

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	王菲,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)	

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¹, 王栋², 陈远超³, 张兴文², 陈贵军⁴

(1. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384; 2. 大连理工大学环境学院, 大连 116024; 3. 麦王环保工程技术有限公司, 上海 200135; 4. 大连理工大学能源与动力学院, 大连 116024)

摘要: 本实验以 Na^+ 活化天然斜发沸石为吸附剂模拟研究其在工业热水环境中对钙离子 (Ca^{2+}) 吸附除硬, 考察了吸附剂的活化/再生条件、溶液 pH 等影响因素, 并对 Ca^{2+} 吸附动力学和热力学行为进行了分析探讨。结果表明: ①该吸附过程具有准二级动力学特征且更符合 Langmuir 吸附等温模型; ②温度升高可有效提升 Ca^{2+} 吸附效率, 而对其最大吸附量影响较小; ③过程属化学吸附且为自发、吸热的熵增反应; ④建议溶液 pH 控制在 6~10 之间, 且当初始 Ca^{2+} 浓度小于 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时活化斜发沸石可再生高效使用 9 次以上。研究证明活化斜发沸石是一种工业热动力系统高温在线除硬的理想吸附剂。

关键词: 斜发沸石; 活化; 热水; 吸附; 钙离子

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0744-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.2015.02.049

Adsorption of Calcium Ion from Aqueous Solution Using Na^+ -Conditioned Clinoptilolite for Hot-Water Softening

ZHANG Shuo¹, WANG Dong², CHEN Yuan-chao³, ZHANG Xing-wen², CHEN Gui-jun⁴

(1. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3. McWong Environmental Engineering Co., Ltd., Shanghai 200135, China; 4. School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: This work investigated adsorptive removal of calcium ion (Ca^{2+}) by virtue of Na^+ -conditioned clinoptilolite simulating the process of softening for industrial hot-water system. Influential factors such as the activation/regeneration of sorbent and solution pH were tested. The kinetics/thermodynamics for adsorption of Ca^{2+} were analyzed and discussed. Results showed that: ① The adsorption rate was in good agreement with the pseudo-second order kinetic models, and the process of adsorption better followed the Langmuir model; ② Higher solution temperature allowed an enhanced efficiency on Ca^{2+} removal, albeit the maximum adsorption capacity of Na^+ -conditioned clinoptilolite was hardly affected; ③ The process of adsorption was dominated by chemisorption, and also characterized by entropy increase with spontaneous/endothermic nature; ④ Solution temperature was suggested to be controlled within the range of 6 to 10, and more than 9 times of sorbent regeneration could be ensured for an effective adsorption towards Ca^{2+} with initial concentration less than $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. It was demonstrated that the activated clinoptilolite should be a promising alternative adsorbent for industrial hot-water softening.

Key words: clinoptilolite; activation; hot-water; adsorption; calcium ion

结垢问题普遍存在于工业热动力系统中, 影响了循环冷却水系统的正常运行。外加阻垢剂(如 EDTA、ATMP、HEDP 等)或软化剂(如 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等)可缓解结垢现象, 但可能会由于引入化学药剂造成水质二次污染等后果^[1]。离子交换吸附软化法是控制水体硬度常用有效的方法之一^[2]。活性树脂等有机材料应用相对较为频繁, 但在高温流体环境下稳定性相对较差, 容易产生热膨胀变形甚至表面失活等负面作用, 故难以用于热动力系统的水质软化。

斜发沸石是一种含水的碱或碱土金属组成的硅铝酸盐矿物质, 它具有晶型骨架结构和规则的表面

孔隙^[3], 其铝氧四面体中不饱和氧原子使得其表面带有负电, 由附近带正电的阳离子如 K^+ 和 Na^+ 等补偿平衡。在适当反应条件下, 沸石骨架中活性阳离子(如 Na^+)可以迅速和溶液中游离的目标阳离子进行物质交换, 且这种交换过程通常是可逆的, 这使得沸石作为优良吸附材料在环境水处理领域受到了一定关注^[4~7]。另一方面, 沸石材料通常具有良好的物理强度和热稳定性, 且分布广泛

收稿日期: 2014-06-27; 修订日期: 2014-09-13

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07308-002)

作者简介: 张硕(1984~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境水处理技术, E-mail: zssci1203@163.com

价格低廉,适宜在热水环境中应用发挥其表面化学功能实现水体软化,故探索利用天然沸石去除工业热水中的硬度离子具有良好应用前景. 目前国内外就斜发沸石吸附交换去除金属阳离子污染物的研究已有相关报道(包括去除 Cu²⁺^[8]、Cd²⁺^[9]、Mn²⁺^[10]等),而利用其去除水中硬度离子的研究相对较少^[11].

