

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第3期

Vol.37 No.3

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

一种气溶胶测量仪器标定系统的设计及性能评估 陈小彤, 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 郝吉明(789)

空气细菌真菌污染的分级评价构建方法 张华玲, 姚大军, 张雨, 方子梁(795)

2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析 何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 马永亮, 贺克斌(801)

北京市夏季不同O₃和PM_{2.5}污染状况研究 王占山, 张大伟, 李云婷, 董欣, 孙瑞雯, 孙乃迪(807)

2013年1月南京北郊霾天气气溶胶的光学特性 王利朋, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 周瑶瑶(816)

上海典型持续性PM_{2.5}重度污染的数值模拟 常炉予, 许建明, 周广强, 吴剑斌, 谢英, 余钟奇, 杨辰(825)

厦门室内多溴二苯醚的沉降通量、季节变化与人体暴露水平 韩文亮, 刘豫, 陈海明, 陈兴童, 范涛(834)

复合催化膜生物反应器处理一氧化氮废气研究 黎宝仁, 陈洲洋, 王剑斌, 张再利, 樊青娟, 魏在山(847)

环胶州湾污水处理厂排放口溶解有机氮生物可利用潜力研究 孔秀君, 张鹏, 杨南南, 梁生康(854)

面向GOCI数据的太湖总磷浓度反演及其日内变化研究 杜成功, 李云梅, 王桥, 朱利, 吕恒(862)

三峡库区支流澎溪河水华高发期环境因子和浮游藻类的时空特征及其关系 周川, 蔚建军, 付莉, 崔玉洁, 刘德富, 姜伟, Douglas Haffner, 张磊(873)

三峡库区消落带水体DOM不同分子量组分三维荧光特征 陈雪霜, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 闫金龙(884)

黄河河南段水体中正构烷烃的分布特征与来源解析 冯精兰, 席楠楠, 张飞, 刘书卉, 孙剑辉(893)

岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 余琴, 徐昕(900)

长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征 王欣悦, 唐振亚, 张成, 王永敏, 王定勇(910)

长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征 尹肃, 冯成洪, 李扬颀, 殷立峰, 沈珍瑶(917)

涌湖表层沉积物营养盐和重金属分布及污染评价 熊春晖, 张瑞雷, 吴晓东, 冯立辉, 王丽卿(925)

三峡库区典型支流库湾消落带沉积泥沙特征及重金属评价 王永艳, 文安邦, 史忠林, 严冬春, 朱波, 唐家良(935)

海河干流水产品汞污染特征及摄入风险评估 童银栋, 张巍, 邓春燕, 王学军(942)

三峡库区干支流落干期消落带土壤可转化态氮含量及分布特征 何立平, 刘丹, 于志国, 周斌, 杨振宇, 兰国新, 郭冬琴, 林俊杰(950)

三峡水库消落带土壤与优势植物淹水后对土-水系统汞形态的影响 梁丽, 王永敏, 张成, 余亚伟, 安思危, 王定勇(955)

不同灌溉模式下水稻田径流污染试验研究 周静雯, 苏保林, 黄宁波, 管毓堂, 赵堃(963)

富营养化城市景观水体表观污染下的悬浮颗粒物粒度分布特征 贡丹燕, 潘杨, 黄勇, 包伟, 李倩倩(970)

间歇曝气对垂直潜流人工湿地脱氮效果的影响 汪健, 李怀正, 甄葆崇, 刘振东(980)

非水溶性醌加速菌GWF生物还原高氯酸盐的研究 张媛媛, 郭延凯, 张超, 梁晓红, 田秀蕾, 牛文钰, 廉静, 郭建博(988)

紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质及其混凝性能的影响 王文东, 张轲, 范庆海, 郑丹(994)

类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子 顾怡冰, 马邕文, 王金泉, 王艳, 关泽宇(1000)

富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响 李雨清, 何江, 吕昌伟, 樊明德, 王维, 张瑞卿, 谢志磊, 汪精华, 于波, 恩和, 丁涛(1008)

铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能 孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 秦婷婷(1016)

富里酸-膨润土复合体对氟的吸附特性 方敦, 田华婧, 叶欣, 何次利, 但悠梦, 魏世勇(1023)

3种低分子量有机酸对紫色土吸附非的影响 谢黎, 陈本寿, 张进忠, 卢松, 江韬(1032)

HDTMA改性蒙脱土对土壤Cr(VI)的吸附稳定化研究 蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 吉敏, 林匡飞(1039)

水热处理时间对污泥中氮磷钾及重金属迁移的影响 王兴栋, 林景江, 李智伟, 赵焕平, 余广炜, 汪印(1048)

煤制气废水总酚负荷对反硝化的抑制效应研究 张玉莹, 陈秀荣, 王璐, 李佳慧, 徐燕, 庄有军, 于泽亚(1055)

硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究 周健, 黄勇, 刘忻, 袁怡, 李祥, 完颜德卿, 丁亮, 邵经纬, 赵蓉(1061)

低温下活性污泥膨胀的微生物群落结构研究 端正花, 潘留明, 陈晓欧, 王秀朵, 赵乐军, 田乐琪(1070)

游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响 孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 赵华南, 马娟, 方晓航(1075)

1株 *Arthrobacter arilaitensis* 菌的耐冷异养硝化和好氧反硝化作用 何腾霞, 倪九派, 李振轮, 孙权, 冶青, 徐义(1082)

海洋菌株 γ 3 的分离鉴定及其异养硝化-好氧反硝化特性 孙庆花, 于德爽, 张培玉, 林学政, 徐光耀, 李津(1089)

几种不同方法估算农田表层土壤固碳潜力:以甘肃庄浪县为例 师晨迪, 许明祥, 邱宇洁(1098)

不同耕作方式下土壤水分状况对土壤呼吸的初期影响 张延, 梁爱珍, 张晓平, 陈升龙, 孙冰洁, 刘四义(1106)

绿肥间作和秸秆覆盖对冬季油菜根际土壤有机碳及土壤呼吸的影响 周泉, 王龙昌, 熊瑛, 张赛, 杜娟, 赵琳璐(1114)

黑岱沟露天煤矿排土场不同植被复垦土壤酶活性及理化性质研究 方瑛, 马任甜, 安韶山, 赵俊峰, 肖礼(1121)

黄土丘陵区退耕时间序列梯度上草本植被群落与土壤C、N、P、K化学计量学特征 张海东, 汝海丽, 焦峰, 薛超玉, 郭美丽(1128)

包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析 张连科, 李海鹏, 黄学敏, 李玉梅, 焦坤灵, 孙鹏, 王维大(1139)

砷污染土壤复合淋洗修复技术研究 陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝(1147)

以预处理剩余污泥为燃料MFC产电性能及不连续供电的可行性 赵艳辉, 赵阳国, 郭亮(1156)

废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究 王天娇, 陈彤, 詹明秀, 郭颖, 李晓东(1163)

淘汰落后产能政策对我国重点工业行业二噁英类减排的影响 耿静, 吕永龙, 任丙南, 王铁宇(1171)

