

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第4期

Vol.35 No.4

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2008 ~2012 年上海黑碳浓度变化特征分析	王洪强, 贺千山, 陈勇航, 亢燕铭 (1215)
乌鲁木齐市东南郊一次降雪过程的化学组成及其悬浮态颗粒形态特征	陆辉, 魏文寿, 崔彩霞, 何清, 王瑶 (1223)
典型地区大气中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂的水平及组成分布	吴辉, 金军, 王英, 李明圆, 何松洁, 徐萌, 孙一鸣 (1230)
某焦化厂周边大气 PM ₁₀ 重金属来源及健康风险评价	董婷, 李天昕, 赵秀阁, 曹素珍, 王贝贝, 马瑾, 段小丽 (1238)
基于车流和大气污染物浓度同步增量的机动车平均排放因子估算方法	李润奎, 赵彤, 李志鹏, 丁文军, 崔骁勇, 许群, 宋现锋 (1245)
珠江三角洲地区硫和氮沉降临界负荷研究	孙成玲, 谢绍东 (1250)
低温等离子体-生物法处理硫化氢气体研究	李华琴, 何觉聪, 陈洲洋, 黎宝仁, 黄倩茹, 张再利, 魏在山 (1256)
太子河流域莠去津的空间分布及风险评价	郑磊, 张依章, 张远, 朱鲁生, 王志强 (1263)
一种大批量测定沉积物微量间隙水样品中溶解态磷和铁含量的方法	王燕, 朱春刚, 许笛, 丁士明 (1271)
外源营养盐输入后水体中营养盐浓度的时空变化	傅玲, 赵凯, 王国祥, 欧媛, 范嫻, 毛丽娜, 张佳, 韩睿明 (1278)
基于物理过程的矿区地下水污染风险评价	孙法圣, 程品, 张博 (1285)
重庆典型岩溶地下水系统水文地球化学特征研究	杨平恒, 卢丙清, 贺秋芳, 陈雪彬 (1290)
重庆老龙洞地下河流域氮、磷及微生物污染调查研究	蓝家程, 杨平恒, 任坤, 陈雪彬, 徐昕, 胡宁 (1297)
苦草 (<i>Vallisneria natans</i>) 根系对沉积物中各形态磷的影响	李振国, 王国祥, 张佳, 马久远, 魏宏农, 俞振飞 (1304)
循环廊道湿地中氮归趋过程模拟研究	彭剑峰, 宋永会, 袁鹏, 张雪妍, 胡小明 (1311)
不同环境因素下太湖中四环素的自然消减	段伦超, 王凤贺, 纪莹雪, 张帆, 赵斌, 王国祥 (1318)
再生水中 5 种抗生素抗性菌的紫外线灭活及复活特性研究	黄晶晶, 汤芳, 席劲璇, 庞宇辰, 胡洪营 (1326)
二级处理出水的 UV-TiO ₂ 消毒及大肠杆菌和粪肠球菌光复活试验	王西峰, 龚昕, 胡晓莲, 任伯帜 (1332)
水中 C ₆₀ 纳米颗粒的稳定性研究	方华, 沈冰冰, 荆洁, 陆继来, 王媛 (1337)
XDLVO 理论解析不同离子条件下海藻酸钠微滤膜污染	赵应许, 纵瑞强, 高欣玉, 谢慧君, 殷永泉, 梁爽 (1343)
纳米零价铁催化过氧化氢强化修复 4-氯硝基苯污染地下水的研究	付融冰 (1351)
共存氯苯类同系物对六氯苯厌氧降解活性的影响	王琪, 刘辉, 姜林, 唐军 (1358)
硫酸盐还原生物滤池对含镉废水去除效果试验研究	吴宣, 谭科艳, 胡希佳, 顾远, 杨宏 (1366)
基于氮平衡原理对南方污水处理厂中试脱氮工艺调控策略研究	姜应和, 刘佩炬, 王磊, 田中凯, 刘小英 (1372)
模拟电镀污泥阴离子浸出液对氧化亚铁硫杆菌活性的影响	陈燕, 黄芳, 谢鑫源 (1377)
电活性生物膜介导 Cu ²⁺ 生物还原的试验研究	刘毅, 周顺桂, 袁勇, 刘志 (1384)
模拟废旧线路板生物浸出液中铜的回收	程丹, 朱能武, 吴平霄, 邹定辉, 邢翊佳 (1391)
填埋垃圾浸提液与地下水污染物组成差异及成因	何小松, 余红, 席北斗, 崔东宇, 潘红卫, 李丹 (1399)
化学合成施氏矿物与 H ₂ O ₂ 共存体系下光化学处理垃圾渗滤液的研究	王鹤茹, 宋永伟, 徐峙辉, 崔春红, 周立祥 (1407)
处理 BPA 模拟废水的 SBR 工况参数对污泥有机毒性的影响研究	杨娜, 陈秀荣, 林逢凯, 黄华, 章斐, 赵骏, 丁毅 (1414)
剩余污泥厌氧消化甲烷生成势与产甲烷菌多样性的比较研究	董慧岭, 季民 (1421)
锰氧化菌 <i>Aminobacter</i> sp. H1 的分离鉴定及其锰氧化机制研究	晏平, 姜理英, 陈建孟, 何智敏, 肖少丹, 蒋铁锋 (1428)
1 株铁基质自养反硝化菌的脱氮特性	王弘宇, 杨开, 张倩, 季斌, 陈丹, 孙宇翀, 田俊 (1437)
碘普罗胺降解菌 <i>Pseudomonas</i> sp. I-24 共代谢降解性能研究	徐冰洁, 高品, 薛翌, 何梦琦, 吴凡 (1443)
利用流式细胞术研究鞘氨醇单胞菌 GY2B 降解非过程中细菌表面特性的变化	张梦露, 党志, 伍凤姬, 梁旭军, 郭楚玲, 卢桂宁, 杨琛 (1449)
毒性有机物 BPA 与普通小球藻的相互影响特性研究	陈善佳, 陈秀荣, 闫龙, 赵建国, 章斐, 江子建 (1457)
缺镁胁迫对普通小球藻光合生理及油脂积累的影响	王珊, 赵树欣, 魏长龙, 于水燕, 史吉平, 张保国 (1462)
微囊藻毒素对水稻根系生长和抗氧化系统的影响	王妮敏, 邓琦, 邹华, 梁婢娟 (1468)
东北春大豆品种东生 1 号对臭氧胁迫的响应	张巍巍, 王光华, 王美玉, 刘晓冰, 冯兆忠 (1473)
生物结皮的发育演替与微生物生物量变化	吴丽, 张高科, 陈晓国, 兰书斌, 张德禄, 胡春香 (1479)
老化土壤中铅对赤子爱胜蚓生长及繁殖的影响	陈丽红, 刘征涛, 方征, 王晓南, 王婉华 (1486)
土壤重金属镉标准值差异比较研究与建议	赵晓军, 陆泗进, 许人骥, 李伯苓, 吴国平, 魏复盛 (1491)
藏北可可西里地区土壤元素背景值研究	柏建坤, 王建力, 李潮流, 康世昌, 陈鹏飞 (1498)
三峡库区香溪河消落带及库岸土壤重金属迁移特征及来源分析	胥焘, 王飞, 郭强, 聂小倩, 黄应平, 陈俊 (1502)
浙江海宁电镀工业园区周边土壤重金属污染特征及生态风险分析	厉炯慧, 翁珊, 方婧, 黄佳蕾, 陆芳华, 卢宇浩, 张洪铭 (1509)
西湖景区土壤典型重金属污染物的来源及空间分布特征	张海珍, 唐宇力, 陆骏, 周虹, 徐芸茜, 陈川, 赵赞, 王美娥 (1516)
生活垃圾焚烧厂周边土壤汞污染特征及评价	解惠婷, 张承中, 徐峰, 李海凤, 田振宇, 唐琛, 刘文彬 (1523)
上海滴水湖周边土壤和沉积物对磷的吸附特征	诸葛祥真, 毕春娟, 陈振楼, 张焕焕, 倪玮怡 (1531)
SDBS/Na ⁺ 对红壤胶体悬液稳定性的影响	唐颖, 李航, 朱华玲, 田锐, 高晓丹 (1540)
稳定化处理对矿渣中重金属迁移转化的影响研究	赵述华, 陈志良, 张太平, 潘伟斌, 彭晓春, 车融, 欧英娟, 雷国建, 周鼎 (1548)
藻类水体 Cd ²⁺ 毒性快速监测新方法研究	段静波, 刘文清, 张玉钧, 赵南京, 殷高方, 肖雪, 余晓娅, 方丽 (1555)
用于 1,3-二硝基苯快速检测的免疫传感器研究	龙峰, 施汉昌, 王洪臣, 盛建武 (1561)
Mg/Al 水滑石微波共沉淀法合成及其对 BrO ₃ ⁻ 吸附性能的研究	钟琼, 李欢 (1566)
污染场地修复决策支持系统的几个关键问题探讨	廖晓勇, 陶欢, 阎秀兰, 赵丹, 林龙勇, 李尤 (1576)
城市区域土壤铅含量空间变异的多尺度研究进展	杨孟, 李凤英, 刁一伟, 吴丹 (1586)
水中细菌内毒素污染特性及检测方法研究进展	张灿, 刘文君, 张明露, 田芳, 杨毅, 安代志 (1597)
六价铬细菌还原的分子机制研究进展	李斗, 赵由才, 宋立岩, 尹雅洁, 王洋清, 徐中慧 (1602)
农副食品加工业高浓度废水的厌氧膜生物反应器技术	魏源送, 郁达伟, 曹磊 (1613)
《环境科学》征稿简则 (1427) 《环境科学》征订启事 (1497) 信息 (1383, 1390, 1398, 1560)	

