

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第8期

Vol.35 No.8

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

2012年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析	刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 张婷婷, 张美根, 王存美 (2843)
杭州灰霾天气超细颗粒浓度分布特征	陈秋方, 孙在, 谢小芳 (2851)
气象因素对广州市大气中二噁英污染特征的影响	杜国勇, 苏原, 任明忠, 张素坤, 青宪 (2857)
龙凤山本底站大气 CO ₂ 数据筛分及浓度特征研究	栾天, 周凌晔, 方双喜, 姚波, 王红阳, 刘钊 (2864)
区域传输对华东森林及高山背景点位大气污染物浓度的影响	苏彬彬, 许榕洋, 张若宇, 纪贤鑫 (2871)
天津市夏季蜂窝状溶蚀器涂层溶液浓度确定的实验研究	张诗建, 姬亚芹, 张雷波, 赵雪艳, 朱振宇, 杨文 (2878)
铅锌冶炼厂不同工艺铅元素粒径分布特征	梁俊宁, 李文慧, 葛毅, 陈洁, 宋丽娜, 刘杰 (2883)
KI 改性黏土脱除烟气中单质汞的研究	沈伯雄, 陈建宏, 蔡记, 何川, 李卓 (2890)
污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究	陈文和, 邓明佳, 罗辉, 张婧赢, 丁文杰, 刘俊新, 李琳 (2897)
基于风险管理的区域(流域)地下水污染预警方法研究	白利平, 王业耀, 郭永丽, 周友亚, 刘俐, 颜增光, 李发生 (2903)
1980~2010年浙江某典型河流硝态氮通量对净人类活动氮输入的动态响应	张柏发, 陈丁江 (2911)
南京仙林新市区土地利用结构与格局对湿地水环境氮、磷影响研究	蔡春晓, 刘红玉, 李玉凤, 王聪, 侯明行 (2920)
三江平原典型沼泽湿地养分累积与沉积特征	李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 石福臣, Sasa Kaichiro (2928)
岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 徐昕, 袁道先, 胡宁 (2937)
亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究	张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 章程, 何师意, 于爽, 刘文, 莫雪, 周建超, 杨会, 唐伟 (2944)
藏南干旱区湖泊及地热水体氢氧同位素研究	肖可, 沈立成, 王鹏 (2952)
广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究	刘文, 蒲俊兵, 于爽, 章程, 区绎如, 袁道先, 杨会, 唐伟 (2959)
铜陵相思河流域重金属分布特征研究	陈莉薇, 徐晓春, 王军, 陈芳 (2967)
不同压力作用下太湖蓝藻气囊体积分数及上浮特性研究	王巍, 丛海兵, 徐亚军, 陈雯婧, 徐思涛, 吴军, 蒋新跃 (2974)
酸性条件下Ti(IV)催化 O ₃ /H ₂ O ₂ 降解邻苯二甲酸二甲酯	高燕, 沈佟栋, 陈尧, 周慧华, 童少平 (2980)
无机离子与胡敏酸对零价铁去除水中Pb(II)、Hg(II)的影响	施秋伶, 周欣, 张进忠, 邱昕凯 (2985)
羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究	方巧, 林建伟, 詹艳艳, 杨孟娟, 郑雯婧 (2992)
不锈钢 201、304 和 316L 在模拟污水管道反应器中的腐蚀	鲍国栋, 左剑恶, 王雅娟, 千里里 (3002)
微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究	王磊, 王磊, 黄丹曦, 王旭东 (3007)
不同类型 LDHs 对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究	张翔凌, 郭露, 陈俊杰, 刘小婷, 徐璐, 陈巧珍, 王晓晓 (3012)
SPG 膜曝气-基因工程菌生物膜反应器处理阿特拉津废水研究	刘春, 龚鹏飞, 肖太民, 张明, 年永嘉, 杨景亮, 张晶 (3018)
SPG 膜微气泡曝气生物膜反应器运行性能影响因素研究	张磊, 张明, 刘春, 张静, 刘俊良 (3024)
曝气膜生物反应器运行过程中污泥活性特征变化及其对膜污染的影响	陈烜, 汤兵, 张姿, 宾丽英, 黄绍松, 付丰连, 邱兵 (3031)
限量曝气进水时间对硝化颗粒污泥的影响特性研究	刘文如, 阴芳芳, 王建芳, 沈耀良 (3038)
UASBB 厌氧氨氧化反应器处理污泥脱水液的影响因素研究	李亚峰, 马晨曦, 张驰 (3044)
开封周边地区地表灰尘中汞背景值及其应用	陈彦芳, 马建华, 董运武, 刘德新, 陈星 (3052)
北京市幼儿园地面尘中有毒金属浓度及其健康风险	段恒轶, 吴亚涛, 王珏, 刘兆荣 (3060)
珠三角电子垃圾和城市地区家庭灰尘中多氯联苯的来源及暴露风险	朱智成, 陈社军, 丁南, 王璟, 罗孝俊, 麦碧娴 (3066)
温带典型草原土壤总有机碳及溶解性有机碳对模拟氮沉降的响应	齐玉春, 彭琴, 董云社, 肖胜生, 孙良杰, 刘欣超, 何亚婷, 贾军强, 曹丛丛 (3073)
不同肥料种类对稻田红壤碳氮淋失的影响	刘希玉, 邹敬东, 徐丽丽, 张心昱, 杨风亭, 戴晓琴, 王忠强, 孙晓敏 (3083)
低分子有机酸对土壤中 Cu 化学形态的影响	黄国勇, 付庆灵, 朱俊, 万田英, 胡红青 (3091)
EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究	尹雪, 陈家军, 蔡文敏 (3096)
不同生态系统土壤生化特征及其与土壤呼吸和 N ₂ O 排放的关系	陈玲, 范会, 蒋静艳 (3102)
黄河口不同恢复阶段湿地土壤 N ₂ O 产生的不同过程及贡献	孙文广, 孙志高, 甘卓亭, 孙万龙, 王伟 (3110)
猪粪化肥配施对双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放及其全球增温潜势的影响	王聪, 沈健林, 郑亮, 刘杰云, 秦红灵, 李勇, 吴金水 (3120)
我国北方两地区环境臭氧浓度对矮菜豆生长的影响	袁相洋, 张巍巍, 孙敬松, 胡恩柱, 张玉龙, 张红星, 田媛, 冯兆忠 (3128)
丛枝菌根影响纳米 ZnO 对玉米的生物效应	王卫中, 王发园, 李帅, 刘雪琴 (3135)
丛枝菌根对翅荚木生长及吸收累积重金属的影响	李霞, 彭霞薇, 伍松林, 李志茹, 冯红梅, 江泽平 (3142)
含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响	雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 胡立琼, 周航, 龙水波 (3149)
重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准	王晓南, 刘征涛, 王婉华, 张聪, 陈丽红 (3155)
维生素 B ₁₂ 对脱氮功能蓝藻降解 2,4,4'-三氯联苯的促进作用研究	刘嘉裕, 肖文丰, 鲁莉萍, 张杭君 (3162)
己烯雌酚降解菌株沙雷氏菌的分离鉴定及其降解特性	徐冉芳, 孙敏霞, 刘娟, 汪泓, 李欣, 朱雪竹, 凌婉婷 (3169)
多溴联苯醚在市場鲫鱼体内分布和食鱼暴露量	王俊霞, 王春艳, 刘莉莉, 周啸宇, 刘洋成, 林匡飞 (3175)
稀有鮐鲫 HMGR 基因全长克隆及雄鱼经五氯酚暴露基因表达的分析	邓川, 毛思予, 熊力, 张晓峰, 李伟, 高香, 刘秋萍, 陈韵, 刘堰 (3183)
藻细胞和高岭土的存在对病毒 MS2 存活的影响	何强, 吴庆庆, 马红芳, 周真明, 苑宝玲 (3192)
多胺功能化介孔炭对 Pb(II) 的吸附动力学与机制	李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 朱志强, 郑正 (3198)
生物活性炭投加量对垃圾渗滤液处理效果的影响	崔延瑞, 郭焱, 吴青, 马罗丹, 孙剑辉, 崔凤灵 (3206)
经济结构调整的污染减排效应: 以 COD 减排为例	李名升, 周磊, 陈远航, 李茜, 张建辉 (3212)
中国铅流改变原因分析	马兰, 毛建素 (3219)
放牧阉牦牛提前出栏甲烷排放强度减排潜力探讨	汪诗平, Andreas Wilkes, 汪亚运, 白玲 (3225)
中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展	徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 孙晓敏, 温学发 (3230)
《环境科学》征稿简则 (2936) 《环境科学》征订启事 (3051) 信息 (2882, 2927, 3059, 3218)	

羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究

方巧, 林建伟*, 詹艳慧, 杨孟娟, 郑雯婧

(上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

摘要: 采用可溶性磷酸盐、钙离子、二价铁离子、三价铁离子和天然沸石等材料制备了羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石(HAP-Fe₃O₄-沸石)复合材料,对该复合材料进行了表征,并考察了该复合材料对水中刚果红的吸附作用. 结果表明,HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中的刚果红具备良好的吸附能力. 当 pH 由 3 增加到 4 或由 7 增加到 11 时,HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的去除能力下降;当 pH 由 4 增加到 7 时,对刚果红的吸附能力基本保持不变. HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的去除率随吸附剂投加量的增加而增加,而对水中刚果红的单位吸附量则随吸附剂投加量的增加而降低. HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附动力学过程可以较好地采用准二级动力学模型加以描述,对刚果红的吸附平衡数据可以采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型加以描述. 根据 Langmuir 模型确定的最大吸附容量为 117 mg·g⁻¹. (pH 7 和 303 K). HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附是自发吸热并伴随熵增加的过程. 当 pH 为 7 时,HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中刚果红的主要机制包括表面配位作用、氢键作用以及路易斯酸碱反应. 采用热再生的方法可以使吸附刚果红后的 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料得到再生,热再生后的复合材料可以循环使用并且对水中刚果红的吸附性能良好. X 射线衍射分析结果表明 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料含 Fe₃O₄,磁滞回线结果表明 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料具备较高的磁饱和强度,复合材料吸附刚果红后可以很容易地通过外加磁场的作用快速地与水溶液分离. 结果表明,HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料适合作为一种吸附剂去除废水中的刚果红.

关键词: 羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料; 刚果红; 吸附; 热再生; 磁分离

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)08-2992-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.08.022

Synthesis of Hydroxyapatite/Magnetite/Zeolite Composite for Congo Red Removal from Aqueous Solution

FANG Qiao, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, YANG Meng-juan, ZHENG Wen-jing

(College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: In this study, a novel hydroxyapatite/magnetite/zeolite (HAP/Fe₃O₄/Zeo) composite was prepared, characterized and used as an adsorbent to remove Congo red (CR) from aqueous solution. The adsorption characteristics of CR from aqueous solution on the HAP/Fe₃O₄/Zeo composite were investigated using batch experiments. Results showed that the HAP/Fe₃O₄/Zeo composite was effective for the removal of CR from aqueous solution. The CR adsorption capacity for the HAP/Fe₃O₄/Zeo composite decreased with solution pH increasing from 3 to 4 or solution pH increasing from 7 to 11, and remained basically unchanged with pH increasing from 4 to 7. The CR removal efficiency of the HAP/Fe₃O₄/Zeo composite increased with increasing adsorbent dosage, while the amount of CR adsorbed on the HAP/Fe₃O₄/Zeo composite decreased with increasing adsorbent dosage. The adsorption kinetic data of CR on the HAP/Fe₃O₄/Zeo composite well fitted a pseudo-second-order model. The equilibrium adsorption data of CR on the HAP/Fe₃O₄/Zeo composite could be described by the Langmuir and Freundlich isotherm models. The maximum monolayer adsorption capacity for CR derived from the Langmuir isotherm model was determined to be 117 mg·g⁻¹ at pH 7 and 303 K. The adsorption process of CR on the HAP/Fe₃O₄/Zeo composite was spontaneous and endothermic. The main mechanisms for the adsorption of CR on the HAP/Fe₃O₄/Zeo composite at pH 7 included surface complexation, hydrogen bonding and Lewis acid-base reaction. Thermal regeneration showed that the HAP/Fe₃O₄/Zeo composite could be used for five desorption-adsorption cycles with high removal efficiency for CR in each cycle. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that the HAP/Fe₃O₄/zeolite composite contained Fe₃O₄, and this composite had relatively high saturation magnetization. The HAP/Fe₃O₄/Zeo composite adsorbed with CR could be collected from aqueous solution under an external magnetic field quickly. Results of this study suggested that the HAP/Fe₃O₄/Zeo composite should be applicable for the removal of CR from wastewater.

Key words: hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite; Congo red; adsorption; thermal regeneration; magnetic separation

收稿日期: 2013-12-24; 修订日期: 2014-03-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(50908142); 上海市科学技术委员会科研项目(10230502900); 上海高校青年教师培养资助计划项目(ZZhy12012)

作者简介: 方巧(1989~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制原理与技术,E-mail:444820488@qq.com

* 通讯联系人,E-mail:jwlin@shou.edu.cn

我国是纺织大国,每天均会产生大量的印染废水^[1]。印染废水通常具有色度高、化学成分复杂、稳定性高、难生化降解等特点,如果直接排入地表水体,将会严重影响水体的美观以及水体中动植物的生存,目前已经成为较难治理的工业废水之一^[2,3]。刚果红是一种典型的联苯胺类直接偶氮阴离子型染料,用量大且易进入水体,厌氧条件下还会生成毒性更大的芳香胺类物质,是印染废水中具有代表性的污染物之一^[3-6]。印染废水中的染料可以采用吸附、混凝-絮凝、高级氧化、臭氧氧化、膜过滤、液-液提取等方法加以去除^[3,4]。其中,吸附法被认为是一种经济有效的染料废水处理方法^[3,4]。活性炭是目前水处理领域应用最为广泛的吸附剂,可以有效去除废水中的染料^[7,8]。但是,应用活性炭去除废水中染料目前存在的主要缺陷包括价格昂贵、再生困难以及固液分离不便等^[3,6]。因此,为了去除废水中的染料,研究开发更加经济有效并且固液分离方便的新型吸附剂以替代传统的活性炭是非常必要的。

天然沸石是呈骨架状结构的多孔性铝硅酸盐矿物,价格低廉,储量丰富,且具有较大的比表面积和较高的阳离子交换能力^[9]。利用天然沸石吸附去除水中的阳离子型染料已经引起许多研究人员的关注^[10,11]。但是,天然沸石对水中阴离子染料去除能力却较差^[9,12]。羟基磷灰石(hydroxyapatite, HAP)是一种微溶于水、晶体属六方晶系的弱碱性磷酸钙盐,是人体和动物骨骼重要的无机矿物成分,分子式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ^[13,14]。近年来,利用 HAP 吸附去除水中刚果红、分散蓝 SBL、直接黄 27 和活性黄 84 等染料引起了国内外学者的广泛关注^[15-18]。如果将 HAP 负载到多孔性的粉末状天然沸石表面上,所制备得到的 HAP-沸石复合材料预计不仅可以吸附去除废水中阳离子染料,而且可以吸附去除废水中阴离子染料。

通常,细小的粉末吸附剂吸附污染物后会较长时间地悬浮于被处理的废水中,采用传统的固液分离方法(沉淀或过滤)难以使之快速地从水中分离出来。近年来,磁分离技术已被广泛地用于水处理领域,它是借助磁场力作用对磁性物质进行分离的技术^[19]。四氧化三铁(Fe_3O_4)具有良好的磁性和化学稳定性,已被广泛用于制备磁性吸附剂^[19]。此外, Fe_3O_4 对水中的阴、阳离子染料具备较好的吸附能力^[20]。如果将 Fe_3O_4 、HAP 和粉末状天然沸石进行复合,所制备得到的 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料预

计不仅可以有效地吸附去除水中的阴、阳离子染料,而且吸附染料后的复合材料可以通过外加磁场的作用快速地从水中分离出来。

目前,国内外关于 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料吸附去水中刚果红(阴离子染料)的研究尚鲜见报道。为此,本研究采用可溶性磷酸盐、钙离子、二价铁离子、三价铁离子和天然沸石等材料制备了 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料,对该复合材料进行了表征,通过批量吸附实验考察了该复合材料对水中刚果红的吸附性能,并对相关的吸附机制进行了讨论,以期为应用 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料去除废水中刚果红提供理论和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用天然沸石产自浙江省缙云县,粒径小于 0.030 mm。X 射线衍射(XRD)分析结果表明该天然沸石含 66% 斜发沸石、19% 丝光沸石和 15% 二氧化硅(质量分数)。实验所用的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、HCl、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、NaCl 等化学试剂均购自国药集团化学试剂有限公司,它们均为分析纯。刚果红购自国药集团化学试剂有限公司,它的化学名为二苯基-4,4'-二(偶氮 2)1-氨基萘-4-磺酸钠,分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$,相对分子质量为 696.68。实验所用水为去离子水。

