

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第2期

Vol.37 No.2

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

|                                                                   |                                           |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 编者按 .....                                                         | (403)                                     |
| 我国化学品的风险评价及风险管理 .....                                             | 王铁宇,周云桥,李奇峰,吕永龙 (404)                     |
| 土地利用回归模型在大气污染时空分异研究中的应用 .....                                     | 吴健生,谢舞丹,李嘉诚 (413)                         |
| 中国2000~2010年生态足迹变化特征及影响因素 .....                                   | 黄宝荣,崔书红,李颖明 (420)                         |
| 关中地区冬季PM <sub>2.5</sub> 中碳气溶胶的污染特征及来源解析 .....                     | 田鹏山,曹军骥,韩永明,张宁宁,张蓉,刘随心 (427)              |
| 利用SPAMS研究南宁市冬季单颗粒气溶胶化学成分 .....                                    | 刘慧琳,宋红军,陈志明,黄炯丽,杨俊超,毛敬英,李宏姣,梁桂云,莫招育 (434) |
| 南京夏季市区VOCs特征及O <sub>3</sub> 生成潜势的相关性分析 .....                      | 杨笑笑,汤莉莉,张运江,母应峰,王鸣,陈文泰,周宏仓,花艳,江蓉馨 (443)   |
| 北京城区气传花粉季节特征及与气象条件关系 .....                                        | 孟龄,王效科,欧阳志云,任玉芬,王巧环 (452)                 |
| 重庆市垃圾焚烧厂汞的分布特征与大气汞排放因子研究 .....                                    | 段振亚,苏海涛,王凤阳,张磊,王书肖,余斌 (459)               |
| 三峡库区腹地大气微量金属干湿沉降特征 .....                                          | 张六一,刘源,乔保清,付川,王欢博,黄怡民,杨复沫 (466)           |
| 长沙近地面水汽中稳定同位素的监测与分析 .....                                         | 谢宇龙,章新平,姚天次,黄煌 (475)                      |
| 青藏高原内陆典型冰川区“冰川-径流”汞传输过程 .....                                     | 孙学军,王康,郭军明,康世昌,张国帅,黄杰,丛志远,张强弓 (482)       |
| 西藏湖泊沉积物重金属元素特征及生态风险评估 .....                                       | 郭泌汐,刘勇勤,张凡,侯居峙,张宏波 (490)                  |
| 坦噶尼喀湖东北部入湖河流沉积物重金属分布特征与生态风险评价 .....                               | 余成,陈爽,张路 (499)                            |
| 近百年来新疆博斯腾湖多环芳烃的组成及变化特征 .....                                      | 沈贝贝,吴敬禄,赵中华,曾海鳌,金苗 (507)                  |
| 舟山青浜岛不同环境介质中PAHs的分布特征 .....                                       | 郑煌,邢新丽,顾延生,桂福坤,祁士华,黄焕芳 (513)              |
| 模拟排水沟渠非点源溶质氮迁移实验研究 .....                                          | 李强坤,宋常吉,胡亚伟,彭聪,马强,姜正曦,琚艺萌 (520)           |
| 中田河流域景观异质性对水体总氮浓度影响研究 .....                                       | 王晶萍,李兆富,刘红玉,王刚,辛强 (527)                   |
| 江西香溪流域干湿季交替下底泥氮释放机制及其对流域氮输出的贡献 .....                              | 韩宁,郝卓,徐亚娟,高扬,于贵瑞 (534)                    |
| 巢湖水体氮磷营养盐时空分布特征 .....                                             | 奚姗姗,周春财,刘桂建,吴蕾,王培华 (542)                  |
| 合肥城郊典型农田溪流生态系统沉积物磷形态及释放风险分析 .....                                 | 裴婷婷,李如忠,高苏蒂,罗月颖 (548)                     |
| 桑沟湾表层沉积物性质及对磷的吸附特征 .....                                          | 朱佳美,曹晓燕,刘素美,王丽莎,杨桂朋,葛成凤,路敏 (558)          |
| 苏州市古城区降雨径流颗粒物粒径分布及污染物赋存形态 .....                                   | 李淮,吴玮,田永静,黄天寅 (565)                       |
| 洪泽湖有毒和无毒微囊藻丰度及其与环境因子之间的相关分析 .....                                 | 李大命,张彤晴,唐晟凯,段翠兰,杨俊虎,穆欢,刘小维 (573)          |
| 三峡库区消落带水体CDOM中电荷转移配合物对其紫外-可见吸收光谱的影响 .....                         | 江韬,梁俭,张慕雪,王定勇,魏世强,卢松 (580)                |
