型参数	Table 4 Parameters of kinetic models for adsorption of SO ₂ , NO _x onto waste tea activated carbon									
	无 O ₂ 单独吸附	有 O ₂ 单独吸附		无 O ₂ 同时吸附		有 O ₂ 同时吸附		湿式有 O ₂ 同时吸附		
	SO ₂	SO ₂	NO _x	SO ₂	NO _x	SO ₂	NO _x	SO ₂	NO _x	
<i>Q_e</i> /mg·g ⁻¹	64.81	84.84	92.39	43.08	2.81	138.95	8.17	305.96	36.37	
<i>k</i> /min ^{-z}	2.22	1.91	0.15	6.29	2.93	0.51	0.80	0.20	0.15	
<i>z</i>	1.44	1.49	0.97	1.39	1.23	0.90	0.58	0.79	0.47	
<i>R</i> ²	0.9978	0.9970	0.9998	0.9986	0.9981	0.9992	0.9891	0.9993	0.9955	

3 结论

(1)废茶活性炭单独脱除 SO₂ 的作用主要受材料的石墨化程度、微孔结构以及表面含氮碱性官能团等因素的制约,其中石墨化程度过高不利于脱硫作用的进行,而平均微孔径较小、含氮碱性官能团较高的材料脱硫效果较好,材料在有氧条件下的脱硫效率有所提高.

(2)废茶活性炭在无氧环境下对于 NO 的脱除效率很低,在有氧环境下中孔结构的存在抑制了材料的脱硝作用、含氮碱性官能团能够促进材料脱硝的作用的进行.

(3)烟气中 SO₂ 和 NO 共存时,材料在无氧环境、有氧环境及湿式有氧环境下的脱硫脱硝性能均有所降低,结合红外光谱及再生材料的吸附等温线可得,在无氧环境、有氧环境下材料对 SO₂ 和 NO 的脱除作用以物理吸附为主,而在湿式有氧环境下,水蒸气促进了 SO₂ 的化学吸附.

(4)Bangham 吸附动力学模型适于描述废茶活性炭对 SO₂ 和 NO 的吸附动力学过程,其 *R*² 均高于 0.989,氧气和水蒸气的加入均降低了 SO₂ 和 NO 的

吸附速率.

参考文献:

[1] 谢新苹, 蒋剑春, 孙康, 等. 脱硫脱硝用活性炭研究进展 [J]. 生物质化学工程, 2012, 46(1): 45-50.

[2] 高德霖, 孙小玉. 活性炭纤维和微孔吸附的容积充填理论 [J]. 精细化工原料及中间体, 2003, (9): 2-5.

[3] 方平, 岑超平, 唐志雄, 等. 污泥含炭吸附剂对甲苯的吸附性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(5): 887-892.

[4] 刘义, 刘光远. 水涤脱附条件下活性炭脱除 SO₂ 和 NO 中吸附反应空间的研究[J]. 西安建筑科技大学学报 (自然科学版), 2012, 44(2): 253-258.

[5] Raymundo-Pinero E, Cazorla-Amoros D, Salinas-Martinez de Lecea C, et al. Factors controlling the SO₂ removal by porous carbons relevance of the SO₂ oxidation step[J]. Carbon, 2000, 38(3): 335-344.

[6] Muniz J, Marbán G, Fuertes A B. SO₂ retention over polyarylamide - based activated carbon fibers [J]. Environmental Progress, 2000, 19(4): 246-254.

[7] Muniz J, Herrero J E, Fuertes A B. Treatments to enhance the SO₂ capture by activated carbon fibres[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18(1-2): 171-179.

[8] Mangun C L, DeBarr J A, Economy J. Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers[J]. Carbon, 2001, 39(11): 1689-1696.