1.2 吸附剂制备

1.2.1 Fe_3O_4 -沸石复合材料的制备

采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制 500 mL 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 溶液,采用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制 500 mL 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 溶液,并将所配制的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 溶液一并加入到锥形瓶中。向含 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 溶液的锥形瓶中加入 10 g 天然沸石,再将锥形瓶置于 343 K 恒温水浴振荡器中以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡速度反应 0.5 h。向上述悬浮液中滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液直至悬浮液的 pH 达到 10.5,再将锥形瓶置于 343 K 水浴恒温振荡器以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡速度继续反应 15 min。反应完成后通过磁分离的方式收集固体材料,所得的固体材料即为 Fe_3O_4 -沸石复合材料。

1.2.2 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料制备

按照 1.2.1 节同样的步骤制备 Fe_3O_4 -沸石复合材料悬浮液。配置浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸钙溶液和浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐溶液。将 100 mL 硝酸钙

溶液(浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、100 mL 磷酸盐溶液(浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和氨水按照化学计量比为 10:6:14 一起缓慢滴加到 Fe_3O_4 -沸石复合沸石悬浮液中,再将上述混合物置于 313 K 恒温水浴振荡器中以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡速度进行反应. 反应完成后采用磁分离的方式收集所得的固体材料,并用 500 mL 的 NaCl 溶液(浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)浸泡 24 h,用去离子水清洗所得的固体材料,将所得固体置于 378 K 烘箱内烘干,最后将烘干的固体磨碎后备用.

1.3 吸附剂表征

采用德国 Bruker-AXS 公司 D8 Advance 型 XRD 仪对 Fe_3O_4 -沸石复合材料和 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料的晶体结构进行表征,XRD 仪采用 Cu 靶和 $\text{K}\alpha$ 射线源,操作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描范围(2θ)为 $5^\circ \sim 65^\circ$. 所得的 XRD 图谱通过 High-Score Plus files 软件进行分析. 采用美国 QUANTUM DESIGN 公司型号为 PPMS-9T 的物理特性测量系统记录 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料的磁滞回线. HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料样品中钙与磷的摩尔比测定方法:称取 0.05 g 样品,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液溶解后用去离子水定容,再采用钼锑抗分光光度法测定所得溶液中磷浓度,采用北京普析通用仪器有限责任公司型号为 TAS-990 原子吸收分光光度计测定溶液中钙浓度,从而计算得出 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料中的钙磷比. HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料零电荷点(pH_{ZPC})的测定方法参见文献[15,21].

1.4 吸附-再生实验

配制质量浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的刚果红储备液. 采用去离子水稀释刚果红储备液,得到一定初始质量浓度 $c_0 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 的刚果红使用液,并采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液将它的 pH 调节至一定的数值. 量取体积 $V (\text{mL})$ 为 50 mL 的刚果红使用液置于锥形瓶中,并加入一定质量 $m (\text{mg})$ 的吸附剂,再将锥形瓶置于恒温空气振荡器中,以一定的反应温度 $T (\text{K})$ 和振荡速度为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 进行振荡. 反应一段时间 $t (\text{min})$ 后取出锥形瓶,采用磁分离的方式对锥形瓶中的混合液进行固液分离,再采用可见分光光度法测定上清液中残留刚果红质量浓度 $c_e (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$,测定波长为 496 nm. 平衡时刻吸附剂对水中刚果红的去除率 η 和单位去除量 $q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 分别通过公式(1)和(2)加以计算.

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

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (2)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为初始时刻和平衡时溶液中刚果红的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液的体积(L); m 为吸附剂投加量(g).

采用热再生方法对吸附刚果红后吸附剂进行再生. 首先将刚果红溶液($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 pH 7)与吸附剂(m/V 为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)按照上述吸附实验步骤进行吸附反应,吸附实验结束后通过磁分离方法收集已经吸附刚果红后的吸附剂并置于 673 K 的马弗炉内灼烧 30 min,再通过吸附实验的方法考察热再生后吸附剂对水中刚果红的吸附性能.

采用 NaOH 溶液对吸附到吸附剂表面上的刚果红进行解吸. 首先按照与热再生过程同样的程序获得吸附刚果红后的吸附剂,再将该吸附剂与 $20 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液混合后以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度进行振荡反应,2 h 后通过磁分离的方式获得上清液,再采用可见分光光度法测定上清液中刚果红质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料表征

图 1 为 Fe_3O_4 -沸石复合材料和 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料的 XRD 图谱. 从中可见, Fe_3O_4 -沸石复合材料和 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料的 XRD 图谱中出现了天然沸石(2θ 为 20.9° 、 22.3° 、 25.7° 、 26.6° 和 27.7°)和 Fe_3O_4 (2θ 为 30.2° 、 35.6° 、 43.2° 、 57.1° 和 62.9°)的特征峰,这证实了本研究所制备的复合材料含天然沸石的矿物成分和 Fe_3O_4 . 由图

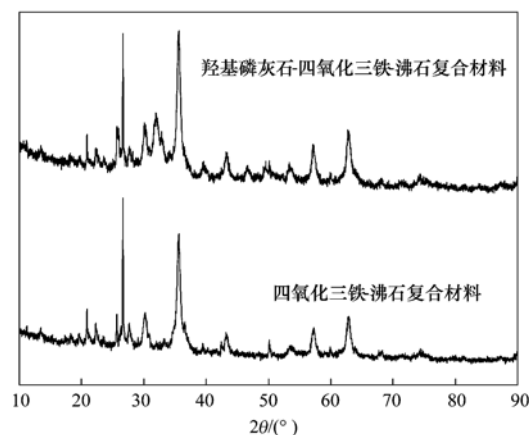


图 1 Fe_3O_4 -沸石复合材料和 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of magnetite/zeolite composite and hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite

1 还可见, HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料的 XRD 图谱中出现了 HAP 的特征峰 ($2\theta = 32.0^\circ$), 而 Fe₃O₄-沸石复合材料于 $2\theta = 32.0^\circ$ 处则没有 XRD 特征峰. 这说明 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料含 HAP. 本研究所制备的 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料的钙磷摩尔比为 1.69, 与 HAP 的特征化学计量比 (1.667) 基本一致. 这进一步证实了本研究所制备的 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料含 HAP.

图 2 为 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料的磁滞回线. 从中可知, HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料的磁饱和强度达到 $16.4 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. 这说明本研究所制备的复合材料具备较高的磁饱和强度, 对外加磁场的响应能力较强, 完全可以通过外加磁场的作用使复合材料从溶液中迅速分离出来. 图 3 为本研究所制备的 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料的 $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ 与 pH_i 的关系图. 根据图 3 实验数据计算得到 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料的 pH_{ZPC} 为 7.2. 纯 Fe₃O₄ 的 pH_{ZPC} 约为 7.1^[20]. 纯 HAP 的 pH_{ZPC} 约为 7.3^[22]. 显然, HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料的 pH_{ZPC} 与纯 Fe₃O₄ 和纯 HAP 的 pH_{ZPC} 基本一致. 由图 3 还可以看出, HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料具备较强的缓冲能力. 当溶液的 pH 低于 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料的 pH_{ZPC} 时, 溶液中 H^+ 会被消耗, 导致溶液的 pH 上升. 当溶液的 pH 高于 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料的 pH_{ZPC} 时, 溶液中 OH^- 会被消耗, 导致溶液的 pH 下降.