Mg/Al 水滑石微波共沉淀法合成及其对 BrO_3^- 吸附性能的研究

钟琼^{1,2}, 李欢¹

(1. 长沙环境保护职业技术学院, 长沙 410004; 2. 中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 采用微波共沉淀法和普通共沉淀法合成了 Mg/Al 水滑石, 分别记做 Mg/Al LDHs-MW 和 Mg/Al LDHs-H. 通过 XRD、BET、SEM 和 FT-IR 等手段对 Mg/Al 水滑石结构进行表征. 结果表明, 微波共沉淀法合成的水滑石结晶度较好、粒径较小, 孔径为 41.13 nm, 粒径为 427.08 nm. 序批次实验考察了投加量、溶液 pH 值和再生次数等因素对溴酸根(BrO_3^-)吸附性能的影响. 结果表明, Mg/Al 水滑石吸附 BrO_3^- 过程可用准二级动力学模型描述, 吸附规律符合 Langmuir 等温吸附方程. 对比 Mg/Al LDHs-H 的饱和吸附量($q_0 = 288.74 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), Mg/Al LDHs-MW 对 BrO_3^- 具有更强的吸附能力($q_0 = 321.26 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$). 在动态连续流条件下, 利用 Thomas 模型模拟 3 组 Mg/Al LDHs-MW 对 BrO_3^- 的动态吸附数据, 拟合得到吸附柱最大的吸附容量为 $288.81 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. 当填料高度为 10 cm, 进水浓度为 $800 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 进水流量为 $4.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 模型的相关性系数为 0.92, 表明实验数据与模拟穿透曲线吻合.

关键词: Mg/Al 水滑石; BrO_3^- ; 吸附动力学; 等温吸附方程; Thomas 模型

中图分类号: X131; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)04-1566-10 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.04.053

Mg/Al Layered Double Hydroxides Prepared by Microwave-Assisted Co-Precipitation Method for the Removal of Bromate

ZHONG Qiong^{1,2}, LI Huan¹

(1. Changsha Environmental Protection College, Changsha 410004, China; 2. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this paper, Mg/Al layered double hydroxides (Mg/Al LDHs) were prepared by the microwave-assisted co-precipitation method and the conventional co-precipitation method. The samples were labeled as Mg/Al LDHs-MW and Mg/Al LDHs-H, respectively. Mg/Al LDHs were characterized by X-ray diffractometer (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FT-IR). The results showed that the application of microwave in the preparation process promoted the formation of smaller pore diameter and higher crystallinity particles. The pore size and particle size of Mg/Al LDHs-MW were 41.13 nm and 427.08 nm, respectively. Batch experiments were investigated to evaluate the effect of dosage, initial pH and regeneration frequencies for bromate removal. The conclusion showed that the process of bromate removal on Mg/Al LDHs could be described by the pseudo-second kinetic model. The Langmuir isotherm well described the experimental data, and the Mg/Al LDHs-MW has a stronger adsorption capacity while the maximum adsorption capacity (q_0) of Mg/Al LDHs-MW for bromate was $321.26 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ which was larger than the q_0 ($288.74 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) of Mg/Al LDHs-H. For the continuous fixed-bed column, model simulations using the Thomas model showed that the experimental data obtained at three different columns packed with Mg/Al LDHs-MW were able to predict breakthrough curves. Simulating the maximum adsorption capacity of adsorption column for bromate removal was $288.81 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. When the bed depth was 10 cm, inlet concentration was $800 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and flow rate was $4.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, the correlation coefficient of model was 0.92, indicating that the experimental data was described well by the Thomas model.

Key words: Mg/Al layered double hydroxides; bromate; adsorption kinetics; isotherm equation; Thomas model

溴酸盐(BrO_3^-)是在给水中存在溴离子(Br^-), 并采用臭氧消毒或加氯消毒后产生的有毒副产物^[1], 如果水体中的 Br^- 浓度超过 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 臭氧消毒后 Br^- 通过与臭氧和羟基自由基结合形成 BrO_3^- ^[2]. 当小白鼠持续饮用含过量 BrO_3^- 的水源时, 肾脏细胞患肿瘤的几率会显著增加^[3, 4]; 虽然缺乏人类长期接触 BrO_3^- 后的研究数据, 在毒理致癌性分级上 BrO_3^- 被国际癌症研究机构定为 2B 级

(较高致癌可能性)的潜在致癌物. WHO(世界卫生组织)1994 颁布的卫生标准中规定饮用水 BrO_3^- 浓度低于 $25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; USEPA(美国环保署)要求饮用水 BrO_3^- 的 MCL(最大污染水平)^[5] 不得高于 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 并将过渡到更为严格的标准; 我国对于饮

收稿日期: 2013-08-01; 修订日期: 2013-10-23

作者简介: 钟琼(1968~), 女, 副教授, 主要研究方向为水污染控制工程科学, E-mail: zhongqiong5302@163.com

用水臭氧消毒产生的溴酸盐副产物研究较晚,2007年7月才开始在全国范围内实施新的《生活饮用水卫生标准》,规定在使用臭氧消毒时,饮用水中 BrO_3^- 的限值为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ [6]。在2011年9月7日国家质检总局公布的对国内瓶(桶)装饮用水质量抽查检测结果显示,有6种饮用水中含有高浓度致癌物质溴酸盐,诸多曾被公认的优质水,如今竟成了致癌水、要命水。由于 BrO_3^- 已经直接危及人体健康乃至生命安全,且一经形成很难被好氧生物降解。因此,研究饮用水消毒后产生的溴酸盐副产物并采取去除 BrO_3^- 的措施,具有广泛的应用价值和深远的社会意义。

由于 BrO_3^- 的高稳定性和难降解性,一般的过滤、沉淀等传统方法很难实现 BrO_3^- 的去除 [7]。目前,溴酸盐的去除方法主要包括吸附法 [8]、零价铁还原法 [9]、离子交换法 [10]、生物降解法 [11, 12]。由于吸附法经济实用、易于操作,采用水滑石类材料作为新型吸附剂去除 BrO_3^- 的方法已被研究应用 [13, 14]。水滑石类材料(LDHs)是一类由带正电荷层和层间填充带负电荷的阴离子所构成的阴离子型层状化合物,其分子式为 $[\text{M}_{1-x}^{2+} \text{M}_x^{3+} (\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}_{x/n})^{n-} m \text{H}_2\text{O}$,其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别代表二价和三价阳离子, A^{n-} 代表 n 价阴离子,具有可调变的组成及良好的吸附稳定性和离子交换性。学者 Chitrakar 等 [15] 研究了共沉淀法合成的 Mg/Al 水滑石及焙烧后的水滑石对水中微量 BrO_3^- 的去除; Goh 等 [14] 考察了共存离子及天然有机物存在的条件下,共沉淀法合成的纳米 Mg/Al 水滑石对有毒含氧阴离子 (AsO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 VO_4^{3-} 和 BrO_3^-) 的吸附作用。由于共沉淀法合成水滑石需要加热及较长的陈化时间,且会生成不稳定的大分子水滑石颗粒 [16, 17],本研究拟采用微波共沉淀法代替传统的共沉淀法合成 Mg/Al 水滑石,与传统加热共沉淀法相比,微波加热快速、高效、无滞后性而且操作方便,其快速加热的热效应能在短时间内提高晶体的结晶度,已被广泛应用于晶体的合成工艺中 [18, 19]。然而,利用微波共沉淀法合成 Mg/Al 水滑石,及去除水体中的 BrO_3^- ,目前尚鲜有报道。

本研究采用微波法共沉淀法合成 Mg/Al 水滑石,并通过 XRD、BET、SEM 和 FT-IR 表征方法,与普通共沉淀法合成的 Mg/Al 水滑石结构进行了比较;利用吸附动力学和吸附等温实验考察了两者在不同条件下对 BrO_3^- 的吸附速率和饱和吸附量;最后,在动态连续流条件下,利用 Thomas 模型模拟了

微波共沉淀法合成的水滑石对 BrO_3^- 的去除过程,以期降低水体中 BrO_3^- 提供了实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR,天津市密科欧化学试剂有限公司); $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (AR,天津市大茂化学试剂厂); NaOH (AR,湖南汇虹试剂有限公司); Na_2CO_3 (AR,天津市大茂化学试剂厂); NaBrO_3 (AR,天津市密科欧化学试剂有限公司); KBr (SP,天津市博君科技有限公司);其他试剂均为分析纯。实验中所用溶液均由超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 配制。