本研究针对工业热水环境特点,通过 Na⁺ 活化改性天然斜发沸石,研究其对典型结垢离子 Ca²⁺ 的去除特性,重点探讨反应体系水温变化响应的吸附过程及相关动力学/热力学特征,以期为基于沸石改性技术的工业热水在线实时除硬提供科学参考.

1 材料与方法

1.1 药剂与设备

实验用氯化钙、氯化钠等药品均从天津科密欧化学试剂有限公司购买(纯度:分析纯). 溶液采用去离子水配置而成.

表 1 Na⁺ 活化前后斜发沸石相关物化参数

状态	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔容积 /cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 /nm	主要成分所占质量分数/%						
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
未活化	45.70	0.094	8.21	72.8	14.0	6.2	2.4	2.2	0.8	0.7
Na ⁺ 活化(3 次)	48.17	0.101	8.40	74.4	14.5	0.94	1.4	0.8	0.3	7.23

1.3 实验过程

常规吸附实验:在预定温度下,将 1 g 活化斜发沸石加入到 50 mL 已知质量浓度 CaCl₂ 溶液中,控制在恒温水浴环境下反应 1 h 后测溶液 Ca²⁺ 浓度,并分别考察水温、pH 及吸附剂量等影响因素.

动力学实验:在不同温度下开展(即 30、50 和 70℃),将 1 g 活化斜发沸石添加至 50 mL 含 Ca²⁺ 溶液中(初始 Ca²⁺ 浓度为 400 mg·L⁻¹),定时测取 Ca²⁺ 浓度至吸附平衡.

热力学实验:在不同温度和不同初始 Ca²⁺ 浓度下完成.

再生吸附性能实验:在 30℃ 水温条件下,将 1 g 活化斜发沸石样品添加至不同初始浓度 Ca²⁺ 溶液中,达到吸附平衡时记录吸附率并经相同活化方法再生后重复进行实验.

吸附量(q , mg·g⁻¹)和吸附率(x , %)分别根据方程(1)和(2)计算得出:

$$q = \frac{(c_0 - c) \times 50 \text{ mL}}{1 \text{ g}} \tag{1}$$

$$x = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \times 100\% \tag{2}$$

反应水温采用 HH-S 型精密恒温水浴精确控制(精度可达 ± 0.02℃). 溶液 pH 采用 Cyber Scan PH1500 型 pH 计在线测定. 斜发沸石的比表面积、孔容积、孔径等结构参数均采用美国康塔仪器公司 Autosorb-1 型物理吸附仪进行测定. 使用 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪对斜发沸石主要成分进行识别与定量. 采用 Bruker-Vector 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对斜发沸石改性前后的红外骨架特征进行检测.

1.2 实验原料及活化处理

天然斜发沸石样品由辽宁葫芦岛康华科技提供. 斜发沸石经研磨筛分后粒径控制在 0.5 ~ 1 mm,配置 15% NaCl 溶液,将颗粒与溶液按 1:2.5 体积比例混合并加热煮沸 30 min,用去离子水冲洗颗粒至无悬浮粉末后烘干,即完成一次活化. 根据活化次数将固体样品命名为 HX- n ($n = 1, 2, 3 \cdots$). Na⁺ 活化前后斜发沸石组织结构参数和成分含量变化情况见表 1.

式中, c_0 和 c 分别表示 Ca²⁺ 初始浓度和平衡吸附浓度, mg·L⁻¹.

