

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第2期

Vol.36 No.2

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

霾与非霾期间汞在不同粒径颗粒物上的分布特征	朱琮宇,程金平,魏雨晴,薄丹丹,陈筱佳,江璇,王文华(373)
大气传输路径对上甸子本底站气溶胶光学特性的影响	蒲维维,石雪峰,马志强,赵秀娟,张小玲,徐晓峰(379)
近3年太原市夏季降水的化学特征研究	郭晓方,崔阳,王开扬,何秋生,王新明(388)
太原市PM _{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征	刘珊,彭林,温彦平,白慧玲,刘凤娟,史美鲜,李丽娟(396)
青海省西宁市和天峻县大气颗粒物中有机氯农药和类二噁英多氯联苯的水平与分布	李秋旭,何畅,马召辉,马丽花,扎西卓玛,王英,金军(402)
北京10个常绿树种颗粒物吸附能力研究	王兵,张维康,牛香,王晓燕(408)
人工湿地空气微生物群落碳源代谢特征	宋志文,王琳,徐爱玲,吴等等,夏岩(415)
春季融雪补给后巩乃斯河水物理化学性质空间分布特征研究	刘翔,郭玲鹏,张飞云,马杰,牟书勇,赵鑫,李兰海(421)
青藏高原湖泊小流域水体离子组成特征及来源分析	李鹤,李军,刘小龙,杨曦,张伟,王洁,牛颖权(430)
亚热带深水水库——龙滩水库季节性分层与富营养化特征分析	张垒,李秋华,黄国佳,欧腾,李钊,吴迪,周黔兰,高廷进(438)
长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性	金晓丹,吴昊,陈志明,宋红军,何义亮(448)
黄河口溶解无机碳时空分布特征及影响因素研究	郭兴森,吕迎春,孙志高,王传远,赵全升(457)
苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析	陈海龙,袁旭音,王欢,李正阳,许海燕(464)
滇池表层沉积物氮污染特征及其潜在矿化能力	孟亚媛,王圣瑞,焦立新,刘文斌,肖焱波,祖维美,徐天敏,丁帅,周童(471)
城郊排水沟渠溶质传输的暂态存储影响及参数灵敏性	李如忠,钱靖,董玉红,唐文坤,杨继伟(481)
艾比湖表层沉积物重金属的来源、污染和潜在生态风险研究	张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清(490)
工矿业绿洲城郊排污渠沉积物重金属的形态分布规律及风险评价	臧飞,王胜利,南忠仁,王兆炜,任业萌,王德鹏,廖琴,周婷(497)
山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价	戴彬,吕建树,战金成,张祖陆,刘洋,周汝佳(507)
UV协同ClO ₂ 去除三氯生及其降解产物的研究	李玉瑛,何文龙,李青松,金伟伟,陈国元,李国新(516)
氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中As(V)的去除机制研究	康英,段晋明,景传勇(523)
负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中Cr(VI)的研究	曾淦宁,武晓,郑林,伍希,屠美玲,王铁杆,艾宁(530)
磁性石墨烯吸附水中Cr(VI)研究	刘伟,杨琦,李博,陈海,聂兰玉(537)
TiO ₂ @酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL的研究	吴菲,张凯强,白波,王洪伦,索有瑞(545)
MnO ₂ /CFP复合电极的制备及电吸附Pb ²⁺ 特性的研究	刘方园,胡承志,李永峰,梁乾伟(552)
吸附相反应技术制备微弱光响应的多组分掺杂TiO ₂ 催化剂	王挺,祝轶琛,孙志轩,吴礼光(559)
掺铁TiO ₂ 纳米管阵列模拟太阳光光电催化降解双酚A的研究	项国梁,喻泽斌,陈颖,徐天佐,彭振波,刘钰鑫(568)
天然矿物负载Fe/Co催化H ₂ O ₂ 氧化降解阳离子红3R	马楠,刘华波,谢鑫源(576)
臭氧微气泡处理酸性大红3R废水特性研究	张静,杜亚威,刘晓静,周玉文,刘春,杨景亮,张磊(584)
碳源类型、温度及电子受体对生物除磷的影响	韩芸,许松,董涛,王斌帆,王显耀,彭党聪(590)
低温低溶解氧EBPR系统的启动、稳定运行及工艺失效问题研究	马娟,李璐,俞小军,魏雪芬,刘娟丽(597)
O池溶解氧水平对石化废水A/O工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响	丁鹏元,初里冰,张楠,王星,王建龙(604)
改善污泥脱水性能的丝状真菌的分离及其促进污泥脱水的机制初探	周雨璐,付豪逸,范先锋,王振宇,郑冠宇(612)
热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究	杨世东,陈霞,刘操,肖本益(619)
不同退化程度羊草草原碳收支对模拟氮沉降变化的响应	齐玉春,彭琴,董云社,肖胜生,贾军强,郭树芳,贺云龙,闫钟清,王丽芹(625)
地表臭氧浓度升高对旱作农田N ₂ O排放的影响	吴杨周,胡正华,李岑子,陈书涛,谢燕,肖启涛(636)
亚热带次生林不同土壤呼吸组分的多年观测研究	刘义凡,陈书涛,胡正华,沈小帅,张旭(644)
川中丘陵县域土壤氮素空间分布特征及其影响因素	罗由林,李启权,王昌全,李冰,张新,冯文颖,翁倩,吴冕(652)
黄土丘陵区土地利用变化对深层土壤活性碳组分的影响	张帅,许明祥,张亚锋,王超华,陈盖(661)
汶川地震灾区不同气候区土壤微生物群落碳源代谢多样性	张广帅,林勇明,马瑞丰,邓浩俊,杜锟,吴承祯,洪伟(669)
土壤电动修复的电极空间构型优化研究	刘芳,付融冰,徐珍(678)
有机氯农药污染场地挖掘过程中污染物的分布及健康风险	张石磊,薛南冬,杨兵,李发生,陈宣宇,刘博,孟磊(686)
水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律	杨文骏,王英杰,周航,易开心,曾敏,彭佩钦,廖柏寒(694)
植物根系体外溶液提取方法研究:以多环芳烃为例	朱满党,都江雪,乐乐,李金凤,杨青青,陆守昆,占新华(700)
垂序商陆叶细胞壁结合锰机制研究	徐向华,刘翠英,李平,郎漫,赵小艳,杨建军,官敏(706)
1株筛自柴油污染土壤的铜绿假单胞菌对萘的降解特性研究	刘文超,吴彬彬,李晓森,卢滇楠,刘永民(712)
CdSe/ZnS量子点对斑马鱼胚胎发育的毒性效应	陈慕飞,黄承志,蒲德永,郑朝依,袁开米,金星星,张耀光,金丽(719)
锯齿新米虾对Cu ²⁺ 和毒死蜱毒性的生理响应	李典宝,张玮,王丽卿,张瑞雷,季高华(727)
同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物	田立勋,戴之希,王国栋,翁焕新(736)
热水环境中Na ⁺ 活化斜发沸石吸附钙离子除硬过程研究	张硕,王栋,陈远超,张兴文,陈贵军(744)
区域经济-污染-环境三维评价模型的构建与应用	樊新刚,米文宝,马振宁(751)
《环境科学》征订启事(401)	
《环境科学》征稿简则(437)	
信息(489,522,726,735)	