1.2 Mg/Al 水滑石的制备及表征方法

1.2.1 Mg/Al 水滑石的制备

Mg/Al 水滑石的合成利用微波共沉淀法制备。按 Mg/Al 的摩尔投料比为 3 配制成混合盐溶液。用分析天平准确称取硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 18.94 g 和硫酸铝 [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$] 8.79 g,溶于 200 mL 超纯水中,配成混合盐溶液。另称取无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 8.41 g 和氢氧化钠 (NaOH) 33.53 g 溶于 200 mL 超纯水中配成混合碱溶液。采用酸碱式滴定管将碱溶液与盐溶液以一定的速度均匀混合在 500 mL 烧杯中,搅拌并控制溶液 pH 为 9,反应时间 30 min,得到白色悬浮液。将上述悬浮液置于可控温的微波炉中,于 90°C 微波共沉淀 15 min 后抽滤,用 200 mL 超纯水洗涤 2 次,在烘箱 90°C 下干燥 24 h 后,研磨得到水滑石样品,记做 Mg/Al LDHs-MW。

采用普通共沉淀法,重复上述白色悬浮液合成步骤,将得到的白色悬浮置于 90°C 的恒温水浴锅中共沉淀 240 min 后抽滤,用 200 mL 超纯水洗涤 2 次,在烘箱 90°C 下干燥 24 h 后,研磨得到水滑石样品,记做 Mg/Al LDHs-H。

1.2.2 表征及分析方法

用 X 射线衍射仪 (D5000,德国) 对样品结构进行表征, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射源, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$,管电压 36 kV,管电流 30 mA,扫描速率 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, $2^\circ \sim 80^\circ$ 扫描; FT-IR 光谱采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR-8400S,日本) 在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 扫描得到;样品形貌特征由场发射扫描电子显微镜 (JSM-6700F,日本) 拍摄观察,工作电压 5 kV,放大倍数 2 万倍。样品比表面积采用 BET 方法通过 N_2 气体的物理吸附脱附来测定 (NOVA-1000e,美国)。样品粒径采用 Zeta 电位和微粒粒径分析仪测定 (Nano-ZS,英国),通过多指数模型分析曲线方程得到扩散系数

分布,计算出粒子平均直径. 溶液中 BrO_3^- 和 Br^- 的检测采用离子色谱法(ICS-900,美国). 色谱条件:阴离子分析柱为 Dionex IonPac AS19 (4 mm $\times$ 250 mm),阴离子保护柱为 Dionex IonPac AG19, MMS 300 抑制器为 Dionex MMS 300,淋洗液采用优级纯 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 配置. 实验所用超纯水均由密理博超纯水机制取(Mili-Q,美国).

1.3 Mg/Al 水滑石吸附 BrO_3^- 的静态实验

1.3.1 Mg/Al 水滑石投加量对吸附 BrO_3^- 的影响

分别称取一定质量的 Mg/Al LDHs-MW 和 Mg/Al LDHs-H 加入不同的 250 mL 烧杯中,加入 200 mL 浓度为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BrO_3^- 溶液,在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴下,以恒定速率 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h,取上清液测定 BrO_3^- 浓度变化.

1.3.2 初始 pH 值对吸附 BrO_3^- 的影响

分别称取 0.2 g 的 Mg/Al LDHs-MW 和 Mg/Al LDHs-H,加入初始 pH 值分别为 2.11、4.10、7.02、9.05、11.12, BrO_3^- 浓度为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液 200 mL,溶液的初始 pH 值用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液或 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节. 在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴下,以恒定速率 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h,取上清液测定 BrO_3^- 浓度变化.

1.3.3 Mg/Al 水滑石再生实验

将饱和吸附 BrO_3^- 的 Mg/Al LDHs-H 和 Mg/Al LDHs-MW 样品过滤风干,分别与 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液混合、浸泡 24 h,抽滤,并用 200 mL 超纯水冲洗 2 次,在 90°C 干燥 24 h,获得再生水滑石. 称取 0.2 g 再生水滑石样品,分别加到 200 mL 初始浓度为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BrO_3^- 溶液中,在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴条件下达到吸附平衡,测定再生 Mg/Al 水滑石的饱和吸附量. 吸附平衡后,重复上述步骤,测定第二次再生水滑石的饱和吸附量.

1.3.4 吸附动力学及吸附等温实验

分别称取 0.2 g 的 Mg/Al LDHs-MW 和 Mg/Al LDHs-H 加入到初始浓度为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,初始 pH = 7.0 的 BrO_3^- 溶液中,在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温水浴振荡条件下,每隔 2 h 测定溶液中 BrO_3^- 的剩余浓度.

称取 0.2 g 的 Mg/Al LDHs-MW,加入到 200 mL 不同浓度的 BrO_3^- 溶液中,在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴下,以恒定速率 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h,取上清液测定 BrO_3^- 平衡浓度,记录实验数据. 利用等温吸附方程拟合推算 Mg/Al LDHs-MW 吸附 BrO_3^- 的饱和吸

附量. 单位质量 Mg/Al LDHs-MW 吸附 BrO_3^- 的平衡吸附量 $q_e/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 通过式(1)计算:

$$q_e = \frac{V(c_0 - c_e)}{m} \quad (1)$$

式中, c_0 为吸附前 BrO_3^- 浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), c_e 为吸附平衡时 BrO_3^- 浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为 BrO_3^- 溶液体积 (L); m 为 Mg/Al LDHs-MW 投加量 (g).

1.4 Mg/Al LDHs-MW 吸附 BrO_3^- 的动态实验

实验所用的 2 根吸附柱皆为 $\phi 2 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$ 的有机玻璃管,分别填装高度为 10 cm、20 cm 和 30 cm 微波共沉淀法合成的 Mg/Al LDHs-MW,吸附柱两端填充医用棉花,设置了实验柱和一组平行柱,实验装置如图 1 所示. 实验采用上端进水的方式,通过蠕动泵控制进水流速,以恒定速率 $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 输送初始浓度 $c_0 = 800 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ BrO_3^- 溶液,通过阀门控制出水流速,出水收集在 1000 mL 烧杯中. 间隔一定时间取样测定 BrO_3^- 浓度,当出水浓度 $c_t/c_0 = 0.97^{[20]}$,视为吸附柱穿透,绘制 BrO_3^- 在吸附柱中的穿透曲线.

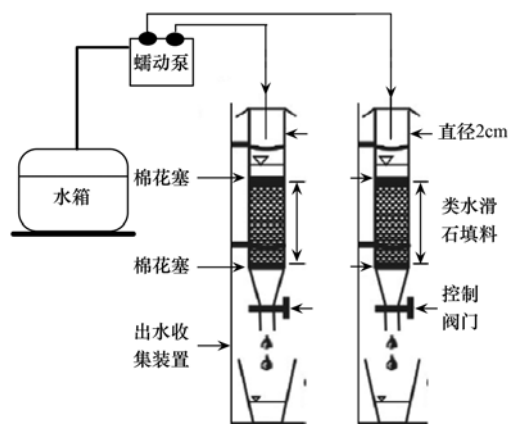


图1 动态实验装置示意

Fig. 1 Experimental set-up for continuous column studies

2 结果与分析

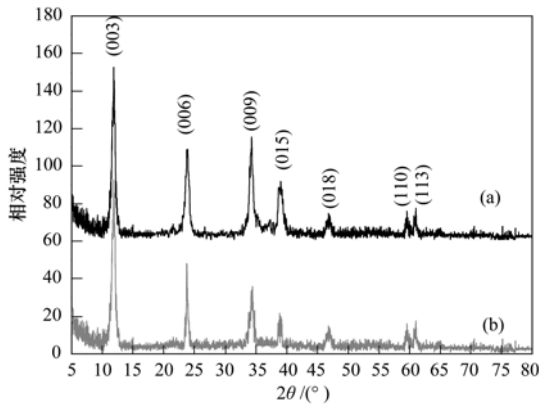
2.1 Mg/Al 水滑石的表征

2.1.1 XRD 分析

由水滑石的 XRD 图可以看出,利用微波共沉淀法[图 2(a)]和普通共沉淀法[图 2(b)]合成的水滑石样品衍射峰的形状和位置均基本相同,具有非常尖锐的特征性衍射峰,谱图基线平稳、衍射峰窄且强度高,说明结晶度较好. Mg/Al 水滑石的特征峰包括(003)、(006)、(009)、(015)、(018)、(110)和(113)晶面,图 2 中两个样品的 XRD 谱图与 Goh 等^[21]综述中所报道的水滑石结构的衍射峰特别吻

合. 说明合成的样品为 Mg/Al 水滑石.

图 2(b) 中的 (009)、(015) 特征峰面积比图 2(a) 中相同位置的特征峰面积要小, 且图 2(b) 谱图基线更加平稳, 表明微波共沉淀法合成的水滑石晶粒更小, 结晶度更高^[22].



(a) 普通共沉淀法制备的 Mg/Al LDHs-H;
(b) 微波共沉淀法制备的 Mg/Al LDHs-MW

图 2 不同制备方法的 Mg/Al 水滑石 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of Mg/Al LDHs prepared by different methods

表 1 Mg/Al LDHs-H 和 Mg/Al LDHs-MW 水滑石的比表面积和粒径参数

Table 1 Surface area and porosity of the Mg/Al LDHs-H and Mg/Al LDHs-MW

样品	$S_B/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_m/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_e/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_l/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	D_p/nm	P_s/nm
Mg/Al LDHs-H	206.34	6.03	200.31	0.31	60.09	512.46
Mg/Al LDHs-MW	256.83	3.49	253.34	0.43	41.13	427.08

石, 要共沉淀晶化 240 min, 才能得到水滑石颗粒. 而微波共沉淀法晶化时间仅需 15 min, 即可得到分散、片状的细小颗粒. 比较共沉淀时间, 可清楚地看出微波共沉淀法的优越性. 微波直接作用于反应分子, 能同时成核且能大幅度缩短晶化时间, 获得均匀细小的结晶颗粒减小了反应活化能, 从而加速了反应的进程, 提高了反应选择性和产率^[22], 因此微波共沉淀法不仅节省了时间, 更重要的是大幅度地降低了能耗.