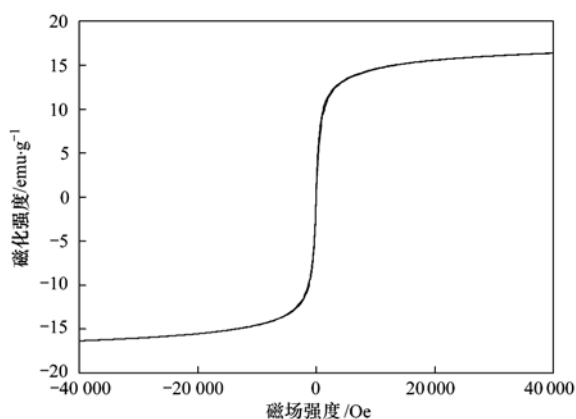


图 2 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料的磁滞回线

Fig. 2 Magnetization curve of hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite

2.2 溶液 pH 对吸附的影响

图 4 为溶液 pH 对 Fe₃O₄-沸石复合材料和 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中刚果红的影响 (实验条件: c_0 为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 m/V 为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 T 为 303 K 、 t 为 24 h 、 pH 3 ~ 11). 从中可见, 当溶液

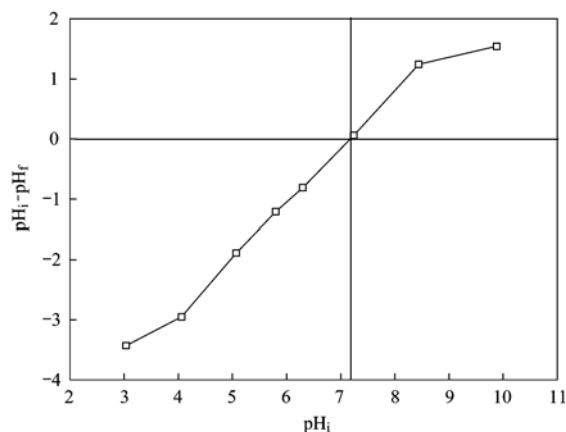
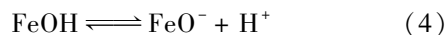
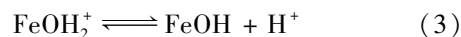


图 3 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料样品的 $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ 与 pH_i 的关系

Fig. 3 Change in $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ of hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite as a function of pH_i

pH 由 3 逐渐增加到 11 时, Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附能力逐渐下降; 当溶液 pH 达到 11 时, Fe₃O₄-沸石复合材料对水中的刚果红几乎无吸附能力. 当溶液 pH 由 3 逐渐增加到 4 时, HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附能力逐渐下降; 当 pH 由 4 增加到 7 时, 对刚果红的吸附能力基本保持不变; 当 pH 由 7 逐渐增加到 11 时, 对刚果红的吸附能力逐渐下降. 由图 4 还可见, 不同 pH 条件下, HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附能力明显强于 Fe₃O₄-沸石复合材料. 这说明 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料中 HAP 对复合材料去除刚果红起到非常重要的作用.

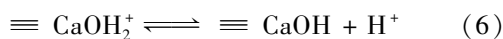
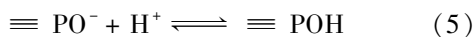
当 pH 高于 3 时, 水中刚果红分子的磺酸基团 (SO_3Na) 会水解为带负电荷的离子从而使得刚果红带负电荷^[23]. 天然沸石的硅铝酸盐晶体结构表面带负电荷^[12], 所以它不可能通过静电吸引作用去除水中带负电荷的刚果红. Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的去除主要归功于复合材料中 Fe₃O₄ 对刚果红的亲和力^[20]. Fe₃O₄ 是一种两性物质, 它的表面存在以下反应^[20]:



当溶液 pH 低于 Fe₃O₄ 的 pH_{ZPC} (约为 7.1) 时, Fe₃O₄ 的表面带正电荷, 此时水中带负电荷的刚果红和带正电荷的 Fe₃O₄ 表面之间的静电吸引作用是 Fe₃O₄-沸石复合材料去除水中刚果红的机制. 此外, 铁与刚果红之间的表面配位作用亦是 Fe₃O₄-沸石复合材料去除水中刚果红的机制^[24]. 当溶液 pH 由 3 逐渐增加到 Fe₃O₄ 的 pH_{ZPC} 时, Fe₃O₄ 表面的正

电荷逐渐减少,导致带正电的 Fe_3O_4 表面与带负电的刚果红之间的静电吸引力逐渐降低,从而导致 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的去除能力逐渐降低. 当溶液 pH 高于 Fe_3O_4 的 pH_{ZPC} (约为 7.1) 时, Fe_3O_4 的表面带负电荷,此时静电吸引作用不是 Fe_3O_4 -沸石复合材料吸附水中刚果红的机制,铁与刚果红分子之间的表面配位作用是复合材料吸附水中刚果红的机制. 当溶液 pH 由 Fe_3O_4 的 pH_{ZPC} 逐渐增加到 11 时, Fe_3O_4 表面的负电荷逐渐增加,导致带负电的 Fe_3O_4 表面和带负电的刚果红之间的静电排斥力逐渐增强,从而导致 Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的去除能力逐渐下降.

HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的去除主要归功于复合材料中 Fe_3O_4 和 HAP 对刚果红的亲和力. 溶液中 HAP 存在以下平衡^[25]:



HAP 的 pH_{ZPC} 约为 7.3, 与 Fe_3O_4 的 pH_{ZPC} (约为 7.1) 的基本一致. 当溶液 pH 低于 HAP 的 pH_{ZPC} 时, HAP 的 $\equiv \text{PO}^-$ 基团会消耗溶液中 H^+ 而形成 $\equiv \text{POH}$ 基团, $\equiv \text{CaOH}_2^+$ 基团会消耗溶液中 H^+ 而形成 $\equiv \text{CaOH}_2^+$ 基团,此时 HAP 表面带正电荷^[26]. 因此,当 pH 低于的 pH_{ZPC} 时, HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料中带正电的 HAP 表面可以通过静电吸引作用去除水中带负电的刚果红. 此外, HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料中 HAP 的 $\equiv \text{POH}$ 基团可以与刚果红中含氮基团和磺酸基团之间形成氢键^[23]. HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料中 HAP 的 Ca^{2+} 可以与刚果红中的含氮基团发生路易斯酸碱反应^[27]. 当溶液 pH 高于 HAP 的 pH_{ZPC} 时, HAP 的 $\equiv \text{POH}$ 基团会消耗溶液中 OH^- 而形成 $\equiv \text{PO}^-$, $\equiv \text{CaOH}_2^+$ 基团会消耗溶液中 OH^- 而形成 $\equiv \text{CaOH}$,此时 HAP 表面带负电^[26]. 因此,当 pH 高于 HAP 的 pH_{ZPC} 时, HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料中带负电的 HAP 表面不可能通过静电吸引作用去除水中带负电的刚果红. 此时, HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料中 HAP 的 $\equiv \text{PO}^-$ 基团可以与刚果红中氨基 ($-\text{NH}_2$) 之间形成氢键^[23]. HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料中 HAP 的 Ca^{2+} 可以与刚果红中的含氮基团发生路易斯酸碱反应^[27]. 当溶液 pH 由 3 增加到 4 时, HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料中 Fe_3O_4 和 HAP 表面的正电荷数量减少,导致通过静电吸引作用去除的刚果红量减少,从而导致复合材料对水中刚果红去除能力的下降. 当溶液 pH 由 7 逐渐增加到 11 时,

HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料中 Fe_3O_4 和 HAP 表面的负电荷数量逐渐增加,导致复合材料与刚果红之间的静电排斥力逐渐增加,从而导致复合材料对水中刚果红去除能力的逐渐下降.

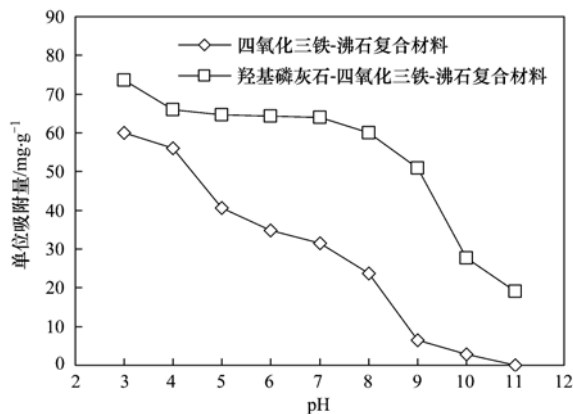


图4 pH对 Fe_3O_4 -沸石复合材料和 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料去除水中刚果红的影响

Fig. 4 Removal of Congo red from aqueous solution by magnetite/zeolite composite and hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite as a function of pH

2.3 吸附剂投加量对吸附的影响

图5为吸附剂投加量对 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料吸附水中刚果红的影响(实验条件: c_0 为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 V 为 50 mL 、pH 7、 T 为 303 K 、 t 为 24 h). 从中可见,当 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料的投加量由 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐增加到 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的去除率逐渐增加. 这是因为随着吸附剂投加量的增加会使得吸附剂表面积和可利用吸附位点的增

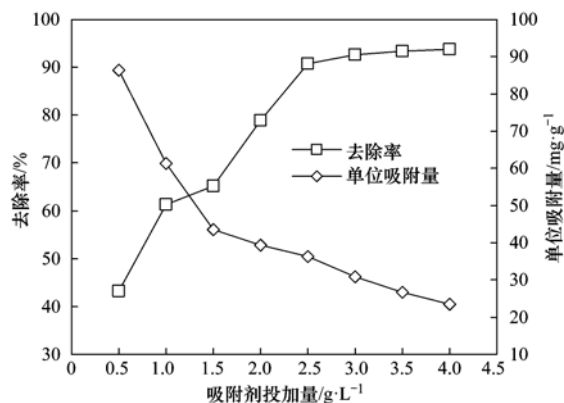


图5 吸附剂投加量对 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料去除水中刚果红的影响

Fig. 5 Removal of Congo red from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite as a function of adsorbent dosage

加^[28]. 当 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料的投加量超过 2.5 g·L⁻¹时, HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红去除率随吸附剂投加量的增加基本保持不变. 由图 5 还可见, HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的单位吸附量随吸附剂投加量增加而降低. 当溶液体积和刚果红初始浓度一定时, 随着吸附剂投加量增加, 吸附剂上未被利用的空余活性位点增加, 从而导致 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红单位吸附量的下降^[28].