磁性石墨烯吸附水中 Cr(VI) 研究

刘伟, 杨琦*, 李博, 陈海, 聂兰玉

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 以氧化石墨和铁盐为原料, 采用化学沉淀法制备出磁性石墨烯复合材料, 运用静态吸附实验研究了吸附动力学、热力学、等温吸附模型以及不同因素如 pH、温度、时间对 Cr(VI) 吸附的影响。结果表明, 吸附动力学符合假二级动力学模型; 与 Freundlich 模型相比, Langmuir 模型更适合描述吸附过程。热力学参数为: $\Delta H^0 = 33.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^0 = 120.15 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, $\Delta G^0 = -2.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (303 K), 这表明吸附过程是吸热并且自发的。实验最佳 pH 值为 2, 升高温度和延长时间均有利于吸附的进行。初始 Cr(VI) 浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 重复利用 3 次后吸附量由 $3.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $2.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在磁铁存在的条件下吸附剂可轻易从溶液中分离出来, 利用 NaOH 可使其再生, 因此可作为去除 Cr(VI) 的良好吸附剂。

关键词: 石墨烯; 磁性; 铬(VI); 吸附; 再生

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0537-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.02.022

Adsorption of Cr(VI) on Magnetic Graphene from Aqueous Solution

LIU Wei, YANG Qi*, LI Bo, CHEN Hai, NIE Lan-yu

(School of Water Resource and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Chemical deposition method was applied to prepare magnetic graphene composites using graphite oxide and ferric salt ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) as starting materials. The static experiments were performed to study kinetics, thermodynamic, adsorption isotherm and effects of various parameters, such as pH, temperature and time on Cr(VI) adsorption. The results showed that adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model. Compared with Freundlich isotherm, Langmuir isotherm could better describe the adsorption process. The parameters of thermodynamics were $\Delta H^0 = 33.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^0 = 120.15 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, $\Delta G^0 = -2.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (303K), it demonstrated that the adsorption was a spontaneously endothermic process. It also indicated that the optimal pH was 2. Higher temperature and extension of time were in favor of adsorption. When used repeatedly for three times, the adsorption capacity decreased from $3.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ to $2.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ with an initial concentration of $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. By using a permanent magnet, the recycling process of adsorbent was easy to be operated and adsorbent could be regenerated by sodium hydrate solution. Hence, the composites is a promising adsorbent for efficient removal of Cr(VI) from wastewater.

Key words: graphene; magnetic; chromium(VI); adsorption; regeneration

Cr(VI) 作为一种重要的工业原料广泛应用于电镀、钢铁、染料、造革等行业^[1,2]。然而, 进入环境中的 Cr(VI) 不仅对植物产生抑制作用^[3,4], 对人体也有致癌、致畸、致突变作用^[1]。目前, 人们对 Cr(VI) 的去除开展了一系列研究, 主要去除方法有: 生物法^[1]、离子交换法^[5]、电化学法^[6]和吸附法^[7]等。其中吸附法具有高效和易于操作的特点而广泛应用于水中污染物的去除^[8]。

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是一种新型的二维碳质材料, 通常用改进的 Hummer 法对石墨进行强烈氧化而得到^[9]。通过硼氢化钠、水合肼等还原性物质对氧化石墨进行还原可得到还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)。至今报道的能被氧化石墨烯和还原氧化石墨烯去除的污染物十分广泛, 不仅包括甲基蓝^[10]、抗菌素^[9]等有机物, 还包括锌^[11]、铀^[12]等金属离子。当前, 对氧化石墨烯进行改性是研究的一个热点, 如 Mishra 等^[13]通过用浓

硝酸对前期产物再次处理制备出单层石墨烯, 成功应用于砷的去除; Ren 等^[14]报道了氧化石墨烯与二氧化锰的复合物去除镍。其中, 氧化石墨烯与四氧化三铁的复合材料因具有磁性而引起了人们的极大关注, 利用此特性吸附剂可从溶液中快速分离出来, 克服了单一石墨烯材料难以分离的缺点。目前, 除了 Li 等^[2]和 Zhu 等^[15], 国内外对于利用磁性石墨烯材料去除水中 Cr(VI) 的研究鲜有报道。虽然 Zhu 等^[15]制备的复合材料能够在短时间内快速去除低浓度 Cr(VI), 但在其制备过程中使用的溶剂二甲基甲酰胺具有生物毒性且难降解^[16]; Li 等^[2]主要研

收稿日期: 2014-07-14; 修订日期: 2014-09-23

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07207-008, 2009ZX07419-002, 2009ZX07207-001); 北京市产学研项目(51900265005); 中央高校基本科研业务费专项(2652013101, 2652013086, 2652013087); 重点防控重金属汞、铬、铅、镉、砷便携/车载/在线监测仪器开发与应用示范项目(2012YQ060115)

作者简介: 刘伟(1990~), 男, 博士, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: hnliuzuowei@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yq@cugb.edu.cn

究了环式糊精和壳聚糖对Cr(VI)的吸附作用,而对石墨烯和四氧化三铁的作用未做说明. 本研究以氧化石墨和铁盐为基础,采用简便有效的方法制备出磁性石墨烯(magnetic graphene, MG)复合材料,考察不同因素对Cr(VI)吸附性能的影响,分析吸附作用机制,并对吸附动力学、热力学进行探讨.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验所用药品均为分析纯. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、水合肼购自天津市光复精细化工研究所,石墨鳞片(阿法埃莎(天津)化学有限公司),浓硫酸(北京化工厂), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 KMnO_4 、 NaNO_3 、 H_2O_2 等其它药品购自西陇化工股份有限公司.

实验所用仪器为:数显恒温油浴锅(HH3, 国华电器有限公司),恒温振荡器(SHA-B, 国华电器有限公司),超声仪(KQ-500VDE 型, 昆山市超声仪器有限公司),紫外可见分光光度计(752, 上海精科仪器),冷冻干燥机(LGJ-10D, 北京四环科学仪器厂)、pH计(Orion Star A211, Thermo),真空管式高温烧结炉(OTF-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司),扫描电子显微镜-X射线能谱仪(JSM-6480LV, 日本电子公司; Noran System six, 美国热电公司),原子吸收分光光度计(岛津 AA-6300C).

1.2 吸附剂的制备与表征

采用改进的 Hummers 法^[17]制备氧化石墨,磁性石墨烯的制备则根据 Yao 等^[18]和 Chandra 等^[19]的方法进行. 首先称取一定量的氧化石墨溶于水中超声 1 h,然后将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=2:1$) 的混合液在氮气保护下加入到上述超声后的溶液中. 完全混合后,用氨水将混合液 pH 调节为 10,同时加入水合肼. 此后,混合液转移至 80℃ 的油浴锅中保持 5 h,得到黑色沉淀,冷却至室温. 用去离子水清洗残余的铵离子,在 N_2 氛围下 70℃ 干燥 12 h. 用研钵将得到的复合物研碎,过 60 目筛,用作吸附实验.

