

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第3期

Vol.36 No.3

**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

重庆市 PM<sub>2.5</sub> 浓度空间分异模拟及影响因子 ..... 吴健生, 廖星, 彭建, 黄秀兰 (759)

2012~2013 年间北京市 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析 ..... 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 陈圆圆, 周健楠, 梁云平 (768)

南京地区大气 PM<sub>1.1</sub> 中 OC、EC 特征及来源解析 ..... 姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 芮茂凌, 石磊, 曾钢, 郭子研 (774)

太原市大气 PM<sub>2.5</sub> 中碳质组成及变化特征 ..... 张桂香, 闫雨龙, 郭利利, 何秋生, 陈来国 (780)

朔州市市区 PM<sub>2.5</sub> 中元素碳、有机碳的分布特征 ..... 刘凤娟, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 刘效峰, 李丽娟, 刘欣 (787)

中国 2013 年 1 月 PM<sub>2.5</sub> 重污染过程卫星反演研究 ..... 薛文博, 武卫玲, 付飞, 王金南, 韩宝平, 雷宇 (794)

高空偏北风背景下北京地区高污染形成的环境气象机制研究 ..... 廖晓农, 孙兆彬, 唐宜西, 蒲维维, 李梓铭, 卢冰 (801)

重庆缙云山降水中不同形态汞的含量及其沉降量 ..... 覃蔡清, 王永敏, 彭玉龙, 王定勇 (809)

海南五指山大气气态总汞含量变化特征 ..... 雷育涛, 刘明, 陈来国, 谢东海, 林道征, 赵明江, 张毅强, 孙家仁 (817)

树叶烟尘中的有机碳和元素碳 ..... 陈惠雨, 刘刚, 徐慧, 李久海, 吴丹 (824)

介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析 ..... 姜理英, 曹书岭, 朱润晔, 陈建孟, 苏飞 (831)

长江口及浙江近岸海域表层沉积物中多环芳烃分布、来源与风险评价 ..... 母清林, 方杰, 邵君波, 张庆红, 王晓华, 黄备 (839)

河流沉积物对典型 PPCPs 的吸附特性及其影响因素 ..... 王凯, 李侃竹, 周亦圆, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (847)

岩溶地下河表层沉积物多环芳烃的污染及生态风险研究 ..... 蓝家程, 孙玉川, 师阳, 梁作兵 (855)

岩溶地下河系统多介质中多环芳烃污染特征及来源解析 ..... 卢丽, 王喆, 裴建国 (862)

两江交汇处水体溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征: 以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江为例 ..... 闫金龙, 江韬, 高洁, 魏世强, 卢松, 刘江 (869)

三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征 ..... 王齐磊, 江韬, 赵铮, 木志坚, 魏世强, 闫金龙, 梁俭 (879)

夏、冬季降水中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析 ..... 梁俭, 江韬, 魏世强, 卢松, 闫金龙, 王齐磊, 高洁 (888)

南水北调丹江口水库原水有机物分子组成规律及其强化混凝处理的效能对比 ..... 程拓, 徐斌, 朱贺振, 夏圣骥, 楚文海, 胡广新 (898)

夏季大辽河口区水体反硝化及其影响因素 ..... 杨丽标, 雷坤, 孟伟 (905)

太湖入湖河流溶解性有机碳来源及碳水化合物生物可利用性 ..... 叶琳琳, 吴晓东, 孔繁翔, 刘波, 闫德智 (914)

汉丰湖夏季浮游植物群落与环境因子的典范对应分析 ..... 王宇飞, 赵秀兰, 何丙辉, 黄琪 (922)

三峡蓄水期间汉丰湖消落区营养状态时间变化 ..... 黄祺, 何丙辉, 赵秀兰, 王宇飞 (928)

太湖水华期营养盐空间分异特征与赋存量估算 ..... 金颖薇, 朱广伟, 许海, 朱梦圆 (936)

贝江浮游藻类群落特征及富营养化风险分析 ..... 苟婷, 马千里, 许振成, 王丽, 李杰, 赵学敏 (946)

物理和摇蚊幼虫组合扰动对内源磷再生和形态转化的协同作用 ..... 史晓丹, 李大鹏, 王忍, 黄勇 (955)

磷限制下光照和温度对水华鱼腥藻生长动力学的影响 ..... 殷志坤, 李哲, 王胜, 郭劲松, 肖艳, 刘静, 张萍 (963)

矿物基多孔颗粒材料净化石英纯化废水研究 ..... 王恩文, 雷绍民, 张世春, 黄腾 (969)

PAA 改性纳米铁强化还原降解水中亚甲基蓝 ..... 和婧, 王向宇, 王培, 刘坤乾 (980)

微球负载双核锰配合物作为新型非均相 CWPO 催化剂对活性蓝 P-3R 的脱色应用 ..... 宋敏, 张琳萍, 钟毅, 徐红, 毛志平 (989)

生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究 ..... 汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 施瑛, 郑冠宇, 周立祥 (995)

污泥厌氧产酸发酵液作碳源强化污水脱氮除磷中试研究 ..... 罗哲, 周光杰, 刘宏波, 聂新宇, 陈宇, 翟丽琴, 刘和 (1000)

高含固污泥水热预处理中碳、氮、磷、硫转化规律 ..... 卓杨, 韩芸, 程瑶, 彭党聪, 李玉友 (1006)

MBR 与 SMBR 脱氮除磷特性及膜污染控制 ..... 郭小马, 赵焱, 王开演, 赵阳国 (1013)

基质 COD 浓度对单室微生物电解池产甲烷的影响 ..... 滕文凯, 刘广立, 骆海萍, 张仁铎, 符诗雨 (1021)

天然沸石中离子交换平衡的离子特异性研究 ..... 何云华, 李航, 刘新敏, 熊海灵 (1027)

开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价 ..... 李一蒙, 马建华, 刘德新, 孙艳丽, 陈彦芳 (1037)

不同种植模式对土壤团聚体及有机碳组分的影响 ..... 邱晓蕾, 宗良纲, 刘一凡, 杜霞飞, 罗敏, 汪润池 (1045)

种植花椒对喀斯特石漠化地区土壤有机碳矿化及活性有机碳的影响 ..... 张文娟, 廖洪凯, 龙健, 李娟, 刘云飞 (1053)

江西铜矿及冶炼厂周边土壤和农作物稀土元素含量与评价 ..... 金姝兰, 黄益宗, 王斐, 徐峰, 王小玲, 高柱, 胡莹, 乔敏, 李季, 向猛 (1060)

镉与 S-异丙甲草胺对斜生栅藻的联合毒性作用 ..... 章小强, 胡晓娜, 陈彩东, 刘惠君 (1069)

高寒灌丛退化演替过程对生态系统呼吸温度敏感性的影响 ..... 李东, 罗旭鹏, 曹广民, 吴琴, 胡启武, 卓玛措, 李惠梅 (1075)

黄土高原纸坊沟流域不同植物叶片及枯落物的生态化学计量学特征研究 ..... 李鑫, 曾全超, 安韶山, 董扬红, 李娅芸 (1084)

单斜相纳米氧化钴基低温 SCR 催化剂脱硝机制研究 ..... 叶飞, 刘荣, 管昊, 贡湘君, 季凌晨 (1092)

不同有机物料中的磷形态特征研究 ..... 邓佳, 胡梦坤, 赵秀兰, 倪九派, 谢德体 (1098)

北京电动出租车与燃油出租车生命周期环境影响比较研究 ..... 施晓清, 孙赵鑫, 李笑诺, 李金香, 杨建新 (1105)

燃煤电厂排放细颗粒物的水溶性无机离子特征综述 ..... 段雷, 马子轸, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥 (1117)

菌根真菌金属耐性机制研究进展 ..... 陈保冬, 孙玉青, 张莘, 伍松林 (1123)

亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物特性研究进展 ..... 沈李东 (1133)

《环境科学》征订启事 (830) 《环境科学》征稿简则 (846) 信息 (838, 861, 913, 935)

# 矿物基多孔颗粒材料净化石英纯化废水研究

王恩文<sup>1,2</sup>, 雷绍民<sup>1\*</sup>, 张世春<sup>1</sup>, 黄腾<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070; 2. 安顺学院资源与环境工程学院, 安顺 561000)

**摘要:** 制备了一种矿物基多孔颗粒吸附材料(MPGM), 用于净化富含重金属离子的石英纯化废水. 通过 BET、SEM 及 FT-IR 等技术分析表明, MPGM 具有多孔径分布、大比表面积、低散失率等优良特性; N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线为Ⅲ型, 且存在 H4 型回滞环; 官能团以层状硅酸盐矿物的基团为主. 研究了吸附剂用量、初始 pH 值及时间对 MPGM 吸附 Fe、Zn、Mn、As 的影响, 结果表明, 4 种金属离子浓度分别由 77.760、3.700、2.789 和 0.963 mg·L<sup>-1</sup> 吸附净化为 3.421、0.574、0.126 和 0.034 mg·L<sup>-1</sup>. 对使用过的吸附材料利用 1.0 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaCl 脱附 12 h, 重复利用 5 次后仍维持理想的吸附水平. 吸附机制研究表明, 吸附体系均符合 Langmuir 吸附等温线模型及准一级动力学模型/准二级动力学模型;  $\Delta G^{\circ} < 0$ ,  $\Delta H^{\circ} > 0$ ,  $\Delta S^{\circ} > 0$ , 说明吸附过程为吸热反应, 且在 15~45℃ 温度下有利于反应顺利自发进行.