2.4 吸附动力学

图 6 为不同初始刚果红质量浓度条件下 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附动力学曲线. 从中可见, 当 m/V 为 1 g·L⁻¹、pH 7 和 T 为 303 K 时, 不同初始刚果红质量浓度条件下, 反应初期阶段 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的单位吸附量随反应时间的增加显著增加, 随后逐渐趋于平缓, 直至达到吸附平衡. 此外, HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的单位吸附量随初始刚果红质量浓度的增加而增加.

采用准二级动力学模型^[4,29]对图 6 的实验数据进行拟合, 结果见表 1. 从中可见, 不同初始刚果红

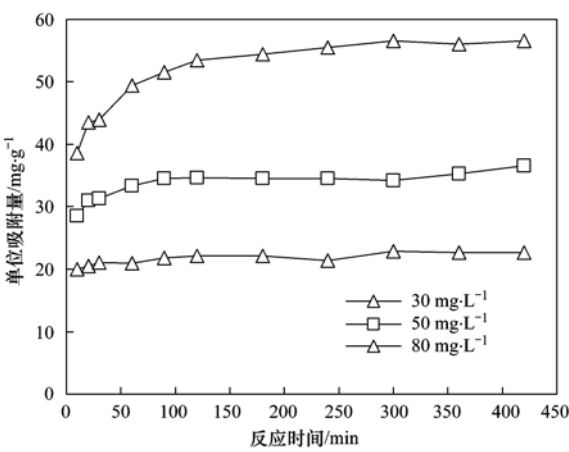


图 6 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附动力学曲线

Fig. 6 Adsorption kinetics of Congo red on hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite

质量浓度条件下 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附动力学可以采用准二级动力学模型加以描述. 计算得到的 h 值较大而 $t_{0.5}$ 值较小, 这说明 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料去除水中刚果红的速率较快. 因此, HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料可以有效地去除水中的刚果红.

表 1 不同初始质量浓度条件下 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料去除水中刚果红动力学模型参数

Table 1 Kinetic model parameters for Congo red adsorption onto hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite at various initial adsorbate concentrations						
c_0 /mg·L ⁻¹	$q_{e,exp}$ /mg·g ⁻¹	$q_{e,cal}$ /mg·g ⁻¹	k_2 /g·(mg·min) ⁻¹	h /mg·(g·min) ⁻¹	$t_{0.5}$ /min	R^2
30	22.9	22.8	0.012 1	6.30	3.62	0.999
50	36.6	36.0	0.005 40	6.99	5.15	0.999
80	56.5	57.5	0.002 09	6.91	8.32	0.999

1) $q_{e,exp}$ 为 q_e 的实验实测值; $q_{e,cal}$ 为 q_e 根据准二级动力学模型的计算值; k_2 为准二级动力学速率常数; h 为初始时刻的吸附速率, 计算公式为 $h = k_2 q_e^2$; $t_{0.5}$ 为单位吸附量达到平衡时刻单位吸附量一半时所需的时间, 它的计算公式为 $t_{0.5} = 1/(k_2 q_e)$; R^2 为拟合相关系数

2.5 吸附等温线

图 7 为 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附等温线. 从中可见, 当 m/V 为 1 g·L⁻¹、pH 为 7、 T 为 303 K、 t 为 24 h 时, HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对刚果红的单位吸附量随着水中刚果红平衡质量浓度的增加而增加.

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型^[2]对图 7 的实验数据进行拟合, 结果见表 2. 从中可见, Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的拟合相关系数分别为 0.968 和 0.952, 说明 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型均可以用于描述 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的等温吸附行为. 根据 Langmuir 等温吸附模型计算得到当 pH 为 7 和反应温度 303 K 时 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材

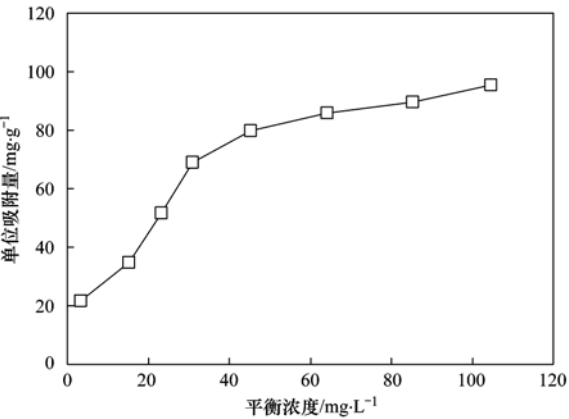


图 7 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherm of CR from aqueous solution on hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite

料对刚果红的最大吸附容量为 $117 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 计算得到的 $1/n$ 值大于 0.1 且小于 1, 这说明 HAP-

Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的吸附属于优惠吸附.

表 2 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红等温吸附模型参数

Table 2 Values of isotherm parameters for Congo red adsorption on hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite					
Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
117	0.040 8	0.968	12.2	0.461	0.952

1) q_m 为吸附剂对吸附质的最大单位吸附量; K_L 、 K_F 和 $1/n$ 均为吸附常数; R^2 为拟合相关系数

表 3 为 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料和国内外文献所报道的各类磁性吸附剂对水中刚果红的最大单位吸附量. 从中可知, HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对

水中刚果红的最大吸附量高于许多国内外已经报道的磁性吸附剂. 因此, HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料适合作为一种吸附剂去除废水中的刚果红.

表 3 不同的磁性吸附剂对水中刚果红的最大单位吸附量

Table 3 Maximum Congo red adsorption capacities of various magnetic adsorbents			
磁性吸附剂	最大单位吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	确定最大单位吸附量的方法	文献
磁性氧化石墨烯	143.6	Langmuir 等温吸附线	[3]
米根霉磁性生物吸附剂	69.78	Langmuir 等温吸附线	[19]
$\text{Fe}_{2.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_4$ 铁氧体	107.64	Langmuir 等温吸附线	[30]
Fe_3O_4 @石墨烯复合材料	33.66	Langmuir 等温吸附线	[31]
纤维素/ Fe_3O_4 /活性炭复合材料	66.09	Langmuir 等温吸附线	[32]
Fe_3O_4 负载茶叶废料	82.64	Langmuir 等温吸附线	[33]
中空球状 Fe_3O_4 颗粒	66	实验	[34]
$\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米多孔性颗粒	84	实验	[35]
中空 $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4$ 纳米微球	16.10	Langmuir 等温吸附线	[36]
磁改性咖啡渣	9.43	Langmuir 等温吸附线	[37]
类海胆纳米铁氧化物 (u-FN)	125.4	实验	[38]
煅烧过的类海胆纳米铁氧化物 (u-MFN)	109.2	实验	[38]
磁改性酵母细胞	49.71	Langmuir 等温吸附线	[39]
HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料	117	Langmuir 等温吸附线	本研究

2.6 溶液温度对吸附的影响

图 8 为反应温度对 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料吸附水中刚果红的影响. 从中可见, 当 c_0 为 $60 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 m/V 为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 pH 7、 t 为 24 h 时, HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的单位吸附量随反应温度的升高而增加. 这说明反应温度越高越利于 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的吸附. 采用已公开报道的方法^[32]对 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料吸附水中刚果红的热力学参数进行了计算. 热力学参数包括吉布斯自由能变化 (ΔG^θ)、焓变 (ΔH^θ) 和熵变 (ΔS^θ). 计算得到的结果见表 3. 从中可见, 计算得到的吉布斯自由能变均为负值, 焓变为正值. 这说明 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的吸附过程为自发的吸热过程. 本研究计算得到的熵变为正值, 这说明 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料吸附刚果红后增加了固-液界面上物质的混乱度.