《环境科学》征订启事(1138) 《环境科学》征稿简则(1155) 信息(824,853,883)

类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子

顾怡冰¹, 马邕文^{1,2,3*}, 王金泉^{1,2,3}, 王艳^{1,2,3}, 关泽宇^{1,3}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学纸浆造纸国家重点实验室, 广州 510640; 3. 华南理工大学教育部工业聚集区域污染控制与修复重点实验室, 广州 510006)

摘要: 用共沉淀法制备的类水滑石复合材料作为吸附剂去除水中的硫酸根离子. 利用 XRD、FT-IR、SEM 和 EDS 元素分析对类水滑石复合材料的结构和组成进行了分析. 研究了时间、pH 值和共存离子对吸附量的影响. 结果表明, 类水滑石复合材料是锌铝硝酸根类水滑石和锌铝苯丙氨酸类水滑石的复合材料; 类水滑石复合材料对硫酸根离子具有良好的吸附性能, 最大吸附量可达到 $52.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 准二级动力学模型对数据的拟合效果最好, 说明吸附速率是由化学吸附控制的; 吸附过程更符合 Freundlich 吸附等温模型, 说明类水滑石复合材料对硫酸根离子的吸附是多层吸附; 热力学参数表明在常温下吸附过程是自发的吸热过程; 类水滑石复合材料吸附硫酸根离子主要是通过离子交换、静电引力作用以及物理吸附的途径来实现的. 实验结果表明, 该类水滑石复合材料是一种潜在的去水中硫酸根离子的吸附剂.

关键词: 类水滑石; 苯丙氨酸; 硫酸根离子; 吸附; 复合材料

中图分类号: X131.2; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)03-1000-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.03.027

Removal of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Adsorption with Hydrotalcite-like Composite

GU Yi-bing¹, MA Yong-wen^{1,2,3*}, WAN Jin-quan^{1,2,3}, WANG Yan^{1,2,3}, GUAN Ze-yu^{1,3}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Hydrotalcite-like composite synthesized by co-precipitation method was used as an adsorbent to remove the sulfate ions in aqueous solution. XRD, FT-IR, SEM and EDS elemental analysis were used to clarify the structure and composition of the hydrotalcite-like composite. The influences of time, initial pH value and coexisting ions on adsorption performance were investigated. The result showed the material was the composite of zinc aluminum nitrate hydrotalcite-like compounds and zinc aluminum phenylalanine hydrotalcite-like compounds. Hydrotalcite-like composite had a good performance in adsorption of sulfate ions, and the maximum adsorption capacity was $52.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The data fitted pseudo-second order kinetic model best, which indicated that chemical adsorption was the rate-limiting step. Freundlich isotherm was more suitable to describe the adsorption process, and this meant the adsorption of sulfate ions by hydrotalcite-like composite was multilayered adsorption. Thermodynamic parameters showed that the adsorption process was endothermic and spontaneous at room temperature. Hydrotalcite-like composite adsorbed sulfate ions mainly through ion exchange, electrostatic force and physical adsorption. The experimental results showed that the hydrotalcite-like composite had potential for sulfate ion removal in the aqueous solution.

Key words: hydrotalcite-like; phenylalanine; sulfate ion; adsorption; composite

硫酸盐废水广泛存在于食品生产、医药制造、制浆造纸、矿山开采等行业中^[1-3]. 含硫酸盐废水按其特点可以分为两大类: 第一类废水中除了含有大量的硫酸盐外还含有高浓度的有机物; 第二类废水含有大量硫酸盐, 但有机物含量较少^[4]. 目前, 处理硫酸盐废水的方法主要分为物理化学法和生物处理法. 对于第一类废水含有高浓度有机物, 通常需要通过厌氧生物法来处理^[5,6]. SO_4^{2-} 的存在对于厌氧过程的影响主要有以下 3 点: ①硫酸盐还原菌与产乙酸菌竞争底物(丙酸和丁酸), 抑制产乙酸菌的生长^[7]. ②硫酸盐还原菌与产甲烷菌竞争底物(H_2 和乙酸), 大部分的氢被硫酸盐还原菌利用, 产甲烷

菌活性下降, 产甲烷量减少^[8]. ③硫化物的非竞争抑制, 系统中硫化物的量达到致害浓度时, 微生物活性下降, 生长率降低, 降解有机物的速率变慢, 产气量变少, 使厌氧系统恶化^[8]. 对于第二类废水, 通常采用物理化学法, 包括化学沉淀^[1]、结晶^[9]、膜处理^[10]、离子交换^[11]和吸附法等. 与其他方法相比较而言, 吸附法具有操作简单、吸附效果优良、成

收稿日期: 2015-09-11; 修订日期: 2015-10-27

基金项目: 广东省战略新兴产业核心技术攻关项目 (2012A032300015)

作者简介: 顾怡冰(1991~), 女, 硕士, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: yibinggu@126.com

* 通讯联系人, E-mail: ppywma@scut.edu.cn

本低、无环境污染或环境污染少等特点^[12]. 近年来,有许多吸附剂运用于水中硫酸根离子的去除,主要有纳米氧化铝^[13]、改性稻草^[14]、SMP(表面活化坡缕石)^[15]、椰子壳^[16]、聚间苯二胺^[17]和石灰岩^[18]等.

类水滑石是一类具有层状结构的阴离子黏土,可从自然中获得,也可以用合成的方法得到^[19]. 类水滑石的化学式表示为 $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, M^{2+} 和 M^{3+} 分别表示二价金属离子和三价金属离子,其半径与 Mg^{2+} 的半径相近. M^{2+} 可为 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等, M^{3+} 可为 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等. A^{n-} 表示阴离子,包括有机阴离子和无机阴离子,如 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 等, x 是 $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ 的比, x 介于 0.2 ~ 0.33 之间,可得到完整的晶体结构^[20]. 本实验利用合成的锌铝硝酸根类水滑石和锌铝苯丙氨酸类水滑石复合材料作为吸附剂去除水中的硫酸根离子,此类研究尚未有文献报道. 研究的主要目的有:①通过表征,探究该材料的形态、结构;②通过改变吸附条件,研究吸附性能的变化来评估该复合材料的应用价值;③通过对吸附动力学、热力学以及热力学参数的探讨,来探究该复合材料吸附硫酸根离子的过程和机制.

1 材料与方法

1.1 试剂

实验所用试剂均为分析纯. 所用的水均为去离子水.

1.2 材料合成方法

采用共沉淀法合成类水滑石复合材料^[21, 22], 步骤如下. 将摩尔量比为 3:1 的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 完全溶于一定量的水中,使溶液中金属离子的浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,得到混合盐溶液;将与 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 等摩尔量的 L-苯丙氨酸溶于一定量的水中,使苯丙氨酸溶液的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,得到苯丙氨酸溶液. 将苯丙氨酸溶液装入烧瓶中并置于 60°C 水浴锅中. 在 N_2 保护,强烈搅拌下,将混合盐溶液滴加入苯丙氨酸溶液,同时用 NaOH 溶液控制反应过程中的 pH 值为 8. 待混合盐溶液滴加完后,静置陈化 4 h. 洗涤,抽滤, 60°C 下烘干 24 h 后即得类水滑石复合材料.