采用日本电子公司型号为 JSM-6480LV 的扫描电子显微镜对还原氧化石墨烯和磁性石墨烯的表面形貌进行观察.

1.3 实验部分

配置 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ [以 Cr(VI) 计] 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液作为储备液,预先用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HCl 将去离子水调整至所需的 pH (± 0.1),向血清瓶中加入一定量的上述去离子水、Cr(VI) 储备液和吸

附剂,放置在恒温水浴振荡器中以 $140 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度振荡. 在预定的时间用取样针从反应瓶中取出混合液 1 mL,用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤头过滤后保存于样品瓶中. 文中除特别说明处,反应条件均为:初始 Cr(VI) 浓度 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 30℃, pH 为 3. Cr(VI) 的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法进行^[20].

1.4 等温吸附模型

在吸附实验中常采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对吸附结果进行模拟.

Langmuir 模型假设吸附剂表面均匀,吸附质在吸附剂表面进行单分子吸附,其线性形式如下:

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

Freundlich 等温吸附模型是一个经验模型:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (3)$$

式中, c_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 c_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别是初始和平衡时刻的 Cr(VI) 浓度, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 是平衡吸附容量, $q_{\max}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 是单位质量吸附剂的最大吸附量, K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) 是 Langmuir 常数, K_F [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{-1/n}$] 和 n 是 Freundlich 常数, V (L) 是反应瓶中混合液的体积, m (g) 是吸附剂的质量.

1.5 动力学与热力学分析

在动力学研究中常用的模型是假一级模型、假二级模型,并用 R^2 作为评价实验值和预计值吻合程度的标准.

假一级模型:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

假二级模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (5)$$

式中, t (h) 为接触时间; k_1 (h^{-1}) 和 k_2 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$] 分别是假一级和假二级模型常数; q_t 和 q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别是 t 时刻和平衡时刻单位质量吸附剂的吸附量.

通过公式(6)~(8)可计算焓变(ΔH^θ)、熵变(ΔS^θ)和吉布斯自由能变化(ΔG^θ),这些热力学参数有利于进一步了解吸附过程中的能量变化,从而更好地预测吸附过程.

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K^\theta \quad (6)$$

式中, R 为气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$], T 为温度 (K); 吸附分配比 K_d [8] 可通过下式计算:

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \frac{V}{m} \quad (7)$$

式中, c_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 c_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 Cr(VI) 的初始浓度和平衡浓度; V (L) 是混合液体积; m (g) 为吸附剂的质量. 以 $\ln K_d$ 对 c_e 作图, 并将 c_e 延伸至 0, 截距即为 $\ln K^0$. 焓变和熵变可通过式 (8) 求得.

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

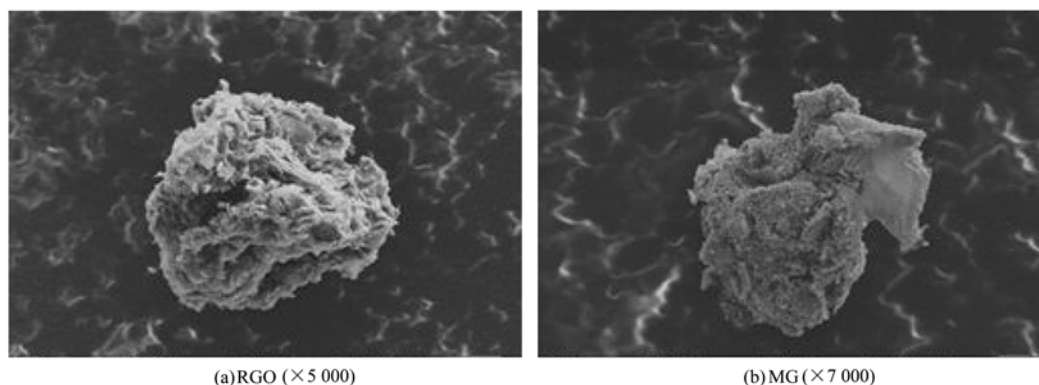


图1 RGO 和 MG 的扫描电子显微镜图

Fig. 1 SEM images of RGO and MG

2.2 不同因素对 Cr(VI) 吸附的影响

2.2.1 不同初始 pH 对吸附的影响

不同初始 pH 对 Cr(VI) 去除率的影响如图 2 所示. 从中可以看出 pH 对吸附结果有重要影响, Cr(VI) 去除率随着 pH 的升高而下降. 当 pH 从 2 上升到 10 时, 去除率由 82.9% 下降至 20.3%, pH 为 3 时, 去除率为 77.3%. pH 从 4 变到 6 的过程中对 Cr(VI) 吸附效果的影响不明显. pH 大于 6 时, 去除率急剧下降. 这主要和 Cr(VI) 在水溶液中的存在状态和吸附剂表面所带电荷有关. 在水环境中, Cr(VI) 的主要存在形式包括 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- . 当 pH 低于 6.8 时, HCrO_4^- 是主要的存在形式, 而当 pH 大于 6.8 时, 只有 CrO_4^{2-} 是稳定的 [15].

Li 等 [2] 认为在酸性条件下 CCGO (磁性-环式糊精-壳聚糖复合氧化石墨烯) 上的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 会被质子化, 形成 $-\text{NH}_3^+$ 和 $\text{CCGO}-\text{OH}_2^+$ 带正电, 从而通过静电力作用与 HCrO_4^- 结合发生吸附作用. 同样, GO 表面含有大量的羟基、羧基、环氧基团 [9], 在还原过程中这些基团未能完全消除 [21, 22], 残余的 $-\text{OH}$ 会接受质子形成 $\text{MG}-\text{OH}_2^+$, 从而在静

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

从图 1(a) 中可以看出 RGO 具有三维结构, 表面有许多褶皱和孔状结构, 有效地增大了其表面积, 为吸附提供了大量的可吸附位点. 从图 1(b) 中可以看出在 RGO 表面覆盖着大量的颗粒状物质, 表明 Fe_3O_4 在形成的过程中与 GO 完全混合, 已负载在 RGO 表面上. 对比两图可以发现在复合 Fe_3O_4 前后 RGO 的基本结构并没有发生变化, 仍以折叠的方式存在.

