

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第2期

Vol.38 No.2

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京大气颗粒物和重金属铅干沉降通量及季节变化	姚利, 刘进, 潘月鹏, 田世丽, 王振波, 韦霞, 张国忠, 周保华, 王跃思 (423)
海西城市群 PM _{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评价	陈衍婷, 杜文娇, 陈进生, 徐玲玲 (429)
峨边地区大气 PM _{2.5} 中汞形态污染及其与碳组分的关系	程娜, 钱冠磊, 段炼, 赵梦飞, 修光利 (438)
泰山夏季 PM _{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的分子组成及来源	孟静静, 侯战方, 刘晓迪, 邢继钊 (445)
南京北郊大气 BTEX 变化特征和健康风险评估	张玉欣, 安俊琳, 王健宇, 王俊秀, 师远哲, 刘静达, 梁静舒 (453)
长株潭城市群人为源 VOCs 排放清单及其对环境的影响	尤翔宇, 罗达通, 刘湛, 苏艳蓉 (461)
南京城市交通甲烷排放特征	张雪, 胡凝, 刘寿东, 王淑敏, 高韵秋, 赵佳玉, 张圳, 胡勇博, 李旭辉, 张国君 (469)
2003~2014 年东北三省气溶胶光学厚度变化分析	张宸赫, 赵天良, 王富, 徐祥德, 苏航, 程兴宏, 谭成好 (476)
基于增强回归树的城市 PM _{2.5} 日均值变化分析: 以常州为例	葛跃, 王明新, 孙向武, 齐今笛 (485)
重庆市燃煤电厂汞排放特征及排放量	张成, 张雅惠, 王永敏, 王定勇, 徐凤, 杨熹, 何秀清 (495)
几种可能来源对广东某地空气中二噁英的影响	付建平, 韩静磊, 于晓巍, 杨艳艳, 尹文华, 冯桂贤, 张素坤, 黄锦琼, 任明忠 (502)
养鸡场空气中抗性基因和条件致病菌污染特征	高敏, 仇天雷, 秦玉成, 王旭明 (510)
百年来滇池沉积物中不同形态氮分布及埋藏特征	吴亚林, 李帅东, 江俊武, 沈胤胤, 黄昌春, 黄涛, 杨浩, 余艳红, 罗玉 (517)
岩溶地下河补给的地表溪流溶解无机碳及其稳定同位素组成的时空变化	李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 张陶 (527)
三峡水库大宁河支流浮游植物演变过程及其驱动因素	张佳磊, 郑丙辉, 刘德富, 王丽婧, 谭纤茹 (535)
分层型水库夏季水质对极端厄尔尼诺事件的响应	邱晓鹏, 黄廷林, 曾明正, 史建超, 曹占辉 (547)
淹水-落干与季节性温度升高耦合过程对消落带沉积物氮矿化影响	林俊杰, 刘丹, 张帅, 于志国, 何立平, 余顺慧 (555)
湖泊水体中铁(III)-草酸络合物驱动有机磷光解释放磷酸根	蒋永参, 彭云霄, 刘广龙, 周易勇, 朱端卫 (563)
高效磷吸附剂 Mg/Al-LDO 的制备及除磷机制	王卫东, 郝瑞霞, 张晓娴, 万京京, 钟丽燕 (572)
改性沸石湿地脱氮除磷效能及机制	吴鹏, 陆爽君, 徐乐中, 梁奇奇, 沈耀良 (580)
几种水陆交错带植物对底质氮磷释放的抑制作用	姚程, 胡小贞, 卢少勇, 耿荣妹 (589)
模拟三峡库区消落带优势植物根系低分子量有机酸对土壤中铅的解吸动力学	何沅洁, 刘江, 江韬, 黄京晶, 成晴, 陈宏 (600)
TiO ₂ /膨润土复合材料对 Hg ²⁺ 的吸附性能研究	唐兴萍, 周雄, 张金洋, 张成, 王定勇 (608)
氨氮及 H ₂ O ₂ 对溴酸盐和消毒副产物控制的影响	王永京, 杜旭, 金萌, 冯思捷, 杨凯, 张明露, 于建伟 (616)
配水管网细菌活性影响因素	王晓丹, 赵新华 (622)
施氏矿物的化学合成及其对含 Cr(VI) 地下水吸附修复	朱立超, 刘元元, 李伟民, 牟海燕, 王婉玉, 石德智, 王涛 (629)
臭氧-混凝耦合工艺污水深度处理特性及其机制	侯瑞, 金鑫, 金鹏康, 王晓昌 (640)
单级和多级 A/O 工艺中氮的去除效果及 N ₂ O 的产生特性	郭昌梓, 张凤燕, 刘富宇, 朱超, 裴立影 (647)
有机碳源作用下厌氧氨氧化系统的脱氮效能	管勇杰, 于德爽, 李津, 齐泮晴, 魏思佳 (654)
完全混合式曝气系统运行特性及微生物群落结构解析	王硕, 徐巧, 张光生, 李激 (665)
颗粒+絮体污泥 CANON 工艺的启动与 SRT 影响研究	孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (672)
游离氨调控对污泥高含固厌氧消化反应器性能的影响	戴晓虎, 何进, 严寒, 李宇, 丁月玲, 董滨, 戴翎翎 (679)
利用卷枝毛霉成球特性高效收获微藻	顾琼, 金文标, 陈远清, 郭仕达, 万超凡 (688)
零价铁对污泥高温厌氧消化过程中四环素抗性基因及第一类整合子的消减影响	魏欣, 薛顺利, 杨帆, 李响, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (697)
沈抚新城不同土地利用类型多环芳烃含量、来源及人体健康风险评价	王静, 刘明丽, 张士超, 鲁垠涛, 姚宏 (703)
河南某市驾校地表灰尘多环芳烃组成、来源与健康风险	陈轶楠, 马建华, 段海静, 魏林恒 (711)
外源微生物对植物根系修复十溴联苯醚污染底泥的强化作用	杨雷峰, 尹华, 彭辉, 李跃鹏 (721)
微生物修复油污土壤过程中氮素的变化及菌群生态效应	叶茜琼, 吴蔓莉, 陈凯丽, 李炜, 袁婧 (728)
沼泽红假单胞菌 PSB06 对辣椒根际微生物群落结构的影响	罗路云, 金德才, 左晖, 张卓, 谭新球, 张德咏, 卢向阳, 刘勇 (735)
再生水补水对河道底泥细菌群落组成与功能的影响	邱琰茗, 王广煊, 黄兴如, 郭逍宇 (743)
矿区不同植被复垦模式对土壤细菌群落结构的影响	贺龙, 李艳琴, 李彬春, 李君剑 (752)
稻田土壤固碳功能微生物群落结构和数量特征	刘琼, 魏晓梦, 吴小红, 袁红朝, 王久荣, 李裕元, 葛体达, 吴金水 (760)
不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响: 对土壤腐殖物质组成及性质的影响	赵世翔, 于小玲, 李忠徽, 杨艳, 张霞, 王旭东, 张阿凤 (769)
复合菌剂秸秆堆肥对土壤碳氮含量和酶活性的影响	聂文翰, 戚志萍, 冯海玮, 孙玉静, 支月娥, 张进忠, 张丹 (783)
秸秆/生物炭施用对关中地区小麦-玉米轮作系统净增温潜势影响的对比分析	成功, 陈静, 刘晶晶, 张阿凤, 王旭东, 冯浩, 赵英 (792)
1 株氨基高效降解菌的分离鉴定及降解特性	叶杰旭, 林彤晖, 骆煜昊, 陈东之, 陈建孟 (802)
1 株异养反硝化硫细菌的分离鉴定及代谢特性	谭文勃, 马晓丹, 黄聪, 陈川, 王爱杰 (809)
连续施用污泥堆肥土壤剖面中重金属积累迁移特征及对小麦吸收重金属的影响	孙娜, 商和平, 茹淑华, 苏德纯 (815)
施氮对小麦(Ⅵ)吸收、转运和分配的影响	陈玉鹏, 彭琴, 梁东丽, 宋卫卫, 雷凌明, 喻大松 (825)
长期暴露下纳米二氧化钛对典型淡水藻体砷累积与生物转化的影响	李金丽, 王振红, 严雅萌, 黄兵, 罗专溪 (832)
不同热解温度制备的玉米芯生物炭对对硝基苯酚的吸附作用	马锋锋, 赵保卫 (837)
《环境科学》征稿简则(526) 《环境科学》征订启事(720) 信息(678, 696, 844)	