1.3 表征

XRD 测试所用的仪器为德国 Bruker 公司生产的 D8 ADVANCE. 测试条件为铜靶,入射线波长 0.15418 nm , Ni 滤波片,管压 40 kV ,管流 40 mA ,扫

描步长 0.02° ,扫描速度 $0.1 \text{ s} \cdot \text{步}^{-1}$. 傅里叶红外测量采用溴化钾压片法,所用仪器为 Bruker VERTEX 70,扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$. 采用德国 Zeiss 公司生产的型号为 LEO1530VP 的场发射扫描电子显微镜配备英国 Oxford 公司 Inca400 能谱仪检测材料的表面形态,加速电压为 $0.1 \sim 30 \text{ kV}$.

1.4 吸附实验

吸附实验在 25°C 条件下,转速为 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器上进行. 将 0.1 g 吸附剂投加到 100 mL 置于 250 mL 锥形瓶的 K_2SO_4 溶液中进行吸附反应. 硫酸根离子的浓度由离子色谱(Dionex, ISC90)测得. 锌离子浓度的测量由日本日立公司生产的 Z-2000 型原子吸收光谱仪测得. 溶液中氨基氮的测试采用甲醛滴定法.

1.5 吸附量的计算

硫酸根离子的吸附量由以下计算公式算得:

$$q = \frac{(c_0 - c_r) \times V}{m}$$

式中, q 表示 SO_4^{2-} 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_0 表示初始 SO_4^{2-} 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), c_r 表示剩余 SO_4^{2-} 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 表示 SO_4^{2-} 溶液的体积 (L), m 表示吸附剂的质量 (g).

2 结果与讨论

2.1 表征

图 1 是类水滑石复合材料的 XRD 图,在 2θ 为 10° 、 20° 、 34° 和 60° 附近出现 (003)、(006)、(009) 和 (110) 晶面的衍射峰. 当氨基酸进入水滑石时, (003) 衍射峰向小角度移动. 图 1 中 2θ 为 5° 附近出现的衍射峰是由材料中的苯丙氨酸造成的. 图 2 是类水滑石复合材料的 FT-IR 谱图. 在 3455 cm^{-1} 处出现较强的吸收峰是由材料的层间水分子和表面吸附水的羟基伸缩振动引起的. 在 3028 cm^{-1} 和 1496 cm^{-1} 处附近分别出现苯环的伸缩振动的吸收峰和氨基酸中的 N—H 弯曲振动的吸收峰,说明苯丙氨酸进入水滑石. 1587 cm^{-1} 处出现的较强的吸收峰是由羧酸阴离子中的 C=O 伸缩振动引起的,说明苯丙氨酸是以阴离子的形态存在于材料中. 在 1384 cm^{-1} 处出现 NO_3^- 的特征吸收峰. $840 \sim 425 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由 M—O 的振动吸收产生的^[23]. 图 3 是类水滑石复合材料的扫描电镜图以及能谱图. 从中可以看出,类水滑石复合材料是由片状小块聚集粘连而成的,片状小块的半径在几百纳米范围内不等. 在材料内部可以看到不同孔径的孔结构. C 元素的

存在证明材料中苯丙氨酸的存在. 根据 O 元素的含量可以推测出,材料中有 NO_3^- 的存在. 根据 XRD、FT-IR 和 EDS 元素分析,说明合成的材料是锌铝硝酸根类水滑石和锌铝苯丙氨酸类水滑石的复合材料.

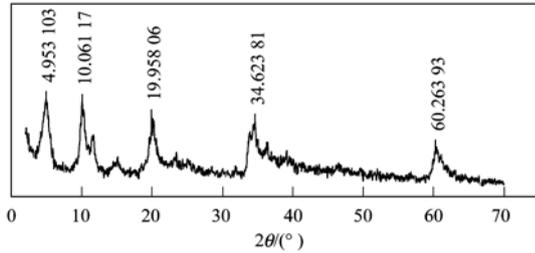


图 1 类水滑石复合材料的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern for hydrotalcite-like composite

2.2 时间对吸附量的影响

图 4 所示是类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 的吸附量以及反应后溶液中的 NO_3^- 的浓度随时间的变化趋势. 随着时间的增加, SO_4^{2-} 的吸附量增加, NO_3^- 的浓度增加. 在前 30 min 里,吸附速率达到最大,此后随着时间的增加,渐渐趋向于平缓. 在 300 min 时,达到最大吸附量 $52.75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 在 240 min

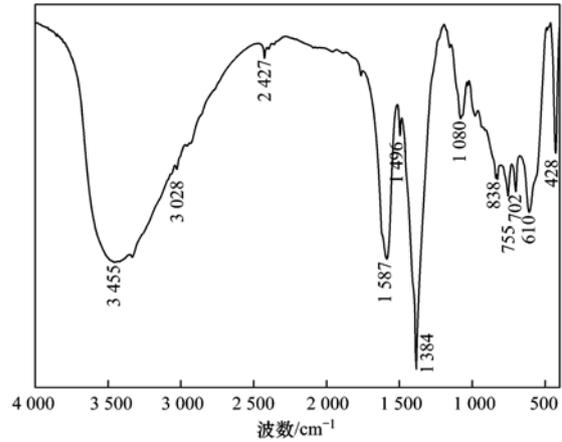


图 2 类水滑石复合材料的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of hydrotalcite-like composite

后,随着时间的增加,吸附量基本保持不变,可认为达到吸附平衡,但是 NO_3^- 浓度仍在增加,故选取 240 min 作为最优的吸附时间点,此时的吸附量为 $51.66 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 相比于其他硫酸根离子吸附剂,类水滑石复合材料具有吸附量大的特点. Chen 等^[24]利用有机纳米黏土吸附 SO_4^{2-} ,最大吸附量为 $38.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Silva 等^[18]利用石灰岩吸附去除矿水中的 SO_4^{2-} ,最大吸附量为 $23.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Namasivayam