| pH对高锰酸钾氧化降解苯胺类化合物动力学的影响 .....                                     | 王辉,孙波,关小红 (588)                           |
| EDTA对Pd/Fe体系还原脱氯2,4-D的影响 .....                                    | 周红艺,聂亚中,陈勇,雷双健 (595)                      |
| 镍铝层状氧化物薄膜电极的制备及其除盐性能 .....                                        | 王婷,朱春山,胡承志 (602)                          |
| 微生物对砷的氧化还原竞争 .....                                                | 杨婷婷,柏耀辉,梁金松,霍旻,王明星,袁林江 (609)              |
| 处理水产养殖污水潜流湿地中的厌氧氨氧化菌群特征 .....                                     | 曾宪磊,刘兴国,吴宗凡,时旭,陆诗敏 (615)                  |
| 污水回用中主要病原菌解析及其紫外消毒效应 .....                                        | 景明,王磊 (622)                               |
| 异养硝化-好氧反硝化菌 <i>Burkholderia</i> sp. YX02 强化连续流反应器中微生物群落结构解析 ..... | 邵基伦,曹刚,李紫惠,黄郑郑,罗恺,莫测辉 (630)               |
| 基于新一代测序技术的A <sup>2</sup> O与BIOLAK活性污泥宏基因组比较分析 .....               | 田美,刘汉湖,申欣 (638)                           |
| 1株海洋异养硝化-好氧反硝化菌的分离鉴定及其脱氮特性 .....                                  | 孙庆花,于德爽,张培玉,林学政,李津 (647)                  |
| 纳米Ni/Fe用于去除染料生产废水二级生物处理出水中AOX和色度的研究 .....                         | 舒小铭,徐灿灿,刘锐,赵远,陈吕军 (655)                   |
| 3BER-S工艺用于再生水深度脱氮同步去除PAEs的可行性 .....                               | 徐鹏程,郝瑞霞,张娅,王冬月,钟丽燕,徐浩丹 (662)              |
| 合成时间对钛酸盐纳米材料的影响及其吸附水中铅的性能研究 .....                                 | 范功端,陈丽茹,林茹晶,林茜,苏昭越,林修咏 (668)              |
| 芦苇秸秆生物炭对水中菲和1,1-二氯乙烯的吸附特性 .....                                   | 吴晴雯,孟梁,张志豪,罗启仕,杨洁 (680)                   |
| 芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能 .....                                     | 张涵瑜,王兆炜,高俊红,朱俊民,谢超然,谢晓芸 (689)             |
| 季节性温度升高对落干期消落带土壤氮矿化影响 .....                                       | 林俊杰,张帅,刘丹,周斌,肖晓君,马慧燕,于志国 (697)            |
| 增温及秸秆施用对冬小麦田土壤呼吸和酶活性的影响 .....                                     | 陈书涛,桑琳,张旭,胡正华 (703)                       |
| 基于GIS的银川市不同功能区土壤重金属污染评价及分布特征 .....                                | 王幼奇,白一茹,王建军 (710)                         |
| 不同产地硅藻土原位控制土壤镉污染差异效应与机制 .....                                     | 朱健,王平,林艳,雷明婧,陈仰 (717)                     |
| 紫色土对邻苯二甲酸二甲酯的淋溶吸持特征及影响因素 .....                                    | 王强,宋娇艳,曾微,王法 (726)                        |
| 几种修复措施对Cd淋失及土壤剖面运移影响 .....                                        | 刘孝利,曾昭霞,铁柏清,陈求稳,魏祥东 (734)                 |
| 河北邯郸钢铁冶炼区周边麦田土和小麦籽粒的多环芳烃含量及其组分谱特征 .....                           | 吴迪,汪宜龙,刘伟健,陈源琛,付晓芳,陶谢,刘文新 (740)           |
| 湿生环境中丛枝菌根(AM)对香蒲耐Cd胁迫的影响 .....                                    | 罗鹏程,李航,王曙光 (750)                          |
| 溴酸盐对水生生物的急性毒性效应 .....                                             | 王执伟,刘冬梅,张文娟,崔福义 (756)                     |
| 自组装哑铃状Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 微/纳米材料对十溴联苯的热催化降解 .....      | 黄鑫辰,宗刚,刘烨煌,芦会杰,李倩倩,李宾克,赵彦辉,苏贵金 (765)      |
| 盐度对准好氧矿化垃圾生物反应器渗滤液处理及N <sub>2</sub> O产生的影响 .....                  | 李卫华,孙英杰,刘子梁,马强,杨强 (775)                   |
| 污泥直接干化尾气中恶臭污染物质重要性评价:以指标权重评分法为例 .....                             | 丁文杰,陈文和,邓明佳,罗辉,李琳,刘俊新 (782)               |
| 《环境科学》征订启事(557) 《环境科学》征稿简则(594) 信息(419,442,781)                   |                                           |