2.7 共存离子对吸附的影响

印染废水中可能会存在一定数量的 Na^+ 、 K^+ 、

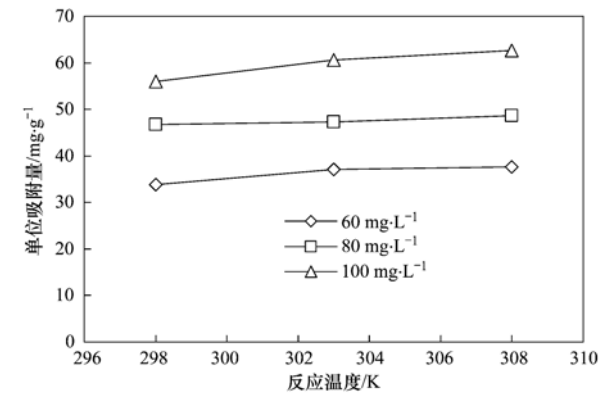


图 8 温度对 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料去除水中刚果红的影响
Fig. 8 Removal of Congo red from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite as a function of temperature

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子, 以及 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子. 因此, 研究溶液共存阴、阳离子对 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料吸附刚果红的影响对于该吸附剂的应用是非常必要的. 图 9 为共存阴阳离子对

表 3 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中刚果红的热力学参数

$c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta H^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	$\Delta G^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
			298 K	303 K	308 K
60	20.2	128	-17.8	-18.6	-19.0
80	7.59	85.7	-18.0	-18.3	-18.8
100	21.3	131	-17.7	-18.5	-19.0

HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中刚果红的影响(共存阴离子均为氯离子). 从中可知,当 c_0 为 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 m/V 为 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 7、 T 为 303 K、 t 为 24 h 时,溶液中共存的阴阳离子(阴离子为氯离子)会促进 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附. 此外,溶液共存的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中刚果红的促进作用远大于 K^+ 、 Na^+ . 从理论上讲,如果吸附剂和吸附质之间的静电力是吸引的,那么增加离子强度会降低吸附容量;如果吸附剂和吸附质之间的静电力是排斥的,那么增加离子强度会增加吸附容量^[40,41]. 当 pH 为 7 时,HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中刚果红的主要机制是表面配位作用、氢键作用以及路易斯酸碱反应. 溶液共存的离子会促进刚果红发生二聚作用^[40,41],导致溶液中更多的刚果红被吸附到 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料表面上.

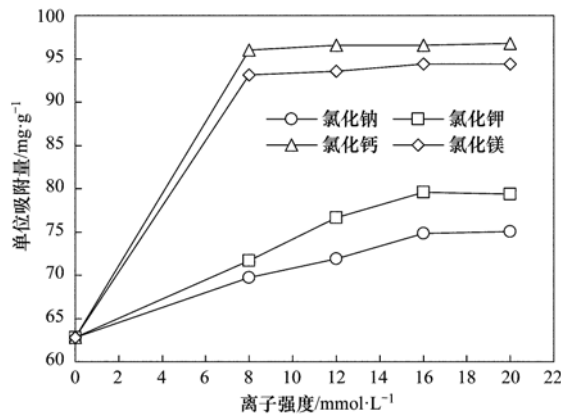


图 9 共存阴阳离子对 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中刚果红的影响(共存阴离子均为氯离子)

Fig. 9 Removal of Congo red from aqueous solution on hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite as a function of coexisting ions (coexisting anion is chloride ion)

图 10 为共存阴阳离子对 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中刚果红的影响. 从中可知,当 c_0 为 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 m/V 为 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 7、 T 为 303 K、 t 为 24 h 时,溶液中共存的 Na^+ 和 Cl^- 促进了 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附. 这主要是因为溶液共存的 Na^+ 和 Cl^- 会促进刚果红发生二

聚作用^[40,41],导致溶液中更多的刚果红被吸附到 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料表面上. 溶液共存少量的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 会促进了 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附,而溶液共存过量的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 则不会促进复合材料对水中刚果红的吸附. 溶液中共存的少量 Na_2SO_4 会促进刚果红发生二聚作用,从而导致 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对刚果红吸附容量的增加. 溶液中共存的过量 Na_2SO_4 一方面会促进刚果红发生二聚作用,会促进 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对刚果红的吸附,另一方面 SO_4^{2-} 可能会与刚果红竞争吸附剂表面的吸附位,会抑制吸附剂对刚果红的吸附;前者的效果可能会被后者抵消,导致溶液中共存过量 Na_2SO_4 对 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料吸附刚果红影响不大. 溶液中共存的 Na^+ 和 HCO_3^- 则会略微抑制 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料对水中刚果红的吸附. NaHCO_3 的抑制作用可能是因为 HCO_3^- 离子会与刚果红竞争 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料表面的吸附位,从而导致吸附容量的下降.

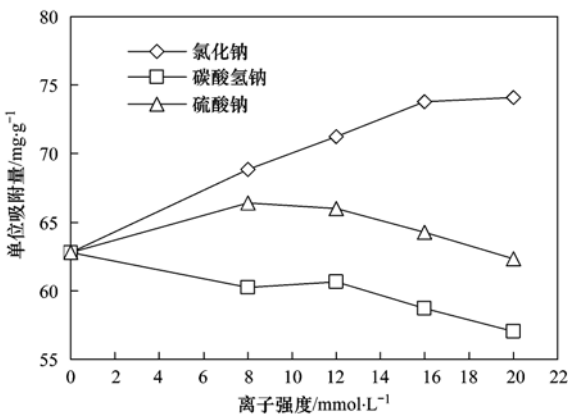


图 10 共存阴阳离子对 HAP-Fe₃O₄-沸石复合材料吸附水中刚果红的影响(共存阳离子均为钠离子)

Fig. 10 Removal of Congo red from aqueous solution on hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite as a function of coexisting anions (coexisting cation is sodium ion)

2.8 再生研究

吸附剂再生和重复利用很可能是评估吸附剂商业应用潜力的一个关键参数^[32]. 本研究对热再生后吸附剂进行了循环利用,实验结果见图 11. 从中

可知,当 c_0 为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 m/V 为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 pH 7、 T 为 303 K 、 t 为 24 h 时,初次使用的 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对刚果红的单位吸附量为 $59 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,热再生循环使用 5 次期间 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的单位吸附量始终保持 $57 \sim 63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 这说明吸附了刚果红后的 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料经过热再生后可以循环使用,并且热再生后该复合材料对刚果红的吸附效果良好. 另外,本研究还通过外加磁场(磁铁)检验了热再生后 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料的磁分离性能,结果发现外加磁场仍然可以很容易地使热再生后 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料从溶液中快速分离出来.

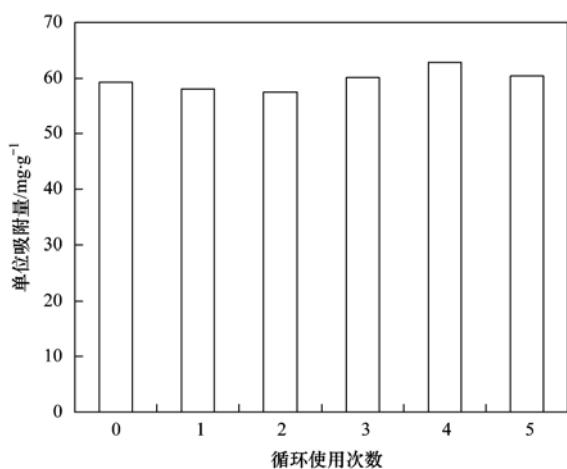


图 11 热再生后 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的吸附性能

Fig. 11 Congo red adsorption performance of thermally-regenerated hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite

采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液对吸附刚果红后的 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料进行再生,结果发现 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液可以使 80% 左右吸附到吸附剂表面上的刚果红脱附下来. 这说明采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液可以较好地使吸附刚果红后的 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料进行再生.

3 结论

(1) HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的吸附动力学过程可以较好地采用准二级动力学模型加以描述,对刚果红的吸附平衡数据可以采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型加以描述. HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的吸附属于自发和吸热的过程.

(2) 当 pH 由 3 增加到 4 时, HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的吸附能力下降; 当 pH 由 4

增加到 7 时,对刚果红的吸附能力基本保持不变; 当溶液的 pH 继续增加时,对刚果红的吸附能力下降. HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对水中刚果红的去除率随着吸附剂投加量的增加而增加,而对水中刚果红的单位吸附量则随吸附剂投加量的增加而降低.

(3) 吸附了刚果红后的 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料热再生后可以循环使用,并且再生后的 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料对刚果红的吸附能力良好.