2.1.3 FT-IR 分析

Mg/Al LDHs-H 与 Mg/Al LDHs-MW 水滑石的 IR 分析得到的红外光谱图如图 4 所示, 光谱峰形和峰位与文献^[23]相符, 比较发现两种方法合成的水滑石样品吸收峰的位置基本无明显变化. 在 3400 cm^{-1} 处存在着较明显的吸收, 主要与层间羟基中氢键的伸缩振动有关; 在 1631 cm^{-1} 处出现结晶水—OH 的弯曲振动峰, 这说明样品颗粒表面吸附或晶格层间插入相当数量的 H_2O 分子. 在 1385 cm^{-1} 处出现 CO_3^{2-} 中 C—O 不对称伸缩振动的分裂峰; 在 400

测定两种方法合成的水滑石比表面积参数和粒径参数见表 1. 其中, S_B 表示总比表面积; S_m 表示微孔比表面积; S_e 表示其他比表面积 (包括中孔比表面积和大孔比表面积); V_l 表示孔体积; D_p 表示孔径, P_s 表示粒径. 从表 1 中可以得知, Mg/Al LDHs-MW 比表面积 ($S_B = 256.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 比 Mg/Al LDHs-H 比表面积要大 ($S_B = 206.34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 且微孔和大孔比表面积都偏大. 同时, Mg/Al LDHs-MW 孔体积 ($V_l = 0.43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 大于 Mg/Al LDHs-H 孔体积 ($V_l = 0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), 但 Mg/Al LDHs-MW 平均粒径 ($P_s = 427.08 \text{ nm}$) 却小于 Mg/Al LDHs-H 粒径 ($P_s = 512.46 \text{ nm}$). Mg/Al LDHs-MW 较大的比表面积和较小的粒径有利于与 BrO_3^- 接触, 进而获得更好的吸附效果.

2.1.2 SEM 分析

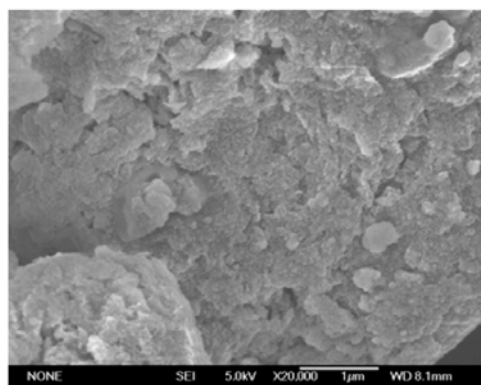
图 3 是放大 2 万倍后的 SEM 照片, 从图 3(a) 可见, Mg/Al LDHs-H 粒子团聚在一起, 而 Mg/Al LDHs-MW 粒子比较分散 [图 3(b)], 且为六边形层片状粒子; 采用普通共沉淀法合成同样配比的水滑

$\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 出现峰宽, 峰尖位置为 608 cm^{-1} , 其中包含 CO_3^{2-} 的面外变形 C—O 伸缩振动峰和面内弯曲振动特征峰; 在 451 cm^{-1} 附近出现的吸收峰归属为金属与氧的拉伸振动 (M—O—M), 表明水滑石结构是层状双金属氢氧化物^[24]. 综上所述, 微波共沉淀法和普通共沉淀法对水滑石结构中基团形成没有直接的影响.

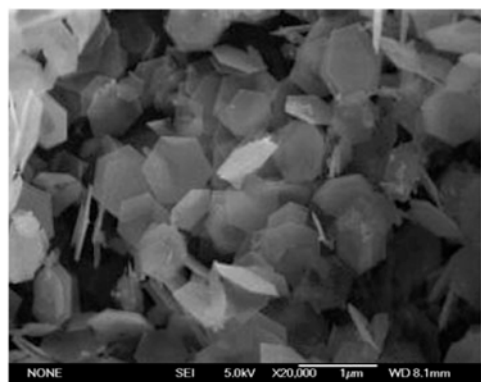
2.2 Mg/Al 水滑石吸附 BrO_3^- 的静态实验研究

2.2.1 Mg/Al 水滑石投加量对吸附 BrO_3^- 的影响

Mg/Al 水滑石是否能有效去除 BrO_3^- 与 Mg/Al 水滑石吸附点位数量紧密相关, 图 5 显示, 随着 Mg/Al 水滑石投加剂量增大, 溶液中 BrO_3^- 剩余浓度逐渐下降, 对 BrO_3^- 的去除率逐渐上升. 当水滑石的投加量为 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Mg/Al LDHs-H 对 BrO_3^- 的去除率为 43.83%, Mg/Al LDHs-MW 对 BrO_3^- 的去除率为 63.12%, 计算可知, 此时 Mg/Al LDHs-MW 的吸附量最大, 为 $501.16 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 且随着投加量的逐步增大, 单位吸附剂吸附量是逐步下降的; 当水滑石的投加剂量增大到 $2.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Mg/Al LDHs-H



(a) Mg/Al LDHs-H



(b) Mg/Al LDHs-MW

图 3 Mg/Al 水滑石的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of Mg/Al LDHs

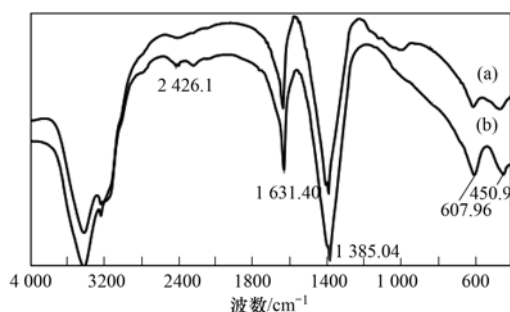
(a) 普通共沉淀法制备的 Mg/Al LDHs-H;
(b) 微波共沉淀法制备的 Mg/Al LDHs-MW

图 4 Mg/Al 水滑石的 FT-IR 图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of Mg/Al LDHs

和 Mg/Al LDHs-MW 对 BrO_3^- 的去除率相差不大, 分别为 89.47% 和 91.38%。

2.2.2 初始 pH 值对吸附 BrO_3^- 的影响

溶液初始 pH 值是固液界面体系中一个重要的影响因素, BrO_3^- 去除效果随溶液初始 pH 值变化如图 6 所示。在 $\text{pH} = 2$ 时, Mg/Al 水滑石对 BrO_3^- 去除率最低。由于水滑石是一种阴离子型层状化合物, 通过层间阴离子与外界阴离子进行离子交换实现对污染物的吸附去除^[21]。在 pH 值较低条件下, 溶液

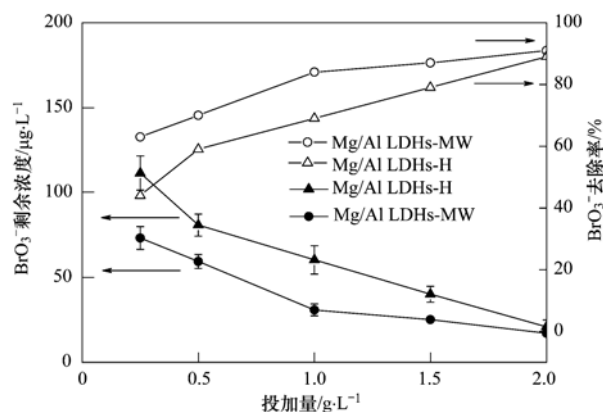
图 5 Mg/Al 水滑石投加量对 BrO_3^- 去除效果的影响

Fig. 5 Effects of dosage on bromate removal by Mg/Al LDHs

中存在大量的 Cl^- , 抑制了水滑石层间 SO_4^{2-} 与 BrO_3^- 的交换; 同时, 本身呈碱性的水滑石结构中的金属离子会析出, 造成结构破坏, 影响了对 BrO_3^- 的去除。在 pH 值为 2~4 时, 水滑石对 BrO_3^- 去除率逐渐升高, Mg/Al LDHs-H 和 Mg/Al LDHs-MW 对 BrO_3^- 的去除率达到 70.1% 和 85.4%; 在 pH 值为 4~10 区间内, 两者对 BrO_3^- 的去除率基本保持平稳; 当溶液 pH 值达到 12 时, 溶液中剩余 BrO_3^- 浓度升高, Mg/Al LDHs-H 和 Mg/Al LDHs-MW 对 BrO_3^- 的去除率均有下降。结果表明, 当溶液 pH 值范围在 4~10 之间, pH 值对 Mg/Al 水滑石去除 BrO_3^- 的结果影响较小。过酸和过碱环境都会抑制 Mg/Al 水滑石对 BrO_3^- 的吸附效果。