# 合成时间对钛酸盐纳米材料的影响及其吸附水中铅的性能研究

范功端<sup>1,2</sup>, 陈丽茹<sup>1</sup>, 林茹晶<sup>1</sup>, 林茜<sup>1</sup>, 苏昭越<sup>1</sup>, 林修咏<sup>1</sup>

(1. 福州大学土木工程学院, 福州 350116; 2. 福州大学新能源材料研究所, 福州 350002)

**摘要:** 以  $\text{TiO}_2$  (ST-01) 和 NaOH 为原料, 采用碱性水热法通过调节反应时间合成不同形貌的钛酸盐纳米材料 (TNs), 利用 XRD、SEM、BET 对材料的形貌、结构、比表面积和化学组成等物化性能进行表征, 并通过其对水中  $\text{Pb}(\text{II})$  的静态吸附实验, 考察材料对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附性能和吸附规律. 结果表明, 12 ~ 72 h 合成的 TNs 均为纯净的单斜相钛酸盐, 比表面积为  $243.05 \sim 286.20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 12 ~ 36 h 合成的 TNs 主要为片状结构, 48 h 以上的 TNs 为线状结构. TNs-12、TNs-24、TNs-36、TNs-48、TNs-60 和 TNs-72 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附量分别为 479.40、504.12、482.00、388.10、364.60 和 399.00  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 片状的 TNs 对  $\text{Pb}(\text{II})$  具有比线状更高的吸附能力, 其中以 TNs-24 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附量最高. TNs-24 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附结果符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型, 吸附平衡时间为 120 min; TNs 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附为放热过程, 低温或室温便有较高的吸附量; 最佳吸附 pH 为 5.0; 当 pH 为 1.0 时, TNs-24 的解析率可达到 99.00%; 再生的 TNs 对  $\text{Pb}(\text{II})$  循环吸附 6 次的去除率仍可达到 97% 以上, 可见 TNs 可很好地去除水中重金属  $\text{Pb}(\text{II})$ . 因此, 最佳合成时间可控制在 12 ~ 24 h; 当溶液中存在共存  $\text{Cd}(\text{II})$  或  $\text{Ni}(\text{II})$  时, TNs-24 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的平衡吸附量及去除率均有所下降; 吸附机制主要是  $\text{Pb}(\text{II})$  与 TNs 层间的  $\text{H}^+$  和  $\text{Na}^+$  发生离子交换作用.

**关键词:** 钛酸盐纳米材料; 合成时间; 铅; 吸附; 再生

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)02-0668-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.02.036

## Influence of Reaction Time on Titanate Nanomaterials and Its Adsorption Capability for Lead in Aqueous Solutions

FAN Gong-duan<sup>1,2</sup>, CHEN Li-ru<sup>1</sup>, LIN Ru-jing<sup>1</sup>, LIN Qian<sup>1</sup>, SU Zhao-yue<sup>1</sup>, LIN Xiu-yong<sup>1</sup>

(1. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China; 2. Institute of Advanced Energy Materials, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** Titanate nanomaterials (TNs) were synthesized via a simple hydrothermal method using  $\text{TiO}_2$  (ST-01) and NaOH as the raw materials, and presented different morphologies by adjusting the reaction time. The physico-chemical properties of the as-prepared TNs, such as morphology, structure, surface area, and chemical composition were characterized by XRD, SEM and BET. The adsorption capability and rules of  $\text{Pb}(\text{II})$  in aqueous solutions were tested in the static system. The results showed that the TNs prepared with 12-72 h reaction time were pure monoclinic phase titanate and their specific surface areas were in the range from  $243.05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  to  $286.20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . TNs with reaction time between 12-36 h mainly showed sheet structure, and those with reaction time higher than 48 h showed linear structure. The adsorption capacity of  $\text{Pb}(\text{II})$  by TNs-12, TNs-24, TNs-36, TNs-48, TNs-60 and TNs-72 was 479.40, 504.12, 482.00, 388.10, 364.60 and 399.00  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. The sheet TNs had a better adsorption capacity than the linear TNs. TNs-24 had the highest adsorbing capacity. The adsorption kinetics of  $\text{Pb}(\text{II})$  by TNs-24 followed the pseudo-second-order model, and the equilibrium data was best fitted with the Langmuir isotherm model. The equilibrium adsorption time of TNs-24 was 120 min, and the adsorption was an exothermic process, with a high adsorption capacity at low temperature or room temperature; the optimal adsorption pH was 5.0. When pH was 1.0, the desorption rate of TNs-24 could reach 99.00%, and the removal efficiency of  $\text{Pb}(\text{II})$  by regenerated TNs was still more than 97% after six times of usage. Therefore, TNs could efficiently remove  $\text{Pb}(\text{II})$  in aqueous solutions, and the optimal reaction time should be controlled to 12-24 h. When  $\text{Cd}(\text{II})$  or  $\text{Ni}(\text{II})$  existed in the solution, the equilibrium adsorption capacity and removal rate of TNs-24 were decreased. The adsorption mechanism was mainly ion-exchanged between  $\text{Pb}(\text{II})$  and  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  in TNs.