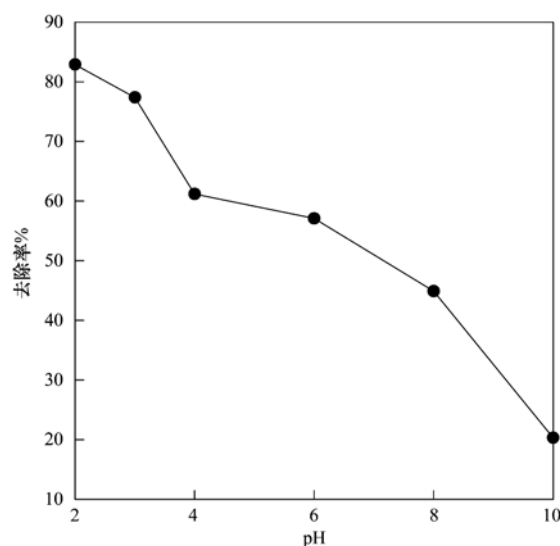


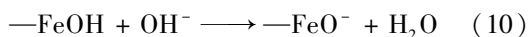
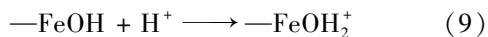
图2 不同 pH 对 Cr(VI) 去除效率的影响

Fig. 2 Effects of pH on the Cr(VI) removal efficiency

电力的作用下与 HCrO_4^- 产生吸附. 随着 pH 的升高, 溶液中的 OH^- 浓度不断增加, RGO 上的 $-\text{COOH}$ 会失去质子而带负电, 与 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 的斥力作用增强, 因此导致了吸附量降低. Chandra 等 [19] 以类似的方法合成了四氧化三铁与石墨烯的

复合材料,在对 Na_2HAsO_4 吸附过程中发现了类似的现象,即 As(V) 的吸附量随着 pH 的升高而降低,他们同样认为这种现象是由静电力的作用引起的, Cr(VI) 与 As(V) 在溶液中的存在状态与 pH 的关系有着类似的规律,因此,本实验观察到的现象和先前报道是相吻合的。

四氧化三铁在 Cr(VI) 的吸附过程中同样发挥着作用. Shen 等^[23] 研究了四氧化三铁对 Cr(VI) 的吸附行为,发现在 pH 从 2 上升至 11 过程中 Cr(VI) 的去除率持续下降. 他们认为在较低的 pH 下, H^+ 吸附到吸附剂表面而使吸附剂带正电,其与带负电的 HCrO_4^- 的静电作用力增强;随着 pH 的升高,由于离子交换作用吸附剂表面而带负电,与 HCrO_4^- 的斥力作用导致吸附量下降. Asuha 等^[24] 以 $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6](\text{NO}_3)_3$ 为基础制备出了四氧化三铁,在对 Cr(VI) 进行吸附时同样发现吸附量随着 pH 的上升而降低,并给出了具体的吸附机制,如式 (9)、(10) 所示. 此外, Li 等^[2] 认为氧化石墨烯相当于 Lewis 碱,金属离子相当于 Lewis 酸,二者能通过 Lewis 酸碱作用而发生强烈的表面络合. 由前述可知, RGO 与 GO 拥有相同类型的含氧基团,因此也可能发生类似的作用. 这就解释了在 pH 为 10, 静电斥力较强时,吸附剂对 Cr(VI) 仍有一定吸附作用的原因. 综上所述,吸附剂对 Cr(VI) 的作用力主要包括 3 个方面: ① RGO 与 Cr(VI) 的静电力; ② Fe_3O_4 与 Cr(VI) 的静电力; ③ Lewis 酸碱作用.



2.2.2 不同温度对铬吸附的影响

为研究温度对 Cr(VI) 吸附过程的影响,将反应瓶分别放置在 25、30、35、40℃ 的恒温振荡器中振荡,定时取样进行测定,结果如图 3 所示.

从图 3 可以看出, Cr(VI) 的吸附量随着温度的升高而增大. 当初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在平衡时刻, 25、30、35、40℃ 条件下的吸附量分别为 3.5、3.9、4.1、4.4 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 这表明温度的升高有利于吸附的进行. Gao 等^[9] 在利用氧化石墨烯对抗菌素进行吸附研究时也观察到了吸附量随温度升高而增加的现象,他们认为导致这种现象的原因是:温度的升高使得吸附剂表面可利用的活性位点增多或者使吸附质的扩散速率增高. Tan 等^[25] 认为温度的升高会降低溶液的黏性,增加了吸附质穿过边界层和吸附剂孔内部的扩散速率,从而使吸附量增加.

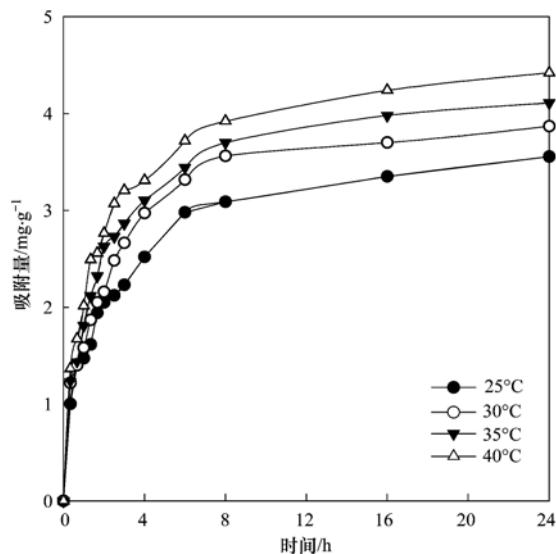


图 3 温度对 Cr(VI) 吸附的影响

Fig. 3 Effects of temperature on the adsorption of Cr(VI)

2.2.3 不同反应时间对吸附的影响

在反应瓶中加入不同体积的 Cr(VI) 储备液,使 Cr(VI) 浓度分别为 5、10、15、20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 放置在 30℃ 的恒温振荡器中,定时取样,结果如图 4 所示.

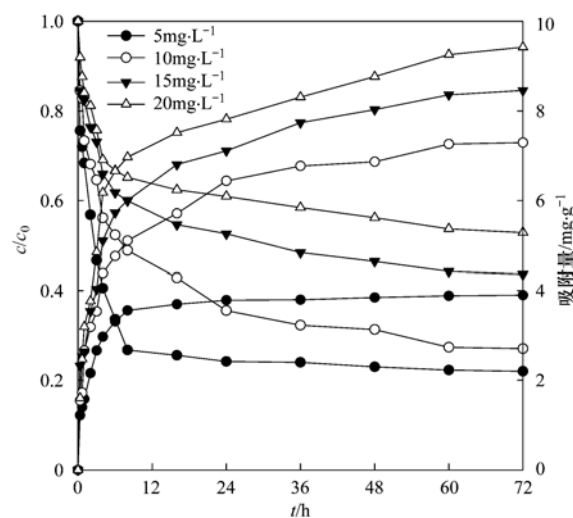


图 4 反应时间对 Cr(VI) 吸附的影响

Fig. 4 Effects of reaction time on Cr(VI) adsorption

由图 4 可以看出, Cr(VI) 的吸附量随着时间的延长而增加,最初吸附速率都较快,大部分吸附过程均发生在前 24 h 以内. 当初始浓度为 5、10、15、20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在吸附开始后的前 16 h 其去除率分别为 75.8%、64.5%、47.5%、39.1%,在 24~72 h 的过程中,去除率仅分别下降了 2.2%、8.5%、8.9%、8.1%. 这是由于在吸附的初始时刻吸附剂表面有大量的吸附位点可供吸附,并且也有利于吸附质通

过孔进入微粒内部,随着吸附的进行可利用位点减少.同时,快速的吸附导致了吸附剂周围与溶液本体存在着局部的较大浓度差,有利于吸附质的迅速扩散,从而维持较高的吸附速率^[26].从图4中也可以看出,较高的初始浓度需要较长的时间达到平衡.