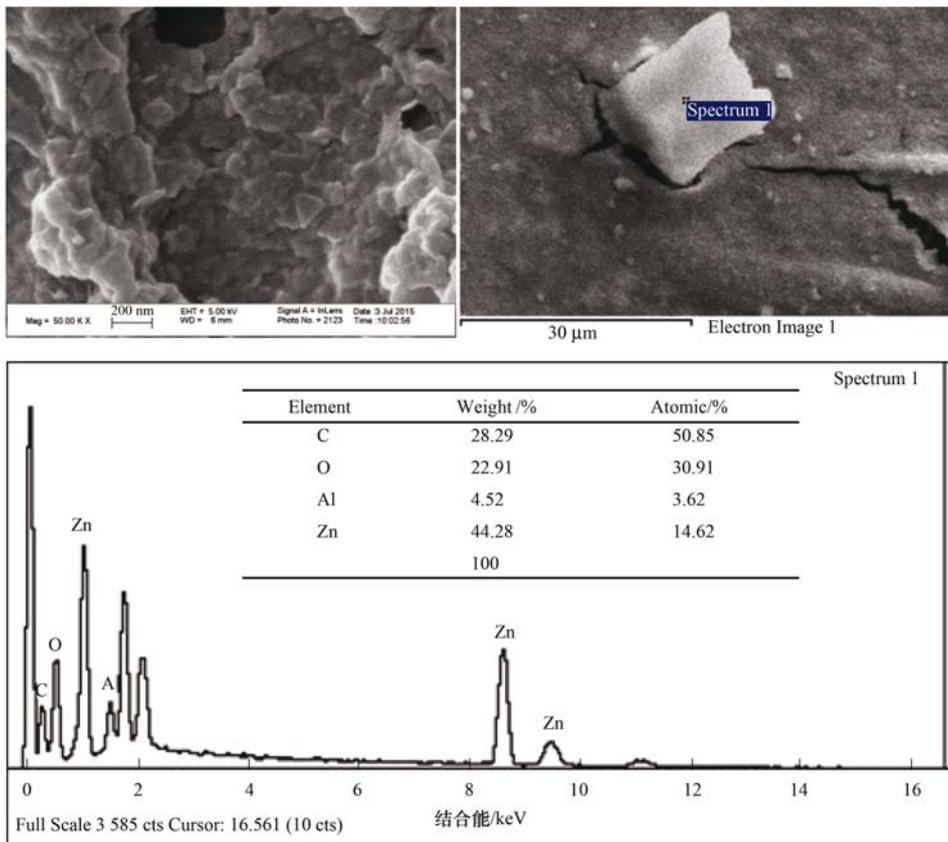


图 3 类水滑石复合材料的扫描电镜图及能谱图

Fig. 3 SEM graph and EDS spectra of hydrotalcite-like composite

等^[16]用 ZnCl_2 活化椰子壳纤维碳去除水中的 SO_4^{2-} , 最大吸附量仅为 $4.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 随着吸附量的增加, 溶液中 NO_3^- 的浓度增加, 可以推测出 SO_4^{2-} 的去除是由于与材料中的 NO_3^- 发生离子交换作用. SO_4^{2-} 为二价离子, NO_3^- 为一价离子, 但是溶液中的 NO_3^- 的量与被吸附的 SO_4^{2-} 的量不成二倍的关系. 这说明除了离子交换作用之外, 还存在其他作用机制去除水中的硫酸根. 由于类水滑石复合材料是锌铝硝酸根水滑石和锌铝苯丙氨酸水滑石的复合材料, 材料中苯丙氨酸的氨基可质子化, 通过静电引力作用与 SO_4^{2-} 相结合, 去除水中的 SO_4^{2-} . 通过 SEM 表征可以看出该类水滑石复合材料具有一定的比表面积和孔结构, 可以推测还存在物理吸附作用.

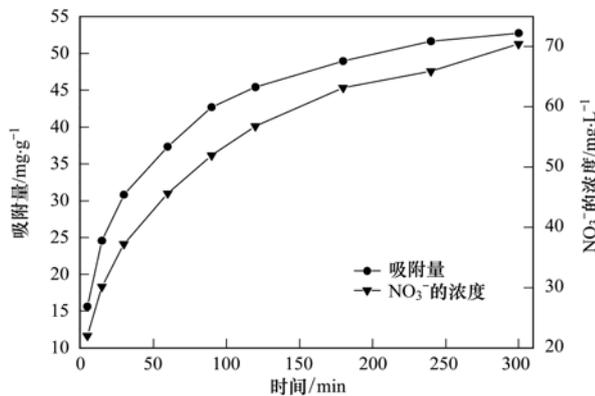


图4 时间对 SO_4^{2-} 吸附量/溶液中 NO_3^- 浓度的影响

Fig. 4 Effect of time on sulfate ion adsorption capacity/nitrate concentration

2.3 pH 值对吸附量的影响

pH 值是影响吸附量的一个重要参数. 本实验分别探究了在溶液初始 pH 值为 4、6、8、10、12 的条件下, 类水滑石复合材料对 SO_4^{2-} 吸附量的变化. 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 来调节溶液的 pH 值. 图 5 反映了在不同 pH 值条件下, SO_4^{2-} 吸附量、 NO_3^- 的浓度和吸附后 pH 值的变化. 实验结果表明, 在碱性环境下, 随着 pH 值的增加, 类水滑石复合材料对 SO_4^{2-} 的吸附量下降, 但溶液中的 NO_3^- 浓度变化不大, 与溶液初始 pH 值相比, 吸附后的 pH 值下降. 这是因为随着溶液碱性的增加, 溶液中 OH^- 含量的增加, OH^- 能与材料中的 NO_3^- 发生离子交换作用, OH^- 被吸附, 故吸附后的 pH 值下降, SO_4^{2-} 的吸附量下降. 在酸性环境下, 随着 pH 值的减小, 类水滑石复合材料对 SO_4^{2-} 的吸附量下降. 随着 pH 值的下降, 溶液中 NO_3^- 的浓度增加, NO_3^- 能与 SO_4^{2-} 竞争吸附点位, 从而导致 SO_4^{2-}

的吸附点位减少, 类水滑石复合材料对 SO_4^{2-} 吸附量下降. 在初始 pH 值为 4、6 的情况下, 反应后的溶液均检测不出氨基酸的存在, 材料几乎没有溶解. 在溶液初始 pH 值为 2 的条件下, 类水滑石复合材料发生溶解. 通过甲醛滴定法测得反应后的溶液中含有 10.51 mg 的氨基氮, 证明反应后的溶液中存在氨基酸. 通过原子吸收法测得反应后溶液中 Zn^{2+} 的浓度为 $49.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 说明材料的稳定性较好, 只有在酸性较大的环境会发生溶解.

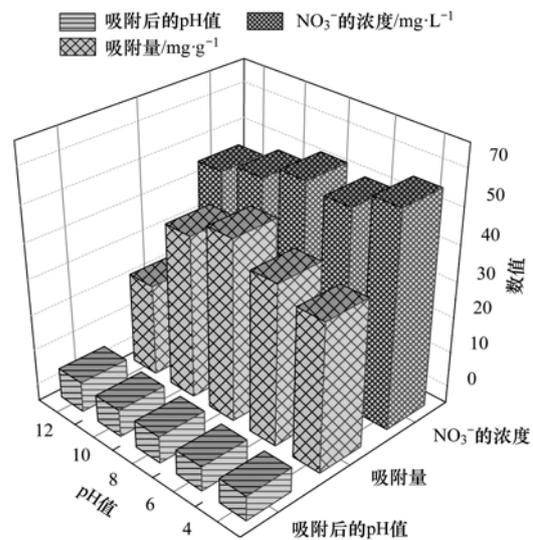


图5 初始 pH 值与 SO_4^{2-} 吸附量/ NO_3^- 浓度/吸附后 pH 值的关系

Fig. 5 Relationship between initial pH value and sulfate ion adsorption capacity/nitrate concentration/pH value after adsorption