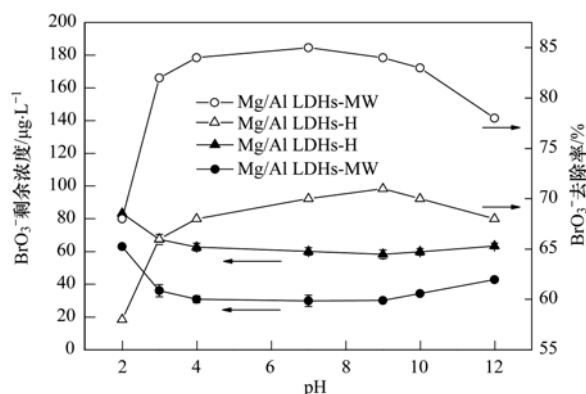
图 6 溶液初始 pH 值对 BrO_3^- 去除效果的影响

Fig. 6 Effects of initial pH on bromate removal by Mg/Al LDHs

2.2.3 Mg/Al 水滑石的再生效果

图 7 比较了初始和采用碱再生方法后水滑石对 BrO_3^- 的去除率, 随着再生次数的增加, 其对 BrO_3^- 的吸附能力逐渐降低。一次再生后, Mg/Al LDHs-H 和 Mg/Al LDHs-MW 对 BrO_3^- 的去除率降到 70% 以

下;当第二次再生后,对 BrO₃⁻ 的去除率均显著低于初始使用的样品,只有 48% 和 54%。

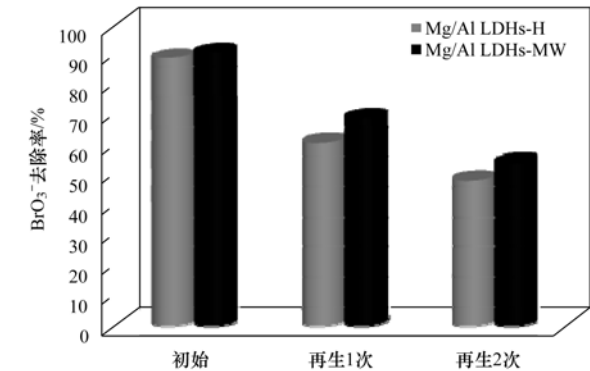


图7 初始及再生后的 Mg/Al 水滑石对溴酸盐的去除效果
Fig. 7 Bromate removal efficiency of MgAl LDHs-H and MgAl LDHs-MW as prepared and after regeneration

2.2.4 吸附动力学研究

以 t 时刻 BrO_3^- 的浓度 c_t 为纵坐标,时刻 t 为横坐标作吸附动力学曲线,如图 8。吸附 12 h 后,反应基本达到平衡。此时,投加 Mg/Al LDHs-H 溶液中的 BrO_3^- 剩余浓度为 $61.82 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,投加 Mg/Al LDHs-MW 溶液中的 BrO_3^- 剩余浓度为 $32.44 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

准一级和准二级反应动力学方程被广泛用于描

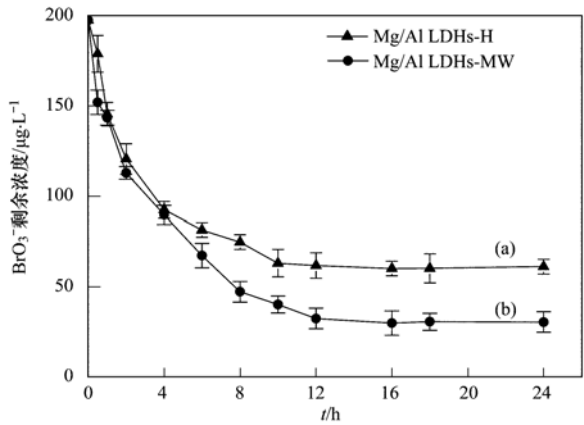


图8 Mg/Al 水滑石对 BrO₃⁻ 的吸附动力学曲线

Fig. 8 Effects of contact time on bromate removal by Mg/Al LDHs

述水滑石吸附含氧阴离子过程^[21],运用准一级及准二级动力学模型对 Mg/Al 水滑石吸附 BrO_3^- 的动力学进行了数据拟合,结果如图 9 及表 2 所示。表 2 中, q_e 、 q_t ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 分别为平衡时刻和 t 时刻 Mg/Al 水滑石对 BrO_3^- 的吸附量; k_1 (h^{-1}) 和 k_2 [$\text{g}\cdot(\mu\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] 分别为准一级和准二级反应动力学吸附速率。对图 9 数据进行回归分析,从斜率和截距可得到速率常数及平衡吸附量。

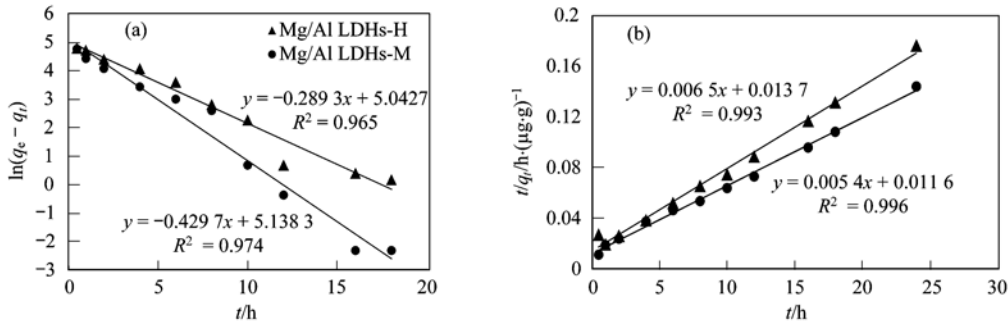


图9 Mg/Al 水滑石吸附 BrO₃⁻ 的动力学拟合曲线

Fig. 9 Kinetic curve fitting of bromate removal by Mg/Al LDHs

表 2 中,各模型拟合的相关系数均大于 0.960,但准二级动力学方程显然更适合该吸附过程,其相关系数大于 0.990,且计算得到的平衡吸附量和实验测得的值相差较小,说明 Mg/Al 水滑

石吸附 BrO_3^- 可用准二级动力学模型描述。通过准一级、准二级动力学方程拟合得到的 Mg/Al LDHs-MW 平衡吸附量都要大于 Mg/Al LDHs-H 的平衡吸附量。

表2 不同动力学模型对 Mg/Al 水滑石吸附 BrO₃⁻ 的拟合结果

样品	准一级动力学模型 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			准二级动力学模型 $t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$		
	k_1/h^{-1}	$q_e/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{g}\cdot(\mu\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$	$q_e/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
Mg/Al LDHs-H	0.289	155.887	0.965	0.003 08	153.846	0.993
Mg/Al LDHs-MW	0.430	170.426	0.974	0.002 51	185.186	0.996

2.2.5 吸附等温线研究

水处理常用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方

程对吸附数据进行拟合^[25], Langmuir 吸附等温方程线性形式为:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_0c_e} + \frac{1}{q_0} \tag{2}$$

Freundlich 吸附等温方程线性形式为:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e$$

式中, q_0 为饱和吸附量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), q_e 为平衡吸附量

($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), c_e 为吸附平衡时 BrO_3^- 的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), b 为朗缪尔常数, K_f 为 Freundlich 吸附系数, $1/n$ 为吸附常数. 根据 25℃ 时, 不同平衡浓度的平衡吸附量 (图 10), 分别以 $1/c_e$ 对 $1/q_e$ 作图及 $\ln q_e$ 对 $\ln c_e$ 作图, 对所得数据进行回归分析, 从斜率和截距可求得与吸附等温线有关的参数, 如表 3 所示.

表 3 BrO_3^- 在 Mg/Al 水滑石上的吸附等温线拟合参数

样品	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_0/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$	R^2	$1/n$	$K_f/\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$	R^2
Mg/Al LDHs-H	288.74	0.113	0.981	0.354	1.871	0.956
Mg/Al LDHs-MW	321.26	0.205	0.978	0.277	2.401	0.967

从表 3 可见, Mg/Al LDHs-H 和 Mg/Al LDHs-MW 对 BrO_3^- 的饱和吸附量 q_0 分别为 288.74 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 321.26 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 且 Langmuir 吸附等温方程可决系数 R^2 值均大于 0.97, 而 Freundlich 的 R^2 值均小于 0.97, 说明 Langmuir 单一的、均匀的模式能更好地描述 Mg/Al 水滑石对 BrO_3^- 的吸附过程. 由于 Langmuir 吸附模型通常体现吸附剂对目标物进行单分子层的均质吸附, 所以可推测 Mg/Al 水滑石表面的活性位点分布比较均匀, 主要发生均质的单分子层吸附^[25].

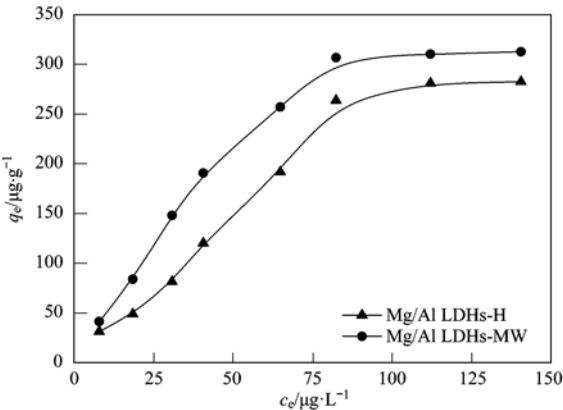


图 10 Mg/Al 水滑石的吸附等温线

Fig. 10 Isotherms of bromate removal by Mg/Al LDHs

2.3 Mg/Al LDHs-MW 吸附 BrO_3^- 的动态模拟

Thomas 模型是连续动态实验中应用比较广泛的模型, 它可以描述吸附柱吸附曲线以及吸附速率

常数和吸附容量^[26]. 模型可以描述为:

$$\frac{c_0}{c_t} = 1 + \exp\left(\frac{k_{th}}{Q}(q_0w - c_0V_{eff})\right) \tag{4}$$

式中, 穿透体积 $V_{eff} = Q\cdot t$, 模型的线性化表达式为^[27]:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t} - 1\right) = \frac{k_{th}q_0w}{Q} - k_{th}c_0t \tag{5}$$

式中, k_{th} 为模型速率常数 [$\text{L}\cdot(\mu\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$]; q_0 为吸附柱饱和吸附容量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); c_0 和 c_t 分别为进水 and 出水溴酸盐浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); w 为吸附剂质量 (g), Q 为进水流量 ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), t 为时间 (min).