2.3 等温吸附模型

用 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型对实验结果进行模拟,如图5和图6所示,吸附模型参数见表1.从中可以看出,Langmuir 模型能很好对吸附结果进行模拟.一般认为 $1/n$ 小于1 有利于吸附^[27],从表1 中可以看出,本实验中的 $1/n$ 值在 0.24 ~ 0.31 之间,说明Cr(VI)在吸附剂上容易发生吸附.无量纲常数 R_L ^[27,28] 常用来判断吸附过程是否有利于发生,其表达式如下:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0}$$

(11)

式中, K_L ($L \cdot mg^{-1}$) 是 Langmuir 等温吸附模型的常数, c_0 ($mg \cdot L^{-1}$) 是初始Cr(VI)浓度.当 $0 < R_L < 1$ 时说明有利于吸附; $R_L > 1$ 不利于吸附; $R_L = 1$ 是线性的;而 $R_L = 0$ 说明是不可逆的^[27].本实验中不同温度下不同初始浓度的 R_L 值如图7所示,从中可以看出,所有的 R_L 值均小于1,说明有利于吸附的发

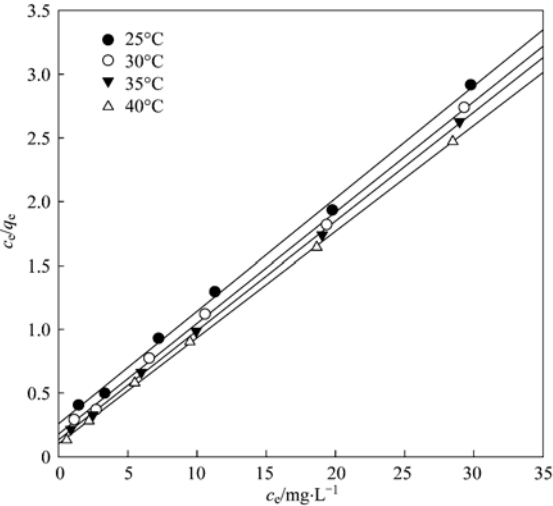


图5 Langmuir 模型
Fig. 5 Langmuir isotherm model

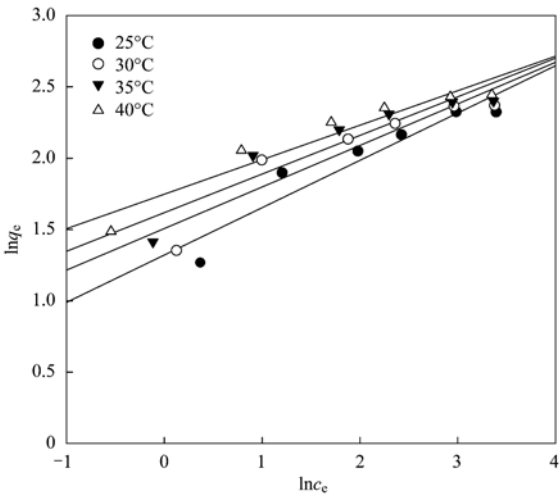


图6 Fredunlich 模型
Fig. 6 Fredunlich isotherm model

生. 同时也可看出:随着温度的升高 R_L 值不断下降,说明温度升高有利于吸附,这和吸附量随着温度的升高而增大的结论是一致的.在同一温度下, R_L 值随着 c_0 的增大而降低,这表明在高浓度下更有利于吸附^[25].

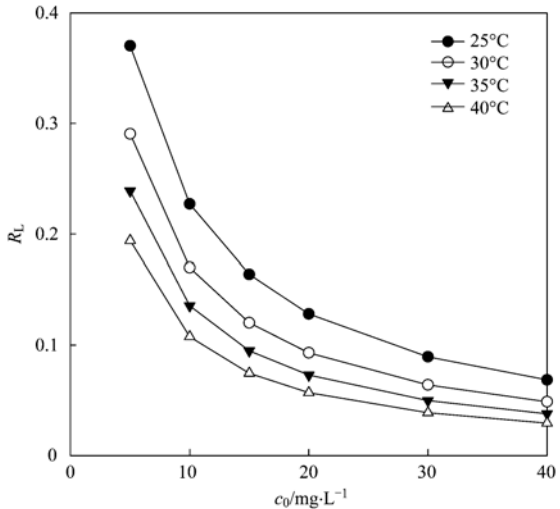


图7 不同温度下Cr(VI)浓度对 R_L 的影响
Fig. 7 Effects of concentration of Cr(VI) on R_L at different temperature

$T/^{\circ}C$	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_{max}/mg \cdot g^{-1}$	$K_L/L \cdot mg^{-1}$	R^2	$K_F/mg \cdot g^{-1} \cdot (L \cdot mg^{-1})^{-1/n}$	$1/n$	R^2
25	11.32	0.34	0.99	3.82	0.31	0.87
30	11.53	0.49	0.99	4.50	0.29	0.86
35	11.67	0.64	0.99	5.05	0.27	0.87
40	12.01	0.83	0.99	5.74	0.24	0.91

表 2 列出了本实验合成的吸附剂与其他吸附剂对Cr(VI)吸附效果的比较. 从中可以看出,虽然与小白链霉菌的吸附量存在差距,但与 NiO、 γ -Al₂O₃ 等其它 4 种材料相比,在吸附能力上仍有一定优势.

表 2 与其他吸附剂吸附量的比较

Table 2 Comparison of adsorption capacity with other adsorbents		
吸附剂	吸附量/mg·g ⁻¹	文献
NiO	4.73	[29]
γ -Al ₂ O ₃	6.70	[30]
ZnO	9.38	[31]
黏土	4.29	[32]
小白链霉菌	23.92	[33]
磁性石墨烯	11.52	本研究

2.4 动力学与热力学分析

为了深入了解吸附动力学过程,采用假一级动力学、假二级动力学模型对数据进行模拟,结果如图 8 和图 9 所示. 表 3 给出了吸附动力学模型的参数,从中可以看出假一级动力学模型和假二级动力学模型均能较好地模拟Cr(VI)在吸附剂上的吸附行为,但与假一级动力学模型相比,假二级动力学模型具有更高的 R² 值(均为 0.99),因此,假二级动力学模型更适合描述Cr(VI)在磁性石墨烯上的吸附.

根据不同温度下不同初始Cr(VI)浓度的平衡值,计算出热力学参数 ΔH^θ 、 ΔS^θ 、 ΔG^θ ,结果如表 4 所示. 从中可以看出,吸附过程中的 ΔH^θ 为 33.89 kJ·mol⁻¹,正的焓变值说明吸附过程是吸热的^[25],这和吸附量随着温度的升高而增大的结果是一致的. ΔS^θ 为 120.15 J·(mol·K)⁻¹,正的熵变值表明吸附过程固液接触面的混乱度的增加^[25]. 在 25、30、35、40℃ 处的 ΔG^θ 分别为 -1.91、-2.51、-3.12、-3.72 kJ·mol⁻¹,值均小于 0 说明吸附过程是自发的^[28].