**Key words:** titanate nanomaterials; reaction time; lead; adsorption; regeneration

水体中的重金属污染不仅造成环境恶化, 而且能进入食物链, 产生富集, 危及人类健康, 并严重地制约着社会经济的发展<sup>[1]</sup>. 因此, 去除水中的重金属离子, 使污染的水得以循环利用是一项紧迫和具有挑战性的课题. 近年来, 钛酸盐纳米材料 (titanate

收稿日期: 2015-07-21; 修订日期: 2015-09-12

基金项目: 中国博士后科学基金项目 (2014M561856); 国家自然科学基金项目 (51308123); 福州市科技计划项目 (2015XS0051)

作者简介: 范功端 (1984 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: fgdfz@fzu.edu.cn

nanomaterials, TNs)作为一种新型的纳米材料,具有均一的微观形貌,比表面积大,孔隙度高,较强的离子交换性能及低二次污染影响等优点<sup>[2,3]</sup>,在吸附和光催化等领域不断展示着良好的研究价值和应用前景<sup>[4,5]</sup>,并逐渐被用作吸附剂应用于重金属去除领域<sup>[6~8]</sup>,受到人们的青睐。

吸附剂的性质取决于吸附剂的制备,反应条件不同,制备出的材料形貌也不同,组成成分也会有差异,而反应合成时间的长短对钛酸盐纳米材料的形貌以及重金属的吸附性能都有重要影响<sup>[9~11]</sup>。但目前反应合成时间对 TNs 的形貌及其吸附性能的影响还未有系统性的研究。因此,本文系统地研究了反应合成时间对 TNs 形貌、结构、比表面积和化学组分等方面的影响,并探究 TNs 对 Pb(II) 的吸附性能及吸附规律,通过改善 TNs 的合成条件,确定最佳合成时间,以期降低 TNs 合成成本提供理论基础,也为 TNs 在去除水中重金属离子的应用提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与仪器设备

本实验主要试剂有 TiO<sub>2</sub> 粉末(ST-01,日本 ISHIHARA SANGYO KAISHA 公司)、NaOH、HCl、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、铅标准储备液(1 000 mg·L<sup>-1</sup>),除铅标准储备液为优级纯外,其余试剂均为分析纯。Pb(II) 离子溶液制备是通过称取一定量 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,用去离子水溶解、定容至 1 000 mg·L<sup>-1</sup>,后续实验根据需要进行进一步稀释。

主要仪器设备有 X'Pert PRO X 射线粉末衍射仪(XRD,荷兰 PANalytical 公司),S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM,日本 Hitachi 公司),ASAP 2020M 全自动比表面及微孔孔径分析仪(BET,美国 Micrometric 公司),Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪(FTIR,美国 Thermo Fisher Scientific 公司),OPTIMA 8000 电感耦合等离子体发射光谱分析仪(ICP-OES,美国 Perkin-Elmer 公司)等。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 TNs 的制备

TNs 的制备主要参考 Liu 等<sup>[12~15]</sup>和 Wang 等<sup>[16]</sup>的合成方法,采用水热法制备 TNs。将 0.6 g TiO<sub>2</sub> 粉末加入 NaOH 水溶液(10 mol·L<sup>-1</sup>,33 mL)中,室温下磁力搅拌 24 h。搅拌均匀后,混合液移入 60 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜,密闭,在 130℃ 的电热恒温鼓风干燥箱中分别反应 12、24、

36、48、60 和 72 h,分别记为 TNs-12、TNs-24、TNs-36、TNs-48、TNs-60 和 TNs-72。冷却至室温,然后将得到的牛奶状悬浮液过滤,并用去离子水洗至中性。最后,将白色沉淀在 70℃ 的干燥箱中干燥一夜,研磨,收集备用。

#### 1.2.2 TNs 的表征

将制得的样品及吸附 Pb(II) 后的样品用玛瑙研钵磨细后,用 XRD 分析样品的物相组成,钴靶 K $\alpha$  线,波长为 0.154 18 nm,衍射角为 5°~65°,之后转成铜靶。样品的形貌用 SEM 观察。样品的孔容、比表面积和孔径尺寸由 BET 测试分析,测试温度 77K,样品在 423K 脱气预处理 6 h;比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算,孔径分布按照 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法计算。采用 FT-IR 测定样品的红外光谱图,样品制备采用 KBr 压片法,测试范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。吸附前后 Pb(II) 浓度采用 ICP-OES 检测。

#### 1.2.3 重金属离子的吸附实验

吸附实验均通过批实验进行,于 200 mL 锥形瓶中,置于水浴摇床内恒温 20℃(除温度影响实验)振荡,摇床转速为 200 r·min<sup>-1</sup>。吸附一定时间后,取上清液 5 000 r·min<sup>-1</sup> 离心,用 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤,稀释,之后用 ICP-OES 测定重金属离子浓度。

(1) 6 种材料吸附效果对比 Pb(II) 初始浓度为 5、10、20、50、100、200、300 和 400 mg·L<sup>-1</sup>,pH 为 5.18, TNs 投加量为 0.2 g·L<sup>-1</sup>,振荡 6 h。