采用线性化方法对模型进行处理, 以时间 t 为横坐标, $\ln[(c_0/c_t) - 1]$ 为纵坐标作图, 即可求出模型速率常数和吸附柱的饱和吸附量^[28], 模型参数详见表 4. 从中可知, 利用 Thomas 模型模拟 3 组动态吸附数据的相关性系数大于 0.8, 其中第一组的相关性系数为 0.92, 表明实验数据与理论数据比较吻合. 随着填料高度的增大, 模型的相关性系数降低, 速率常数也逐渐降低, 但柱的饱和吸附容量却逐渐升高, 3 组数据拟合得到的饱和吸附容量分别为: 211.64、241.36 和 288.81 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

利用模型拟合得到的数据与实验数据的比较见图 11. 结果表明, 随着填料层高度的增加, 穿透曲线和穿透时间 (出水浓度 $c_t/c_0 = 0.97$ 时表示穿透) 逐渐延长, 填料高度为 10、20 和 30 cm 时, 吸附柱的

表 4 Thomas 模型线性回归参数

柱高度 Z/cm	进水浓度 $c_0/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	进水流量 $Q/\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	速率常数 $k_{th}/\text{L}\cdot(\mu\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$	吸附容量 $q_0/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
10	800	4.0	7.37×10^{-3}	211.64	0.92
20	800	4.0	7.12×10^{-3}	241.36	0.87
30	800	4.0	6.42×10^{-3}	288.81	0.81

穿透时间分别为 262、313 和 397 h. 在 3 组模型穿透曲线中, 填料高度为 10 cm 和 30 cm 的穿透曲线较平滑, 表明 BrO_3^- 出水浓度波动较小, 吸附柱运行平稳.

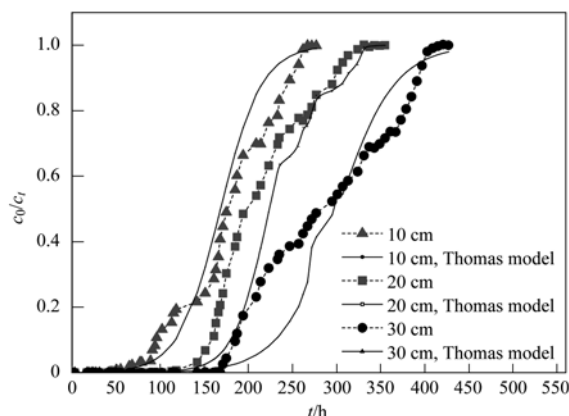


图 11 实验数据与 Thomas 模型数据的比较

Fig. 11 Comparison of the experimental and predicted breakthrough curves of bromate removal according to the Thomas model

3 讨论

通过微波共沉淀法合成的 Mg/Al LDHs-MW, 特征峰面积、晶粒的完整性会产生变化, 相比普通共沉淀法合成的 Mg/Al LDHs-H, 其粒子更分散、粒径更小, 说明微波可以对 Mg/Al 水滑石的晶粒成核产生影响, 这也为构建粒径更小、吸附性能更好的 Mg/Al 水滑石化合物提供了可能. 在微波加共沉淀过程中, 仅加热共沉淀 15 min, 即得到水滑石化合物. 而采用普通共沉淀法合成同样配比的 Mg/Al LDHs-H, 需共沉淀 240 min, 甚至更长时间, 才能得到水滑石化合物. 比较共沉淀时间, 可清楚地看出微波共沉淀法的优越性. 这是因为微波晶化能同时成核且能大幅度缩短晶化时间, 获得均匀细小的晶粒减小了反应活化能, 从而加速了反应的进程^[29]. 微波晶化时直接作用于反应分子, 对离子和极性分子的洛仑兹力作用, 使得这些分子运动或离子与分子之间的相对运动剧烈, 使颗粒或分子温度由内到外升高, 从而使得颗粒内部热运动和分子内部运动加剧, 从而使团聚的颗粒易被分散, 形成的结晶颗粒小且均匀.

静态吸附实验表明, 在相同条件下, Mg/Al LDHs-MW 比 Mg/Al LDHs-H 对 BrO_3^- 具有更强的吸附能力. 投加量实验和不同接触时间实验表明, 当两者对 BrO_3^- 吸附达到平衡时, 溶液中都剩余一定浓度的 BrO_3^- , 但 Mg/Al LDHs-MW 对 BrO_3^- 的去除率

($q = 85\%$) 大于 Mg/Al LDHs-H ($q = 71\%$). 在相同时间内, Mg/Al LDHs-MW 比 Mg/Al LDHs-H 能吸附更多 BrO_3^- . 通过计算这两种水滑石的单位吸附量发现, 随着投加量的增大, BrO_3^- 去除率逐渐增大, 但 Mg/Al 水滑石对 BrO_3^- 的单位吸附量却逐渐降低. 这与孙媛媛等^[25]研究 Mg/Al 双金属氧化物投加量对污染物去除影响实验中, 所得结果是一致的. 即单位吸附量随着投加量的增加而减小. Wu 等^[30]研究了煅烧后的 Zn/Al 水滑石对 ClO_4^- 的吸附, 认为这种高投加量低吸附量的吸附结果是由吸附剂表面点位不均匀所造成. 在低投加量条件下, Mg/Al 水滑石的所有结合点位处于暴露状态, 能快速与溶液中的 BrO_3^- 结合, 故吸附量高; 而在高投加量条件下, 虽然结合点位增加了, 但是 BrO_3^- 的量是一定的, 绝对吸附量的增加小于投加量的增加. 因此, 随着投加量的增加, 单位吸附量下降.

目前, 水滑石吸附水体中含氧阴离子的机制包括以下 3 种: 表面吸附、层间离子交换及焙烧水滑石吸附含氧阴离子后的重建结构^[21]. 其中, 离子交换是去除含氧阴离子污染物最主要的途径. 水滑石在吸附含氧阴离子的过程中, 容易受到 pH 及水体中共存阴离子的影响. 在研究溶液初始 pH 对 BrO_3^- 的吸附影响实验中, 调节溶液 pH 所用的溶液为 HCl, 在 $\text{pH} < 4$ 时, 溶液中存在大量的氯离子, 与 BrO_3^- 形成竞争吸附, 进而影响了 Mg/Al 水滑石对 BrO_3^- 的吸附; 同时, 在较低 pH 值条件下, 水滑石层状结构被破坏, 影响水滑石对污染物的吸附去除^[31, 32]. 较高的 pH 值条件下 (> 9), 由于 OH^- 的大量存在, 同样会与 BrO_3^- 形成竞争吸附, 影响 BrO_3^- 的去除效率. 当溶液 pH 值在 4 ~ 10 之间时, Mg/Al 水滑石对 BrO_3^- 的去除效率变化较小. Chitrakar 等^[15]对焙烧态的 Mg/Al 水滑石去除 BrO_3^- 进行了研究, 结果表明 pH 值在 4.0 ~ 9.0 范围内时, 焙烧态的 Mg/Al 水滑石对 BrO_3^- 的去除率基本保持稳定.

Mg/Al 水滑石吸附 BrO_3^- 可用准二级动力学模型描述, 这是由于准二级动力学模型包含了吸附的所有过程, 如 BrO_3^- 向 Mg/Al 水滑石表面扩散、从表面到活性点的扩散及最终的离子交换吸附, 其吸附速率受化学吸附、离子交换吸附限制^[33], 能够真实地反映 BrO_3^- 在 Mg/Al 水滑石上的吸附机制. 在 25℃ 条件下, 由 Langmuir 吸附等温方程所计算出的 Mg/Al LDHs-MW 对 BrO_3^- 饱和吸附量为 321.26

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 而通过实验测定的最大吸附量为 $311.61 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 实验测定数据略小于方程拟合数据, 实际值和理论值存在较小偏差, 这种偏差是由于实验中多种外界因素影响所致. 动态吸附实验表明, 随 Mg/Al LDHs-MW 填料高度增加, 穿透曲线上的穿透点向右移动, 穿透时间延长; 利用 Thomas 模型模拟 3 组动态吸附数据, 表明实验数据与理论数据比较吻合. 3 组数据拟合得到的最大饱和吸附容量为 $288.81 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 小于 Langmuir 等温方程拟合得到的静态饱和吸附量. Suksabye 等^[20]研究了以椰子壳作为填料的吸附柱对电镀废水中金属铬的吸附, 由于动态吸附过程中, 受溶液流速和外界条件的影响, 动态柱中椰子壳的吸附容量小于批次实验中测定的吸附容量.