[9] 杨辉, 刘豪, 周康, 等. 活性炭纤维吸附脱除 NO 过程中 NO

- 氧化路径分析[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(8): 1002-1008.
- [10] 姚天保. 不同木材活性炭的比较研究初报[J]. 中南林学院学报, 1989, **9**(1): 66-68.
- [11] 潘静霞, 郁万文, 曹福亮. 银杏活性炭的孔隙结构与孔径分布[J]. 经济林研究, 2011, **29**(1): 110-114.
- [12] 陈丛瑾, 黎跃, 赵兰线. 微波氯化锌法马占相思木材剩余物制备活性炭[J]. 林产化学与工业, 2007, **27**(1): 101-103.
- [13] 董宇, 申哲民, 王茜, 等. 生物质活性炭制备的比较研究[J]. 安徽农业科学, 2011, **39**(6): 3444-3448.
- [14] Dias J M, Alvim-Ferraz M C M, Almeida M F, *et al.* Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review [J]. Journal of Environmental Management, 2007, **85**(4): 833-846.
- [15] Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-a review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, **11**(9): 1966-2005.
- [16] Yagmur E, Ozmak M, Aktas Z. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy[J]. Fuel, 2008, **87**(15-16): 3278-3285.
- [17] Yagmur E. Preparation of low cost activated carbons from various biomasses with microwave energy [J]. Journal of Porous Materials, 2012, **19**(6): 995-1002.
- [18] Gurten I I, Ozmak M, Yagmur E, *et al.* Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K_2CO_3 [J]. Biomass and Bioenergy, 2012, **37**: 73-81.
- [19] Borah L, Senapati K K, Borgohain C, *et al.* Preparation of ordered porous carbon from tea by chemical activation and its use in $Cr(VI)$ adsorption[J]. Journal of Porous Materials, 2012, **19**(5): 767-774.
- [20] Auta M, Hameed B H. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **171**(2): 502-509.
- [21] 宋磊, 张彬, 陈家元, 等. 废茶活性炭的制备及其孔径结构的控制[J]. 化工进展, 2014, **33**(6): 1498-1505.
- [22] Reyhani A, Nozad Golikand A, Mortazavi S Z, *et al.* The effects of multi-walled carbon nanotubes graphitization treated with different atmospheres and electrolyte temperatures on electrochemical hydrogen storage [J]. Electrochimica Acta, 2010, **55**(16): 4700-4705.
- [23] Tuinstra F, Koenig J L. Characterization of graphite fiber surfaces with Raman spectroscopy [J]. Journal of Composite Materials, 1970, **4**(4): 492-499.
- [24] Davini P. Flue gas desulphurization by activated carbon fibers obtained from polyacrylonitrile by-product [J]. Carbon, 2003, **41**(2): 277-284.
- [25] 李开喜, 凌立成, 刘朗, 等. 氨水活化的活性炭纤维的脱硫作用[J]. 环境科学学报, 2001, **21**(1): 74-78.
- [26] Bagreev A, Bashkova S, Bandosz T J. Adsorption of SO_2 on activated carbons: the effect of nitrogen functionality and pore sizes[J]. Langmuir, 2002, **18**(4): 1257-1264.
- [27] Punyawudho K, Ma S, Van Zee J W, *et al.* Effect of O_2 on the adsorption of SO_2 on carbon-supported Pt electrocatalysts [J]. Langmuir, 2011, **27**(12): 7524-7530.
- [28] Adapa S, Gaur V, Verma N. Catalytic oxidation of NO by activated carbon fiber[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, **116**(1): 25-37.
- [29] 刘鹤年, 黄正宏, 王明玺, 等. 常温下沥青基活性炭纤维对 NO 的催化氧化性能[J]. 化工学报, 2011, **62**(2): 369-373.
- [30] Guo Y, Liu S, Zhang Y, *et al.* Effects of concentration and adsorption product on the adsorption of SO_2 and NO on activated carbon[J]. Energy and Fuels, 2013, **27**(1): 360-366.
- [31] 许绿丝, 岑泽文, 曾汉才, 等. 活性炭纤维吸附 NO 和 SO_2 的试验研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2006, **34**(2): 105-107.
- [32] 高继贤, 王铁峰, 王光润, 等. 不同烟气水蒸汽体积分数时 ZL50 活性炭吸附 SO_2 的动力学[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2010, **50**(3): 434-437.
- [33] 张彬, 宋磊. 活性炭材料的孔径结构对 SO_2 吸附性能的影响[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2014, **35**(3): 293-298.
- [34] Aksu Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling[J]. Biochemical Engineering Journal, 2001, **7**(1): 79-84.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propanolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytical Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LU Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《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10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 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