(4) 吸附刚果红后的 HAP- Fe_3O_4 -沸石复合材料可以很容易地通过外加磁场的作用快速地从水中分离出来.

参考文献:

- [1] 矫娜, 王东升, 段晋明, 等. 改性硅藻土对三种有机染料的吸附作用研究[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(6): 1364-1369.
- [2] 李计元, 马玉书, 王长平, 等. 有机海泡石吸附水中刚果红的动力学和热力学研究[J]. 环境污染与防治, 2013, **35**(3): 52-56.
- [3] 张秀蓉, 龚继来, 曾光明, 等. 磁性氧化石墨烯制备及去除水中刚果红的研究[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(8): 1379-1385.
- [4] Dawood S, Sen T K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design [J]. Water Research, 2012, **46**(6): 1933-1946.
- [5] 赵二芳, 王美林, 范建凤. 花生壳对刚果红的吸附性能[J]. 生态与农村环境学报, 2010, **26**(4): 372-375.
- [6] Bhaumik M, McCrindle R, Maiti A. Efficient removal of Congo red from aqueous solutions by adsorption onto interconnected polypyrrole-polyaniline nanofibres [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **228**: 506-515.
- [7] Purkait M K, Maiti A, DasGupta S, et al. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **145**(1-2): 287-295.
- [8] Sandeman S R, Gun'ko V M, Bakalinska O M, et al. Adsorption of anionic and cationic dyes by activated carbons, PVA hydrogels, and PVA/AC composite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, **358**(2): 582-592.
- [9] Wang S B, Peng Y L. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **156**(1): 11-24.
- [10] Alpat S K, Özbayrak Ö, Alpat Ş, et al. The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **151**(1): 213-220.
- [11] Han R P, Wang Y, Sun Q, et al. Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **175**(1-3): 1056-1061.
- [12] Alver E, Metin A Ü. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies

- [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **200-202**: 59-67.
- [13] 胡田田, 仓龙, 王玉军, 等. 铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(8): 2875-2881.
- [14] Stötzel C, Müller F A, Reinert F, *et al.* Ion adsorption behaviour of hydroxyapatite with different crystallinities [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009, **74**(1): 91-95.
- [15] 詹艳慧, 林建伟. 羟基磷灰石对水中刚果红的吸附作用研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3143-3150.
- [16] Barka N, Qourzal S, Assabbane A, *et al.* Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, **20**(10): 1268-1272.
- [17] Mahmud K, Islam M A, Mitsionis A, *et al.* Adsorption of direct yellow 27 from water by poorly crystalline hydroxyapatite prepared via precipitation method [J]. Desalination and Water Treatment, 2012, **41**(1-3): 170-178.
- [18] Barka N, Qourzal S, Assabbane A, *et al.* Removal of reactive yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2011, **15**(3): 263-267.
- [19] 张亚丹, 万永军, 陈丽燕, 等. 米根霉磁性生物吸附剂的制备及其对刚果红的吸附[J]. 过程工程学报, 2012, **12**(6): 1014-1019.
- [20] Giri S K, Das N N, Pradhan G C. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, **389**(1-3): 43-49.
- [21] Mobasherpour I, Salahi E, Pazouki M. Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystalline hydroxyapatite [J]. Desalination, 2011, **266**(1-3): 142-148.
- [22] Harding I S, Rashid N, Hing K A. Surface charge and the effect of excess calcium ions on the hydroxyapatite surface [J]. Biomaterials, 2005, **26**(34): 6818-6826.
- [23] Ahmad R, Kumar R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon [J]. Applied Surface Science, 2010, **257**(5): 1628-1633.
- [24] Shen C S, Shen Y, Wen Y Z, *et al.* Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe(III) hydrogel [J]. Water Research, 2011, **45**(16): 5200-5210.
- [25] Smičiklas I, Dimović S, Plečičić I, *et al.* Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite [J]. Water Research, 2006, **40**(12): 2267-2274.
- [26] Zhu R H, Yu R B, Yao J X, *et al.* Removal of Cd^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite [J]. Catalysis Today, 2008, **139**(1-2): 94-99.
- [27] Bouyarmane H, El Asri S, Rami A, *et al.* Pyridine and phenol removal using natural and synthetic apatites as low cost sorbents: Influence of porosity and surface interactions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **181**(1-3): 736-741.
- [28] Senturk H B, Ozdes D, Gundogdu A, *et al.* Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **172**(1): 353-362.
- [29] Li S N, Bai H B, Wang J, *et al.* In situ grown of nano-hydroxyapatite on magnetic CaAl-layered double hydroxides and its application in uranium removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **193-194**: 372-380.
- [30] Wang L X, Li J C, Wang Y Q, *et al.* Preparation of nanocrystalline $\text{Fe}_{3-x}\text{La}_x\text{O}_4$ ferrite and their adsorption capability for Congo red [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **196**: 342-349.
- [31] Yao Y J, Miao S D, Liu S Z, *et al.* Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe_3O_4 @graphene nanocomposite [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **184**: 326-332.
- [32] Zhu H Y, Fu Y Q, Jiang R, *et al.* Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/ Fe_3O_4 /activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **173**(2): 494-502.
- [33] Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M. Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, **99**: 102-109.
- [34] 赵明月, 金松哲, 吴化, 等. 中空球状 Fe_3O_4 颗粒的合成及对刚果红溶液吸附-脱附能力的研究[J]. 无机化学学报, 2012, **28**(10): 2186-2192.
- [35] Hu L, Huang Y M, Chen Q W. $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoporous particles stemmed from metal-organic frameworks $\text{Fe}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$: A highly efficient material for removal of organic dyes from water [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, **559**: 57-63.
- [36] Rahimi R, Kerdari H, Rabbani M, *et al.* Synthesis, characterization and adsorbing properties of hollow $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4$ nanospheres on removal of Congo red from aqueous solution [J]. Desalination, 2011, **280**(1-3): 412-418.
- [37] Safarik I, Horská K, Svobodová B, *et al.* Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal [J]. European Food Research and Technology, 2012, **234**(2): 345-350.
- [38] Lee H U, Lee S C, Lee Y C, *et al.* Sea-urchin-like iron oxide nanostructures for water treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **262**: 130-136.
- [39] Safarik I, Rego L F T, Borovska M, *et al.* New magnetically responsive yeast-based biosorbent for the efficient removal of water-soluble dyes [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, **40**(6): 1551-1556.
- [40] Yang Y Y, Jin D F, Wang G, *et al.* Biosorption of Acid Blue 25 by unmodified and CPC-modified biomass of Penicillium YW01: Kinetic study, equilibrium isotherm and FTIR analysis [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, **88**(1): 521-526.
- [41] Al-Degs Y S, El-Barghouthi M I, El-Sheikh A H, *et al.* Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon [J]. Dyes and Pigments, 2008, **77**(1): 16-23.