4 结论

(1) 相比普通共沉淀法, 采用微波共沉淀法仅需 15 min 共沉淀即可获得均匀细小的 Mg/Al 水滑石, 合成的 Mg/Al LDHs-MW 平均粒径 ($P_s = 427.08 \text{ nm}$) 小于 Mg/Al LDHs-H ($P_s = 512.46 \text{ nm}$).

(2) Mg/Al LDHs-MW 对 BrO_3^- 有更强的吸附能力. 强酸 ($\text{pH} < 4$) 和强碱 ($\text{pH} > 10$) 条件下, 都会抑制水滑石对 BrO_3^- 的吸附作用; 在 pH 值为 4 ~ 10 区间内, Mg/Al LDHs-MW 和 Mg/Al LDHs-H 对 BrO_3^- 的去除率保持平稳, 分别为 84% 和 71%.

(3) Mg/Al 水滑石吸附 BrO_3^- 过程可用准一级和准二级动力学模型描述, 但准二级动力学方程更适合该吸附过程. 在温度为 25°C , Mg/Al 水滑石对 BrO_3^- 吸附行为符合 Langmuir 吸附等温方程, 计算 Mg/Al LDHs-H 和 Mg/Al LDHs-MW 的饱和吸附量 q_0 分别为 $288.74 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $321.26 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

(4) Mg/Al LDHs-MW 吸附 BrO_3^- 的动态实验中, 当填料高度为 10 cm 时, Thomas 模型拟合穿透曲线与实验数据吻合度最高; 随着填料层高度增加, 穿透时间延长, 利用模型拟合得到的最大吸附容量为 $288.81 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

致谢: 感谢中南大学冶金与环境学院柴立元教授的悉心指导.

参考文献:

- [1] Weinberg H S, Delcomyn C A, Unnam V. Bromate in chlorinated drinking waters: occurrence and implications for future regulation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(14): 3104-3110.
- [2] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: part II. disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine [J]. *Water Research*, 2003, **37**(7): 1469-1487.
- [3] Zhang X, De S D, Sun B, *et al.* Cellular and molecular mechanisms of bromate-induced cytotoxicity in human and rat kidney cells [J]. *Toxicology*, 2010, **269**(1): 13-23.
- [4] Campbell K C M. Bromate-induced ototoxicity [J]. *Toxicology*, 2006, **221**(2-3): 205-211.
- [5] Siddiqui M, Zhai W Y, Amg G, *et al.* Bromate ion removal by activated carbon [J]. *Water Research*, 1996, **30**(7): 1651-1660.
- [6] Xu C, Shi J, Zhou W, *et al.* Bromate removal from aqueous solutions by nano crystalline akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$)-coated quartz sand (CACQS) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **187**: 63-68.
- [7] Butler R A Y, Godley A, Lytton L, *et al.* Bromate environmental contamination: review of impact and possible treatment [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2005, **35**(3): 193-217.
- [8] Chitrakar R, Makita Y, Sonoda A, *et al.* Adsorption of trace levels of bromate from aqueous solution by organo-montmorillonite [J]. *Applied Clay Science*, 2011, **51**(3): 375-379.
- [9] Wang Q L, Snyder S, Kim J, *et al.* Aqueous ethanol modified nanoscale zerovalent iron in bromate reduction: synthesis, characterization, and reactivity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(9): 3292-3299.
- [10] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* Bromate ion-exchange properties of crystalline akaganeite [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **48**(4): 2107-2114.
- [11] Downing L S, Nerenberg R. Kinetics of microbial bromate reduction in a hydrogen-oxidizing, denitrifying biofilm reactor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, **98**(3): 543-550.
- [12] Assunção O A, Martins M, Silva G, *et al.* Bromate removal by anaerobic bacterial community: Mechanism and phylogenetic characterization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **197**: 237-243.
- [13] Chitrakar R, Makita Y, Sonoda A, *et al.* Fe-Al layered double hydroxides in bromate reduction: synthesis and reactivity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **354**(2): 798-803.
- [14] Goh K H, Lim T T. Influences of co-existing species on the sorption of toxic oxyanions from aqueous solution by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **180**(1-3): 401-408.
- [15] Chitrakar R, Sonoda A, Makita Y, *et al.* Calcined mg-al layered double hydroxides for uptake of trace levels of bromate from aqueous solution [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, **50**(15): 9280-9285.
- [16] Parida K M, Mohapatra L. Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: a novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **179**(1): 131-139.

- [17] Zhang J, Li Y, Zhou J Z, *et al.* Chromium (VI) and zinc (II) waste water co-treatment by forming layered double hydroxides: mechanism discussion via two different processes and application in real plating water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **205-206**: 111-117.
- [18] Benito P, Labajos F M, Rives V. Microwaves and layered double hydroxides: a smooth understanding [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2009, **81**(8): 1459-1471.
- [19] Trujillano R, Rico E, Vicente M A, *et al.* Rapid microwave-assisted synthesis of saponites and their use as oxidation catalysts [J]. *Applied Clay Science*, 2011, **53**(2): 326-330.
- [20] Suksabye P, Thiravetyan P, Nakbanpote W. Column study of chromium(VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **160**(1): 56-62.
- [21] Goh K H, Lim T T, Dong Z L. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review [J]. *Water Research*, 2008, **42**(6-7): 1343-1368.
- [22] Climent M. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, **225**(2): 316-326.
- [23] 张慧, 齐荣, 段雪. 镁铁和镁铝双羟基复合金属氧化物的结构和性能差异[J]. *无机化学学报*, 2002, **8**(18): 833-838.
- [24] Jiao F P, Chen X Q, Liu L, *et al.* Preparation and characterization of Mg-Al/Zn-Al layered double hydroxides intercalated with (+)-2, 3-di (p-toluy)l-tartaric acid [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2010, **964**(1-3): 152-157.
- [25] 孙媛媛, 曾希柏, 白玲玉. Mg/Al 双金属氧化物对 As(V) 吸附性能的研究[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(7): 1377-1385.
- [26] Kumar P A, Chakraborty S. Fixed-bed column study for hexavalent chromium removal and recovery by short-chain polyaniline synthesized on jute fiber[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**(2-3): 1086-1098.
- [27] Ahmad A A, Idris A, Hameed B H. Color and COD reduction from cotton textile processing wastewater by activated carbon derived from solid waste in column mode[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, **41**(1-3): 224-231.
- [28] Yan G, Viraraghavan T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2001, **78**(3): 243-249.
- [29] 陈春霞, 徐成华, 冯良荣, 等. 五元水滑石的微波晶化法合成及催化苯酚羟基化反应[J]. *化学通报*, 2005, **68**(2): 123-127.
- [30] Wu X M, Wang Y L, Xu L L, *et al.* Removal of perchlorate contaminants by calcined Zn/Al layered double hydroxides: Equilibrium, kinetics, and column studies [J]. *Desalination*, 2010, **256**(1-3): 136-140.
- [31] Zhong Y, Yang Q, Luo K, *et al.* Fe(II)-Al(III) layered double hydroxides prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method for the reduction of bromate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **250-251**: 345-353.
- [32] Yang Y, Gao N, Chu W, *et al.* Adsorption of perchlorate from aqueous solution by the calcination product of Mg/(Al-Fe) hydrotalcite-like compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **209-201**: 318-325.
- [33] Ijagbemi C O, Bake M H, Kim D S. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(1): 538-546.