(2) 温度的影响 Pb(II) 初始浓度为 5、10、20、50、100、200、300 和 400 mg·L<sup>-1</sup>,pH 为 5.18, TNs 投加量为 0.2 g·L<sup>-1</sup>,反应温度分别为 20、40 和 60℃,振荡 6 h。

(3) 吸附动力学 Pb(II) 浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>, TNs 投加量为 0.2 g·L<sup>-1</sup>,pH 为 5.18,取样时间为 0、1、3、5、7、10、15、20、40、60、90、120、180 和 240 min。

(4) 溶液 pH 的影响 Pb(II) 浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>, TNs 投加量为 0.2 g·L<sup>-1</sup>,振荡 6 h,溶液初始 pH 分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0,pH 用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 或 NaOH 调节。

(5) 吸附剂投加量的影响 Pb(II) 浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>,pH 为 5.18,振荡 6 h, TNs 投加量分别为 0.05、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 g·L<sup>-1</sup>。

(6) 解吸实验 Pb(II) 浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>, TNs 投加量为 0.2 g·L<sup>-1</sup>,振荡 6 h,吸附平衡后,测

量重金属离子的初始浓度  $c_0$  和平衡浓度  $c_e$ . 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 或 NaOH 调平衡溶液的 pH 值  $1.0 \sim 6.0$ , 溶液继续搅拌 6 h 再次达到平衡, 测量此时重金属离子的解吸平衡浓度  $c_d$ .

(7) 循环吸附实验 TNs 对 Pb(II) 的循环吸附依次为吸附-解吸-再生-吸附的过程, 具体步骤为: 吸附步骤如前所述, 溶液体积 400 mL, Pb(II) 初始浓度  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , TNs 投加量为  $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 解吸采用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 调 pH 至 1.0, 解吸 6 h, 解吸后的 TNs 离心、干燥并称重, 记为 TNs-des; 再生过程采用  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液 [NaOH 溶液的体积 =  $m(\text{TNs-des})/0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ], 进行再生 6 h, 再生后的 TNs 同样离心、干燥并称重, 记为 TNs-re; TNs-re 继续吸附 Pb(II), 以此循环 6 次. 为了说明再生过程的重要性, 用 TNs-des 循环吸附 Pb(II) 作对比, 具体步骤如上.

(8) 竞争吸附实验 Pb(II) 的浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , TNs 的投加量为  $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 振荡 6 h, 共存 Cd(II) 或 Ni(II) 的浓度分别为 0、25、50、75、100、150 和  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$t$  时刻吸附容量  $q_t (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 、平衡吸附容量  $q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 、去除率  $R(\%)$ 、脱附率  $D(\%)$  通过下式计算.

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} V$$

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} V$$

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\%$$

$$D = \frac{c_d - c_e}{c_0 - c_e} \times 100\%$$

式中,  $c_0$ 、 $c_t$ 、 $c_e$  和  $c_d$  分别为初始、 $t$  时刻、吸附平衡和解吸平衡浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $m$  为钛酸盐的用量 (g),  $V$  为重金属离子溶液的体积 (L).

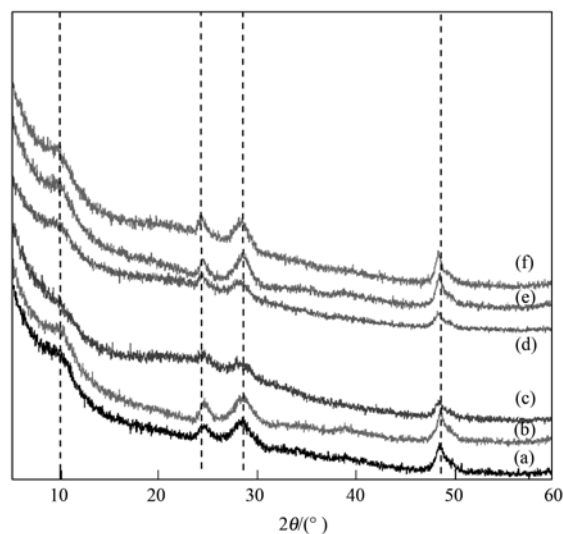
## 2 结果与讨论

### 2.1 TNs 的表征

#### 2.1.1 XRD 分析

不同反应时间合成的 TNs-12、TNs-24、TNs-36、TNs-48、TNs-60 和 TNs-72 的 XRD 谱图如图 1 所示. 从中可以看出, TNs 在  $2\theta$  为  $10^\circ$ 、 $24^\circ$ 、 $28^\circ$  和  $48^\circ$  处分别出现了衍射峰, 其中  $2\theta$  为  $10^\circ$  的峰归因于 TNs 的层间结构<sup>[12, 17]</sup>,  $2\theta$  在  $24^\circ$ 、 $28^\circ$  和  $48^\circ$  处的峰主要是 TNs 中  $\text{Na}^+$  的衍射峰<sup>[18~20]</sup>. 结果证明 6 种

样品均为纯净的单斜相钛酸盐, 结晶度较好; 基于样品的 XRD 谱图可以证明其化学组成为  $(\text{Na}, \text{H})_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ <sup>[7, 19]</sup>.