1.4 硬度钙离子(Ca²⁺)检测方法

实验采用离子选择性电极法在线测定溶液中 Ca²⁺ 时变浓度. 将电极联机后插入溶液,通过计算机读取响应电位值. 配制 Ca²⁺ 标准溶液(浓度范围介于 0 ~ 8 g·L⁻¹),绘制标准溶液电位对数值与体相 Ca²⁺ 浓度对应的标准曲线,结合待测溶液电位值确定 Ca²⁺ 浓度.

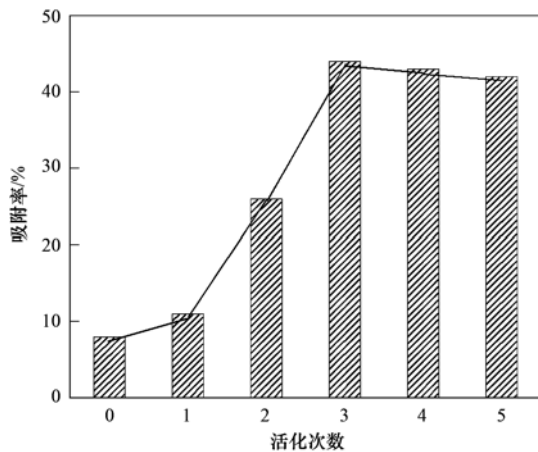
2 结果与讨论

2.1 斜发沸石 Na⁺ 活化与 Ca²⁺ 吸附性能研究

天然斜发沸石骨架结构中通常会存在一定量的钙离子,因此需要对其进行离子活化增强颗粒表面的活性点位以便优化其除硬能力. 根据工厂实际的活化条件,本研究采用固/液体积比 1:2.5 加入 15% NaCl 母液煮沸活化. 图 1 为不同活化次数的斜发沸石在 50℃ 含 Ca²⁺ 溶液中反应 1 h 所对应的钙离子吸附去除情况. 未经活化的斜发沸石由于其自身结构中 Ca²⁺ 含量高,可供交换的 Na⁺、K⁺ 等主

要活性点位相对有限,使得其吸附去除 Ca^{2+} 能力受到限制,对应的钙离子吸附率仅为 8% (见图 1)。经过 Na^+ 化学活化可有效提升沸石活性,1 次活化对应 Ca^{2+} 吸附率提高至 11%,经第 2 次、第 3 次活化其处理硬水能力成倍提高,且 3 次活化使得钙离子吸附率高达 44%。XRF 分析结果表明,3 次活化后斜发沸石 CaO 含量从 6.2% (未活化) 降至 0.94%,而 Na_2O 含量从 0.7% (未活化) 升至 7.23%,由此可推测经过活化斜发沸石骨架上 Ca^{2+} 大部分被活泼的 Na^+ 取代,导致颗粒对水体中游离 Ca^{2+} 吸附/离子交换能力迅速提升。另外如表 1 所示,经 3 次 Na^+ 活化斜发沸石的比表面积、孔容积等物理结构参数均有所提升,这说明热活化过程可适当改善和优化沸石表面的微孔孔道结构,这对吸附去除目标离子具有积极意义。若继续增加 Na^+ 活化次数 (>3 次),样品对钙离子吸附率无明显提升甚至略有降低,这可能由于多次高温活化导致沸石骨架结构略有坍塌,造成吸附效率降低。故本实验斜发沸石活化次数控制在 3 次为宜。

对改性前后的斜发沸石的 FT-IR 对比表征结果如图 2 所示,结果表明经 3 次热水活化的斜发沸石特征红外骨架依然保持相对完整^[12, 13],同时沸石骨架上的其他无机离子及其含量变化(如 Na^+) 未见出现特征红外波谷。



颗粒投加量: 1 g; 初始 Ca^{2+} 浓度: $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 1 活化次数对 Ca^{2+} 吸附率变化

Fig. 1 Activation time vs. Ca^{2+} adsorption rate

2.2 活化斜发沸石吸附 Ca^{2+} 动力学研究

经过 3 次活化的斜发沸石样品 (标记为 HX-3) 在不同温度下的吸附平衡动力学曲线如图 3 所示。在反应初始 5 h 内颗粒的吸附速率增长较快,对 Ca^{2+} 吸附量随反应时间迅速增加,反应约 20 h 接近