2.4 共存离子对吸附量的影响

探究共存离子对吸附量影响是在 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 分别与 SO_4^{2-} 共存的条件下进行的, 溶液中共存离子和 SO_4^{2-} 的浓度均为 $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 图 6 是 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 与 SO_4^{2-} 共存以及没有共存离子的情况下, 类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 后的 FT-IR 谱图. SO_4^{2-} 的吸收带在 1110 cm^{-1} 附近. 从中可以看出, Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 的存在使反应后的类水滑石复合材料 FT-IR 谱图中 SO_4^{2-} 的吸收带强度减弱. 当 CO_3^{2-} 与 SO_4^{2-} 共存时, SO_4^{2-} 的吸收带强度最弱. 图 7 反映了共存离子对 SO_4^{2-} 吸附量的影响. 在 CO_3^{2-} 存在的条件下, 类水滑石复合材料对 SO_4^{2-} 的吸附量最小, 与 FT-IR 谱图分析结果相吻合. 除了共存离子 NO_3^- 外, 反应后溶液的 NO_3^- 离子浓度变化不大, 这说明共存离子存在的条件下, 类水滑石复合材料的离子交换作用并没有受到影响. SO_4^{2-} 吸附量的下降由于溶液中共存

阴离子与类水滑石复合材料中的 NO_3^- 发生了离子交换. Cl^- 、 NO_3^- 和 H_2PO_4^- 是一价离子, CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 是二价离子. 随着被吸附离子的带电荷数的增加, 类水滑石复合材料与被吸附离子的离子交换作用和静电引力增强, 故 CO_3^{2-} 对吸附量的影响最大, 而 Cl^- 、 NO_3^- 影响很小. 由于 H_2PO_4^- 在水中可被部分电离为 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} , 所以 H_2PO_4^- 对吸附量的影响大于 Cl^- 、 NO_3^- . 实验结果表明, 共存离子的电荷数越多, 与 SO_4^{2-} 竞争类水滑石复合材料的吸附点位的能力越强, SO_4^{2-} 的吸附量下降就越多.

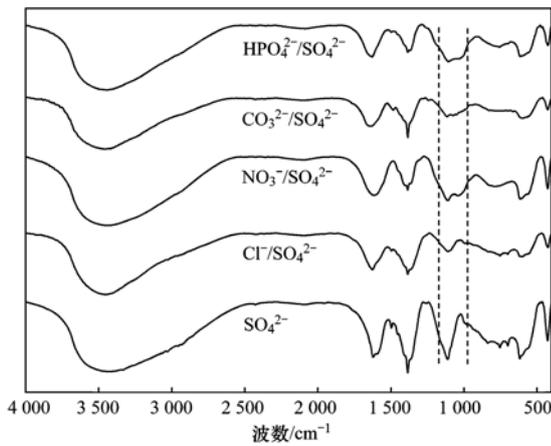


图 6 共存离子对吸附后类水滑石复合材料 FT-IR 谱图的影响
Fig. 6 Effect of coexisting ions on FT-IR spectra of hydrotalcite-like after adsorption

2.5 吸附动力学

4 种动力学模型用来描述类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 的行为.

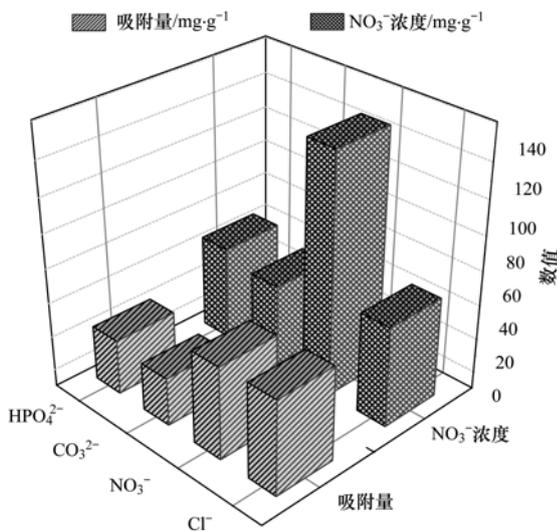


图 7 共存离子对 SO_4^{2-} 吸附量/溶液中 NO_3^- 浓度的影响
Fig. 7 Effect of coexisting ions on sulfate ion adsorption capacity/nitrate concentration

准一级动力学模型由 Lagergren 提出, 并被广泛应用, 其表达式为^[25]:

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

式中, k_1 是吸附速率常数 (min^{-1}), q_e 是平衡时吸附剂吸附 SO_4^{2-} 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t 是反应时吸附剂吸附 SO_4^{2-} 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), t 是反应时间 (min).

准二级动力学模型的表达式为^[26]:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

式中, k_2 是吸附速率常数 [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$].

Elovich 模型通常应用于非均相表面的化学吸附, 其表达式为^[27]:

$$q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln t$$

式中, α 是吸附速率 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$], β 是解吸常数 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

颗粒内扩散模型用于描述吸附质在吸附剂里的扩散行为, 其表达式为^[28]:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C$$

式中, k_p 是颗粒内扩散速率 [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$], C 是与边界厚度有关的常数 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

利用 4 种模型对实验数据进行拟合, 结果如图 8 所示. 表 1 所示的为 4 种模型的动力学参数. 根据图 8 和表 1 可知, 准二级动力学模型拟合程度最好. 相关系数 R^2 是衡量模型拟合程度的重要的参数. 就相关系数而言, 拟合程度按照以下顺序进行排列: 准二级动力学模型 > Elovich 模型 > 准一级动力学模型 > 颗粒内扩散模型. 实验结果表明, 类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 的过程更符合准二级动力学模型. 这说明, 吸附速率是由类水滑石复合材料

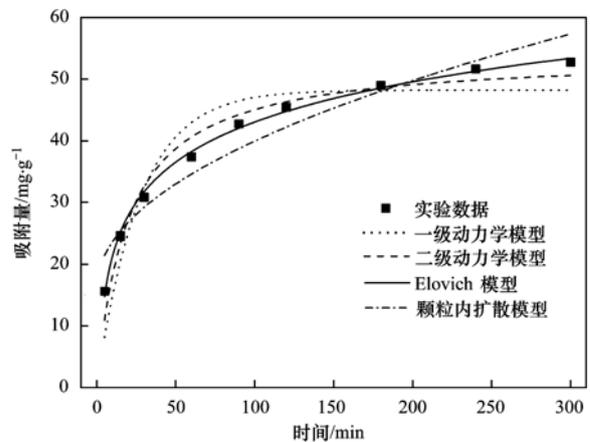


图 8 吸附动力学模型拟合曲线
Fig. 8 Fitting curves of kinetic models

表 1 准一级动力学模型, 准二级动力学模型, Elovich 模型和颗粒内扩散模型的动力学参数

| 准一级动力学模型 | | | 准二级动力学模型 | | | Elovich 模型 | | | 颗粒内扩散模型 | | |
|--------------------------------|--------------------|-------|--------------------------------|---|-------|---|--------------------------------|-------|---|--------------------------------|-------|
| q_e | k_1 | R^2 | q_e | k_2 | R^2 | α | β | R^2 | k_p | C | R^2 |
| $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $/\text{min}^{-1}$ | | $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ | | $/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ | $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | | $/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$ | $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | |
| 48.215 | 0.037 | 0.864 | 56.085 | 7.678×10^{-4} | 0.997 | 0.102 | 9.428 | 0.996 | 2.377 | 16.148 | 0.918 |