TiO₂/膨润土复合材料对 Hg²⁺ 的吸附性能研究

唐兴萍¹, 周雄¹, 张金洋², 张成^{1,3}, 王定勇^{1,3*}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 内江师范学院化学化工学院, 内江 641112; 3. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 利用纳米 TiO₂ 对膨润土进行复合改性, 制备 TiO₂/膨润土复合材料. 采用电镜扫描、X-射线衍射表征改性前后膨润土的结构和形貌. 通过室内模拟实验, 以膨润土为对照, 研究不同添加量、pH、吸附时间及初始 Hg²⁺ 浓度等条件下, TiO₂/膨润土复合材料对 Hg²⁺ 的吸附特性与性能, 同时通过正交试验, 探究 TiO₂/膨润土复合材料吸附 Hg²⁺ 的最优条件. 结果表明, 改性后的膨润土颗粒明显变小, 且颗粒疏松多空孔, 层间距增大. 相比于膨润土, TiO₂/膨润土复合材料吸附性能得到极大提高. TiO₂/膨润土复合材料对 Hg²⁺ 的吸附率均随着添加量、pH、吸附时间的增大而增大, 添加量为 1.5 g·L⁻¹、pH 为 7.0、吸附时间为 120 min 时, 吸附率达 98.0% 以上. 但 TiO₂/膨润土复合材料对 Hg²⁺ 的吸附率随着初始 Hg²⁺ 浓度的增大而减小. 通过 4 种动力学模型拟合发现, 吸附过程符合假二级动力学方程, 吸附以化学吸附为主. 吸附等温线更符合 Langmuir 等温方程, 属于典型的单分子层吸附, 最大吸附量为 20.66 mg·g⁻¹. 吸附 Hg²⁺ 的最优实验条件: 添加量为 2.0 g·L⁻¹, pH 为 8.0, 初始 Hg²⁺ 浓度为 45 mg·L⁻¹, 吸附时间为 16 h, 此时吸附率 99.9%, 平衡浓度为 0.034 mg·L⁻¹.

关键词: 汞; 改性; TiO₂/膨润土复合材料; 吸附特征; 最优条件

中图分类号: X131; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)02-0608-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201607164

Experimental Research of Hg²⁺ Removal by TiO₂/Bentonite Composite

TANG Xing-ping¹, ZHOU Xiong¹, ZHANG Jin-yang², ZHANG Cheng^{1,3}, WANG Ding-yong^{1,3*}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641112, China; 3. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: The TiO₂/bentonite composite was synthesized by modifying calcium-based bentonite with Nano-TiO₂. The products before and after modification were characterized via the approach of X-ray power diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The effect of TiO₂/bentonite composite on mercury removal from aqueous solutions of HgCl₂ was studied at different dosage, pH, adsorption time and the initial concentration of Hg²⁺ was investigated and compared with the bentonite by indoor simulation experiment, as well as the orthogonal experiments to determine the optimal condition of Hg²⁺ adsorption. The experimental results showed: after modified by TiO₂, TiO₂/bentonite composite particles were apparently smaller, the basal spacing was increased and with a loose and porous structure. The adsorption rates of TiO₂/bentonite composite on Hg²⁺ were increased compared with bentonite. The Hg²⁺ adsorption rates were increased with the increasing dosages, pH and adsorption time. The adsorption rates were higher than 98.0% when the dosage was 1.5 g·L⁻¹, pH 7.0, and the adsorption time was 120 min. The adsorption rates became smaller with increasing initial concentration of Hg²⁺. False secondary dynamic equation could describe the adsorption of TiO₂/bentonite composite on Hg²⁺, and the chemical adsorption was dominant. The adsorption isotherm of Hg²⁺ conformed to Langmuir equation, indicating that the adsorption of Hg²⁺ was typical monolayer adsorption. The optimal experimental condition was: dosage of 2.0 g·L⁻¹, pH 8.0, adsorption time of 16 h and the initial Hg²⁺ concentration of 45 mg·L⁻¹. Under this condition, the adsorption rate was 99.9%, and the equilibrium concentration of Hg²⁺ was 0.034 mg·L⁻¹.

Key words: mercury; modification; TiO₂/bentonite composite; adsorption characteristic; optimal condition

汞是一种毒性极强的重金属元素, 具有很强的生物富集性. 含汞废水是对环境污染最为严重的工业废水之一^[1], 主要来源于 PVC 合成、氯碱工业、电子工业、混汞炼汞以及汞矿开采等生产过程. 含汞废水直接排入水体后, 在物理、化学以及生物作用下会形成各种形态的汞化合物, 甚至转化成毒性更强的甲基汞^[2]. 含汞废水的处理方法主要有化学沉淀法、金属还原法、吸附法、离子交换法、电解

法、微生物法等^[3~5]. 但这些方法都存在一定局限性. 化学沉淀法会产生含汞污泥, 处置费用高; 离子交换法不仅运行资本高, 而且目前适用于处理重金属

收稿日期: 2016-07-25; 修订日期: 2016-09-04

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2013CB430004); 重庆市环保局科技项目 (2013CF-101)

作者简介: 唐兴萍 (1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染化学, E-mail: 124977398@qq.com

* 通信作者, E-mail: dywang@swu.edu.cn

离子的树脂种类并不多. 电解法不仅耗电大, 投资高, 并且在处理过程中容易形成汞蒸气, 造成二次污染^[6]. 吸附法由于操作简单, 成本低, 去除效果好, 吸附剂来源多而被广泛使用^[7]. 常规吸附剂有活性炭、沸石、二氧化硅、离子交换树脂等, 但传统吸附剂往往存在吸附效率低、吸附容量小、选择性不高并且难以再回收利用等问题^[8], 因此, 研究高效环保价廉的吸附材料成为治理含汞废水的一大热点^[9].

膨润土是由两层硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的天然层状硅酸盐黏土矿物, 具有较大的比表面积和良好的吸附性能, 且存储量大, 价格低廉, 但是天然膨润土直接用于处理污水的效果并不理想. 近年来研究发现, 通过活化改性能改善膨润土的吸附性能, 提高去除水体中有机污染物和重金属离子的能力^[10]. 纳米 TiO_2 不仅吸附性强, 且性能稳定, 毒性小, 可有利于汞的安全回收, 因而成为处理含汞废水中最有发展前景的吸附材料之一, 受到广泛关注^[11~14]. 但在溶液体系中纳米 TiO_2 通常存在易聚集、难回收等问题, 所以选择合适的载体是将纳米 TiO_2 工业应用的关键. 膨润土可作为一种较好的载体^[15]. TiO_2 与膨润土的复合不仅可固载 TiO_2 , 而且 TiO_2 /膨润土复合材料具有较大的比表面积和孔体积, 对污染物具有较好的吸附性能. 近年来, TiO_2 /膨润土复合材料开始应用于污水处理及环境修复. 毛树红等^[16]以膨润土和 TiCl_4 为原料制备 TiO_2 /膨润土复合材料, 研究其对甲基橙的吸附性能, 结果显示, 经过钛改性后的膨润土吸附速率都显著增大, 可快速达到吸附饱和和量. 刘剑锋^[17]研究发现, 钛柱撑蒙脱土经过压力溶弹处理后, Ti 元素有效替换了 Al 元素并形成柱撑结构, 在紫外光作用下可以有效地去除水体中的无机砷. Gaffour 等^[18]在超声波条件下合成了掺 Fe_2O_3 的 TiO_2 柱撑膨润土, 发现在紫外光照射下可以有效降解 98% 以上的对硝基苯酚.