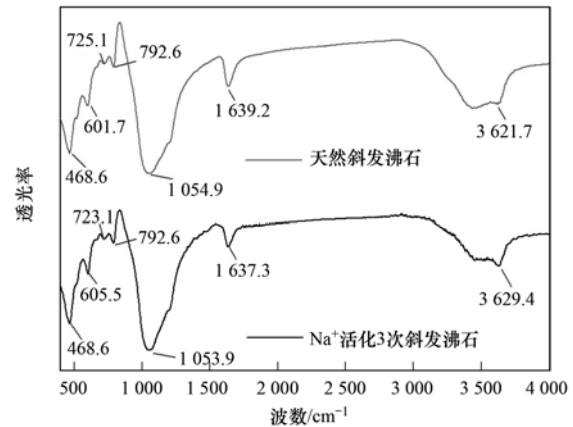


图 2 斜发沸石 Na^+ 活化前后 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of clinoptilolite before and after Na^+ -activation

吸附平衡。可以观察到温度越高,体系达到吸附平衡的时间相对缩短,表明除硬效率有所提升。可见工业高温热水环境客观上会加速活化斜发沸石的除硬过程,尽管从图 3 可以看到温度变化对改性沸石的 Ca^{2+} 平衡吸附量几乎没有明显改变。

采用二级吸附动力学模型对实验数据进行拟合检验,其中二级模型微分方程如下:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 是 t 时刻吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_2 是吸附动力学速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ 。

对 HX-3 样品在不同温度下吸附钙离子动力学拟合结果见表 2。结果表明,活化斜发沸石 HX-3 对钙离子吸附与二级动力学过程吻合度较高,说明该过程符合单分子层吸附机制^[14],满足基于单分子层吸附机制推导的吸附动力学方程。 k_2 随温度升高而增大,表明热水环境有利于提升 Ca^{2+} 吸附反应速率。

表 2 不同温度下的二级吸附动力学常数

Table 2 Pseudo-second order kinetic constants obtained under different solution temperature

温度/ $^{\circ}\text{C}$	R^2	$k_2/\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$
30	0.996	0.005 285
50	0.999	0.014 984
70	0.999	0.036 723

根据所得到的速率常数可计算吸附过程活化能,如方程(4)所示:

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

式中, E_a 为阿伦尼乌斯活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; A 为指数

前因子.

根据活化能数值能够判断吸附反应主要是物理吸附还是化学吸附,其中物理吸附过程对应活化能通常在 5 ~ 40 kJ·mol⁻¹,而化学吸附对应的活化能区间相对较高(40 ~ 800 kJ·mol⁻¹^[15]). 相比单纯扩散吸附过程,动力学吸附(以电子转移或共用电子对为特征)所对应的活化能通常大于 25 ~ 30 kJ·mol⁻¹^[16]. 在方程(4)基础上对 ln*k*₂ 和 $\frac{1}{T}$ 做曲线即可推算出 *E*_a. 本实验体系活化能 *E*_a 计算结果为 41. 89 kJ·mol⁻¹,可判断出对 Ca²⁺ 吸附过程属于低能垒化学吸附且符合动力学吸附规律(kinetic sorption).

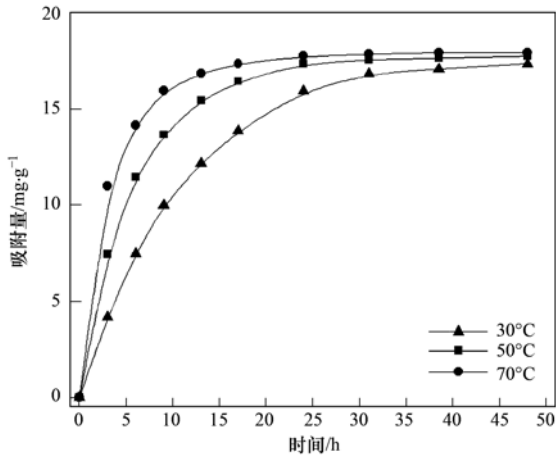


图3 不同温度下活化斜发沸石对 Ca²⁺ 吸附平衡动力学曲线
Fig. 3 Adsorption kinetic curve of Ca²⁺ by activated clinoptilolite under different temperatures