**关键词:** 矿物基多孔颗粒材料; 吸附特性; 石英纯化废水; 重金属离子; 机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)03-0969-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.03.028

## Purification of the Wastewater of Quartz Processing by Mineral-based Porous Granulation Material

WANG En-wen<sup>1,2</sup>, LEI Shao-min<sup>1\*</sup>, ZHANG Shi-chun<sup>1</sup>, HUANG Teng<sup>1</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Anshun University, Anshun 561000, China)

**Abstract:** A mineral-based porous granulation material (MPGM) was prepared for absorbing the heavy metal ions from quartz processing wastewater. Analytic results of the MPGM were illustrated by the techniques of BET, SEM and FT-IR, which revealed the excellent properties of multi-aperture distribution, large specific surface area, low loss ratio and so on; the N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm was type-Ⅲ with H4 hysteresis loop; the functional groups were dominated by groups of layer silicate mineral. A batch adsorption study was carried out with varied adsorbent dosage, initial pH and reaction time. The results showed that the residual ion concentrations of Fe, Zn, Mn and As were decreased from 77.760, 3.700, 2.789 and 0.963 mg·L<sup>-1</sup> to 3.421, 0.574, 0.126 and 0.034 mg·L<sup>-1</sup>, respectively. MPGM might be re-utilized after desorption by 1.0 mol·L<sup>-1</sup> NaCl for 12 hours, and the ideal adsorption performance was maintained after 5 recyclings. The adsorption equilibrium and kinetics followed Langmuir and typical pseudo-first-order/pseudo-second-order adsorption models. Thermodynamic parameters of  $\Delta G^{\circ} < 0$ ,  $\Delta H^{\circ} > 0$ ,  $\Delta S^{\circ} > 0$  showed that the adsorptions were spontaneous and endothermic processes in the temperature range of 15-45℃.

**Key words:** mineral-based porous granulation material; adsorption property; quartz processing wastewater; heavy metal ions; mechanism

矿物基吸附材料是环境矿物材料的一个重要分支,是由一种或多种天然矿物及其改性产物经特定工艺技术制备而成的. 主要利用天然矿物原料的表面效应<sup>[1,2]</sup>、孔道效应<sup>[3,4]</sup>、离子交换效应<sup>[5]</sup>、水合效应<sup>[6,7]</sup>、半导体效应<sup>[8,9]</sup>、纳米效应<sup>[10,11]</sup>等特性净化环境. 然而,单一矿物的吸附能力有限,一般选择那些吸附性能良好、无放射性、不易水解和挥发且没有二次污染的无机非金属矿物作为基材,经过定向改性制备成复合矿物吸附材料用于净化环境污染物<sup>[12~15]</sup>. 如何达到高效的吸附活性及循环使用活性是目前国际上颗粒吸附材料研究中的两个关键问题.

石英纯化废水是制备现代高科技领域不可替代的多功能材料——超高纯石英的过程中原料纯化所

产生的工业废水,为复杂体系的重金属离子污染水体. 若直接排放,势必将对动、植物及人体都造成危害<sup>[16]</sup>. 虽然目前对含重金属离子废水的处理大多采用中和沉淀法将重金属离子以沉淀形式析出,并作为危险废弃物填埋进专门的场所<sup>[17]</sup>,但仍存在一定的安全隐患,且关于此类废水的吸附净化研究鲜见报道. 因此研究有效脱除石英纯化废水中重金属离子的方法显得十分重要和迫切.

收稿日期: 2014-05-31; 修订日期: 2014-11-13

基金项目: 江苏省科技厅科技基础设施建设计划项目(BM2010480); 贵州省科学技术厅、安顺市人民政府、安顺学院联合科技基金项目(黔科合 J 字 LKA[2012]10 号)

作者简介: 王恩文(1982~),男,博士研究生,副教授,主要研究方向为矿物综合开发与应用, E-mail: wang\_ew@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: shmlei@hotmail.com

本研究利用改性层状硅酸盐矿物和改性炭质物作为基材,以含重金属离子石英纯化废水为研究对象,制备一种可再生利用的高效吸附多孔颗粒材料,探讨其净化的技术方法与吸附机制,以期为后续制备一种可高效循环利用的矿物基吸附材料并用于净化复杂体系污染水体奠定理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂、原料及仪器

主要试剂为:羧甲基纤维素钠(CMC-Na,工业级),高氯酸(HClO<sub>4</sub>,优级纯),浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,分析纯),浓硝酸(HNO<sub>3</sub>,分析纯),高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>,分析纯),溴化钾(KBr,优级纯),碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>,分析纯),无定型硅土(Dia.,分析纯);分别采自辽宁省建平县的改性层状硅酸盐矿物(Na-Ben.)及黑龙江鸡西的层状炭质矿物(Graph.);超纯去离子水。

主要实验仪器为:SRJX-4-13型高温马弗炉,ZW09X-Z型造粒机,HZQ-C型空气浴振荡器等。

### 1.2 矿物基多孔颗粒材料制备<sup>[18]</sup>

矿物基多孔颗粒材料(mineral-based porous granulation material,MPGM)的制备方法为:将改性层状硅酸盐矿物、层状炭质矿物、无定型硅土、碳酸钙与黏结剂(CMC-Na)按一定比例均匀混合,加入适量的水并搅拌均匀,造粒制成设定粒径球状颗粒材料(Ø 8 mm),低温慢速干燥,得到复合吸附材料基体。将该基体置于马弗炉中,控制升温速度为300℃·h<sup>-1</sup>,850℃,焙烧3 h,便得到MPGM。

### 1.3 样品测试及表征

石英纯化废水中的金属离子含量利用美国Perkin Elmer公司Optima 4300DV型等离子发射光谱仪进行测试分析;吸附材料形貌结构分析测试采用德国蔡司公司Zeiss Ultra Plus型场发射扫描电子显微镜完成;红外光谱分析利用美国Nicolet公司的IS-10型傅立叶变换红外光谱仪完成;比表面积、孔径、孔体积等采用美国麦克公司ASAP2020M全自动比表面积及孔隙度分析仪;抗压强度采用美国

MTS公司产MTS810型陶瓷实验机测试,其中加载速率为0.5 mm·min<sup>-1</sup>。

### 1.4 吸附性能评价

将100 mL待处理的石英纯化废水加入到250 mL锥形瓶中,再加入已知质量的MPGM并将锥形瓶封口,放入恒温空气浴振荡器中反应一段时间(振荡频率为120 r·min<sup>-1</sup>),后滤除MPGM并将滤液以5 000 r·min<sup>-1</sup>的速度离心5 min,用等离子发射光谱仪测定其中各残留重金属离子的含量<sup>[19]</sup>。并依式(1)计算各重金属离子的吸附效率:

$$\eta = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\eta$ 为各重金属离子的吸附效率,%; $c_0$ 为石英纯化废水中各重金属离子的初始浓度,mg·L<sup>-1</sup>; $c_e$ 为吸附后各重金属离子的残留浓度,mg·L<sup>-1</sup>。

由于未焙烧的MPGM遇水后几乎全散,因此本研究未做焙烧前后MPGM吸附性能对比研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石英纯化废水检测

本实验所用选矿废水为实验室石英纯化废水,检测结果如下。

#### 2.1.1 pH

通过pHS-3D型pH计对石英纯化废水水样进行检测,其pH为0.14,显强酸性。

#### 2.1.2 重金属离子含量

通过等离子发射光谱仪检测石英纯化废水水样,重金属离子含量如表1所示。测试结果表明:重金属离子成分复杂,且总含量高达88.118 mg·L<sup>-1</sup>,尤以Fe、Zn、Mn、As离子含量高,浓度远高于工业废水综合排放标准<sup>[20]</sup>。本研究主要讨论含量高的4种重金属离子吸附净化特性与机制。

### 2.2 MPGM性能表征

#### 2.2.1 物理性能

从表2中可知,MPGM具有多孔性、低散失性,且抗压强度及比表面积均较大等特点。其中,低散

表1 废水中重金属离子分析

Table 1 Investigation of heavy metal ions in industrial wastewater

离子	浓度/mg·L <sup>-1</sup>	离子	浓度/mg·L <sup>-1</sup>	离子	浓度/mg·L <sup>-1</sup>
Ti	0.676	Cr	0.518	Zn	3.700
W	0.079	Cu	0.083	Bi	0.032
Sb	0.076	Fe	77.76	Cd	0.043
As	0.963	Mn	2.789	Sr	0.230
Ba	0.030	Ni	0.096	Zr	0.752
Co	0.041	V	0.250	∑	88.118

失率(0.74%)和高抗压强度(2.53 MPa)特性对再生利用极为有利. 如图 1 所示, 按照 IUPAC 分类<sup>[21]</sup>, MPGM 的  $N_2$  吸附-脱附等温线为 III 型, 表明待测样品主要存在较多的介孔(孔径范围为 2 ~ 50

nm) 及少部分的大孔(孔径大于 50 nm 的孔)<sup>[22]</sup>, 且在 3.5 nm 附近呈现一个宽度较窄的尖峰, 有利于特性吸附. 另外, 在 0.50 ~ 0.95 的高压区域存在 H4 型回滞环, 与层状矿物堆积形成的狭缝型孔有关.