表 3 吸附动力学模型参数

Table 3 Coefficients of pseudo-first and second-order adsorption kinetic models						
$c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	假一级动力学模型			假二级动力学模型		
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/h^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$	R^2
5	1.59	0.082	0.87	3.95	0.234	0.99
10	5.06	0.071	0.92	7.43	0.050	0.99
15	5.50	0.062	0.95	8.58	0.045	0.99
20	5.86	0.054	0.92	9.47	0.041	0.99

表 4 吸附热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for the adsorption of Cr(VI)			
$T/^\circ\text{C}$	$\Delta H^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	$\Delta G^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
25	33.89	120.15	-1.91
30			-2.51
35			-3.12
40			-3.72

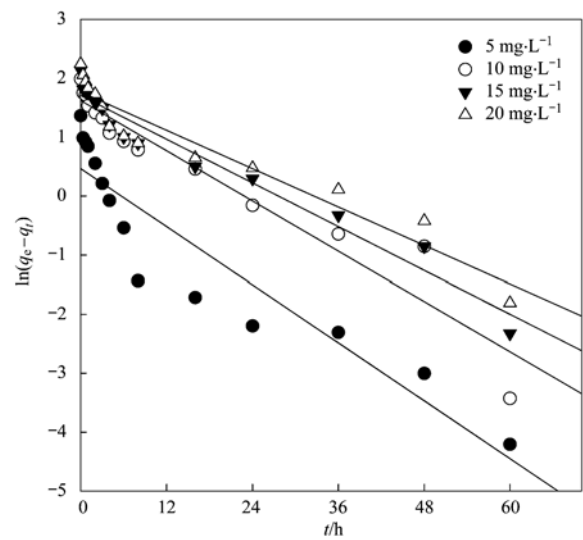


图 8 假一级模型
Fig. 8 Pseudo-first-order model

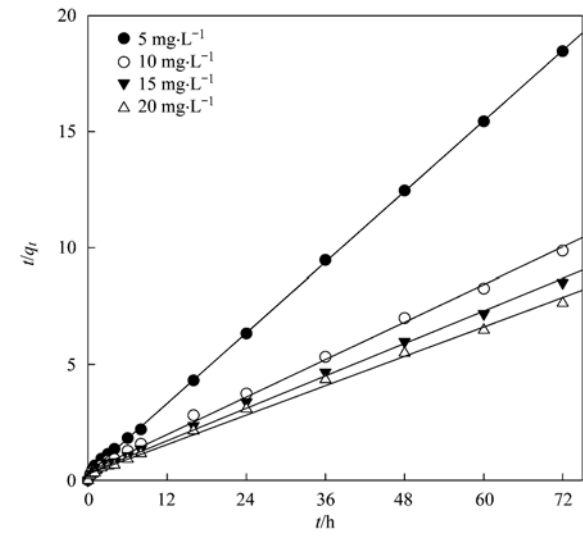


图 9 假二级模型
Fig. 9 Pseudo-second-order model

2.5 重复利用与稳定性

重复利用性能与稳定性是吸附剂的重要指标. 在本实验中吸附剂因负载了 Fe₃O₄ 而具有良好的磁性,在磁铁的存在下可快速从溶液中分离出来. 强酸和强碱是常用的解吸剂,李道荣等^[34]分别用 HCl 和 NaOH 对吸附Cr(VI)后的氮掺杂 TiO₂ 材料进行

解吸, 结果表明 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 解吸效果最好; Wu 等^[35] 则用 HCl 对吸附完 Cu^{2+} 后的材料进行解吸并取得较好的效果. 本实验选取 NaOH 对吸附剂进行再生, 具体操作如下: 向磁性分离出的吸附剂中加入 10 mL 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH, 放置在 30°C 的恒温水浴振荡器中振荡 8 h, 弃去上清液, 用去离子水清洗吸附剂, 直至溶液的 pH 呈中性. 再次加入 Cr(VI) 储备液并调节 pH, 反应条件和第一次相同, 重复使用 3 次, 结果如图 10 所示.

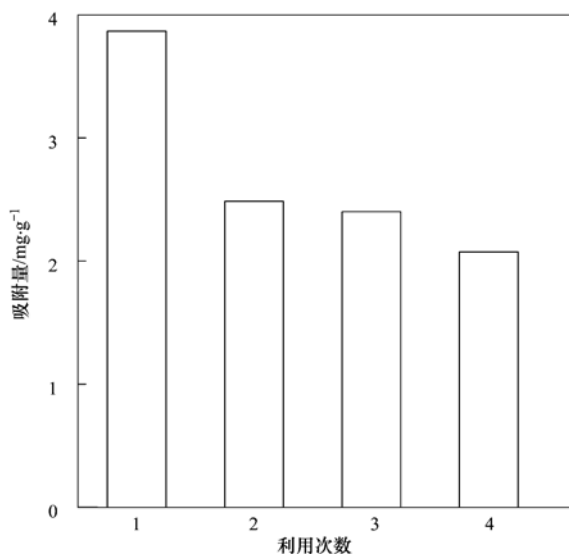


图 10 循环次数对吸附量的影响

Fig. 10 Effects of cycling times on the adsorption capacity

从图 10 中可以看出, 随着利用次数的增加, Cr(VI) 的吸附量逐渐降低. 初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 第一次使用时平衡吸附量为 $3.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而在第 2、3、4 次利用时, 平衡吸附量分别为 2.5、2.4、2.1 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 吸附量下降的原因可能是由于部分 Cr(VI) 未能从吸附剂上洗脱出来, 仍占据着吸附位点, 使得再次使用时可利用位点减少. 但从中也可以看出吸附剂仍有一定的吸附能力, 说明它具有较好的再生性.

为了考察 Fe_3O_4 在酸性溶液中的稳定性, 配置 pH 分别为 2 和 3 的溶液, 向其中各加入吸附剂使其浓度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 然后放置于 30°C 的恒温振荡器中, 3 d 后取样并用火焰原子吸收光谱法测定其中铁浓度. 结果表明: pH = 2 的溶液中铁浓度为 $17.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而在 pH = 3 的溶液中铁浓度仅为 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这表明在实验条件下 (pH = 3) 磁性石墨烯具有很好的稳定性.

3 结论

(1) 扫描电镜表明 Fe_3O_4 完好地覆盖在 RGO 的

表面, 在复合 Fe_3O_4 前后, RGO 都含有大量的褶皱和孔状结构, 为吸附提供了有利的位点.

(2) 假二级模型和 Langmuir 等温吸附模型能很好地对吸附动力学和平衡结果进行模拟, 吸附过程是自发且吸热的.

(3) 磁性石墨烯对 Cr(VI) 吸附的最佳 pH 值为 2. 吸附完成后可用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液再生. 重复使用 3 次, 吸附能力下降 46.4%. 利用磁铁便于从溶液中分离, 在酸性条件下有很好的稳定性, 因此具有较大的实际利用价值.