表3 不同温度下活化斜发沸石吸附 Ca²⁺ 等温参数

Table 3 Adsorption isotherms of Ca ²⁺ by activated clinoptilolite under different temperature						
温度/℃	Langmuir			Freundlich		
	<i>q</i> _m /mg·g ⁻¹	<i>k</i> _a	<i>R</i> ²	<i>k</i> _f	<i>n</i>	<i>R</i> ²
30	59. 5	0. 007 6	0. 997 3	0. 45	1. 08	0. 996 9
50	60. 2	0. 073 2	0. 996 9	3. 54	1. 15	0. 990 4
70	60. 9	0. 282 8	0. 998 9	6. 92	1. 19	0. 986 0

根据表 3 结果对比, Langmuir 方程相比 Freundlich 方程可以更好地描述本实验条件下的吸附等温过程(*R*² > 0. 996). 根据 Langmuir 等温式可进一步推算各温度下活化斜发沸石对钙离子的最大吸附量,其中 343. 15 K 热水环境中(即 70℃)对应颗粒的最大吸附量为 60. 976 mg·g⁻¹. 数据显示温度升高,最大吸附量上升幅度较小,故在工业热水系统中可根据该特征,用低温下活化斜发沸石对硬度离子(如 Ca²⁺)的最大吸附量判断高温环境时填料是否吸附饱和,以便在恰当的时

2.3 活化斜发沸石去除 Ca²⁺ 吸附等温线研究

图 4 为不同温度下活化斜发沸石 HX-3 处理不同浓度 Ca²⁺ 的吸附平衡曲线.

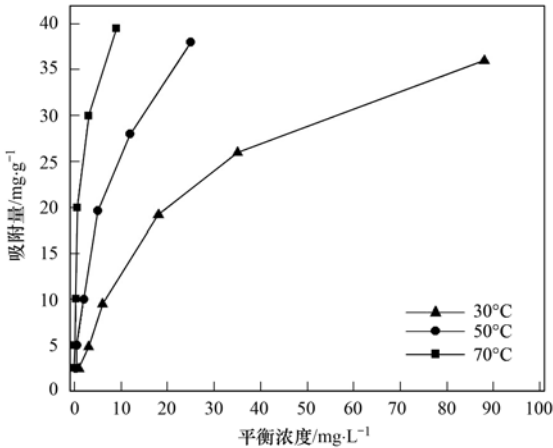


图4 不同温度下活化斜发沸石对 Ca²⁺ 吸附等温线
Fig. 4 Adsorption isotherm of Ca²⁺ by activated clinoptilolite under different temperatures

分别采用 Langmuir 方程(5)和 Freundlich 方程(6)吸附等温过程对实验数据进行拟合,并进行线性回归计算,结果见表 3.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{k_a \cdot q_m} \cdot \frac{1}{c_e} \tag{5}$$

$$\lg q_e = \lg k_f + \frac{1}{n} \lg c_e \tag{6}$$

式中,*q*_m 为最大吸附量,mg·g⁻¹; *q*_e 为平衡吸附量,mg·g⁻¹; *c*_e 为平衡浓度,mg·L⁻¹; *k*_a 和 *k*_f 为平衡吸附系数; *n* 为经验常数.

候更换吸附剂.

Langmuir 方程可用无量纲常量——分离因子(*R*_L)预测吸附剂与吸附质之间的结合力,计算如下^[17]:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_a c_0} \tag{7}$$

式中,*k*_a 为平衡吸附系数; *c*₀ 表示初始 Ca²⁺ 浓度,mg·L⁻¹.

基于方程(7)可计算活化斜发沸石 HX-3 对游离 Ca²⁺ 吸附的 *R*_L 值,结果如图 5 所示. 根据该评判

准则,30~70℃实验溶液环境下 R_L 均小于1,说明活化斜发沸石 HX-3 对 Ca^{2+} 吸附有利. 从图5中可以观察到提高溶液温度和初始 Ca^{2+} 浓度均有利于吸附,可以推测出工业热水系统在线高温流体环境下使用活化斜发沸石除硬是适合的.