近年来, TiO_2 /膨润土复合材料多用于污染物的光催化降解及 Cr、As、有机污染物等的吸附, 关于水中 Hg^{2+} 的吸附研究鲜有报道, 因此本研究通过室内模拟实验, 探究 TiO_2 /膨润土复合材料对 Hg^{2+} 的吸附去除特征, 并确定吸附去除 Hg^{2+} 的最佳条件, 以期 TiO_2 /膨润土复合材料的实际工业应用提供科学理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验材料包括纳米 TiO_2 (锐钛矿相, 平均粒径

100 nm), 钙基膨润土. 其中, 纳米 TiO_2 颗粒购自杭州万景新纳米科技有限公司, 膨润土购自巩义市龙鑫净水材料有限公司. 其他试剂, 丙三醇、 NaOH 、 HCl 、 SnCl_2 、 HClO_4 、 NaCl 、 HNO_3 均为分析纯, 实验用水为超纯水.

TiO_2 /膨润土复合材料 (T/P 复合材料): 将钙基膨润土加水浸泡制浆, 过孔径为 2 mm 的筛, 经干燥粉碎过 100 目筛, 制成粉末, 然后按 TiO_2 与膨润土质量比例为 1:1, 取一定量 TiO_2 和膨润土置于烧杯中, 加入 50 mL 丙三醇 (甘油) 作为融合剂, 然后在 300℃ 下油浴 2 h, 每间隔 0.5 h 搅匀一次, 油浴后静置, 倒出上清液, 再用超纯水洗净, 干燥后研磨过 100 目.

模拟含汞废水配制: 称取 1.35 g 氯化汞, 溶于水后移入 1 L 容量瓶中并定容至刻度, 配制成浓度为 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HgCl_2 水溶液. 其他浓度含汞废水由该溶液稀释得到^[19].

1.2 实验方法

1.2.1 吸附材料表征

观察改性前后膨润土结构特征的变化. 采用扫描电镜 (SEM, JSM-6610) 观察样品的表面形貌和颗粒大小; 采用日本岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪 (Cu $\text{K}\alpha$ 射线, 40 kV, 30 mA) 分析样品的晶型结构.

1.2.2 单因素吸附实验

选择添加量、pH、吸附时间、初始 Hg^{2+} 浓度这 4 种因素, 以单一膨润土做对比, 逐步研究这 4 种因素对 T/P 复合材料吸附 Hg^{2+} 的影响.

(1) 添加量

在 50 mL $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟含汞废水中, 分别投加不同量的 T/P 复合材料和膨润土, 调节溶液 pH 为 6.0, 置于磁力搅拌器上进行吸附, 在 $220\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下 T/P 复合材料、膨润土分别经 12 h、2 h 吸附达平衡后, 取少量样液测定平衡溶液中 Hg^{2+} 浓度.

(2) pH

在各自最优添加量下, 用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠将 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 模拟含汞废水分别调节至不同的 pH, 吸附后各取少量样液测定平衡溶液中 Hg^{2+} 浓度.

(3) 吸附时间

在各自最优添加量、pH 条件下, 分别在不同的时间段下进行实验, 吸附后各取少量样液测定平衡溶液中 Hg^{2+} 浓度.

(4) 初始 Hg^{2+} 浓度

在各自最优添加量、pH 条件及吸附时间下, 分

别加入不同浓度的模拟含汞废水进行实验,吸附后各取少量样液测定平衡溶液中 Hg^{2+} 浓度。

1.2.3 最优条件选择

在单因素实验的基础上,进一步筛选优化,选择4个因素3个水平进行正交试验,确定T/P复合材料吸附 Hg^{2+} 的最优条件。4个因素分别是:T/P复合材料添加量 $w(\text{A})$, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 溶液 pH(B); 溶液初始 Hg^{2+} 浓度 $c(\text{C})$, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 吸附时间 $t(\text{D})$, min。

1.2.4 解吸实验

在实际工业应用中,吸附剂的回收再利用是评价吸附剂性能的一个重要指标。为了进一步了解T/P复合材料吸附 Hg^{2+} 后的回收情况,在最优吸附条件的基础上进行解吸实验。待吸附饱和后,取1 mL上清液测定 Hg^{2+} 浓度,然后弃去上清液,再分别加入50 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl、1% HClO_4 和 HNO_3 作为解吸剂,在磁力搅拌器上进行解吸。解吸2 h后,各取1 mL样液测定 Hg^{2+} 浓度,计算解吸率与解吸量,并比较得出最佳解吸剂。

1.2.5 测定方法及质量控制

Hg^{2+} 浓度用F732-V冷原子吸收测汞仪(上海华光仪器仪表厂)测定,检出限为 $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。吸附平衡后,取少量样液过 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙膜,然后取过滤后的样液1 mL,稀释定容至10 mL。加入2 mL质量分数为30%的 SnCl_2 ,在调好标准工作曲线的F732-V测汞仪上测定 Hg^{2+} 浓度。pH用溶液pHS-3C⁺酸度计测定。实验过程中用平行实验和空白实验对数据进行质量控制。平行样间分析的相对标准偏差均小于2%,实验空白均低于检测限。数据处理与图形制作分别使用Excel 2013和Origin 8.0。

1.3 计算方法

层间距根据Bragg方程计算:

$$d(001) = \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

式中, λ 为入射特征射线波长, θ 为衍射角, d 为晶面间距。

吸附量及吸附率:

$$q = (c_0 - c_e) V / m \quad (2)$$

$$R = [(c_0 - c_e) / c_0] \times 100 \quad (3)$$

式中, q 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_0 为初始 Hg^{2+} 溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_e 为 Hg^{2+} 的平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为废水体积, L; m 为吸附剂质量, g; R 为吸附率, %。

解吸量及解吸率:

$$Q = c_e V / m \quad (4)$$

$$R' = (Q / q) \times 100\% \quad (5)$$

式中, Q 为解吸量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_e 为解吸后测出的溶液

中 Hg^{2+} 溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为废水体积, L; m 为吸附剂质量, g; R' 为解吸率, %; q 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸附材料表征

膨润土改性前后的SEM图如图1、图2所示。由图1可知,改性前,钙基膨润土呈层状结构,经过 TiO_2 复合改性,如图2所示,可以很明显地看出,T/P复合材料颗粒整体变小,颗粒分布比较均匀,这与刘涛^[20]、汤育才^[21]观察到的结果类似。这可能是由于 TiO_2 进入蒙脱石层间结构,破坏了蒙脱石原有的层状结构,导致其剥落成更细小的颗粒。此外,膨润土颗粒变小,比表面积也随之增大,有助于提高其吸附性能。