CONTENTS

Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM ₁₀) During a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China	LIU Qing-yang, LIU Yan-ju, ZHAO Qiang, <i>et al.</i> (2843)
Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles During Haze Weather in Hangzhou	CHEN Qiu-fang, SUN Zai, XIE Xiao-fang (2851)
Effect of Meteorological Factors on Characteristics of PCDD/F Pollution in Guangzhou	DU Guo-yong, SU Yuan, REN Ming-zhong, <i>et al.</i> (2857)
Atmospheric CO ₂ Data Filtering Method and Characteristics of the Molar Fractions at the Longfengshan WMO/GAW Regional Station in China	LUAN Tian, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (2864)
Influence of Atmospheric Transport on Air Pollutant Levels at a Mountain Background Site of East China	SU Bin-bin, XU Ju-yang, ZHANG Ruo-yu, <i>et al.</i> (2871)
Determining the Concentration of Coating Solution Attaching to Honeycomb Denuder in Summer in Tianjin	ZHANG Shi-jian, JI Ya-qin, ZHANG Lei-bo, <i>et al.</i> (2878)
Characterization of Lead Size Distributions with Different Process in Lead-Zinc Smelter	LIANG Jun-ning, LI Wen-hui, GE Yi, <i>et al.</i> (2883)
Effect of KI Modified Clay on Elemental Mercury Removal Efficiency	SHEN Bo-xiong, CHEN Jian-hong, CAI Ji, <i>et al.</i> (2890)
Characteristics of Odors and VOCs from Sludge Direct Drying Process	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (2897)
Research of Early-warning Method for Regional Groundwater Pollution Based on Risk Management	BAI Li-ping, WANG Ye-yao, GUO Yong-li, <i>et al.</i> (2903)
Dynamic Response of Riverine Nitrate Flux to Net Anthropogenic Nitrogen Inputs in A Typical River in Zhejiang Province over the 1980-2010 Period	ZHANG Bai-fa, CHEN Ding-jiang (2911)
Research on the Influence of Urban Land Use Structure and Pattern on Nitrogen, Phosphorus of Wetland Water Environment in Xianlin New Town of Nanjing	CAI Chun-xiao, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2920)
Profile Nutrient Distribution and Sedimentary Characteristics in Typical Marshes of Sanjiang Plain	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (2928)
Source and Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil in Karst Underground River Basin	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (2937)
Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	ZHANG Tao, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2944)
Hydrogen and Oxygen Isotopes of Lake Water and Geothermal Spring Water in Arid Area of South Tibet	XIAO Ke, SHEN Li-cheng, WANG Peng (2952)
Preliminary Research on the Feature of Dissolved Inorganic Carbon in Wulixia Reservoir in Summer, Guangxi, China	LIU Wen, PU Jun-bing, YU Shi, <i>et al.</i> (2959)
Distribution of Heavy Metals in Xiangsi River Valley of Tongling, China	CHEN Li-wei, XU Xiao-chun, WANG Jun, <i>et al.</i> (2967)
Volume Fraction of Gas Vesicle and Floating Characteristics of Cyanobacteria in Taihu Lake Under Different Pressures	WANG Wei, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2974)
Degradation of Dimethyl Phthalate by Ti(IV)-catalyzed O ₃ /H ₂ O ₂ Under Acidic Conditions	GAO Yan, SHEN Tong-dong, CHEN Yao, <i>et al.</i> (2980)
Influence of Inorganic Ions and Humic Acid on the Removal of Pb(II) and Hg(II) in Water by Zero-Valent Iron	SHI Qiu-ling, ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2985)
Synthesis of Hydroxyapatite/Magnetite/Zeolite Composite for Congo Red Removal from Aqueous Solution	FANG Qiao, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2992)
Corrosion of Stainless Steel 201, 304 and 316L in the Simulated Sewage Pipes Reactor	BAO Guo-dong, ZUO Jian-e, WANG Ya-jiao, <i>et al.</i> (3002)
Experimental Study of Adhesion Properties Between Membrane Surface and Humic Acid During Microfiltration	WANG Lei, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (3007)
Coating Modification of Anthracite Substrates in Vertical-flow Constructed Wetlands by LDHs Synthesized from Different Metal Compounds and the Nitrogen Removal Efficiencies	ZHANG Xiang-ling, GUO Lu, CHEN Jun-jie, <i>et al.</i> (3012)
Atrazine Wastewater Treatment in a SPC Membrane-Aerated Genetically Engineered Microorganism Biofilm Reactor	LIU Chun, GONG Peng-fei, XIAO Tai-min, <i>et al.</i> (3018)
Influencing Factors for Operational Performance of a Biofilm Reactor with Microbubble Aeration Using SPG Membrane	ZHANG Lei, ZHANG Ming, LIU Chun, <i>et al.</i> (3024)
Variations in the Active Characteristics of Sludge During the Operation of an Aerobic Membrane Bioreactor and Their Effects on Membrane Fouling	CHEN Xuan, TANG Bing, ZHANG Zi, <i>et al.</i> (3031)
Effects of Anaerobic Feeding Period on Nitrifying Granular	LIU Wen-ru, YIN Fang-fang, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3038)
Influencing Factors of Sludge Liquor Treatment in UASBB	LI Ya-feng, MA Chen-xi, ZHANG Chi (3044)
Background Values of As and Hg in Surface Dusts in the Vicinity of Kaifeng City and Their Application	CHEN Yan-fang, MA Jian-hua, DONG Yun-wu, <i>et al.</i> (3052)
Concentrations and Health Risks of Toxic Metals in Surface Dust in Kindergartens of Beijing	DUAN Heng-yi, WU Ya-tao, WANG Jue, <i>et al.</i> (3060)
Polychlorinated Biphenyls in House Dust at an E-waste Site and Urban Site in the Pearl River Delta, Southern China; Sources and Human Exposure and Health Risks	ZHU Zhi-cheng, CHEN She-jun, DING Nan, <i>et al.</i> (3066)
Responses of Soil Total Organic Carbon and Dissolved Organic Carbon to Simulated Nitrogen Deposition in Temperate Typical Steppe in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (3073)
Effects of Different Fertilizer Species on Carbon and Nitrogen Leaching in a Reddish Paddy Soil	LIU Xi-yu, ZOU Jing-dong, XU Li-li, <i>et al.</i> (3083)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Speciation of Exogenous Cu in an Acid Soil	HUANG Guo-yong, FU Qing-ling, ZHU Jun, <i>et al.</i> (3091)
Evaluation of Compounding EDTA and Citric Acid on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil	YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min (3096)
Soil Biochemical Characteristics in Different Ecological Systems and Their Relationships with Soil Respiration and N ₂ O Emission	CHEN Ling, FAN Hui, JIANG Jing-yang (3102)
Contribution of Different Processes in Wetland Soil N ₂ O Production in Different Restoration Phases of the Yellow River Estuary, China	SUN Wen-guang, SUN Zhi-gao, GAN Zhuo-ting, <i>et al.</i> (3110)
Effects of Combined Applications of Pig Manure and Chemical Fertilizers on CH ₄ and N ₂ O Emissions and Their Global Warming Potentials in Paddy Fields with Double-Rice Cropping	WANG Cong, SHEN Jian-lin, ZHENG Liang, <i>et al.</i> (3120)
Influence of Ozone on Snap Bean Under Ambient Air in Two Sites of Northern China	YUAN Xiang-yang, ZHANG Wei-wei, SUN Jing-song, <i>et al.</i> (3128)
Arbuscular Mycorrhizal Symbiosis Influences the Biological Effects of Nano-ZnO on Maize	WANG Wei-zhong, WANG Fa-yuan, LI Shuai, <i>et al.</i> (3135)
Effect of Arbuscular Mycorrhizae on Growth, Heavy Metal Uptake and Accumulation of <i>Zenia insignis</i> Chun Seedlings	LI Xia, PENG Xia-wei, WU Song-lin, <i>et al.</i> (3142)
Effects of Phosphorus-containing Substances on Arsenic Uptake by Rice	LEI Ming, ZENG min, LIAO Bo-han, <i>et al.</i> (3149)
Ecotoxicological Effect and Soil Environmental Criteria of the Heavy Metal Chromium(VI)	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, WANG Wan-hua, <i>et al.</i> (3155)
Promotion Effects of Vitamin B ₁₂ on the Degradation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl by <i>Nostoc</i> PD-2	LIU Jia-yu, XIAO Wen-feng, LU Li-ping, <i>et al.</i> (3162)
Isolation, Identification and Characterization of a Diethylstilbestrol-degrading Bacterial Strain <i>Serratia</i> sp.	XU Ran-fang, SUN Min-xia, LIU Juan, <i>et al.</i> (3169)
Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Crucian Carp and Exposure Estimation of Dietary Intake	WANG Jun-xia, WANG Chun-yan, LIU Li-li, <i>et al.</i> (3175)
Cloning of Full-length cDNA of HMGR from <i>Gobiocypris rarus</i> and Analysis of Its Expression Profiles in Male Exposed to Pentachlorophenol	DENG Chuan, MAO Si-yu, XIONG Li, <i>et al.</i> (3183)
Effects of Algae and Kaolinite Particles on the Survival of Bacteriophage MS2	HE Qiang, WU Qing-qing, MA Hong-fang, <i>et al.</i> (3192)
Adsorption Kinetics and Mechanism of Lead(II) on Polyamine-Functionalized Mesoporous Activated Carbon	LI Kun-quan, WANG Yan-jin, YANG Mei-rong, <i>et al.</i> (3198)
Influence of Biological Activated Carbon Dosage on Landfill Leachate Treatment	CUI Yan-rui, GUO Yan, WU Qing, <i>et al.</i> (3206)
Effect of Economic Structure Adjustment on Pollution Emission: A Case Study of COD	LI Ming-sheng, ZHOU Lei, CHEN Yuan-hang, <i>et al.</i> (3212)
Reasons for the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su (3219)
Discussion on Reduction Potential of CH ₄ Emission Intensity for Early Off-take Practice of Grazing Yak	WANG Shi-ping, Andreas Wilkes, WANG Ya-yun, <i>et al.</i> (3225)
Review of Dual Stable Isotope Technique for Nitrate Source Identification in Surface- and Groundwater in China	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, YU Gui-rui, <i>et al.</i> (3230)

《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8月15日 第35卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 8 Aug. 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