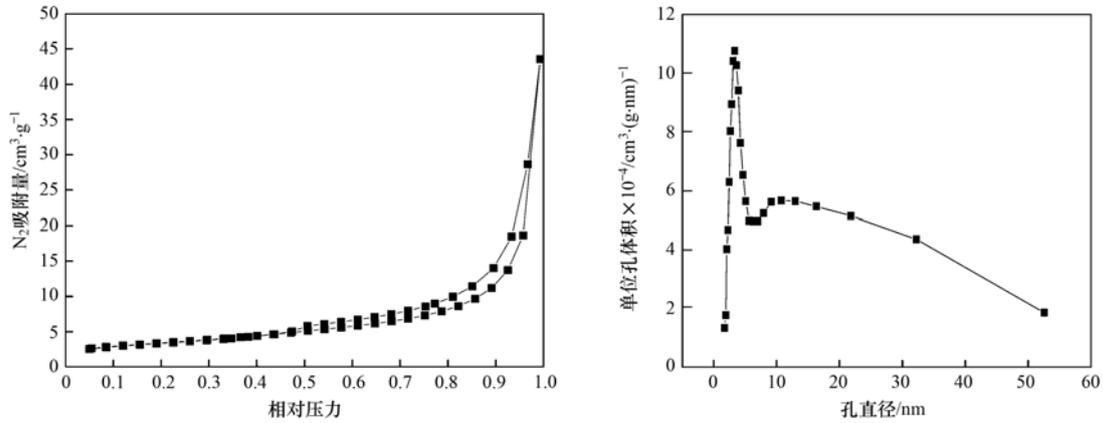


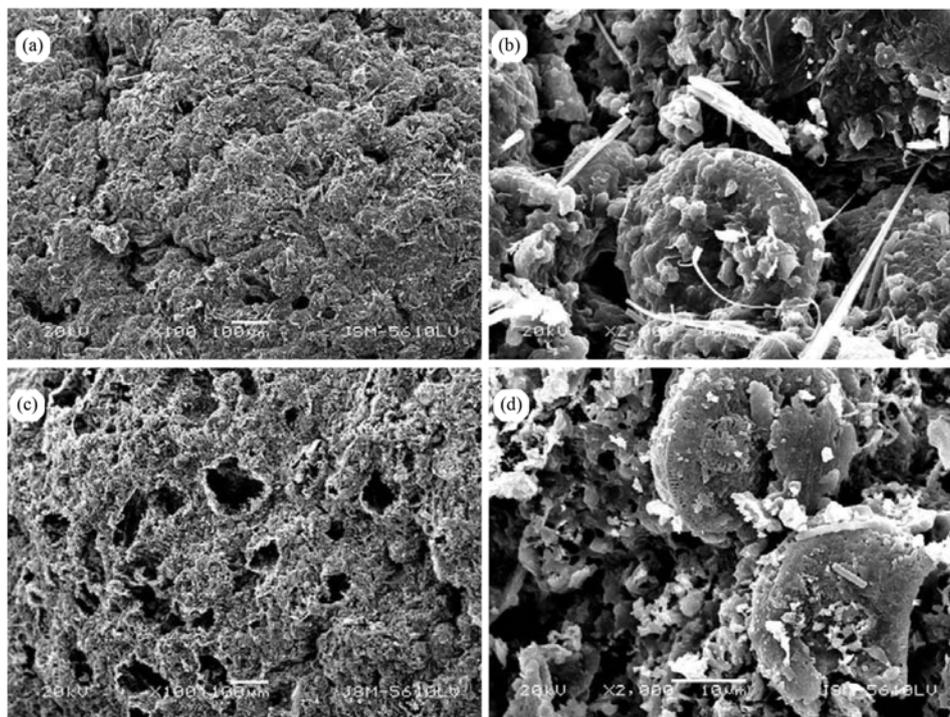
图 1 MPGM 样品的氮气吸附脱附等温线和相应的孔径分布曲线

Fig. 1  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and the pore size distribution curves for the sample of MPGM

表 2 MPGM 物理性能测试结果

Table 2 Results of physical characteristics of MPGM

测试项	比表面积 $/m^2 \cdot g^{-1}$	孔体积 $/cm^3 \cdot g^{-1}$	微介孔平均孔径 $/nm$	抗压强度 $/MPa$	孔隙率 $/\%$	散失率 $/\%$
结果	12.00	0.0674	22.4732	2.53	63.04	0.74



(a)、(b)均为未焙烧样品,其中(a)为外表面,  $\times 100$ , (b)为横断面,  $\times 2000$ ;  
(c)、(d)为 850°C 焙烧 3 h 样品,其中(c)为外表面,  $\times 100$ , (d)为横断面,  $\times 2000$

图 2 MPGM 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of MPGM

### 2.2.2 形貌结构分析

图2为焙烧前后MPGM表面及横断面的扫描电子显微镜形貌图。从中可见,焙烧前后吸附材料各组分均匀分布,材料的骨架结构硅质矿物保持完好的晶体形貌特征。比较4幅图可发现,焙烧后的MPGM表面的孔结构十分发育,归因于焙烧使基材中有机物挥发,炭质矿物中的C元素氧化为 $\text{CO}_2$ ,以及表面吸附水、层间水、结构水的逸出。

另外,由图2中还可以发现,MPGM的孔分布较为广泛,且90%为 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 范围的微米孔,亦有微介孔分布(详见表2及图1)。大量孔洞的形成,造成MPGM内外表面形成晶格缺陷,成为不饱和键聚集区,该区实际上是一个能量过剩的活性区,具有极大的化学活性<sup>[23,24]</sup>。

### 2.2.3 官能团分析

MPGM官能团分析是利用美国Nicolet公司的IS-10型傅立叶变换红外光谱仪进行测试分析(如图3)。波数 $3453 \text{ cm}^{-1}$ 处为水分子中羟基的对称伸缩振动特征吸收峰; $1633 \text{ cm}^{-1}$ 为水分子 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动特征吸收峰, $1085 \text{ cm}^{-1}$ 和 $784 \text{ cm}^{-1}$ 分别为材料中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的对称伸缩振动和弯曲振动特征吸收峰; $677 \text{ cm}^{-1}$ 为材料中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 的伸缩振动特征吸收峰; $611 \text{ cm}^{-1}$ 和 $479 \text{ cm}^{-1}$ 分别对应的是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}_{\text{VI}}$ 弯曲振动和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$ 伸缩振动特征吸

收峰<sup>[25,26]</sup>。综上可知,MPGM官能团以层状硅酸盐矿物的基团为主且Fe元素含量较高。

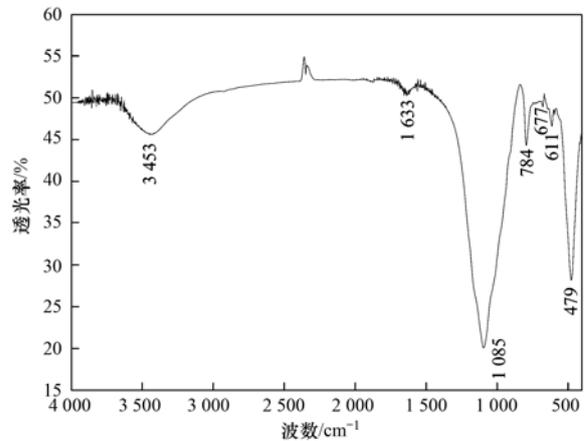


图3 MPGM的傅立叶红外光谱图

Fig. 3 Fourier transform infra-red spectrum of MPGM

### 2.3 MPGM用量影响

在空气浴振荡器中,调节频率为 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,温度为 $35^\circ\text{C}$ ,反应时间为 $120 \text{ min}$ 的条件下,研究MPGM用量对石英纯化废水中重金属离子吸附效率的影响。结果如图4所示。

由图4可知,随着MPGM用量从 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $8.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对各重金属离子的吸附效率整体呈上升趋势。当低于 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随吸附剂用量增