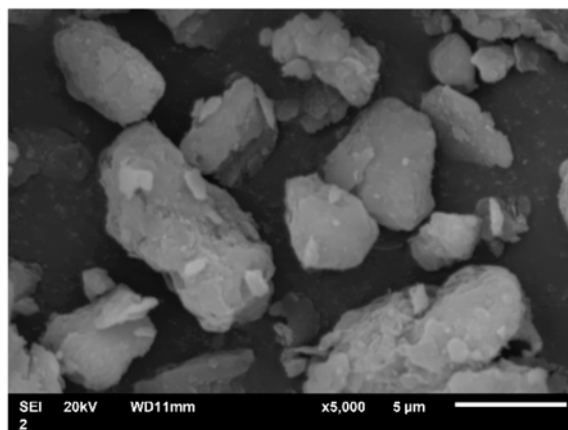


图1 膨润土SEM照片

Fig. 1 SEM image of bentonite

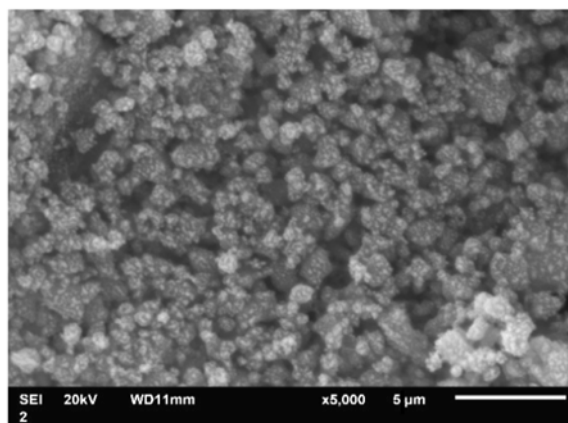


图2 T/P复合材料SEM照片

Fig. 2 SEM image of TiO_2 /bentonite composite

由图3可知,经过 TiO_2 复合改性后,膨润土的 $d(001)$ 衍射角向小方向偏移,由原来的 5.8° 变成

5.4°。经过计算,钙基膨润土的层间距为 1.522 nm,改性后,T/P 复合材料层间距增大为 1.635 nm。改性后,图 3(b)中在 25.4°、37.8°、48°、55°均出现了锐钛矿 TiO_2 的特征衍射峰,说明 TiO_2 在膨润土层间呈平行有序分布,结晶度较好^[22]。部分膨润土的特征衍射峰在改性后消失,可能是由于 TiO_2 进入膨润土层间,形成复合结构,导致膨润土结构发生变化^[23]。由此可见, TiO_2 已进入膨润土层间域,在层间垂直于晶层排列,并形成柱撑缔合结构,把片层撑开为较大的空间,形成具有开口的二维孔道^[24]。这与 SEM 分析结果一致。

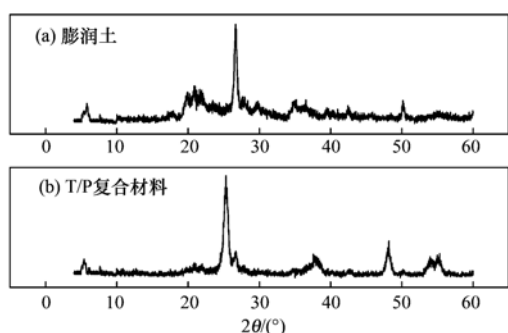


图 3 膨润土和 T/P 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectrogram of bentonite and TiO_2 /bentonite composite

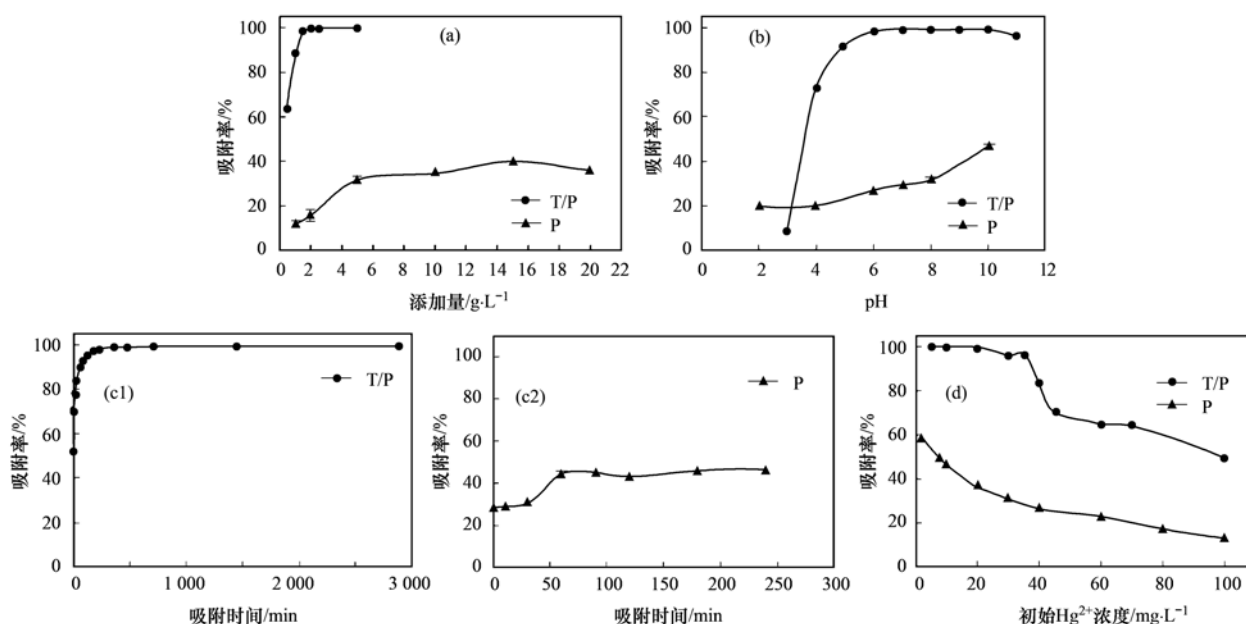
2.2 单因素吸附实验

吸附含汞废水时,不同添加量、pH、吸附时间及初始 Hg^{2+} 浓度都会对 Hg^{2+} 的吸附率产生一定影响,结果如图 4 所示。从中可知,在不同的单因素吸

附实验中,T/P 复合材料对 Hg^{2+} 的吸附率均远远大于单一膨润土,由此可见,经过 TiO_2 改性后的膨润土吸附性能大大提高,对 Hg^{2+} 的吸附率可达到 98% 以上。

由图 4(a) 可知,在一定范围内,T/P 复合材料与膨润土对 Hg^{2+} 的吸附率均随着添加量的逐渐增加而不断上升。T/P 复合材料在添加量低于 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 前,吸附率呈不断上升的趋势,随后吸附逐渐趋于平衡,最大吸附率达到 98.0%。而膨润土在添加量为 $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时吸附率达到最大,为 41.0%。随着添加量的不断增大,为 Hg^{2+} 提供的吸附点位也随之增多,因此吸附率随之增大。而当添加量增加到一定程度,对溶液中的 Hg^{2+} 来说吸附点位达到饱和,吸附逐渐达到平衡,吸附率也将随之趋于稳定。相对于单一膨润土来说,一方面,经过 TiO_2 改性,T/P 复合材料层间距增大,比表面积也增大,有助于提高吸附能力。另一方面,研究表明纳米 TiO_2 对 Hg^{2+} 具有很强的吸附能力^[25],使用 TiO_2 对膨润土进行改性,能提供更多的吸附点位,提高 T/P 复合材料对 Hg^{2+} 的吸附性能。

由图 4(b) 可知,T/P 复合材料和膨润土对 Hg^{2+} 的吸附率受 pH 的影响非常大。T/P 复合材料在 pH 3.0~7.0 变化范围内吸附率从 9% 逐渐上升到 99.0%,增幅 90%,之后趋于平衡,并且在 pH 为 7.0 时吸附率达到 99.0%。膨润土在 pH 2.0~10.0 变化范围吸附率不断增大,吸附率从 19.9% 逐渐增