吸附过程焓变(ΔH)和熵变(ΔS)可通过范特霍夫(Van't Hoff)方程(8)计算^[18],不同温度下的吸附吉布斯自由能(ΔG)通过方程(9)计算:

$$\ln k_a = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{8}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{9}$$

结果见表4,数据中 ΔH 为正值说明活化斜发沸石 HX-3 吸附钙离子为吸热反应, ΔS 大于0证实了熵增吸附特性, ΔG 小于0说明反应体系为自发进行. ΔG 随温度升高而逐渐减小,说明升高水体温度

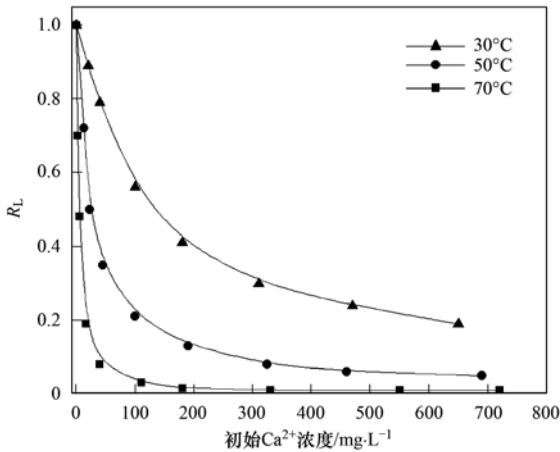


图5 不同温度下分离因子(R_L)与初始 Ca^{2+} 浓度关系曲线
Fig. 5 Separation factor (R_L) vs. initial concentration of Ca^{2+} under different temperatures

表4 活化斜发沸石吸附 Ca^{2+} 热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for adsorption of Ca^{2+} by activated clinoptilolite

$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
		30℃	50℃	70℃
78.553	0.277 96	-5.095	-11.528	-16.097

有利于斜发沸石吸附除硬.

2.4 不同温度下溶液 pH 对活化斜发沸石吸附效果影响

本研究通过调节溶液 pH 值(盐酸和氢氧化钠)考察活化斜发沸石 HX-3 对钙离子吸附效果(初始 Ca^{2+} 浓度 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),结果如图6所示.

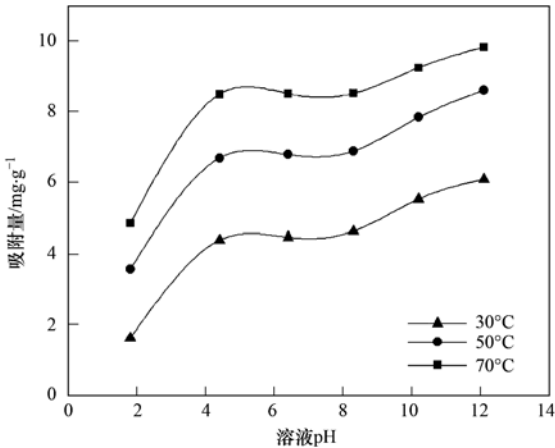


图6 不同温度下溶液 pH 对活化斜发沸石 HX-3 吸附 Ca^{2+} 影响

Fig. 6 Effects of pH on adsorption capacity of Ca^{2+} by HX-3 clinoptilolite under different temperatures

如图6所示,不同温度条件下随着 pH 升高总吸附量均增加. 在 pH 值在2~4时吸附量随 pH 值增长

较快; pH 值在接近中性(5~8)时吸附量变化不明显; pH 值在9~12时吸附量随 pH 值增长而继续略有增加. 酸性条件下,颗粒对 Ca^{2+} 吸附能力较低,分析原因可能是溶液中 H^+ 相对较多时会与 Ca^{2+} 形成吸附竞争,使得 Ca^{2+} 吸附量下降. 在碱性条件下吸附效果轻微提升的原因可能是周边游离 Na^+ 离子促成了斜发沸石表面一些点位的进一步活化改性,使其与 Ca^{2+} 的可交换度增大而导致吸附量有所提高. 总体来说提高 pH 有利于斜发沸石吸附除硬. 需要注意的是,在实验对应的 Ca^{2+} 浓度条件下,当 $\text{pH} > 12$ 时热水反应体系中会出现絮状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀,易堵塞斜发沸石孔径,降低材料吸附性能及使用周期,故应考虑避免. 根据实验结果建议活化斜发沸石工业热水除硬溶液 pH 控制在6~10之间.