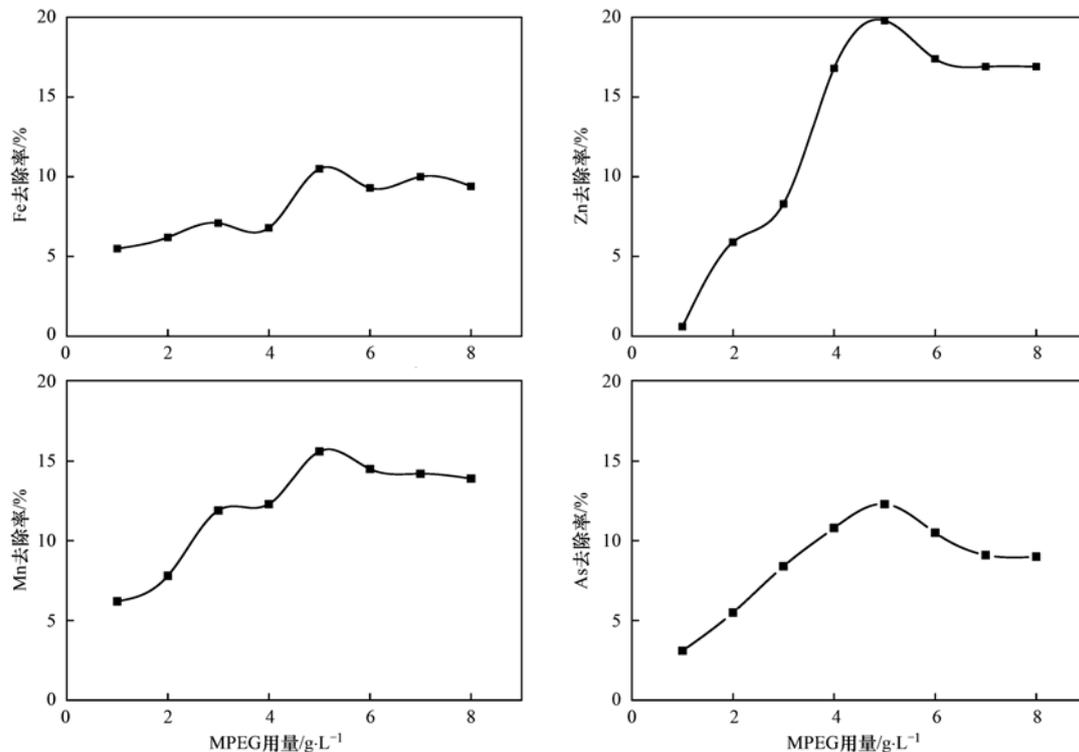


图4 MPGM用量对重金属离子吸附效果的影响

Fig. 4 Influence of the MPGM dosage on the adsorptive capacity of heavy metallic ions

加, Fe、Mn、As、Zn 的去除率明显上升, Zn 和 Mn 的尤为显著, 而由于 MPGM 中 Fe 元素含量较高, 因此 Fe 的去除率呈缓慢、波动式上升; 当 MPGM 用量约为  $5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 4 种重金属离子的去除效率均达最高值, 而后 MPGM 对 4 种离子的吸附效率略有下降; 当用量超过  $6.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 该值趋于平衡. 究其原因, 极有可能是因为石英纯化废水的污染物成分复杂, 不同于实验室模拟的单一污染物体系, 因此 MPGM 的表面效应、孔道效应、离子交换效应、水合效应、纳米效应等协同或抑制作用亦较为复杂, 而当 MPGM 用量为  $5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时前述效应的协同作用对 4 种重金属离子的去除达到一个最优组合, 因此均出现去除率的最大值.

纵观 MPGM 对 4 种重金属离子的吸附规律, 吸附效率由高到低依次为  $\text{Zn} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{As}$ . 其中, 重金属离子竞争吸附是不可避免的, 如: ①当重金属离子具有相同的核电荷数时, 半径大的离子可在 pH 低的情况下优先吸附; ②对于相同电荷的重金属离子, 吸附效率高低依次为二价金属:  $\text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ , 三价金属:  $\text{Fe}^{3+} > \text{As}^{3+}$ ; ③竞争吸附与重金属离子半径相关, 4 种重金属离子半径可参见表 3. 在电荷效应的影响下, 会使 MPGM 活性位的电子云发生变化而更易吸引重金属离子, 其由于重金属离子的静电斥力而具有离解趋势. 半径较大的重金属离子的极化率大, 变形性也大, 而水分子本身也有很大的变形性, 会使它们之间发生附加极化效应, 其结果会促使原有的配位键过渡到共价键, 增大 MPGM 对半径较大的重金属离子的吸附能力<sup>[27,28]</sup>.

表 3 4 种重金属离子半径对照

Table 3 Ionic radius of heavy metals

重金属离子	As <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
半径/pm	58	64.5	67	74

## 2.4 pH 影响

用浓度均为  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 和 HCl 调节石英纯化废水的 pH 分别约为  $2.0 \pm 0.1$ 、 $4.0 \pm 0.1$ 、 $6.0 \pm 0.3$ 、 $8.0 \pm 0.3$  和  $10.0 \pm 0.1$ , MPGM 用

量为  $5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其余条件同 2.3 节. 研究废水初始 pH 对 MPGM 吸附性能的影响. 结果如图 5 所示.

由图 5 看出: ①酸性条件下, MPGM 对重金属离子的吸附效率随废水初始 pH 的升高而逐渐增大; ②当 pH 在 6.0~8.0 之间时, 研究体系中 Mn、Fe 及 As 趋于吸附平衡, 去除效率从高到低依次为  $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{As}$ ; ③Zn 离子在 pH 4.0 与 pH 10.0 附近时出现两个吸附平衡点. 这是由于  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  属于两性氢氧化物所决定的, 且高 pH 值时 Zn 的去除有较大提升, 揭示了在复杂的重金属离子污染体系中, 强碱性条件下生成的高配位体  $\text{ZnO}_2^{2-}$  更有利于 MPGM 吸附净化.

之所以提升 pH 值有利于废水中重金属离子的去除, 主要原因有 3 点: ①石英纯化废水中 pH 仅为 0.14, 此时小半径的  $\text{H}^+$  浓度较高, 更易占据 MPGM 的活性位, 不利于 MPGM 净化石英纯化废水, 因此重金属离子的去除效率偏低(如图 3), 然而逐渐提升废水中初始 pH,  $\text{H}^+$  浓度呈几何级数下降, 则  $\text{H}^+$  的竞争吸附优势迅速下降; ②强酸性条件下重金属离子之间相互抑制、相互竞争的情况比较显著, 而随 pH 的增大, 离子间相互竞争作用减弱<sup>[28]</sup>; ③重金属离子在一定 pH 条件下, 会产生氢氧化物沉淀, 从而使重金属元素从液相转移至固相去除. 当 pH 从 0.14 逐渐上升到 10.0 时, 随水合络离子中质子吸引作用增大, 生成金属氢氧化物沉淀速度加快, 但不同重金属离子的氢氧化物由于其溶度积常数 ( $K_{sp}$ ) 不同而导致各  $\text{M}^{m+}$  与  $\text{OH}^-$  结合开始沉淀和沉淀完全时的 pH 差异, 详见表 4.

综上所述, MPGM 吸附重金属离子时, 调节初始 pH 为  $8.0 \pm 0.3$  较为适宜.

## 2.5 吸附时间的影响

吸附时间对石英纯化废水中重金属离子去除的影响(调节反应时间分别为 20、40、60、80、100、120、140、160 min). 结果如图 6 所示.

由图 6 可知, MPGM 吸附石英纯化废水中 4 种重金属离子随吸附时间增加而上升, 但吸附速率和平衡吸附效率各有差异. 在反应的前 80 min 内, 吸

表 4 氢氧化物沉淀和溶解的 pH 特性<sup>[28]</sup>

Table 4 The pH characteristics of settled and dissolved hydroxide

氢氧化物	氢氧化物沉淀和溶解的 pH		沉淀完全时 pH (残留离子浓度 $\leq 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	沉淀开始 溶解	沉淀溶解 完全	溶度积常数 ( $K_{sp}$ )
	初始浓度	初始浓度				
	$1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$				
Fe(OH) <sub>3</sub>	1.15	1.82	2.82	14	—	$2.8 \times 10^{-39}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	5.92	6.92	8.42	10.5	12~13	$6.8 \times 10^{-17}$
Mn(OH) <sub>2</sub>	7.66	8.66	10.16	—	—	$2.1 \times 10^{-13}$

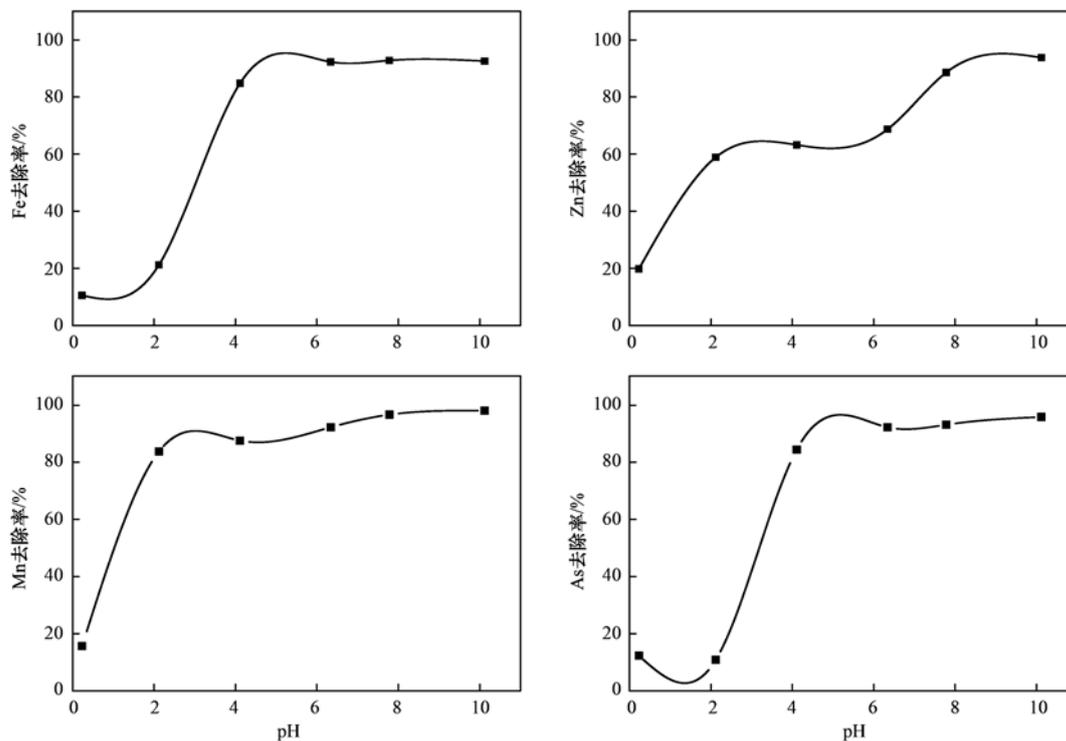


图 5 pH 对吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of pH on the adsorptive capacity