CONTENTS

Analysis of Characteristics of Black Carbon Concentration in Shanghai from 2008 to 2012	WANG Hong-qiang, HE Qian-shan, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (1215)
Chemical Characteristics and Insoluble Particulates' Surface Morphology of a Snowfall Process in the Southeastern Suburb of Urumqi	LU Hui, WEI Wen-shou, CUI Cai-xia, <i>et al.</i> (1223)
Comparative Study of the Level and Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers and New Brominated Flame Retardants in the Atmosphere of Typical Urban	WU Hui, JIN Jun, WANG Ying, <i>et al.</i> (1230)
Source and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Ambient Air PM ₁₀ from One Coking Plant	DONG Ting, LI Tian-xin, ZHAO Xiu-ge, <i>et al.</i> (1238)
Estimation of Average Traffic Emission Factor Based on Synchronized Incremental Traffic Flow and Air Pollutant Concentration	LI Run-kui, ZHAO Tong, LI Zhi-peng, <i>et al.</i> (1245)
Study on Critical Loads of Sulfur and Nitrogen in the Pearl River Delta	SUN Cheng-ling, XIE Shao-dong (1250)
Hydrogen Sulfide Removal by the Combination of Non-Thermal Plasma and Biological Process	LI Hua-qin, HE Jue-cong, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (1256)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Atrazine in Taizi River Basin, China	ZHENG Lei, ZHANG Yi-zhang, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (1263)
Development of a Method for Measuring Dissolved Reactive Phosphorus (DRP) and Dissolved Ferrous Iron in Large Batch in Pore Water Samples of Sediments with Micro-volumes	WANG Yan, ZHU Chun-gang, XU Di, <i>et al.</i> (1271)
Temporal and Spatial Variation of Water Nutrient Level After Exogenous Nutrient Input	FU Ling, ZHAO Kai, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (1278)
Physical Process Based Risk Assessment of Groundwater Pollution in the Mining Area	SUN Fa-sheng, CHENG Pin, ZHANG Bo (1285)
Hydrogeochemical Characteristics of a Typical Karst Groundwater System in Chongqing	YANG Ping-heng, LU Bing-qing, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (1290)
Investigation of Nitrogen, Phosphorus and Microbial Contamination in Laolongdong Underground River System of Chongqing	LAN Jia-cheng, YANG Ping-heng, REN Kun, <i>et al.</i> (1297)
Effects on Phosphorus Fraction Distribution in Sediment by Roots of <i>Vallisneria spiralis</i>	LI Zhen-guo, WANG Guo-xiang, ZHANG Jia, <i>et al.</i> (1304)
Modeling Nitrogen Transformation in a Novel Circular-Flow Corridor Wetland	PENG Jian-feng, SONG Yong-hui, YUAN Peng, <i>et al.</i> (1311)
Natural Attenuation of Tetracycline in the Water of Taihu Lake Under Different Environmental Conditions	DUAN Lun-chao, WANG Feng-he, JI Ying-xue, <i>et al.</i> (1318)
Inactivation and Reactivation of Antibiotic-Resistant Bacteria During and After UV Disinfection in Reclaimed Water	HUANG Jing-jing, TANG Fang, XI Jin-ying, <i>et al.</i> (1326)
Photoreactivation of <i>Escherichia coli</i> and <i>Enterococcus faecalis</i> in the Secondary Effluent Disinfected by UV-TiO ₂	WANG Xi-feng, GONG Xin, HU Xiao-lian, <i>et al.</i> (1332)
Stability of C ₆₀ Nanoparticles in Aquatic Systems	FANG Hua, SHEN Bing-bing, JING Jie, <i>et al.</i> (1337)
Fouling Behavior of Sodium Alginate During Microfiltration at Various Ionic Compositions; XDLVO Approach	ZHAO Ying-xu, ZONG Rui-qiang, GAO Xin-yu, <i>et al.</i> (1343)
Enhanced Remediation of 4-Chloronitrobenzene Contaminated Groundwater with Nanoscale Zero-valence Iron (nZVI) Catalyzed Hydrogen Peroxide (H ₂ O ₂)	FU Rong-bing (1351)
Effect of the Coexistence of Chlorobenzene Homologue on Anaerobic Degradation of Hexachlorobenzene	WANG Qi, LIU Hui, JIANG Lin, <i>et al.</i> (1358)
Research on Removal Efficiency of Cd(II)-bearing Wastewater by Sulfate-reducing Biological Filter	WU Xuan, TAN Ke-yan, HU Xi-jia, <i>et al.</i> (1366)
Control Strategies of Nitrogen Removal Process in a Pilot Test of the Southern WWTP Based on the Nitrogen Balance	JIANG Ying-he, LIU Pei-ju, WANG Lei, <i>et al.</i> (1372)
Effect of Simulated Inorganic Anion Leaching Solution of Electroplating Sludge on the Bioactivity of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	CHEN Yan, HUANG Fang, XIE Xin-yuan (1377)
Microbial Reduction of Cu ²⁺ Mediated by Electroactive Biofilms	LIU Yi, ZHOU Shun-gui, YUAN Yong, <i>et al.</i> (1384)
Copper Recovery from Artificial Bioleaching Lixivium of Waste Printed Circuit Boards	CHENG Dan, ZHU Neng-wu, WU Ping-xiao, <i>et al.</i> (1391)
Difference of Contaminant Composition Between Landfill Leachates and Groundwater and Its Reasons	HE Xiao-song, YU Hong, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (1399)
Photochemical Degradation of Landfill Leachate Facilitated by Combined Schwertmannite and H ₂ O ₂	WANG He-ru, SONG Yong-wei, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> (1407)
Effects of Operating Parameters on Organic Toxicity of Sludge Treating Synthetic Bisphenol A Wastewater	YANG Na, CHEN Xiu-rong, LIN Feng-kai, <i>et al.</i> (1414)
Comparative Study on Biological Methane Potential and Methanogen Biodiversity in the Anaerobic Digestion of Excess Sludge	DONG Hui-yu, JI Min (1421)
Isolation and Identification of Mn Oxidizing Bacterium <i>Aminobacter</i> sp. H1 and Its Oxidation Mechanism	YAN Ping, JIANG Li-ying, CHEN Jian-meng, <i>et al.</i> (1428)
Nitrate Removal by a Strain of Nitrate-Dependent Fe(II)-Oxidizing Bacteria	WANG Hong-yu, YANG Kai, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (1437)
Study on the Iopromide-Degrading Characteristics of Strain <i>Pseudomonas</i> sp. I-24 via Co-Metabolism	XU Bing-jie, GAO Pin, XUE Gang, <i>et al.</i> (1443)
Using Flow Cytometry to Explore the Changes of <i>Sphingomonas</i> sp. GY2B Bacterial Surface Characteristics in the Process of Degrading Phenanthrene	ZHANG Meng-lu, DANG Zhi, WU Feng-ji, <i>et al.</i> (1449)
Research on Characteristic of Interrelationship Between Toxic Organic Compound BPA and <i>Chlorella vulgaris</i>	CHEN Shan-jia, CHEN Xiu-rong, YAN Long, <i>et al.</i> (1457)
Effect of Magnesium Deficiency on Photosynthetic Physiology and Triacylglyceride (TAG) Accumulation of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Shan, ZHAO Shu-xin, WEI Chang-long, <i>et al.</i> (1462)
Effects of Microcystins on Growth and Antioxidant System of Rice Roots	WANG Wei-min, DENG Yu, ZOU Hua, <i>et al.</i> (1468)
Responses of Soybean Cultivar Dongsheng-1 to Different O ₃ Concentrations in Northeast China	ZHANG Wei-wei, WANG Guang-hua, WANG Mei-yu, <i>et al.</i> (1473)
Development and Succession of Biological Soil Crusts and the Changes of Microbial Biomasses	WU Li, ZHANG Gao-ke, CHEN Xiao-guo, <i>et al.</i> (1479)
Effects of Lead on the Growth and Reproduction of <i>Eisenia fetida</i> with Aged Soils	CHEN Li-hong, LIU Zheng-tao, FANG Zheng, <i>et al.</i> (1486)
Soil Heavy Metal Cadmium Standard Limit and Range of Background Value Research	ZHAO Xiao-jun, LI Si-jin, XU Ren-ji, <i>et al.</i> (1491)
Study on Soil Element Background Values of the Hoh Xil Area in North Tibet	BAI Jian-kun, WANG Jian-li, LI Chao-liu, <i>et al.</i> (1498)
Transfer Characteristic and Source Identification of Soil Heavy Metals from Water-Level-Fluctuating Zone Along Xiangxi River, Three-Gorges Reservoir Area	XU Tao, WANG Fei, GUO Qiang, <i>et al.</i> (1502)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological Risk Analysis for Soil Around Haining Electroplating Industrial Park	LI Jiong-hui, WENG Shan, FANG Jing, <i>et al.</i> (1509)
Sources and Spatial Distribution of Typical Heavy Metal Pollutants in Soils in Xihu Scenic Area	ZHANG Hai-zhen, TANG Yu-li, LU Jun, <i>et al.</i> (1516)
Distribution and Assessment of Mercury in the Ambient Soil of a Municipal Solid Waste Incinerator	XIE Hui-ting, ZHANG Cheng-zhong, XU Feng, <i>et al.</i> (1523)
Phosphorus Adsorption Characteristics of Soils and Sediments Surrounding Dishui Lake in Shanghai	ZHUO Xiang-zhen, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1531)
Impact of SDBS/Na ⁺ on Red Soil Colloidal Stability	TANG Ying, LI Hang, ZHU Hua-ling, <i>et al.</i> (1540)
Effects of Stabilization Treatment on Migration and Transformation of Heavy Metals in Mineral Waste Residues	ZHAO Shu-hua, CHEN Zhi-liang, ZHANG Tai-ping, <i>et al.</i> (1548)
Study on a New Method of Fast Monitoring Toxicity of Cd ²⁺ by Algal in Water	DUAN Jing-bo, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, <i>et al.</i> (1555)
Immunosensor for Rapid Detection of 1,3-Dinitrobenzene	LONG Feng, SHI Han-chang, WANG Hong-chen, <i>et al.</i> (1561)
Mg/Al Layered Double Hydroxides Prepared by Microwave-Assisted Co-Precipitation Method for the Removal of Bromate	ZHONG Qiong, LI Huan (1566)
Discussion on Several Key Points of Decision Support System for Remediation of Contaminated Sites	LIAO Xiao-yong, TAO Huan, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (1576)
A Review of Multi-Scale Studies on Spatial Variation of the Lead (Pb) Concentration in Urban Soils	YANG Meng, LI Feng-ying, DIAO Yi-wei, <i>et al.</i> (1586)
Review on Characteristics and Detecting Assay of Bacterial Endotoxin Contamination in Water Environment	ZHANG Can, LIU Wen-jun, ZHANG Ming-lu, <i>et al.</i> (1597)
Advances in Molecular Mechanism of Bacterial Reduction of Hexavalent Chromium	LI Dou, ZHAO You-cai, SONG Li-yan, <i>et al.</i> (1602)
Anaerobic Membrane Bioreactors for Treating Agricultural and Food Processing Wastewater at High Strength	WEI Yuan-song, YU Da-wei, CAO Lei (1613)

《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)

2014年4月15日 35卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 4 Apr. 15, 2014

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行