与 SO_4^{2-} 间的离子交换以及静电引力相关的化学吸附控制的。

2.6 吸附热力学

吸附热力学是用曲线来描述在不同浓度条件下, 某种物质从流动相转移到固相的情况^[29]. 用 Langmuir 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型来描述类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 的情况。

Langmuir 吸附等温模型表达式为:

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e}$$

式中, c_e 是平衡时溶液中 SO_4^{2-} 的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_e 是平衡时 SO_4^{2-} 的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_m 是单层最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), b 是 Langmuir 常数 ($\text{L}^3\cdot\text{mg}^{-1}$).

Freundlich 吸附等温模型表达式为:

$$q_e = K_F c_e^{1/n}$$

式中, K_F 是与吸附量相关的 Freundlich 常数 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) $\cdot (\text{L}^3\cdot\text{g}^{-1})^n$, n 是与吸附强度有关的 Freundlich 常数^[30].

图 9 是利用两种模型对实验数据拟合的结果. 从中可以看出 Freundlich 吸附等温模型与实验数据拟合程度更好. Langmuir 吸附等温模型参数 $q_m = 52.491 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 表示类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 的最大吸附量为 $52.491 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Freundlich 吸附等温模型参数 $1/n$ 的值在 $0 \sim 1$ 的范围内变化, 且其值越接近 0 表面越不均匀^[31]. $1/n = 0.201$ 说明类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 符合 Freundlich 吸附等温模型的要求. Langmuir 模型相关系数 $R_L^2 = 0.780$, Freundlich 模型相关系数 $R_F^2 = 0.951$. 根据相关系数 R^2 可知 Freundlich 吸附等温模型更适用于描述复合材料吸附 SO_4^{2-} 的吸附过程. 这说明类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 是表面分散着无规则吸附热和吸附力的多层吸附。

2.7 热力学参数

热力学参数焓 (ΔH^θ), 熵 (ΔS^θ) 和吉布斯自由能 (ΔG^θ) 可以反映类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 过程的热力学现象. 探求热力学参数的实验在 283、298 和 313 K 条件下进行。

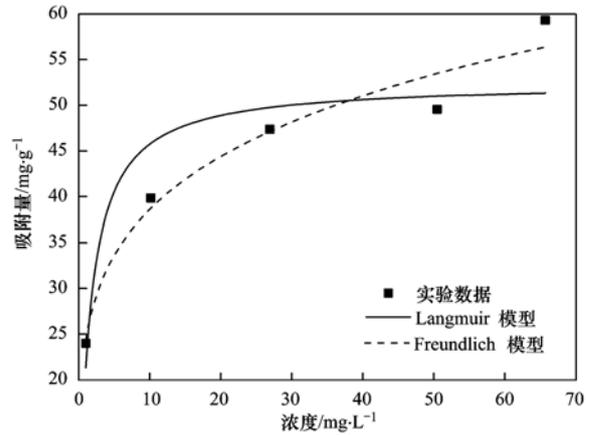


图 9 Langmuir 模型/Freundlich 模型拟合曲线
Fig. 9 Fitting curves of Langmuir model/Freundlich model

吉布斯自由能可由下式算得:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_d$$

式中, R 是气体常数 [$8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$], T 是绝对温度 (K), K_d 是分散系数。

K_d 和温度的关系可以用 van't Hoff 方程表示:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT}$$

焓 (ΔH^θ), 熵 (ΔS^θ) 可以从方程的斜率和截距求得^[32].

图 10 是根据 van't Hoff 方程, 以 $1/T$ 为横坐标, $\ln K_d$ 为纵坐标所做的线性回归直线. 表 2 是在初始浓度为 $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 类水滑石复合材料吸

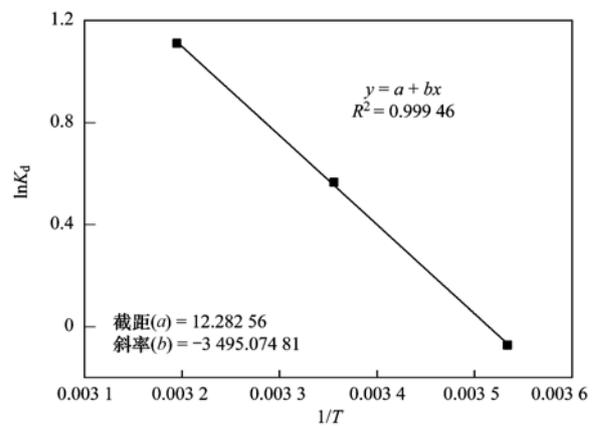


图 10 van't Hoff 方程线性回归直线
Fig. 10 Linear regression line of van't Hoff equation

附 SO_4^{2-} 的热力学参数. 焓和熵是根据图 10 中直线的斜率和截距算得. 焓 (ΔH^θ) 为正值, 表明反应在自然条件下是吸热的. 熵 (ΔS^θ) 是正值, 表明吸附

过程的随机性和被吸附的 SO_4^{2-} 的自由度增加. 在 298 K 和 313 K 条件下, 吉布斯自由能 (ΔG^θ) 是负值, 表示在自然条件吸附过程是自发进行的.

表 2 类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters for sulfate ion adsorbed by hydrotalcite-like composite

| 初始浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\Delta G^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | | | $\Delta H^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\Delta S^\theta/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ |
|-------------------------------------|---|--------|--------|---|---|
| | 283 K | 298 K | 313 K | | |
| 75 | 0.171 | -1.401 | -2.889 | 29.058 | 102.120 |

3 结论

(1) XRD、FT-IR、SEM 表征以及 EDS 的元素分析表明该材料是锌铝硝酸根类水滑石和锌铝苯丙氨酸类水滑石的复合材料, 是具有孔结构的层状材料.

(2) 类水滑石复合材料对水中的 SO_4^{2-} 具有较好的吸附性能, 最大吸附量能达到 $52.75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 240 min 为最优吸附时间点. pH 值和共存离子对类水滑石复合材料的吸附性能有一定的影响.

(3) 类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 符合准二级动力学模型, 吸附速率是由类水滑石复合材料与 SO_4^{2-} 间的与离子交换以及静电引力相关的化学吸附控制的.

(4) Freundlich 吸附等温模型更适用于描述类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 的吸附过程, 表明类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 是多层吸附.

(5) 热力学参数表明, 在室温下, 类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 是自发的吸热过程.