(c1) 和 (c2) 为吸附时间对 T/P 复合材料和膨润土吸附 Hg^{2+} 的影响

图 4 各因素对 TiO_2 /膨润土复合材料吸附 Hg^{2+} 的影响

Fig. 4 Effect of several factors on Hg^{2+} adsorption by TiO_2 /bentonite composite

加到 46.8%。有研究表明,酸性条件不利于膨润土吸附重金属离子,而近中性和偏碱性的环境则有利于吸附。这是由于在 pH 较低的酸性条件下,溶液中存在大量游离的 H^+ ,部分 H^+ 会通过占据蒙脱石上的吸附位点来与金属离子产生竞争吸附;而当 pH > 7 时,蒙脱石的晶体端面由于附着了溶液中大量的 OH^- 而带负电荷,因此有利于金属阳离子通过端面负电荷而被吸附^[26]。另外,对 T/P 复合材料来说,有研究发现,pH 的变化会引起 TiO_2 表面电荷、导带电子、汞化合物形态也产生变化。在碱性条件下, $Ti-OH$ 是 TiO_2 表面的主要形态,可与 $Hg(OH)_2$ 发生络合反应,因此,相比于酸性条件,在初始 pH 为 7.0 和 8.0 时 T/P 复合材料能达到更高的吸附率,这也与周雄等^[25]研究 pH 对纳米 TiO_2 吸附 Hg^{2+} 的结果类似。

由图 4(c1) 和 4(c2) 可知,相对于 T/P 复合材料,膨润土在较短时间内就能达到吸附平衡,在 240 min 时吸附率为 46.7%。T/P 复合材料在前 120 min 内吸附速率较快,此后逐渐趋于平衡,在 1 440 min 吸附率达到 99.2%。随着吸附反应的持续进行,越来越多的 Hg^{2+} 被吸附,因此吸附率逐渐增大。而当吸附点位达到饱和,吸附反应逐渐达到平衡,吸附率也随之趋于稳定。由图 4(d) 可知,T/P 复合材料与膨润土对 Hg^{2+} 的吸附率均随着初始 Hg^{2+} 浓度的增大而逐渐减小。在初始 Hg^{2+} 浓度为 5 ~ 100 $mg \cdot L^{-1}$ 的变化过程中,吸附率从 99.9% 下降到了 49.5%,

而膨润土在初始 Hg^{2+} 浓度为 2 ~ 100 $mg \cdot L^{-1}$ 的变化过程中,吸附率从 58.7% 下降到了 13.1%。在添加量不变的情况下,初始 Hg^{2+} 浓度越大,对溶液中 Hg^{2+} 来说,提供的吸附点位就相对越少,因此吸附率逐渐降低。

2.3 吸附动力学

为了研究 T/P 复合材料对 Hg^{2+} 的吸附过程,采用准一级动力学方程、假二级动力学方程、Elovich 动力学方程和颗粒内扩散模型来拟合吸附过程,分析它们的动力学参数并进行对比,得到吸附速率控制步骤和吸附机制^[27]。

由图 5 及表 1 可知,假二级反应动力学方程的拟合度远远高于准一级动力学方程,并且计算得到的理论值 q_{cal} (9.090) 更接近于实验值 (9.070),而准一级动力学方程计算得出的理论值误差较大。这是因为准一级吸附模型一般只适合对吸附初始阶段的动力学进行描述,在吸附初期才具有较好的拟合效果,而假二级动力学模型是建立在整个吸附平衡时间范围内,涉及所有的吸附过程,包括外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等,因此能更好地解释吸附机制^[28]。本实验数据的拟合结果说明 T/P 复合材料对 Hg^{2+} 的吸附动力学过程更适合用假二级动力学方程描述,吸附过程以化学吸附为主^[29,30]。

从 Elovich 模型的拟合结果可以看出,拟合效果较好,相关系数达到 0.910 ($P < 0.01$),验证了化学

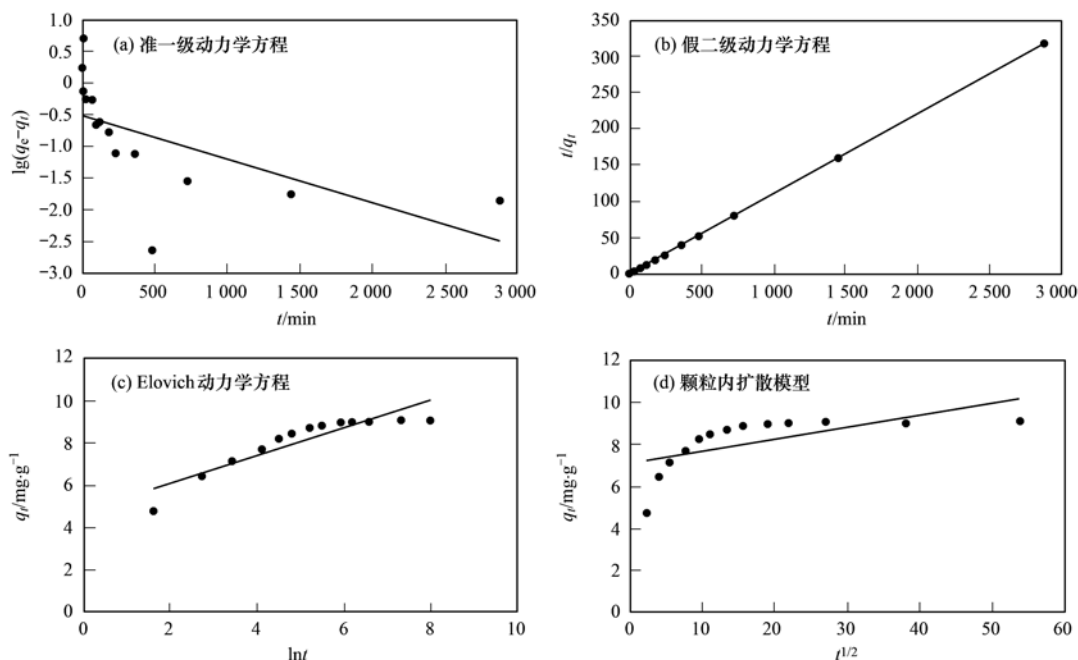


图 5 TiO_2 /膨润土复合材料吸附 Hg^{2+} 的动力学模型拟合

Fig. 5 Kinetic model fitting of Hg^{2+} adsorption by TiO_2 /bentonite composite

吸附速率是 Hg²⁺ 吸附控制步骤的结论. 而从颗粒内扩散模型可以看出,拟合曲线没有经过原点,由此表明内扩散并不是控制吸附过程的唯一步骤^[31]. 总的来看,颗粒内扩散模型对实验数据拟合的效果要好于准一级动力学模型,这说明内扩散对吸附过程的控制作用比外部传质明显.

表 1 吸附动力学拟合参数¹⁾

Table 1 Parameters of the adsorption kinetics										
准一级动力学方程			假二级动力学方程			Elovich 动力学方程			颗粒内扩散模型	
k_{ad}	q_{cal}	r	k	q_{cal}	r	α	β	r	k_{id}	r
0.002	0.300	0.606 *	0.017	9.090	0.999 **	1 084.330	1.537	0.910 **	0.057	0.651 *

1) * 表示 $P < 0.05$ 显著水平, ** 表示 $P < 0.01$ 极显著水平; q_{cal} 为动力学方程计算得到的理论吸附量

2.4 等温吸附曲线

吸附等温线揭示了在吸附平衡时,吸附质在液相和吸附剂内的分布情况. 吸附等温线可以反映吸附剂的吸附能力. 为了更好地描述 T/P 复合材料对 Hg²⁺ 的吸附性能,分别用 Langmuir 和 Freundlich 模型来拟合吸附过程. 两个吸附等温方程的拟合结果见表 2.