参考文献:

- [1] Chang I S, Kim B H. Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition[J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(2): 218-226.
- [2] Li L L, Fan L L, Sun M, *et al.* Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, **107**: 76-83.
- [3] 王爱云, 黄姗姗, 钟国锋, 等. 铬胁迫对 3 种草本植物生长及铬积累的影响[J]. *环境科学*, 2012, **33**(6): 2028-2037.
- [4] 陈海柳, 潘纲, 闫海, 等. 六价铬抑制淡水蓝绿藻生长的毒性效应[J]. *环境科学*, 2003, **24**(2): 13-18.
- [5] 赵会义, 朱慎林, 骆广生, 等. 用离子交换膨床去除铬离子[J]. *清华大学学报 (自然科学版)*, 2003, **43**(10): 1309-1312.
- [6] 张瑞华, 孙红文. 电动力和铁 PRB 技术联合修复铬 (VI) 污染土壤[J]. *环境科学*, 2007, **28**(5): 1131-1136.
- [7] 李静, 岳钦艳, 李倩, 等. 阳离子聚合物改性膨润土对六价铬的吸附特性研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(6): 1738-1743.
- [8] Zhao G X, Li J X, Wang X K. Kinetic and thermodynamic study of 1-naphthol adsorption from aqueous solution to sulfonated graphene nanosheets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **173**(1): 185-190.
- [9] Gao Y, Li Y, Zhang L, *et al.* Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **368**(1): 540-546.
- [10] Wu T, Cai X, Tan S Z, *et al.* Adsorption characteristics of acrylonitrile, *p*-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **173**(1): 144-149.
- [11] Wang H, Yuan X Z, Wu Y, *et al.* Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn (II) removal from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2013, **279**: 432-440.
- [12] Li Z J, Chen F, Yuan L Y, *et al.* Uranium (VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **210**: 539-546.

- [13] Mishra A K, Ramaprabhu S. Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water [J]. Desalination, 2011, **282**: 39-45.
- [14] Ren Y M, Yan N, Wen Q, *et al.* Graphene/ δ - MnO_2 composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **175**: 1-7.
- [15] Zhu J H, Wei S Y, Gu H B, *et al.* One-pot synthesis of magnetic graphene nanocomposites decorated with core@double-shell nanoparticles for fast chromium removal [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **46**(2): 977-985.
- [16] 胡园园, 杨娜, 丁毅, 等. 降解 DMF 引起污泥毒性及其毒性空间分布特性研究 [J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1363-1368.
- [17] Tiwari J N, Mahesh K, Le N H, *et al.* Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions [J]. Carbon, 2013, **56**: 173-182.
- [18] Yao Y J, Miao S D, Liu S Z, *et al.* Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe_3O_4 @ graphene nanocomposite [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **184**: 326-332.
- [19] Chandra V, Park J, Chun Y, *et al.* Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal [J]. ACS Nano, 2010, **4**(7): 3979-3986.
- [20] GB/T 7467-87, 水质六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法 [S].
- [21] Upadhyay R K, Soin N, Roy S S. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review [J]. RSC Advances, 2014, **4**(8): 3823-3851.
- [22] Pei S, Cheng H M. The reduction of graphene oxide [J]. Carbon, 2012, **50**(9): 3210-3228.
- [23] Shen Y F, Tang J, Nie Z H, *et al.* Preparation and application of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles for wastewater purification [J]. Separation and Purification Technology, 2009, **68**(3): 312-319.
- [24] Asuha S, Suyala B, Zhao S. Porous structure and Cr(VI) removal abilities of Fe_3O_4 prepared from Fe-urea complex [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, **129**(1): 483-487.
- [25] Tan I A W, Ahmad A L, Hameed B H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(2): 473-482.
- [26] Pavagadhi S, Tang A L L, Sathishkumar M, *et al.* Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: adsorption and kinetic experiments [J]. Water Research, 2013, **47**(13): 4621-4629.
- [27] Mi X, Huang G B, Xie W S, *et al.* Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu^{2+} ions [J]. Carbon, 2012, **50**(13): 4856-4864.
- [28] Çolak F, Atar N, Olgun A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **150**(1): 122-130.
- [29] Behnajady M A, Bimeghdar S. Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr(VI) [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **239**: 105-113.
- [30] Cai W Q, Yu J Q, Jaroniec M. Template-free synthesis of hierarchical spindle-like $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ materials and their adsorption affinity towards organic and inorganic pollutants in water [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, **20**(22): 4587-4594.
- [31] Kumar K Y, Muralidhara H B, Nayaka Y A, *et al.* Low-cost synthesis of metal oxide nanoparticles and their application in adsorption of commercial dye and heavy metal ion in aqueous solution [J]. Powder Technology, 2013, **246**: 125-136.
- [32] Zhao Y X, Yang S J, Ding D H, *et al.* Effective adsorption of Cr(VI) from aqueous solution using natural Akadama clay [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, **395**: 198-204.
- [33] 曹玉娟, 张扬, 夏军, 等. ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究 [J]. 环境科学, 2012, **33**(2): 499-504.
- [34] 李道荣, 王霞, 张坤峰, 等. 氮掺杂 TiO_2 对水中 Cr(VI) 的吸附 [J]. 环境工程学报, 2013, **7**(1): 185-190.
- [35] Wu W Q, Yang Y, Zhou H H, *et al.* Highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution by using graphene oxide [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, **224**(1): 1372.