(6) 实验结果表明, 类水滑石复合材料吸附 SO_4^{2-} 主要是通过离子交换作用, 静电引力作用以及物理吸附来实现的.

参考文献:

- [1] Benatti C T, Tavares C R G, Lenzi E. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(1): 504-511.
- [2] Lee D J, Lee C Y, Chang J S. Treatment and electricity harvesting from sulfate/sulfide-containing wastewaters using microbial fuel cell with enriched sulfate-reducing mixed culture [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **243**: 67-72.
- [3] Cao J Y, Zhang G J, Mao Z S, et al. Precipitation of valuable metals from bioleaching solution by biogenic sulfides [J]. Minerals Engineering, 2009, **22**(3): 289-295.
- [4] 王建斌. 含高浓度硫酸盐废水的处理技术研究进展 [J]. 石化技术, 2011, **18**(3): 67-70.
- [5] 杨丽平, 郑小红, 罗慧东, 等. UASB 处理高浓度硫酸盐废水启动过程污泥特性变化 [J]. 环境科学, 2009, **30**(12): 3630-3638.
- [6] 蒋永荣, 胡明成, 李学军, 等. ABR 处理硫酸盐有机废水的相分离特性研究 [J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1544-1553.
- [7] 胡明成, 龙腾锐. 含硫酸盐废水厌氧处理过程中底物的竞争 [J]. 桂林电子科技大学学报, 2006, **26**(5): 390-394.
- [8] Nanninga H J, Gottschal J C. Properties of *Desulfovibrio carbinolicus* sp. nov. and other sulfate-reducing bacteria isolated from an anaerobic-purification plant [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1987, **53**(4): 802-809.
- [9] Tait S, Clarke W P, Keller J, et al. Removal of sulfate from high-strength wastewater by crystallisation [J]. Water Research, 2009, **43**(3): 762-772.
- [10] D'Costa K. Seawater sulfate removal with nanofiltration [J]. Filtration + Separation, 2015, **52**(2): 22-24.
- [11] Guimaraes D, Leão V A. Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **280**: 209-215.
- [12] Guo Y, Xue J, Bi Q. Research on the behaviors of the adsorption of sulfate ions onto cross-linked chitosan in wastewater [J]. Advanced Materials Research, 2011, **160-162**: 1797-1803.
- [13] Katal R, Vafaie Sefti M, Jafari M, et al. Study effect of different parameters on the sulphate sorption onto nano alumina [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, **18**(1): 230-236.
- [14] Cao W, Dang Z, Yuan B L, et al. Sorption kinetics of sulphate ions on quaternary ammonium-modified rice straw [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, **20**(4): 2603-2609.
- [15] Dong R, Liu Y F, Wang X G, et al. Adsorption of sulfate ions from aqueous solution by surfactant-modified palygorskite [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, **56**(10): 3890-3896.
- [16] Namasivayam C, Sangeetha D. Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water [J]. Desalination, 2008, **219**(1-3): 1-13.
- [17] Sang P I, Wang Y Y, Zhang L Y, et al. Effective adsorption of sulfate ions with poly (*m*-phenylenediamine) in aqueous solution and its adsorption mechanism [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, **23**(1): 243-252.
- [18] Silva A M, Lima R M F, Leão V A. Mine water treatment with limestone for sulfate removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **221-222**: 45-55.
- [19] Lv L, He J, Wei M, et al. Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO₃ layered double hydroxides:

- kinetic and equilibrium studies[J]. *Water Research*, 2007, **41**(7): 1534-1542.
- [20] Cavani F, Triffirò F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications [J]. *Catalysis Today*, 1991, **11**(2): 173-301.
- [21] Aisawa S, Takahashi S, Ogasawara W, *et al.* Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, **162**(1): 52-62.
- [22] 张冬梅. 氨基酸插层水滑石材料的制备及其缓蚀性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010. 22-31.
- [23] 袁琦. L型氨基酸插层水滑石的制备及其性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2004. 25-29.
- [24] Chen W, Liu H C. Adsorption of sulfate in aqueous solutions by organo-nano-clay: adsorption equilibrium and kinetic studies [J]. *Journal of Central South University*, 2014, **21**(5): 1974-1981.
- [25] Chiron N, Guilet R, Deydier E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models [J]. *Water Research*, 2003, **37**(13): 3079-3086.
- [26] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **136**(3): 681-689.
- [27] McKay G, Ho Y S, Ng J C Y. Biosorption of copper from waste waters: a review [J]. *Separation & Purification Reviews*, 1999, **28**(1): 87-125.
- [28] Srivastava V C, Swamy M M, Mall I D, *et al.* Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, **272**(1-2): 89-104.
- [29] Limousin G, Gaudet J P, Charlet L, *et al.* Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**(2): 249-275.
- [30] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**(1): 2-10.
- [31] Haghseresht F, Lu G Q. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents [J]. *Energy & Fuels*, 1998, **12**(6): 1100-1107.
- [32] Tan I A W, Ahmad A L, Hameed B H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3): 337-346.