2.5 固液比对活化斜发沸石吸附效果的影响

表5记录了活化斜发沸石投加剂量对 Ca^{2+} 吸附影响. 结果表明固/液比增大可提升有效吸附/离子交换“点位”而促进对目标硬度离子的吸附去除. 然而投入颗粒剂量加大会降低单位质量的活化斜发沸石对 Ca^{2+} 的吸附去除能力(溶液初始 Ca^{2+} 浓度一定),且在不同热水温度下均可观察到此规律. 工业热水系统可根据此特点,需要结合实际硬度离子浓度情况,理性控制吸附剂投加量,以达到合理控制吸附除硬效率的目的.

表 5 HX-3 样品用量对 Ca²⁺ 吸附影响

吸附剂/g	单位吸附量 $q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$			吸附率 $x/\%$		
	30℃	50℃	70℃	30℃	50℃	70℃
0.5	5.24	9.43	13.20	13.23	23.77	33.27
1.0	4.67	8.10	11.04	23.20	40.75	55.19
1.5	3.95	6.59	9.00	29.59	49.17	69.15
2.0	3.53	5.64	7.48	35.23	56.02	74.29

2.6 活化斜发沸石循环使用性能研究

采用 15% NaCl 溶液按照固/液体积比 1:2.5 合并加热煮沸 30 min 对吸附饱和的活化斜发沸石 HX-3 进行化学再生,并将再生样品循环用于处理不同钙离子浓度的水样。

结果如图 7 所示,初始 Ca²⁺ 浓度小于 20 mg·L⁻¹时,HX-3 样品可在保持最大吸附能力前提下最少循环使用 9 次(吸附量无明显下降);初始 Ca²⁺ 浓度在 20 ~ 200 mg·L⁻¹时,HX-3 样品仍可在保持最大吸附能力前提下最少循环使用 6 次;而当初始 Ca²⁺ 浓度高达 400 mg·L⁻¹时,样品循环使用 5 次后对于 Ca²⁺ 的吸附能力开始显著下降. 实验结果表明将活化斜发沸石用于工业热水除硬时,可根据待处理水体的硬度离子浓度理性确定吸附剂的循环使用次数. 对于和本实验体系相似的情况,在初始 Ca²⁺ 浓度小于 20 mg·L⁻¹时,活化斜发沸石可至少有效循环使用 9 次。

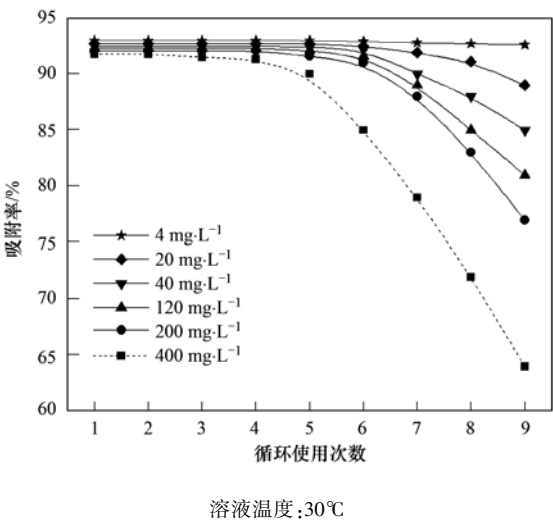


图 7 活化斜发沸石 HX-3 再生循环吸附去除 Ca²⁺

Fig. 7 Adsorptive removal of Ca²⁺ by regenerated HX-3 clinoptilolite

3 结论

针对工业热水除硬,尝试开展了通过钠离子活化斜发沸石吸附典型硬度 Ca²⁺ 离子实验. 结果表明

热水温度体系有利于斜发沸石吸附 Ca²⁺ (70℃时对应的最大吸附量为 60.98 mg·g⁻¹),尽管温度升高对最大吸附量的影响相对较小. 对吸附过程的动力学和热力学特性进行了研究解析,并确定该反应体系为自发、吸热的化学吸附过程. 此外,需要结合实际硬度离子浓度情况,理性控制吸附剂投加量和溶液 pH(控制在 6 ~ 10 之间为宜). 本研究用到的活化斜发沸石在处理初始钙离子浓度低于 400 mg·L⁻¹的工业废水时至少可有效再生使用 5 次. 实验证明活化斜发沸石在 30 ~ 70℃热水环境中对 Ca²⁺ 有较强吸附能力,适合工业热水系统在线高温环境下除硬。