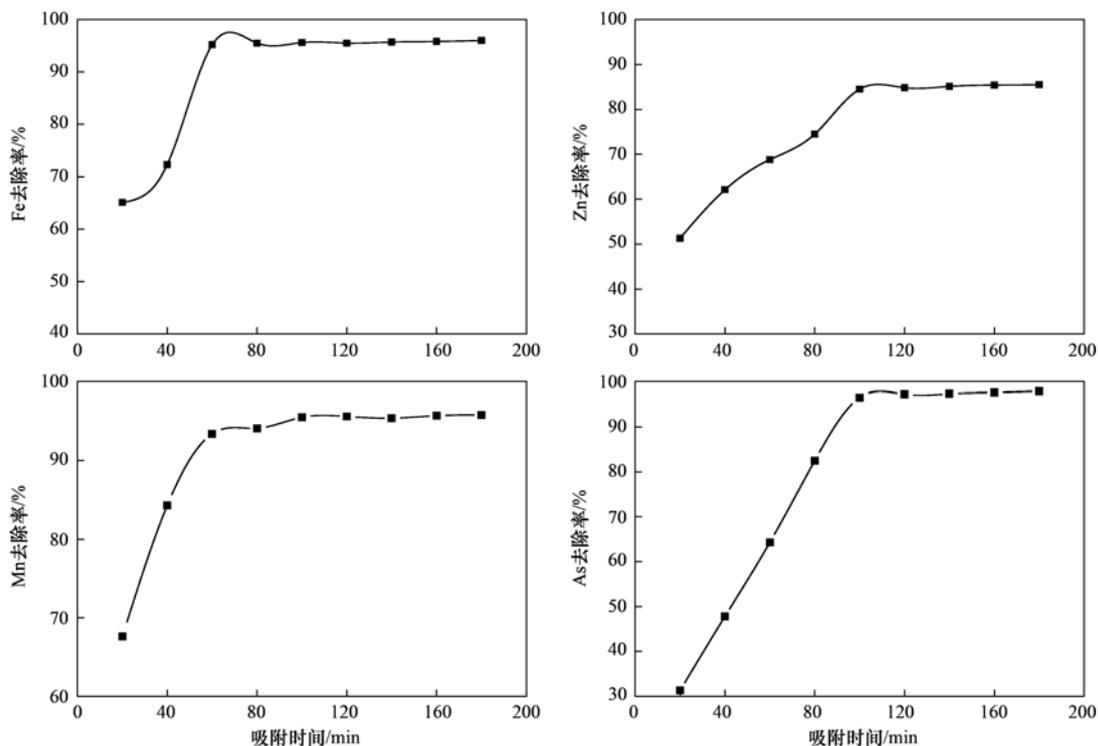


图 6 吸附时间对 MPG M 吸附重金属离子效率的影响

Fig. 6 Influence of adsorbent time on the adsorbed capacity of heavy metal ions by MAPM

附速度快,吸附效率迅速上升; Fe、Mn 在 80 min 后吸附逐渐趋于平衡,而 Zn、As 则需要 100 min. 这

与离子半径和离子浓度是相关的.

整个吸附过程经历两个阶段:第一阶段:竞争吸

附. 表现为离子半径小、浓度大的重金属优先快速吸附, 而离子半径大、浓度小的重金属吸附达平衡时间较为滞后; 第二阶段: 慢吸附阶段, 主要是由于吸附接近平衡后, 废水中重金属离子向吸附剂内表面吸附引起的<sup>[29]</sup>. 综合考虑吸附速率与效率, 以吸附时间 100 min 为宜.

## 2.6 MPG M 脱附再利用初探

将吸附过重金属离子的 MPG M 置于  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaCl 溶液中脱附反应 12 h, 用去离子水

洗涤、烘干后再利用. 结果见图 7.

由图 7 可知, 脱附再利用 1 次后 MPG M 对石英纯化废水中 Fe、Zn、Mn、As 的去除率下降幅度较大, 而之后的循环利用效率略有下降, 主要是 4 种金属离子与 MPG M 之间存在较强的化学吸附作用,  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaCl 溶液很难将其完全脱附. MPG M 循环利用吸附 4 种重金属离子效率依次为  $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{As}$ , 基本符合离子半径大小与离子浓度高低顺序. 脱附方法、效率与机制还有待深入研究.

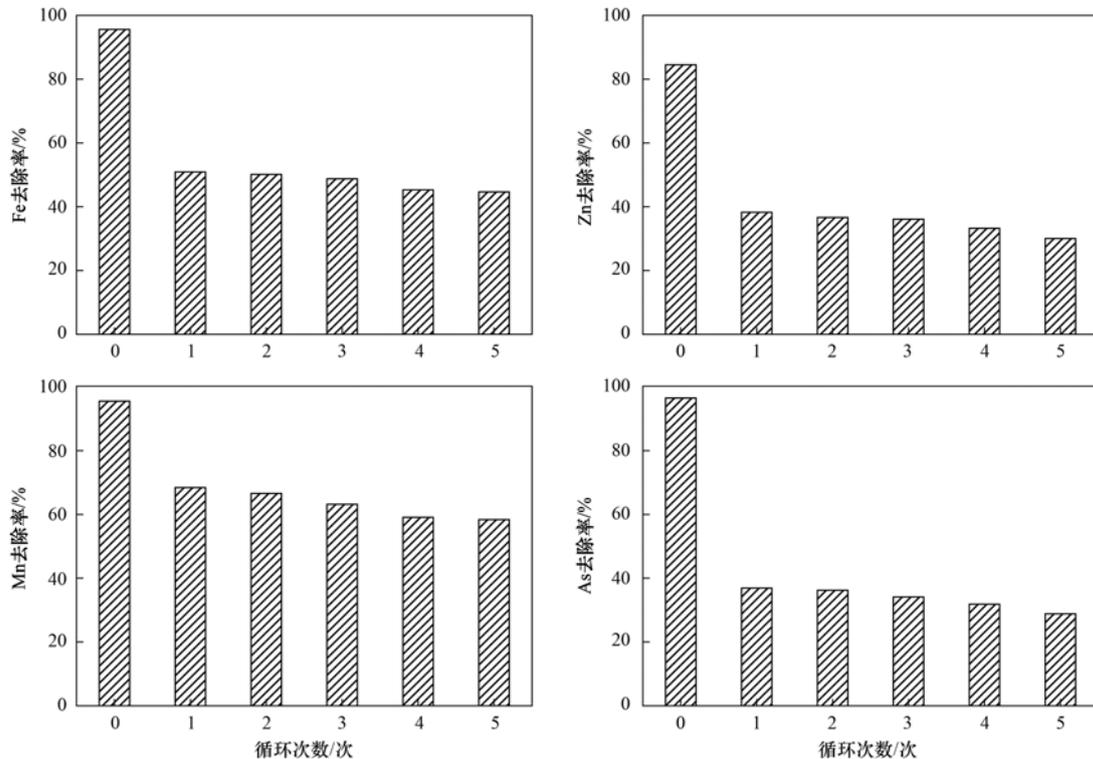


图 7 循环利用次数对吸附效果的影响

Fig. 7 Influence of recycling times on the adsorptive capacity

## 2.7 吸附等温线分析

为研究“MPG M-重金属离子”表面的交互作用, 本研究利用 Langmuir 和 Freundlich 两个常用的吸附等温线模型进行定量分析及预测.

两种吸附等温线模型方程的描述如式 (2) 和 (3).