CONTENTS

| | |
|---|--|
| Development and Performance Evaluation of a Supramicron Particle Generation System for Aerosol Instrument Calibration | CHEN Xiao-tong,JIANG Jing-kun,DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (789) |
| Establishment of Assessment Method for Air Bacteria and Fungi Contamination | ZHANG Hua-ling, YAO Da-jun, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795) |
| Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Carbonyls During the 2014 Beijing APEC | HE Xiao-lang, TAN Ji-hua, GUO Song-jun, <i>et al.</i> (801) |
| Different Air Pollution Situations of O ₃ and PM _{2.5} During Summer in Beijing | WANG Zhan-shan, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (807) |
| Aerosol Optical Properties in the Northern Suburb of Nanjing During Haze Days in January 2013 | WANG Li-peng, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (816) |
| A Numerical Study of Typical Heavy Air Pollution Episode of PM _{2.5} in Shanghai | CHANG Lu-yu, XU Jian-ming, ZHOU Guang-qiang, <i>et al.</i> (825) |
| Indoor Deposition Flux, Seasonal Variations and Human Exposure Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers in Xiamen, China | HAN Wen-liang, LIU Yu, CHEN Hai-ming, <i>et al.</i> (834) |
| Nitric Oxide Removal with a Fe-TiO ₂ /PSF Hybrid Catalytic Membrane Bioreactor | LI Bao-ren, CHEN Zhou-yang, WANG Jian-bin, <i>et al.</i> (847) |
| Potential Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen in the Discharge Outlets of Sewage Treatment Plants Around the Jiaozhou Bay | KONG Xiu-jun,ZHANG Peng,YANG Nan-nan, <i>et al.</i> (854) |
| Inversion Model and Daily Variation of Total Phosphorus Concentrations in Taihu Lake Based on GOCI Data | DU Cheng-gong, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (862) |
| Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Phytoplankton During Algal Bloom Season in Pengxi River, Three Gorges Reservoir | ZHOU Chuan, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (873) |
| Three-dimensional Fluorescence Spectral Characteristics of Different Molecular Weight Fractionations of Dissolved Organic Matter in the Water-level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas | CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (884) |
| Distribution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Water from Yellow River in Henan Section | FENG Jing-lan, XI Nan-nan, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (893) |
| Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in Surface Soil in Karst Underground River Basin | XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (900) |
| Effects of Long-term Different Tillage Methods on Mercury and Methylmercury Contents in Purple Paddy Soil and Overlying Water | WANG Xin-yue, TANG Zhen-ya, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (910) |
| Speciation and Risk Characteristics of Heavy Metals in the Sediments of the Yangtze Estuary | YIN Su, FENG Cheng-hong, LI Yang-yang, <i>et al.</i> (917) |
| Distribution and Pollution Assessment of Nutrient and Heavy Metals in Surface Sediments from Lake Gehu in Southern Jiangsu Province, China | XIONG Chun-hui, ZHAGN Rui-lei, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (925) |
| Characteristics of Deposited Sediment and Assessment of Heavy Metals in Typical Tributaries Bay Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir | WANG Yong-yan, WEN An-bang, SHI Zhong-lin, <i>et al.</i> (935) |
| Pollution Characteristics Analysis and Risk Assessment of Total Mercury and Methylmercury in Aquatic Products of the Haihe Stem River | TONG Yin-dong, ZHANG Wei, DENG Chun-yan, <i>et al.</i> (942) |
| Distribution and Content of Transferable Nitrogen in the Soil of Water Level Fluctuating Zones of Mainstream and Its Tributary of Three Gorges Reservoir Areas During the Dry Period | HE Li-ping, LIU Dan, YU Zhi-guo, <i>et al.</i> (950) |
| Effect of Soil and Dominant Plants on Mercury Speciation in Soil and Water System of Water-Level-Fluctuation Zone in the Three Gorges Area | LIANG Li, WANG Yong-min, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (955) |
| Runoff Pollution Experiments of Paddy Fields Under Different Irrigation Patterns | ZHOU Jing-wen, SU Bao-lin, HUANG Ning-bo, <i>et al.</i> (963) |
| Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Eutrophic Urban Landscape Water Body | GONG Dan-yan, PAN Yang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (970) |
| Effect of Intermittent Aeration on Nitrogen Removal Efficiency in Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland | WANG Jian, LI Huai-zheng, ZHEN Bao-chong, <i>et al.</i> (980) |
| Effect of Non-dissolved Quinone on Perchlorate Reduction by Strain GWF | ZHANG Yuan-yuan, GUO Yan-kai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (988) |
| Effects of UV Radiation on the Physicochemical Properties and Coagulation Properties of Humic Acid Solution | WANG Wen-dong, ZHANG Ke, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (994) |
| Removal of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Adsorption with Hydrotalcite-like Composite | GU Yi-bing, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (1000) |
| Effects of Fulvic Acid on Adsorption and Form Distribution of Heavy Metals on Sediments | LI Yu-qing, HE Jiang, LÜ Chang-wei, <i>et al.</i> (1008) |
| Rapid Synthesis of Metal Organic Framework and Its Adsorption Properties on Anionic Dyes | SUN De-shuai, LIU Ya-li, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (1016) |
| Adsorption Properties of Fluorine onto Fulvic Acid-Bentonite Complex | FANG Dun, TIAN Hua-jing, YE Xin, <i>et al.</i> (1023) |
| Influence of Three Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Adsorption of Phenanthrene in Purple Soil | XIE Li, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1032) |
| Adsorptive Stabilization of Soil Cr(VI) Using HDTMA Modified Montmorillonite | JIANG Ting-ting, YU Kai, LUO Qi-shi, <i>et al.</i> (1039) |
| Effects of Hydrothermal Treatment Time on the Transformations of N, P, K and Heavy Metals in Sewage Sludge | WANG Xing-dong, LIN Jing-jiang, LI Zhi-wei, <i>et al.</i> (1048) |
| Inhibition of Denitrification by Total Phenol Load of Coal Gasification Wastewater | ZHANG Yu-ying, CHEN Xiu-rong, WANG Lu, <i>et al.</i> (1055) |
| Element Sulfur Autotrophic Denitrification Combined Anaerobic Ammonia Oxidation | ZHOU Jian, HUANG Yong, LIU Xin, <i>et al.</i> (1061) |
| Changes of Microbial Community Structure in Activated Sludge Bulking at Low Temperature | DUAN Zheng-hua, PAN Liu-ming, CHEN Xiao-ou, <i>et al.</i> (1070) |
| Synergetic Inhibitory Effect of Free Ammonia and Aeration Phase Length Control on the Activity of Nitrifying Bacteria | SUN Hong-wei, LÜ Xin-tao, WEI Xue-fen, <i>et al.</i> (1075) |
| Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification of the Hypothermia Aerobic Denitrification Bacterium: <i>Arthrobacter arilaitensis</i> | HE Teng-xia, NI Jiu-pai, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1082) |
| Isolation, Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain y3 Isolated from Marine Environment | SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (1089) |
| Estimation of Topsoil Carbon Sequestration Potential of Cropland Through Different Methods: A Case Study in Zhuanglang County, Gansu Province | SHI Chen-di, XU Ming-xiang, QIU Yu-jie (1098) |
| Priming Effects of Soil Moisture on Soil Respiration Under Different Tillage Practices | ZHANG Yan, LIANG Ai-zhen, ZHANG Xiao-ping, <i>et al.</i> (1106) |
| Effects of Green Manure Intercropping and Straw Mulching on Winter Rape Rhizosphere Soil Organic Carbon and Soil Respiration | ZHOU Quan, WANG Long-chang, XIONG Ying, <i>et al.</i> (1114) |
| Heidaigou Opencast Coal Mine: Soil Enzyme Activities and Soil Physical and Chemical Properties Under Different Vegetation Restoration | FANG Ying, MA Ren-tian, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1121) |
| C, N, P, K Stoichiometric Characteristic of Leaves, Root and Soil in Different Abandoned Years in Loess Plateau | ZHANG Hai-dong, RU Hai-li, JIAO Feng, <i>et al.</i> (1128) |
| Soil Heavy Metal Spatial Distribution and Source Analysis Around an Aluminum Plant in Baotou | ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (1139) |
| Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic Contaminated Soil | CHEN Xun-feng, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (1147) |
| Performance of Electricity Generation and Feasibility of Discontinuous Power Supply of MFC by Using Pretreated Excess Sludge as Fuel | ZHAO Yan-hui, ZHAO Yang-guo, GUO Liang (1156) |
| Correlation of Persistent Free Radicals, PCDD/Fs and Metals in Waste Incineration Fly Ash | WANG Tian-jiao, CHEN Tong, ZHAN Ming-xiu, <i>et al.</i> (1163) |
| Effects of Eliminating Backward Production Capacities on Reduction of Dioxin Emissions in Key Industries | GENG Jing, LÜ Yong-long, REN Bing-nan, <i>et al.</i> (1171) |

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年3月15日 第37卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 3 Mar. 15, 2016

| | | | | |
|---------|---|------------------|----|---|
| 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. sciencecp. com | Distributed | by | Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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