致谢:感谢大连汇能科技股份有限公司为本实验研究提供工程应用案例参考。

参考文献:

[1] 胡百顺,郭学辉,王康,等. 绿色缓蚀阻垢剂的研究及应用进展[J]. 工业水处理, 2013, 33(5): 9-12.

[2] Pakzadeh B, Batista J R. Chromium removal from ion-exchange waste brines with calcium polysulfide [J]. Water Research, 2011, 45(10): 3055-3064.

[3] Ali O, Leili R. Influence of natural clinoptilolite nanoparticles on thermal stability, scratch resistance and adherence properties of Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) [J]. Fibers and Polymers, 2013, 14(3): 447-452.

[4] 黎园,赵纯,邓慧萍. 2 种孔径沸石分子筛对水中土霉素的去除研究[J]. 环境科学, 2010, 31(4): 990-995.

[5] 王家德,郑亮巍,朱润晔,等. 改性 13X 沸石蜂窝转轮对甲苯的吸附性能研究[J]. 环境科学, 2013, 34(12): 4684-4688.

[6] 李佳,林建伟,詹艳慧,等. 溴化十六烷基吡啶改性沸石对水中菲的吸附作用[J]. 环境科学, 2014, 35(2): 611-618.

[7] 张新颖,吴志超,王志伟,等. 天然斜发沸石粉对溶液中 NH₄⁺ 的吸附机理研究[J]. 中国环境科学, 2010, 30(5): 609-614.

[8] Abdulkareem S A, Muzenda E, Afolabi A S, et al. Treatment of clinoptilolite as an adsorbent for the removal of copper ion from synthetic wastewater solution [J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2013, 38(9): 2263-2272.

[9] Ahmed I A M, Young S D, Crout N M J. Ageing and structural effects on the sorption characteristics of Cd²⁺ by clinoptilolite and Y-type zeolite studied using isotope exchange technique [J].

- Journal of Hazardous Materials, 2010, **184**(1-3): 574-584.
- [10] Doula M K. Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite-Fe oxide system [J]. Water Research, 2006, **40**(17): 3167-3176.
- [11] Yusof A M, Malek N A N N, Kamaruzaman N A, *et al.* Removal of Ca^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions by zeolites NaP and KP [J]. Environmental Technology, 2010, **31**(1): 41-46.
- [12] Mozgawa W, Król M, Pichór W. Use of clinoptilolite for the immobilization of heavy metal ions and preparation of autoclaved building composites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **168**(2-3): 1482-1489.
- [13] Mozgawa W, Król M, Bajda T. Application of IR spectra in the studies of heavy metal cations immobilization on natural sorbents [J]. Journal of Molecular Structure, 2009, **924-926**(30): 427-433.
- [14] Eunice F S V, Antonio R C, Elias de B S, *et al.* Interaction of Ag (I), Hg (II), and Cu (II) with 1, 2-ethanedithiol immobilized on chitosan; Thermochemical data from isothermal calorimetry[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **289**(1): 42-47.
- [15] Hendrik N, Murielle R, Pierre L, *et al.* Removal of PCBs from wastewater using fly ash[J]. Chemosphere, 2003, **53**(6): 655-665.
- [16] Ho Y S, Ng J C Y, McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents; Review[J]. Separation and Purification Methods, 2000, **29**(2): 189-232.
- [17] Abu Al-Rub F A, El-Naas M H, Benyahia F, *et al.* Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells[J]. Process Biochemistry, 2004, **39**(11): 1767-1773.
- [18] Ahmed M D, Asem A A, El-Boraey H A, *et al.* Adsorption of Ag (I) on glycidyl methacrylate/N, N'-methylene bis-acrylamide chelating resins with embedded iron oxide [J]. Separation and Purification Technology, 2006, **48**(3): 281-287.

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