Langmuir 吸附等温线模型方程:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (2)$$

Freundlich 吸附等温线模型方程:

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

式中,  $q_e$  为单位吸附剂的平衡吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $c_e$  为当吸附反应达到平衡时溶液中吸附质的浓度

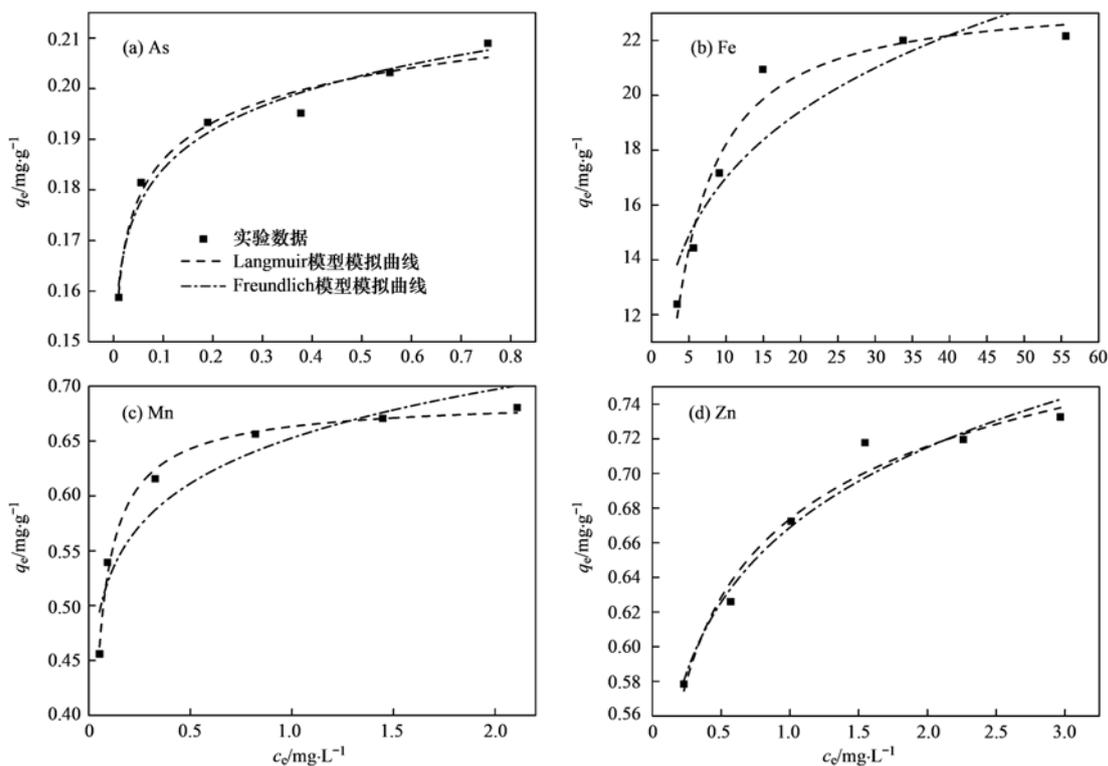
( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $q_m$  为吸附剂表面单层吸附的最大容量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $K_L$  为 Langmuir 常数 ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ );  $K_F$  和  $n$  均是 Freundlich 吸附等温线常数, 前者代表吸附剂吸附量大小 (即当  $K_F$  值越大, 则吸附量越大), 由吸附质/吸附剂的特性、环境温度及吸附剂用量等决定, 为无量纲常数, 单位为  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n}$ ; 后者代表吸附模型的线性偏离度, 与吸附液相/固相体系的性质有关, 通常情况大于 1, 为无量纲常数.

由于在强酸性环境中重金属离子之间相互竞争、相互抑制的情况比较明显, 所以 Langmuir 及 Freundlich 吸附等温线模型不能较好地拟合 MPG M 吸附石英纯化废水原水过程, 这与 Wu

等<sup>[28]</sup>的研究结论相一致. 因此运用上述两种吸附等温线模型探究相关吸附机制时, 本节采用最佳初始 pH 值条件下得出的数据进行拟合, 结果如图 8 所示.

通过图 8 的分析发现, Langmuir 吸附等温线模型与实验数据的非线性拟合程度较高, 相关系数 ( $R^2$ ) 均大于 0.95, 说明 MPGM 对上述 4 种重金属离子

表现出较强的表面单层化学吸附<sup>[29]</sup>, 验证了 MPGM 脱附再利用部分的分析. 从表 5 中可以发现, MPGM 吸附 Fe、Zn、Mn、As 这 4 种重金属离子的最大吸附量 ( $q_{m, \text{fitted}}$ ) 参数分别为 23.52、0.99、0.69 及 0.21  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  与实验的平衡吸附量 ( $q_{e, \text{exp}}$ ) 变化趋势一致, 说明 MPGM 对 4 种重金属离子吸附能力的顺序依次为  $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{As}$ .



温度为  $35^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

图 8 MPGM 吸附重金属离子的等温线模型拟合曲线

Fig. 8 Isotherm curves for the adsorption of four heavy metal ions on MPGM

表 5 MPGM 对 4 种重金属离子的吸附等温线非线性拟合参数

Table 5 Nonlinear regression parameters of isotherms curves for the adsorption of four heavy metal ions on MPGM

重金属	$q_{m, \text{exp}}$ $/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$q_{m, \text{fitted}}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$R^2$	$n$	$K_F/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}$	$R^2$
Fe	22.16	23.52	0.254 48	0.953 9	5.20	10.91	0.826 5
Zn	0.73	0.99	2.150 48	0.957 6	10.37	0.67	0.960 4
Mn	0.68	0.69	23.924 15	0.987 8	10.56	0.65	0.894 8
As	0.19	0.27	3.670 76	0.966 0	16.82	0.21	0.967 9

## 2.8 吸附动力学

采用准一级吸附动力学模型 (pseudo-first-order kinetic model) 和准二级吸附动力学模型 (pseudo-second-order kinetic model), 对 MPGM 净化石英纯化废水中 4 种重金属离子进行吸附动力学研究, 结果如图 9 所示.

两种吸附动力学模型方程的描述如式 (4) 和式

(5).

准一级吸附动力学模型方程:

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

准二级吸附动力学模型方程:

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

式中,  $q_t$  为  $t$  时刻单位吸附材料吸附重金属离子的

质量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_e$  为平衡时单位吸附材料吸附重金属离子的质量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $t$  为吸附时间,  $\text{min}$ ;  $k_1$  为准一级吸附动力学常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级吸附动力学常数,  $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ .

如图 9 所示, MPG M 对 4 种重金属离子的吸附实验数据与两种吸附动力学模型拟合程度较高(相关系

数  $R^2 > 0.97$ ). 数据的非线性模拟符合准二级动力学模型, 是因为该模型能够较好地描述固-液相体系中的吸附过程, 但模拟曲线能够较好地与准一级动力学模型拟合, 可能是因为实验用石英纯化废水中重金属离子浓度与 MPG M 用量、达到饱和平衡吸附的时间基本匹配<sup>[26]</sup>. 其模型拟合参数详见表 6.

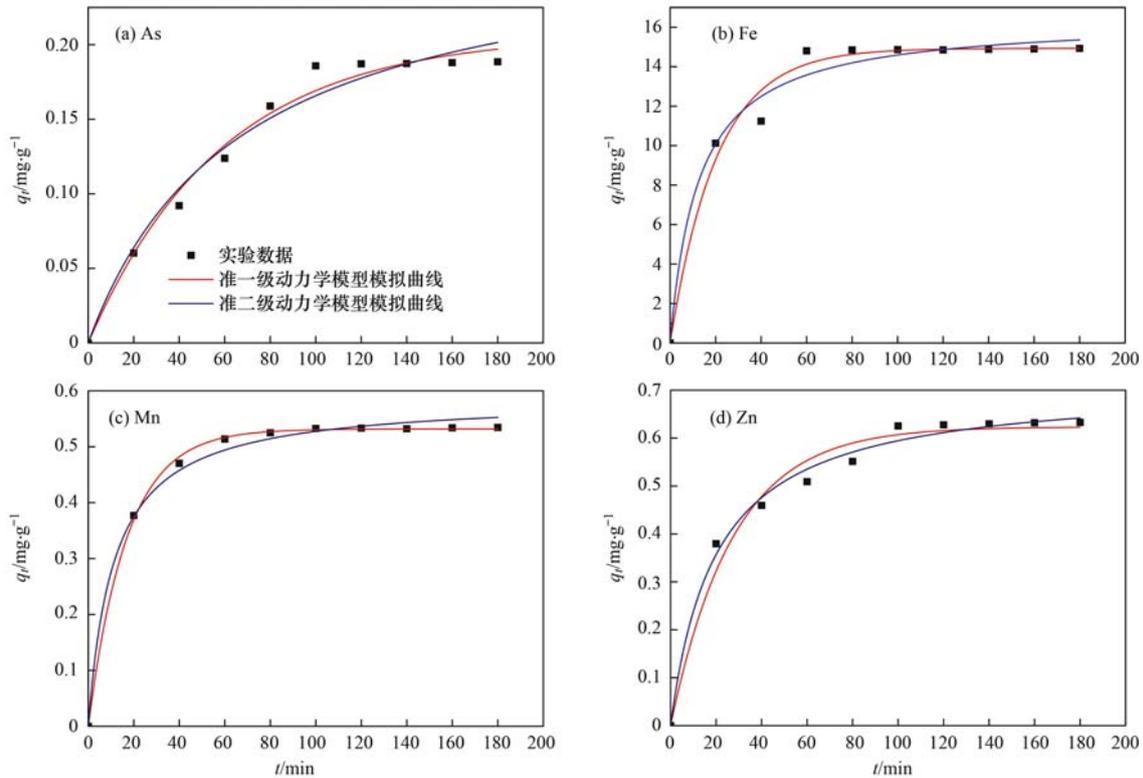


图 9 MPG M 对重金属离子吸附动力学模型

Fig. 9 Modelling of adsorption kinetics for heavy metal ions on MPG M

表 6 非线性拟合 MPG M 吸附重金属离子的动力学模型参数

Table 6 Kinetic parameters using non-linear methods for the sorption of heavy metal ions onto MPG M

离子种类	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_{e1}$	$k_1$	$R^2$	$q_{e2}$	$k_2$	$R^2$
Fe	14.932 4	0.048 66	0.979 8	16.437 3	0.004 82	0.978 3
Zn	0.623 55	0.036 36	0.975 1	0.713 18	0.070 19	0.989 9
Mn	0.531 7	0.059 22	0.999 0	0.587 15	0.150 57	0.970 5
As	0.206 52	0.017 1	0.982 2	0.275 9	0.054 55	0.972 5

实际上, 石英纯化废水中重金属离子的理化性质各异、初始浓度不同, 用一两个吸附动力学表达式很难客观描述所有重金属离子的吸附速率. 因此对不同特性重金属离子应当有不同的吸附动力学表达式. 建立复杂体系多金属吸附动力学表达式的相关研究另文报道.