CONTENTS

Size Distribution Characteristics of Particulate Mercury on Haze and Non-haze Days	ZHU Qiong-yu, CHENG Jin-ping, WEI Yu-qing, <i>et al.</i> (373)
Impact of Atmospheric Pollutants Transport Pathways on Aerosol Optical Properties at Shangdianzi Background Station	PU Wei-wei, SHI Xue-feng, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (379)
Chemical Characteristics of 3-year Atmospheric Precipitation in Summer, Taiyuan	GUO Xiao-fang, CUI Yang, WANG Kai-yang, <i>et al.</i> (388)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Taiyuan	LIU Shan, PENG Lin, WEN Yan-ping, <i>et al.</i> (396)
Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Atmospheric Particulates in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China	LI Qiu-xu, HE Chang, MA Zhao-hui, <i>et al.</i> (402)
Particulate Matter Adsorption Capacity of 10 Evergreen Species in Beijing	WANG Bing, ZHANG Wei-kang, NIU Xiang, <i>et al.</i> (408)
Carbon Sources Metabolic Characteristics of Airborne Microbial Communities in Constructed Wetlands	SONG Zhi-wen, WANG Lin, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (415)
Spatial Distribution Characteristics of the Physical and Chemical Properties of Water in the Kunes River After the Supply of Snowmelt During Spring	LIU Xiang, GUO Ling-peng, ZHANG Fei-yun, <i>et al.</i> (421)
Composition Characteristics and Source Analysis of Major Ions in Four Small Lake-watersheds on the Tibetan Plateau, China	LI He, LI Jun, LIU Xiao-long, <i>et al.</i> (430)
Seasonal Stratification and Eutrophication Characteristics of a Deep Reservoir, Longtan Reservoir in Subtropical Area of China	ZHANG Lei, LI Qiu-hua, HUANG Guo-jia, <i>et al.</i> (438)
Phosphorus Fractions, Sorption Characteristics and Its Release in the Sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China	JIN Xiao-dan, WU Hao, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> (448)
Spatial-Temporal Distributions of Dissolved Inorganic Carbon and Its Affecting Factors in the Yellow River Estuary	GUO Xing-sen, LÜ Ying-chun, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (457)
Distributions of Phosphorus Fractions in Suspended Sediments and Surface Sediments of Tiaoxi Mainstreams and Cause Analysis	CHEN Hai-long, YUAN Xu-yin, WANG Huan, <i>et al.</i> (464)
Characteristics of Nitrogen Pollution and the Potential Mineralization in Surface Sediments of Dianchi Lake	MENG Ya-yuan, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (471)
Influence of Transient Storage on Solute Transport and the Parameter Sensitivity Analysis in a Suburban Drainage Ditch	LI Ru-zhong, QIAN Jing, DONG Yu-hong, <i>et al.</i> (481)
Sources, Pollution Statue and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Aibi Lake, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwaili, JIANG Feng-qing (490)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Suburban Outfall of Industrial Oasis Region	ZANG Fei, WANG Sheng-li, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (497)
Assessment of Sources, Spatial Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in Soils in a Typical Industry-based City of Shandong Province, Eastern China	DAI Bin, LÜ Jian-shu, ZHAN Jin-cheng, <i>et al.</i> (507)
Removal of Triclosan with the Method of UV/ClO ₂ and Its Degradation Products	LI Yu-ying, HE Wen-long, LI Qing-song, <i>et al.</i> (516)
Mechanism of Groundwater As(V) Removal with Ferric Flocculation and Direct Filtration	KANG Ying, DUAN Jin-ming, JING Chuan-yong (523)
Preparation of Nano Zero-valent Iron/ <i>Sargassum horneri</i> Based Activated Carbon for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution	ZENG Gan-ming, WU Xiao, ZHENG Lin, <i>et al.</i> (530)
Adsorption of Cr(VI) on Magnetic Graphene from Aqueous Solution	LIU Wei, YANG Qi, LI Bo, <i>et al.</i> (537)
Adsorption of the TiO ₂ @Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed	WU Fei, ZHANG Kai-qiang, BAI Bo, <i>et al.</i> (545)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of MnO ₂ /CFP Composite Electrode	LIU Fang-yuan, HU Cheng-zhi, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (552)
Preparation of Weak Light Driven TiO ₂ Multi Composite Photocatalysts via Adsorption Phase Synthesis	WANG Ting, ZHU Yi-chen, SUN Zhi-xuan, <i>et al.</i> (559)
Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A in Water by Fe Doped-TiO ₂ Nanotube Arrays Under Simulated Solar Light Irradiation	XIANG Guo-liang, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i> (568)
Oxidation of Cationic Red 3R in Water with H ₂ O ₂ Catalyzed by Mineral Loaded with Fe/Co	MA Nan, LIU Hua-bo, XIE Xin-yuan (576)
Characteristics of Acid Red 3R Wastewater Treatment by Ozone Microbubbles	ZHANG Jing, DU Ya-wei, LIU Xiao-jing, <i>et al.</i> (584)
Effects of Carbon Sources, Temperature and Electron Acceptors on Biological Phosphorus Removal	HAN Yun, XU Song, DONG Tao, <i>et al.</i> (590)
Startup, Stable Operation and Process Failure of EBPR System Under the Low Temperature and Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (597)
Effects of Dissolved Oxygen in the Oxidative Parts of A/O Reactor on Degradation of Organic Pollutants and Analysis of Microbial Community for Treating Petrochemical Wastewater	DING Peng-yuan, CHU Li-bing, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (604)
Isolation of Filamentous Fungi Capable of Enhancing Sludge Dewaterability and Study of Mechanisms Responsible for the Sludge Dewaterability Enhancement	ZHOU Yu-jun, FU Hao-yi, FAN Xian-feng, <i>et al.</i> (612)
Impacts of Alkaline Thermal Treatment on Characteristics of Sludge from Sewage Treatment Plant	YANG Shi-dong, CHEN Xia, LIU Cao, <i>et al.</i> (619)
Responses of Ecosystem Carbon Budget to Increasing Nitrogen Deposition in Differently Degraded <i>Leymus chinensis</i> Steppes in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (625)
Impacts of Elevated Ozone Concentration on N ₂ O Emission from Arid Farmland	WU Yang-zhou, HU Zheng-hua, LI Cen-zi, <i>et al.</i> (636)
Multi-Year Measurement of Soil Respiration Components in a Subtropical Secondary Forest	LIU Yi-fan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (644)
Spatial Variability of Soil Nitrogen and Related Affecting Factors at a County Scale in Hilly Area of Mid-Sichuan Basin	LUO You-lin, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (652)
Effects of Land Use Change on Soil Active Organic Carbon in Deep Soils in Hilly Loess Plateau Region of Northwest China	ZHANG Shuai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (661)
Carbon Source Metabolic Diversity of Soil Microbial Community Under Different Climate Types in the Area Affected by Wenchuan Earthquake	ZHANG Guang-shuai, LIN Yong-ming, MA Rui-feng, <i>et al.</i> (669)
Optimization of Electrode Configuration in Soil Electrokinetic Remediation	LIU Fang, FU Rong-bing, XU Zhen (678)
Distribution and Health Risk of HCHs and DDTs in a Contaminated Site with Excavation	ZHANG Shi-lei, XUE Nan-dong, YANG Bing, <i>et al.</i> (686)
Transformation and Mobility of Arsenic in the Rhizosphere and Non-Rhizosphere Soils at Different Growth Stages of Rice	YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (694)
Extraction of Plant Root Apoplast Solution; A Case Study with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	ZHU Man-dang, DU Jiang-xue, YUE Le, <i>et al.</i> (700)
Mechanism of Manganese Binding to Leaf Cell Wall of <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LIU Cui-ying, LI Ping, <i>et al.</i> (706)
Degradation Characteristics of Naphthalene with a <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain Isolated from Soil Contaminated by Diesel	LIU Wen-chao, WU Bin-bin, LI Xiao-sen, <i>et al.</i> (712)
Toxic Effects of CdSe/ZnS QDs to Zebrafish Embryos	CHEN Mu-fei, HUANG Cheng-zhi, PU De-yong, <i>et al.</i> (719)
Physiological Response of <i>Neocaridina denticulata</i> to the Toxicity of Cu ²⁺ and Chlorpyrifos	LI Dian-bao, ZHANG Wei, WANG Li-qing, <i>et al.</i> (727)
Determination of Anilines in Environmental Water Samples by Simultaneous Derivatization and Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Gas Chromatography-Flame Ionization Detectors	TIAN Li-xun, DAI Zhi-xi, WANG Guo-dong, <i>et al.</i> (736)
Adsorption of Calcium Ion from Aqueous Solution Using Na ⁺ -Conditioned Clinoptilolite for Hot-Water Softening	ZHANG Shuo, WANG Dong, CHEN Yuan-chao, <i>et al.</i> (744)
Construction and Application of Economy-Pollution-Environment Three-Dimensional Evaluation Model for District	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ni (751)

《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)

2015年2月15日 第36卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 2 Feb. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行