表 2 Langmuir 和 Freundlich 等温方程参数¹⁾

Langmuir			Freundlich		
$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	r	K_f	$1/n$	r
20.66	48.40	0.978 **	15.367	0.217	0.946 **

1) * 表示 $P < 0.05$ 显著水平, ** 表示 $P < 0.01$ 极显著水平

由表 2 中的相关系数可以看出,T/P 复合材料对 Hg²⁺ 的吸附均符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程,但 Langmuir 方程的拟合更为显著,说明其吸附是单分子层吸附,由拟合计算得出最大吸附量 q_m 为 $20.66\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

2.5 最优条件选择

正交试验结果见表 3,试验结果分析见表 4.

在正交试验中,通过计算各因素的极差可以确定不同因素的改变对试验结果的影响大小. 极差越大,该因素对试验结果的影响也就越大. 用极差法对实验结果进行分析,由表 4 中 R 大小可排出影响 T/P 复合材料吸附 Hg²⁺ 的各因素强弱顺序为:添加量 > 溶液 pH > 初始 Hg²⁺ 浓度 > 吸附时间. 由正交试验相关计算及单因素实验确定最佳实验方案为 T/P 复合材料添加量为 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,pH 为 8.0,初始 Hg²⁺ 浓度为 $45\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附时间为 16 h. 在此试验条件下,T/P 复合材料对 Hg²⁺ 的去除率为

99.9%,平衡浓度为 $0.034\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 与 100 nm TiO₂ 吸附 Hg²⁺ 的最佳试验条件相比较^[25],T/P 复合材料除了吸附时间较长外,两种吸附材料最终的吸附平衡浓度相近,但 T/P 复合材料成本远低于单一纳米 TiO₂,由此可见,T/P 复合材料在实际应用中的经济可行性更强,更适合作为治理含汞废水的吸附材料.

表 3 正交试验设计及结果

Table 3 Design and results of orthogonal experiments					
序号	$w/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	t/min	吸附率/%
1	1.0	6.0	25	16	58.4
2	1.0	7.0	35	24	75.6
3	1.0	8.0	45	36	68.9
4	1.5	6.0	35	36	82.0
5	1.5	7.0	45	16	82.7
6	1.5	8.0	25	24	98.0
7	2.0	6.0	45	24	77.5
8	2.0	7.0	25	36	98.6
9	2.0	8.0	35	16	98.3

表 4 正交试验结果分析¹⁾

Table 4 Analysis results of orthogonal experiments								
因素	K_1	K_2	K_3	K'_1	K'_2	K'_3	R	比重/%
A	202.9	262.7	274.4	67.6	87.6	91.5	23.9	45.5
B	217.9	256.9	265.2	72.6	85.6	88.4	15.8	30.0
C	255.0	255.9	229.1	85.0	85.3	76.4	8.9	17.0
D	239.4	251.1	249.5	79.8	83.7	83.2	3.9	7.5

1) K_i 为因素 A、B、C、D 的第 $i(i=1,2,3)$ 水平所在试验考察指标: 吸附率之和; K'_i 为 K_i 的平均值; R 为 K'_1 、 K'_2 、 K'_3 在因素 A、B、C、D 的最大值与最小值之差

2.6 T/P 复合材料对 Hg^{2+} 的解吸附

3 种解吸剂对 T/P 复合材料吸附 Hg^{2+} 后的解吸结果如表 5 所示. 从中可以看出, HNO_3 的解吸效果最好, 解吸率达到 90.4%, 解吸量为 $13.53\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 因此, T/P 复合材料吸附 Hg^{2+} 后可用 HNO_3 进行解吸再回收利用. 其他治理含汞废水的方法普遍存在二次污染、成本高和处理效果不理想等问题, 而 T/P 复合材料用于吸附 Hg^{2+} 不仅操作简单, 处理效果好, 而且成本低, 吸附剂可重新回收利用, 具有较大的工业应用前景.

表 5 解吸实验结果

Table 5 Result of desorption experiment

解吸剂	解吸量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	解吸率/%
$HClO_4$	11.95	79.7
$NaCl$	5.02	33.4
HNO_3	13.53	90.2

3 结论

(1) 通过将改性前后的膨润土进行表征发现, 改性后的膨润土颗粒变小, 层间距增大, 已形成柱撑缔合结构.

(2) 通过单因素实验研究发现, 相比于原始膨润土, T/P 复合材料对 Hg^{2+} 的吸附性能明显提高. 其吸附率随着添加量、pH、吸附时间的增大而增大, 随初始 Hg^{2+} 浓度的增大而减小.

(3) T/P 复合材料对 Hg^{2+} 的吸附过程符合假二级动力学方程和 Elovich 动力学方程, 说明吸附过程是由多因素控制的, 整个吸附过程中最重要的限速过程是化学吸附. T/P 复合材料对 Hg^{2+} 的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 等温方程, 但 Langmuir 方程拟合更显著, 说明 T/P 复合材料对 Hg^{2+} 的吸附是典型的单分子层吸附, 最大吸附率为 99.9%, 吸附量为 $20.66\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

参考文献:

[1] 邓书平, 牟淑杰. 改性膨润土吸附处理含 $Hg(II)$ 废水的实验研究[J]. 矿冶, 2009, 18(2): 98-100, 108.
Deng S P, Mu S J. Study on adsorption treatment of wastewater containing $Hg(II)$ with modified bentonite [J]. Mining & Metallurgy, 2009, 18(2): 98-100, 108.

[2] 唐宁, 柴立元, 闵小波. 含汞废水处理技术的研究进展[J]. 工业水处理, 2004, 24(8): 5-8, 13.
Tang N, Chai L Y, Min X B. Research development in the treatment of mercury-containing wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2004, 24(8): 5-8, 13.

[3] 尚谦, 张长水. 含汞废水的污染特征及处理[J]. 有色金属加工, 1997, (5): 52-65.

[4] 赵天从, 汪健. 有色金属提取冶金手册——锡锑汞[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 391-397.

[5] 田建民. 生物吸附法在含重金属废水处理中的应用[J]. 太原理工大学学报, 2000, 31(1): 74-78.
Tian J M. The Application of bioabsorption in the treatment of heavy metal waste water [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2000, 31(1): 74-78.

[6] Hargreaves A J, Vale P, Whelan J, *et al.* Mercury and antimony in wastewater: fate and treatment [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2016, 227: 89.

[7] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 25-26.

[8] 马建新. 由钙基膨润土制备 Ti-PILC 及其吸附和光催化性能[D]. 太原: 山西大学, 2006. 1-18.
Ma J X. Preparation of Ti-PILC from Ca-Bent and study on its adsorption and photocatalytic activity [D]. Shanxi: Shanxi University, 2016. 1-18.

[9] Kabiri S, Tran D N H, Azari S, *et al.* Graphene-diatom silica aerogels for efficient removal of mercury ions from water[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7 (22): 11815-11823.

[10] 李梦耀, 钱会. 膨润土的改性及吸附 $Hg(II)$ 、 $Pb(II)$ 的研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006, (5): 49-51.
Li M Y, Qian H. Modifying bentonite and its applications in Adsorption of $Hg(II)$, $Pb(II)$ ions [J]. China Nonmetallic Minerals Industry, 2006, (5): 49-51.

[11] Khalil L B, Rophael M W, Mourad W E. The removal of the toxic $Hg(II)$ salts from water by photocatalysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 36(2): 125-130.