## 2.9 吸附热力学

通过不同温度(288、298、308、318 K)条件下 MPG M 吸附 4 种重金属离子的数据分析, 计算出相

关热力学状态参数, 即吉布斯自由能变( $\Delta G^\theta$ )、熵变( $\Delta S^\theta$ )、焓变( $\Delta H^\theta$ )这 3 个参数, 计算式可参见公式(6)和(7).

$$\Delta G^\theta = RT \ln(10^6 \cdot K_L) \quad (6)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (7)$$

式中,  $R = 8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$  为气体常量;  $T$  为开氏温度,  $\text{K}$ ;  $K_L$  为 Langmuir 常数,  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ .

MPG M 分别对石英纯化废水中 4 种重金属离子的吸附热力学分析详见图 10 和表 7. 随着实验温度

表 7 MPGM 吸附重金属离子的热力学参数

Table 7 Thermodynamic parameters for the adsorption of heavy metal ions on MPGM

重金属	温度/K	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0/\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	$R^2$
Fe	288	-29.015	8.959 9	0.132 1	0.993 3
	298	-30.473			
	308	-31.873			
	318	-32.953			
Zn	288	-35.747	5.820 0	0.102 8	0.913 7
	298	-36.081			
	308	-37.338			
	318	-38.756			
Mn	288	-41.170	10.581 3	0.107 0	0.953 5
	298	-42.814			
	308	-43.508			
	318	-44.505			
As	288	-36.124	0.539 6	0.123 6	0.997 8
	298	-37.377			
	308	-38.707			
	318	-39.802			

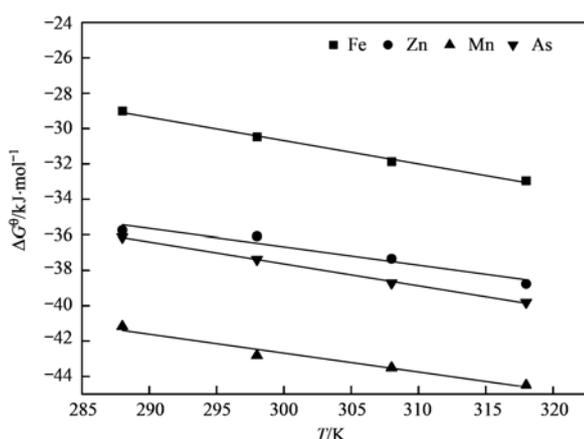


图 10 MPGM 对重金属离子吸附的吉布斯自由能与温度关系

Fig. 10 Relationship curves of  $\Delta G^0$  vs.  $T$  for the adsorbed heavy metal ions on MPGM

的升高,固相-液相吸附体系的  $\Delta G^0$  随之而降低,且均为负值,说明在 15 ~ 45℃ 温度下有利于反应的进行;  $\Delta H^0$  均大于零,说明吸附过程均为吸热反应;吸附体系中  $\Delta S^0$  均大于零,说明吸附过程伴随着 MPGM 与 4 种重金属离子结构发生了某种变化,不仅固-液界面系统的自由度增加,同时亦增加了 MPGM 与重金属离子之间的亲和力<sup>[29]</sup>。

### 3 结论

本研究以两种层状矿物为基材制备了一种矿物基多孔颗粒材料(MPGM),其具备多孔径分布、大比表面积、低散失率等优良特性,保留了层状硅酸

盐矿物高吸附性能的官能团,且避免了粉体材料回收困难易于形成二次污染的问题,但再生吸附效率有待进一步研究提升。MPGM 对于阳离子染料(MG)的吸附等温线符合 Langmuir 模型,吸附动力学遵从准一级动力学模型和准二级动力学模型。吸附热力学参数分别为  $\Delta G^0 < 0$ 、 $\Delta H^0 > 0$ 、 $\Delta S^0 > 0$ ,说明吸附过程为吸热反应,且在 15 ~ 45℃ 温度下有利于反应顺利自发进行。

#### 参考文献:

- [1] Wang X L, Li Y. Measurement of Cu and Zn adsorption onto surficial sediment components: New evidence for less importance of clay minerals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **189** (3): 719-723.
- [2] Huang X, Qi X Y, Boey F, et al. Graphene-based Composites [J]. Chemical Society Reviews, 2012, **41**(2): 666-686.
- [3] Aivalioti M, Papoulias P, Kousaiti A, et al. Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **207-208**: 117-127.
- [4] 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.
- [5] Lü G C, Wu L M, Wang X L, et al. Adsorption of chlortetracycline from water by rectorites[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2012, **20**(5): 1003-1007.
- [6] Salles F, Douillard J M, Bildstein O, et al. Driving force for the hydration of the swelling clays: Case of montmorillonites saturated with alkaline-earth cations[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, **395**: 269-276.
- [7] Wang L L, Wang L F, Ye X D, et al. Hydration interactions and stability of soluble microbial products in aqueous solutions[J]. Water Research, 2013, **47**(15): 5921-5929.

- [ 8 ] 陈晔, 陈建华, 郭进. 天然杂质对闪锌矿电子结构和半导体性质的影响[J]. 物理化学学报, 2010, **26**(10): 2851-2856.
- [ 9 ] 温艳媛, 丁昆明. Ag@AgCl 修饰的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 纳米管的制备及其光催化性能[J]. 催化学报, 2011, **32**(1): 37-41.
- [ 10 ] Wu Q F, Li Z H, Hong H L, *et al.* Desorption of ciprofloxacin from clay mineral surfaces[J]. Water Research, 2013, **47**(1): 259-268.
- [ 11 ] 郭亚丹, 梁平, 李效萌, 等. 改性累托石吸附溶液中铀 U(VI) 的研究[J]. 中国陶瓷, 2014, **50**(7): 24-27.
- [ 12 ] 雷绍民, 王欢, 王恩文, 等. 工业废水中多金属离子的吸附净化[J]. 环境工程学报, 2013, **7**(2): 513-517.
- [ 13 ] 王红宇, 刘艳. 类水滑石 Mg/Zn/Al 焙烧产物对高氯酸盐的吸附[J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2585-2589.
- [ 14 ] 张永利, 王承智, 史册, 等. 基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni<sup>2+</sup> 的吸附性能[J]. 环境科学, 2013, **34**(7): 2694-2703.
- [ 15 ] Han D S, Batchelor B, Park S H, *et al.* As(V) adsorption onto nanoporous titania adsorbents (NTAs): Effects of solution composition[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **229-230**: 273-281.
- [ 16 ] 刘春早, 黄益宗, 雷鸣, 等. 湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价[J]. 环境科学, 2012, **33**(1): 260-265.
- [ 17 ] Chung S G, Ryu J C, Song M K, *et al.* Modified composites based on mesostructured iron oxyhydroxide and synthetic minerals: A potential material for the treatment of various toxic heavy metals and its toxicity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **267**: 161-168.
- [ 18 ] 雷绍民, 王欢, 郭振华, 等. 一种用于吸附净化多金属离子工业废水的无机复合材料及其应用方法 [P]. 中国专利: ZL201210122446.2, 2013-10-02.
- [ 19 ] 战锡林, 张厚勇, 王在峰, 等. 工业废水中溶解态和悬浮态金属元素含量的测定[J]. 三峡环境与生态, 2011, **33**(4): 51-54.
- [ 20 ] GB 8978-2002, 污水综合排放标准[S].
- [ 21 ] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, **57**(4): 603-619.
- [ 22 ] Lee J, Mahendra S, Alvarez P J J. Nanomaterials in the construction industry: a review of their applications and environmental health and safety considerations [J]. ACS Nano, 2010, **4**(7): 3580-3590.
- [ 23 ] 蓝丽红. 晶格缺陷对方铅矿表面性质、药剂分子吸附及电化学行为影响的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2012. 38-75.
- [ 24 ] He M C, Zhao J, Wang S X. Adsorption and diffusion of Pb(II) on the kaolinite(001) surface: A density-functional theory study[J]. Applied Clay Science, 2013, **85**: 74-79.
- [ 25 ] Tireli A A, Marcos F C F, Oliveira L F, *et al.* Influence of magnetic field on the adsorption of organic compound by clays modified with iron[J]. Applied Clay Science, 2014, **97-98**: 1-7.
- [ 26 ] Bieseki L, Treichel H, Araujo A S, *et al.* Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays[J]. Applied Clay Science, 2013, **85**: 46-52.
- [ 27 ] Repo E, Warchol J K, Bhatnagar A, *et al.* Aminopolycarboxylic acid functionalized adsorbents for heavy metals removal from water [J]. Water Research, 2013, **47**(14): 4812-4832.
- [ 28 ] Wu P, Zhou Y S. Simultaneous removal of coexistent heavy metals from simulated urban stormwater using four sorbents: A porous iron sorbent and its mixtures with zeolite and crystal gravel [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **168**(2-3): 674-680.
- [ 29 ] 周崎. 白腐真菌培养废弃物吸附阳离子染料的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012. 73-76.