(a) TNs-12; (b) TNs-24; (c) TNs-36;  
(d) TNs-48; (e) TNs-60; (f) TNs-72

图 1 TNs 在不同时间反应后的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of TNs synthesized with different reaction time

#### 2.1.2 SEM 分析

图 2 为 6 种材料的扫描电镜图, 从中可以看出不同反应时间制得的 TNs 具有不同的形貌. 其中 12 ~ 36 h 主要为片状结构组成, 纳米片形貌较不规则, 厚度仅为几纳米, 大量的纳米片相互缠绕、叠加以花的形状展示; 48 h 合成的 TNs 仍有片状的纳米材料, 同时开始出现线状结构; 60 h 及 72 h 合成的材料即为线状结构, 长度较短, 只有几百纳米. 在低倍扫描电镜照片可以看出, 每个材料均由大量纳米片或线以无序状态随意缠绕在一起.

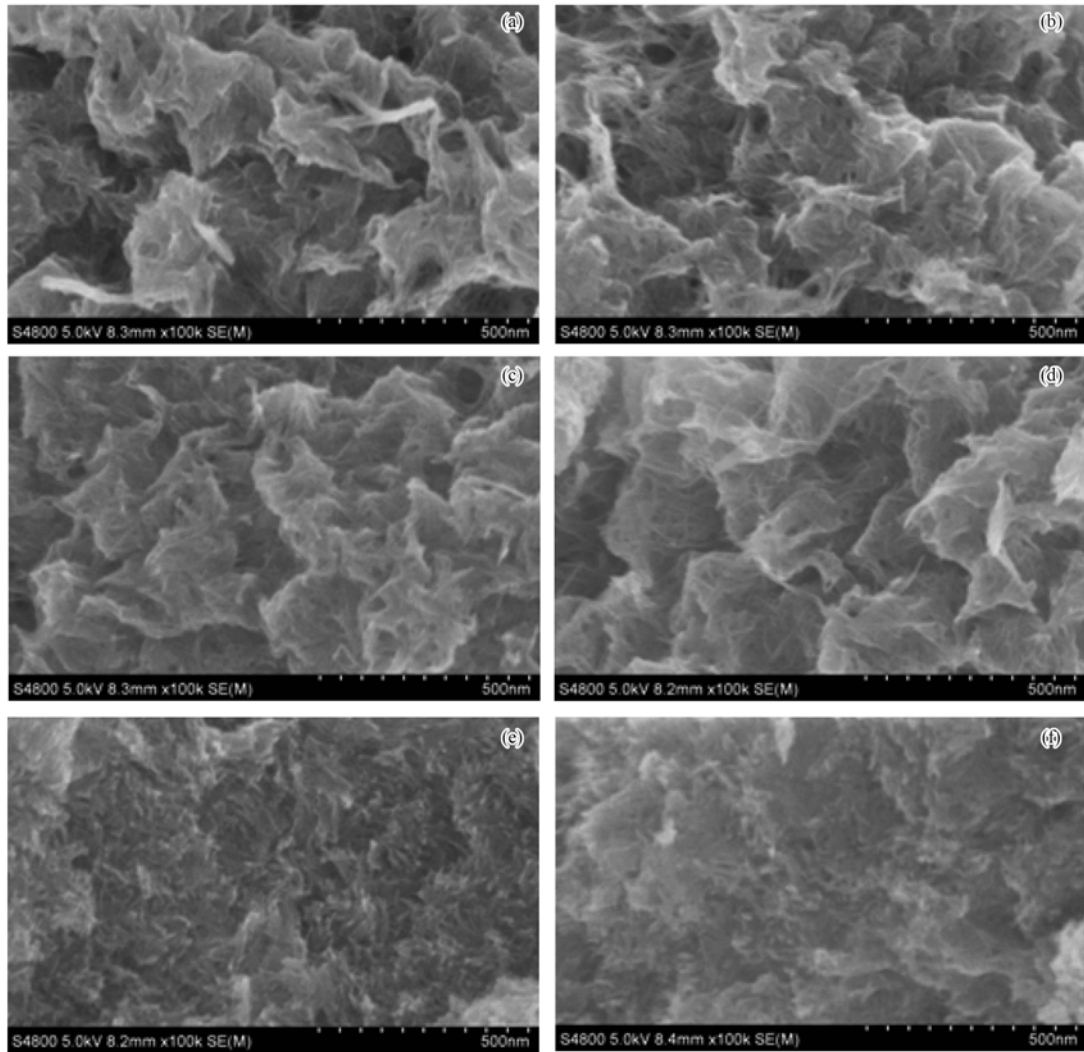
一般地, 当 TNs 反应时间在 12 ~ 36 h 范围内, TNs 以片状的形式存在, 当反应时间在 36 ~ 72 h 范围内, TNs 主要以管状的形式存在, 从 SEM 图可以看出这些 TNs 只是由片状或线状组成的纳米花结构, 而不存在管状结构. 根据  $\text{TiO}_2$  纳米管的形成机理, 二维层状  $\text{TiO}_2$  对管状的形成是必不可少的, 线状的 TNs 可能是一种中间产物<sup>[21]</sup>.