[12] Wang X L, Pehkonen S O, Ray A K. Photocatalytic reduction of $Hg(II)$ on two commercial TiO_2 catalysts [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(9-10): 1435-1444.

[13] Dou B L, Chen H D. Removal of toxic mercury (II) from aquatic solutions by synthesized TiO_2 nanoparticles [J]. Desalination, 2011, 269(1-3): 260-265.

[14] Van Grieken R, Aguado J, López-Muñoz M J, *et al.* Photocatalytic gold recovery from spent cyanide plating bath solutions[J]. Gold Bulletin, 2005, 38(4): 180-187.

[15] 谷锦, 张静静, 陈鹏, 等. TiO_2 /膨润土复合光催化材料研究进展[J]. 材料开发与应用, 2012, 27(3): 79-85.
Gu J, Zhang J J, Chen P, *et al.* Progress in research on TiO_2 /bentonite composite photocatalyst [J]. Development and Application of Materials, 2012, 27(3): 79-85.

[16] 毛树红, 王润平, 王艳, 等. TiO_2 /膨润土柱撑复合材料的吸附性能及应用[J]. 应用化工, 2010, 39(11): 1688-1692.
Mao S H, Wang R P, Wang Y, *et al.* Absorptive performance and application of TiO_2 /bentonite pillared composite [J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(11): 1688-1692.

[17] 刘剑锋. 柱撑蒙脱土的合成及吸附性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2006. 1-3.
Liu J F. Study on preparation and adsorption properties of pillared montmorillonite [D]. Tianjin: Tianjin University, 2006. 1-3

[18] Gaffour H, Mokhtari M. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using $TiO_2 + Fe_2O_3$ and TiO_2/Fe_2O_3 -supported bentonite as heterogeneous catalysts [J]. Research on Chemical Intermediates, 2016, 42(6): 6024-6038.

[19] GB/T 602-2002, 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备[S].

[20] 刘涛. 钛交联蒙脱石多孔材料的复合制备与层间结构研究

- [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010. 74-76.
- Liu T. Compound preparation of Ti-pillared interlayered montmorillonite and interlayered structure research[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010. 74-76.
- [21] 汤育才. 钛柱撑膨润土的制备及其光催化还原废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008. 58-60.
- Tang Y C. Preparation of titania pillared bentonite and study on photocatalytic reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ in waste water [D]. Changsha: Central South University, 2008. 58-60.
- [22] 余晓鹏, 张付宝. 超临界流体干燥法制备 TiO_2 柱撑膨润土及光催化性能研究[J]. 工业催化, 2007, **15**(8): 35-39.
- Yu X P, Zhang F B. Preparation of TiO_2 pillared bentonite by supercritical fluid drying and its photocatalytic performance[J]. Industrial Catalysis, 2001, **15**(8): 35-39.
- [23] Dzwigaj S, Arrouel C, Breysse M, *et al.* DFT makes the morphologies of anatase- TiO_2 nanoparticles visible to IR spectroscopy[J]. Journal of Catalysis, 2005, **236**(2): 245-250.
- [24] Vassileva P, Tzvetkova P, Nickolov R. Removal of ammonium ions from aqueous solutions with coal-based activated carbons modified by oxidation[J]. Fuel, 2009, **88**(2): 387-390.
- [25] 周雄, 张金洋, 王定勇, 等. 纳米 TiO_2 吸附 HgCl_2 水溶液中 $\text{Hg}(\text{II})$ [J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 220-227.
- Zhou X, Zhang J Y, Wang D Y, *et al.* Experimental research of $\text{Hg}(\text{II})$ removal from aqueous solutions of HgCl_2 with Nano- TiO_2 [J]. Environmental Science, 2016, **37**(1): 220-227.
- [26] 俞建波. 改性膨润土去除水中重金属离子研究[D]. 苏州: 苏州科技学院, 2011. 10-11.
- Yu J B. Study on modification of bentonite and its adsorption of heavy metal [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2011. 10-11.
- [27] 周强, 段钰锋, 冒咏秋, 等. 活性炭汞吸附动力学及吸附机制研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, **33**(29): 10-17.
- Zhou Q, Duan Y F, Mao Y Q, *et al.* Kinetics and mechanism of activated carbon adsorption for mercury removal[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, **33**(29): 10-17.
- [28] 李坤权, 郑正, 罗兴章, 等. KOH 活化微孔活性炭对对硝基苯胺的吸附动力学[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(2): 174-179.
- Li K Q, Zheng Z, Luo X Z, *et al.* Adsorption kinetics of *p*-nitroaniline onto microporous carbon activation with KOH[J]. China Environmental Science, 2010, **30**(2): 174-179.
- [29] Nethaij S, Sivasamy A, Mandal A B. Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of $\text{Cr}(\text{VI})$ [J]. Bioresource Technology, 2013, **134**: 94-100.
- [30] Yusan S, Gok C, Erenturk S, *et al.* Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey: evaluation of equilibrium kinetic and thermodynamic data[J]. Applied Clay Science, 2012, **67-68**: 106-116.
- [31] Liu W, Vidic R D, Brown T D, *et al.* Impact of flue gas conditions on mercury uptake by sulfur-impregnated activated carbon [J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(1): 154-159.