## CONTENTS

Simulation and Influencing Factors of Spatial Distribution of PM <sub>2.5</sub> Concentrations in Chongqing .....	WU Jian-sheng, LIAO Xing, PENG Jian, <i>et al.</i> ( 759 )
Correlation, Seasonal and Temporal Variation of Water-soluble Ions of PM <sub>2.5</sub> in Beijing During 2012-2013 .....	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> ( 768 )
Characteristics and Sources Apportionment of OC and EC in PM <sub>1.1</sub> from Nanjing .....	JIANG Wen-juan, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> ( 774 )
Composition and Variation Characteristics of Atmospheric Carbonaceous Species in PM <sub>2.5</sub> in Taiyuan, China .....	ZHANG Gui-xiang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> ( 780 )
Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM <sub>2.5</sub> in Shouzhou City .....	LIU Feng-xian, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> ( 787 )
Satellite Retrieval of a Heavy Pollution Process in January 2013 in China .....	XUE Wen-bo, WU Wei-ling, FU Fei, <i>et al.</i> ( 794 )
Meteorological Mechanism for the Formation of a Serious Pollution Case in Beijing in the Background of Northerly Flow at Upper Levels .....	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, TANG Yi-xi, <i>et al.</i> ( 801 )
Concentrations and Deposition Fluxes of Different Mercury Species in Precipitation in Jinyun Mountain, Chongqing .....	QIN Cai-qing, WANG Yong-min, PENG Yu-long, <i>et al.</i> ( 809 )
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Wuzhi Mountain ( Wuzhishan ) Background Station in Hainan .....	LEI Yu-tao, LIU Ming, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> ( 817 )
Organic and Element Carbon in Foliar Smoke .....	CHEN Hui-yu, LIU Gang, XU Hui, <i>et al.</i> ( 824 )
Analysis of Characteristics and Products of Chlorobenzene Degradation with Dielectric Barrier Discharge .....	JIANG Li-ying, CAO Shu-ling, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> ( 831 )
Distribution, Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Yangtze Estuary and Zhejiang Coastal Areas .....	MU Qing-lin, FANG Jie, SHAO Jun-bo, <i>et al.</i> ( 839 )
Adsorption Characteristics of Typical PPCPs onto River Sediments and Its Influencing Factors .....	WANG Kai, LI Kan-zhu, ZHOU Yi-yuan, <i>et al.</i> ( 847 )
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediment in Karst Underground River .....	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> ( 855 )
Contamination Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Multimedium in Karst Underground River .....	LU Li, WANG Zhe, PEI Jian-guo ( 862 )
Characteristics of Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter from Confluence of Rivers; Case Study of Qujiang River-Jialing River and Fujiang River-Jialing River .....	YAN Jin-long, JIANG Tao, GAO Jie, <i>et al.</i> ( 869 )
Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter (DOM) in Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Region .....	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> ( 879 )
Absorption and Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Rainwater and Sources Analysis in Summer and Winter Season .....	LIANG Jian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> ( 888 )
Composition of NOM in Raw Water of Danjiangkou Reservoir of South-to-North Water Diversion Project and Comparison of Efficacy of Enhanced Coagulation .....	CHENG Tuo, XU Bin, ZHU He-zhen, <i>et al.</i> ( 898 )
Denitrification in Water of Daliao River Estuary in Summer and the Effect of Environmental Factors .....	YANG Li-biao, LEI Kun, MENG Wei ( 905 )
Sources of Dissolved Organic Carbon and the Bioavailability of Dissolved Carbohydrates in the Tributaries of Lake Taihu .....	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, KONG Fan-xiang, <i>et al.</i> ( 914 )
Canonical Correspondence Analysis of Summer Phytoplankton Community and Its Environmental Factors in Hanfeng Lake .....	WANG Yu-fei, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> ( 922 )
Temporal Variation of Trophic Status in Drawdown Area of Hanfeng Lake in the Storage Period of Three Gorges Reservoir in China .....	HUANG Qi, HE Bing-hui, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> ( 928 )
Spatial Distribution Pattern and Stock Estimation of Nutrients During Bloom Season in Lake Taihu .....	JIN Ying-wei, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> ( 936 )
Phytoplankton Community Structure and Eutrophication Risk Assessment of Beijing River .....	GOU Ting, MA Qian-li, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> ( 946 )
Synergistic Effect of Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combined Disturbance on Regeneration and Transformation of Internal Phosphorus .....	SHI Xiao-dan, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> ( 955 )
Effect of Light and Temperature on Growth Kinetics of <i>Anabaena flosaquae</i> Under Phosphorus Limitation .....	YIN Zhi-kun, LI Zhe, WANG Sheng, <i>et al.</i> ( 963 )
Purification of the Wastewater of Quartz Processing by Mineral-based Porous Granulation Material .....	WANG En-wen, LEI Shao-min, ZHANG Shi-chun, <i>et al.</i> ( 969 )
Enhanced Reductive Decoloration of Methylene Blue by Polyacrylic Acid Modified Zero-valent Iron Nanoparticles .....	HE Jing, WANG Xiang-yu, WANG Pei, <i>et al.</i> ( 980 )
Decolorization of Reactive Blue P-3R with Microsphere-supported Binuclear Manganese Complex as a Novel Heterogeneous CWPO Catalyst .....	SONG Min, ZHANG Lin-ping, ZHONG Yi, <i>et al.</i> ( 989 )
Biosynthetic Schwertmannite as Catalyst in Fenton-like Reactions for Degradation of Methyl Orange .....	WANG Kuai-bing, FANG Di, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> ( 995 )
Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal of Wastewater by Using Sludge Anaerobic Fermentation Liquid as Carbon Source in a Pilot-scale System .....	LUO Zhe, ZHOU Guang-jie, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> ( 1000 )
Transformation Characteristics of Carbon, Nitrogen, Phosphorus and Sulfur During Thermal Hydrolysis Pretreatment of Sludge with High Solid Content .....	ZHUO Yang, HAN Yun, CHENG Yao, <i>et al.</i> ( 1006 )
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Control of Membrane Fouling in MBR and SMBR .....	GUO Xiao-ma, ZHAO Yan, WANG Kai-yan, <i>et al.</i> ( 1013 )
Influence of Substrate COD on Methane Production in Single-chambered Microbial Electrolysis Cell .....	TENG Wen-kai, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> ( 1021 )
Ion Specificity During Ion Exchange Equilibrium in Natural Clinoptilolite .....	HE Yun-hua, LI Hang, LIU Xin-min, <i>et al.</i> ( 1027 )
Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risks of Urban Soils in Kaifeng City, China .....	LI Yi-meng, MA Jian-hua, LIU De-xin, <i>et al.</i> ( 1037 )
Effects of Different Cultivation Patterns on Soil Aggregates and Organic Carbon Fractions .....	QIU Xiao-lei, ZONG Liang-gang, LIU Yi-fan, <i>et al.</i> ( 1045 )
Effects of Chinese Prickly Ash Orchard on Soil Organic Carbon Mineralization and Labile Organic Carbon in Karst Rocky Desertification Region of Guizhou Province .....	ZHANG Wen-juan, LIAO Hong-kai, LONG Jian, <i>et al.</i> ( 1053 )
Rare Earth Elements Content in Farmland Soils and Crops of the Surrounding Copper Mining and Smelting Plant in Jiangxi Province and Evaluation of Its Ecological Risk .....	JIN Shu-lan, HUANG Yi-zong, WANG Fei, <i>et al.</i> ( 1060 )
Combined Toxicity of Cadmium and S-metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i> .....	ZHANG Xiao-qiang, HU Xiao-na, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> ( 1069 )
Effect of Degradation Succession Process on the Temperature Sensitivity of Ecosystem Respiration in Alpine <i>Potentilla fruticosa</i> Scrub Meadow .....	LI Dong, LUO Xu-peng, CAO Guang-min, <i>et al.</i> ( 1075 )
Ecological Stoichiometric Characteristics in Leaf and Litter Under Different Vegetation Types of Zhifanggou Watershed on the Loess Plateau, China .....	LI Xin, ZENG Quan-chao, AN Shao-shan, <i>et al.</i> ( 1084 )
Denitration Mechanism of Monoclinic-phase Nano Zirconium Oxide-based Catalysts .....	YE Fei, LIU Rong, GUAN Hao, <i>et al.</i> ( 1092 )
Characterization of Phosphorus Forms in Different Organic Materials .....	DENG Jia, HU Meng-kun, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> ( 1098 )
Comparative Life Cycle Environmental Assessment Between Electric Taxi and Gasoline Taxi in Beijing .....	SHI Xiao-qing, SUN Zhao-xin, LI Xiao-nuo, <i>et al.</i> ( 1105 )
Characteristics of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particles Emitted from Coal-Fired Power Plants .....	DUAN Lei, MA Zi-zhen, LI Zhen, <i>et al.</i> ( 1117 )
Underlying Mechanisms of the Heavy Metal Tolerance of Mycorrhizal Fungi .....	CHEN Bao-dong, SUN Yu-qing, ZHANG Xin, <i>et al.</i> ( 1123 )
Research Progress on Microbial Properties of Nitrite-Dependent Anaerobic Methane-Oxidising Bacteria .....	SHEN Li-dong ( 1133 )

# 《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3月15日 第36卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 3 Mar. 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