#### 2.1.3 BET 分析

图 3 显示了 6 种 TNs 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线. 从中可以看出 6 种材料均是典型的有着 H3 滞后环的 IV 型等温线<sup>[22, 23]</sup>, 表明了材料的介孔特性.

表 1 显示了不同反应时间合成的材料的物理特性, 从中可知, 6 种材料的比表面积由  $243.05 \sim 286.20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  不等, 且相差不大; 孔容由  $0.279 \sim$





(a) TNs-12; (b) TNs-24; (c) TNs-36; (d) TNs-48; (e) TNs-60; (f) TNs-72

图 2 TNs 在不同时间反应后的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of TNs synthesized with different reaction time

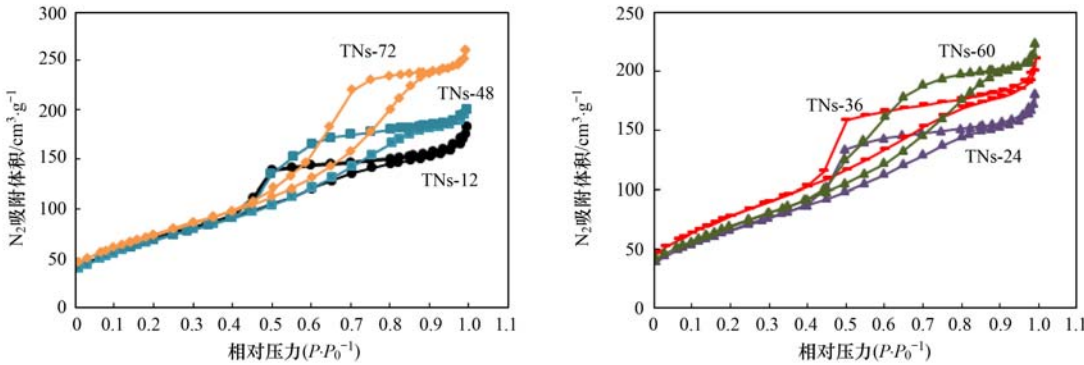


图 3 TNs 的  $N_2$  吸附-脱附等温线

Fig. 3  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of TNs

0.403  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  不等.

2.2 TNs 对 Pb( II ) 的吸附实验

2.2.1 6 种材料吸附效果对比

为了比较 6 种材料对 Pb(II) 的吸附效果,首先进

行的是不同材料对不同初始溶度 Pb(II) 的吸附影响实验. 图 4 为 6 种材料对不同初始浓度 Pb(II) 的吸附容量  $q_e$  及去除率  $R$ ,显示了 6 种材料对 Pb(II) 的去除效果. 从中可以看出,随着浓度的升高,6 种材料对

Pb(II)的平衡吸附量不断增加,直至后面趋于稳定,而去除率则呈显著下降趋势.这主要是因为初始浓度较低时,钛酸盐材料表面的活性位点得不到充分利用,致使去除率较低;另一方面,一定质量的钛酸盐

材料表面的活性位点是有限的,当初始浓度增大到一定程度时,材料表面的吸附位点大部分得到利用,材料达到吸附饱和状态,导致多余的金属离子得不到吸附,因此降低了金属的去除率<sup>[6, 7, 24]</sup>.

表 1 TNs 的基本结构参数

| Table 1 Basic structural parameters of TNs |        |        |        |        |        |        |
|--------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 参数                                         | TNs-12 | TNs-24 | TNs-36 | TNs-48 | TNs-60 | TNs-72 |
| 比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$     | 259.36 | 243.05 | 286.20 | 255.93 | 256.10 | 274.37 |
| 单点孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$   | 0.283  | 0.279  | 0.325  | 0.309  | 0.344  | 0.403  |

观察图 4 还可以发现,当Pb(II)初始浓度小于  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,6 种材料对Pb(II)的去除率均可大于 90%,且吸附量快速增加,直至初始浓度增大至  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右时,吸附量趋于稳定;TNs-12、TNs-24、TNs-36、TNs-48、TNs-60 和 TNs-72 对Pb(II)的吸附量最高分别为 479.40、504.12、482.00、388.10、364.60 和 399.00  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,其中以 TNs-24 对Pb(II)的吸附量最高,TNs-12 与 TNs-36 次之.结果表明,

相较于线状的 TNs,片状的 TNs 对Pb(II)具有更高的吸附能力. Huang 等<sup>[25]</sup>在研究中发现,钛酸盐纳米花对重金属离子的吸附符合准二级动力学模型,与纳米管及纳米线相比,具有更大的比表面积和吸附性能,且在高毒性重金属离子[ $\text{Cd}(\text{II})$ ]去除上比低毒性重金属离子[ $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ ]上具有更高的选择性.相比较,本实验也具有相似的结果.