CONTENTS

Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Particulate Matter and Lead in Urban Beijing	YAO Li, LIU Jin, PAN Yue-peng, <i>et al.</i> (423)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM _{2.5} and Their Human Health Risks Among the Coastal City Group Along Western Taiwan Straits Region, China	CHEN Yan-ting, DU Wen-jiao, CHEN Jin-sheng, <i>et al.</i> (429)
Correlation of Speciated Mercury with Carbonaceous Components in Atmospheric PM _{2.5} in Shengsi Region	CHENG Na, QIAN Guan-lei, DUAN Lian, <i>et al.</i> (438)
Compositions and Sources of Summertime Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM _{2.5} from Mt. Taishan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, LIU Xiao-di, <i>et al.</i> (445)
Variation Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Atmosphere of Northern Suburb of Nanjing	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jian-yu, <i>et al.</i> (453)
Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from Anthropogenic Source in Chang-Zhu-Tan Region	YOU Xiang-yu, LUO Da-tong, LIU Zhan, <i>et al.</i> (461)
Characteristics of Methane Emission from Urban Traffic in Nanjing	ZHANG Xue, HU Ning, LIU Shou-dong, <i>et al.</i> (469)
Variations in Aerosol Optical Depth over Three Northeastern Provinces of China, in 2003-2014	ZHANG Chen-he, ZHAO Tian-liang, WANG Fu, <i>et al.</i> (476)
Variation Analysis of Daily PM _{2.5} Concentrations Based on Boosted Regression Tree: A Case Study in Changzhou	GE Yue, WANG Ming-xin, SUN Xiang-wu, <i>et al.</i> (485)
Characteristics of Mercury Emissions from Coal-fired Power Plants in Chongqing	ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (495)
Possible Sources of PCDD/Fs in Atmosphere of a Certain District in Guangdong	FU Jian-ping, HAN Jing-lei, YU Xiao-wei, <i>et al.</i> (502)
Sources and Pollution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes and Conditional Pathogenic Bacteria in Concentrated Poultry Feeding Operations	GAO Min, QIU Tian-lei, QIN Yu-cheng, <i>et al.</i> (510)
Distribution and Burial Characteristics of Nitrogen Forms in Sediment of Dianchi Lake During Last Century	WU Ya-lin, LI Shuai-dong, JIANG Jun-wu, <i>et al.</i> (517)
Temporal and Spatial Variations of Dissolved Inorganic Carbon and Its Stable Isotopic Composition in the Surface Stream of Karst Groundwater Recharge	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (527)
Succession Pattern of Phytoplankton of Daning River in the Three Gorges Reservoir and Its Driving Factors	ZHANG Jia-lei, ZHENG Bing-hui, LIU De-fu, <i>et al.</i> (535)
Response of the Water Quality of a Stratified Reservoir to an Extreme El Niño Event During Summer	QIU Xiao-peng, HUANG Ting-lin, ZENG Ming-zheng, <i>et al.</i> (547)
Effect of Coupling Process of Wetting-Drying Cycles and Seasonal Temperature Increasing on Sediment Nitrogen Mineralization in the Water Level Fluctuating Zone	LIN Jun-jie, LIU Dan, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (555)
Photo-induced Phosphate Release from Organic Phosphorus Decomposition Driven by Fe(III)-oxalate Complex in Lake Water	JIANG Yong-can, PENG Yun-xiao, LIU Guang-long, <i>et al.</i> (563)
Preparation and Phosphorus Removal Mechanism of Highly Efficient Phosphorus Adsorbent Mg/Al-LDO	WANG Wei-dong, HAO Rui-xia, ZHANG Xiao-xian, <i>et al.</i> (572)
Efficiency and Mechanism of Nitrogen and Phosphorus Removal in Modified Zeolite Wetland	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Le-zhong, <i>et al.</i> (580)
Repression of Nitrogen and Phosphorus Release from Lakeshore Sediment by Five Littoral-zone Plants	YAO Cheng, HU Xiao-zhen, LU Shao-yong, <i>et al.</i> (589)
Simulated Desorption Kinetics of Lead by the Dominant Plant Roots Released Low Molecular Weight Organic Acids from the Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir	HE Yuan-jie, LIU Jiang, JIANG Tao, <i>et al.</i> (600)
Experimental Research of Hg ²⁺ Removal by TiO ₂ /Bentonite Composite	TANG Xing-ping, ZHOU Xiong, ZHANG Jin-yang, <i>et al.</i> (608)
Impact of Ammonia and H ₂ O ₂ on Bromate and Disinfection By-products Control	WANG Yong-jing, DU Xu, JIN Meng, <i>et al.</i> (616)
Influencing Factors of Bacterial Activity in Water Distribution Networks	WANG Xiao-dan, ZHAO Xin-hua, <i>et al.</i> (622)
Adsorptive Remediation of Cr(VI) Contaminated Groundwater with Chemically Synthesized Schwertmannite	ZHU Li-chao, LIU Yuan-yuan, LI Wei-min, <i>et al.</i> (629)
Characteristics and Mechanism of Hybrid Ozonation-Coagulation Process in Wastewater Reclamation	HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, <i>et al.</i> (640)
Nitrogen Removal Effect and Conversion Characteristics of Nitrous Oxide in Single-stage and Multi-stage A/O Processes	GUO Chang-zi, ZHANG Feng-yan, LIU Fu-yu, <i>et al.</i> (647)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX with Different Organic Carbon Sources	GUAN Yong-jie, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (654)
Operational Performance and Microbial Community Structure in a Completely Mixed Aeration System	WANG Shuo, XU Qiao, ZHANG Guang-sheng, <i>et al.</i> (665)
Start-up of Combined Floc-granule CANON Process and the Effects of SRT on Reactor Performance	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (672)
Effects of Free Ammonia Regulation on the Performance of High Solid Anaerobic Digesters with Dewatered Sludge	DAI Xiao-hu, HE Jin, YAN Han, <i>et al.</i> (679)
Highly Efficient Bioflocculation of Microalgae Using <i>Mucor circinelloides</i>	GU Qiong, JIN Wen-biao, CHEN Yuan-qing, <i>et al.</i> (688)
Effect of Zero Valent Iron on the Decline of Tetracycline Resistance Genes and Class 1 Integrons During Thermophilic Anaerobic Digestion of Sludge	WEI Xin, XUE Shun-li, YANG Fan, <i>et al.</i> (697)
Concentration, Sources and Ecological Risks of PAHs of Different Land Use Types in Shenfu New City	WANG Jing, LIU Ming-li, ZHANG Shi-chao, <i>et al.</i> (703)
Compositions, Sources and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dusts from Driving-schools in a City of Henan Province, China	CHEN Yi-nan, MA Jian-hua, DUAN Hai-jing, <i>et al.</i> (711)
Remediation of Decabromodiphenyl Ether Contaminated Sediment Through Plant Roots Enhanced by Exogenous Microbes	YANG Lei-feng, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (721)
Impacts of Bioremediation on Microbial Communities and Different Forms of Nitrogen in Petroleum Contaminated Soil	YE Xi-qiong, WU Man-li, CHEN Kai-li, <i>et al.</i> (728)
Effects of <i>Rhodopseudomonas palustris</i> PSB06 on Pepper Rhizosphere Microbial Community Structure	LUO Lu-yun, JIN De-cai, ZUO Hui, <i>et al.</i> (735)
Effect of Reclaimed Water on Bacterial Community Composition and Function in Urban River Sediment	DI Yan-ming, WANG Guang-xuan, HUANG Xing-ru, <i>et al.</i> (743)
Effects of Different Vegetation Types and Reclamation Years on Soil Bacterial Community Structure in Reclaimed Mine Areas	HE Long, LI Yan-qin, LI Bin-chun, <i>et al.</i> (752)
Characteristic of Abundances and Diversity of Carbon Dioxide Fixation Microbes in Paddy Soils	LIU Qiong, WEI Xiao-meng, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (760)
Effects of Biochar Pyrolyzed at Varying Temperatures on Soil Organic Carbon and Its Components: Influence on the Composition and Properties of Humic Substances	ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, <i>et al.</i> (769)
Straw Composts with Composite Inoculants and Their Effects on Soil Carbon and Nitrogen Contents and Enzyme Activity	NIE Wen-han, QI Zhi-ping, FENG Hai-wei, <i>et al.</i> (783)
Comparative Analysis on Effect of Wheat Straw and Its Biochar Amendment on Net Global Warming Potential Under Wheat-Maize Rotation Ecosystem in the Guanzhong Plain	CHENG Gong, CHEN Jing, LIU Jing-jing, <i>et al.</i> (792)
Isolation and Identification of a Chlorobenzene-degrading Bacterium and Its Degradation Characteristics	YE Jie-xu, LIN Tong-hui, LUO Yu-hao, <i>et al.</i> (802)
Isolation, Identification and Metabolic Characteristics of a Heterotrophic Denitrifying Sulfur Bacterial Strain	TAN Wen-bo, MA Xiao-dan, HUANG Cong, <i>et al.</i> (809)
Effects of Continuous Application of Sewage Sludge Compost on Heavy Metals Accumulation and Mobility Characteristics in Soil Profile and on Heavy Metals Uptake of Wheat	SUN Na, SHANG He-ping, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (815)
Effects of Nitrogen Application on Selenium Uptake, Translocation and Distribution in Winter Wheat	CHEN Yu-peng, PENG Qin, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (825)
Accumulation and Biotransformation in Typical Freshwater Algae Species Influenced by Titanium Dioxide Nanoparticles Under Long-term Exposure	LI Jin-li, WANG Zhen-hong, YAN Ya-meng, <i>et al.</i> (832)
Sorption of <i>p</i> -Nitrophenol by Biochars of Corn cob Prepared at Different Pyrolysis Temperatures	MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, <i>et al.</i> (837)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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)

2017年2月15日 第38卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 38 No. 2 Feb. 15, 2017

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	北京宝昌彩色印刷有限公司	Printed	by	Beijing Baochang Color Printing Co., Ltd.
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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: 140.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人

ISSN 0250-3301



9 770250 330172