为了进一步分析 TNs 对Pb(II)的吸附行为,以

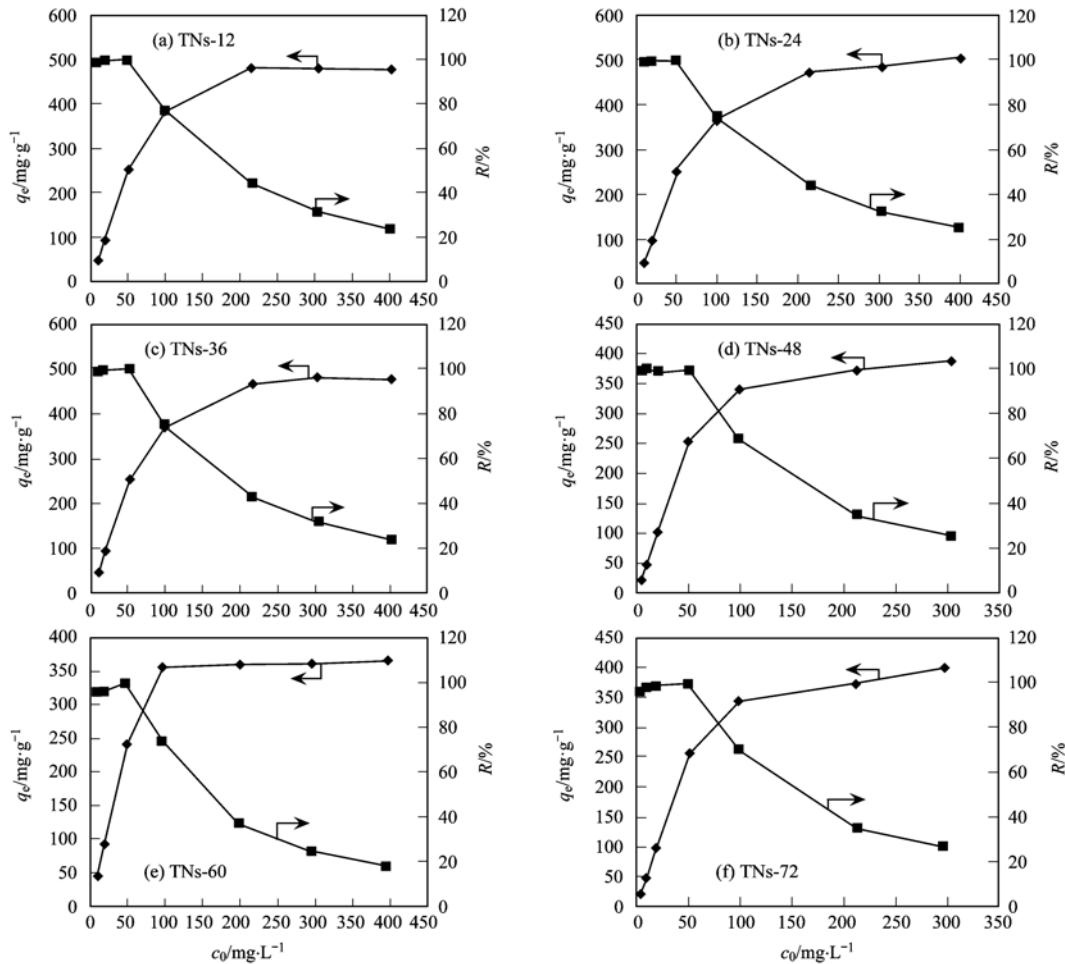


图 4 初始浓度对 TNs 吸附Pb(II)的平衡吸附量和去除率的影响

Fig. 4 Effect of initial concentration on the adsorption capacities and removals at equilibrium of Pb(II) by TNs

下实验以 TNs-24 为吸附剂展开研究.

### 2.2.2 TNs-24 对 Pb(II) 的吸附行为

#### (1) 吸附温度的影响

图 5 研究了温度对 TNs 吸附 Pb(II) 的影响情况. 当温度分别为 20、40 和 60℃ 时, TNs 对 Pb(II) 的平衡吸附量分别为 504.12、318.00 和 253.00  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 从中可以看出随着温度的升高, TNs 对 Pb(II) 的平衡吸附量不断减少, 相应的饱和吸附容量也呈下降趋势. 结果表明 TNs 对 Pb(II) 的吸附过程为放热过程, 温度的升高不利于 TNs 对 Pb(II) 的吸附, 因此室温或较低的温度即可满足 TNs 对 Pb(II) 较高的吸附量.

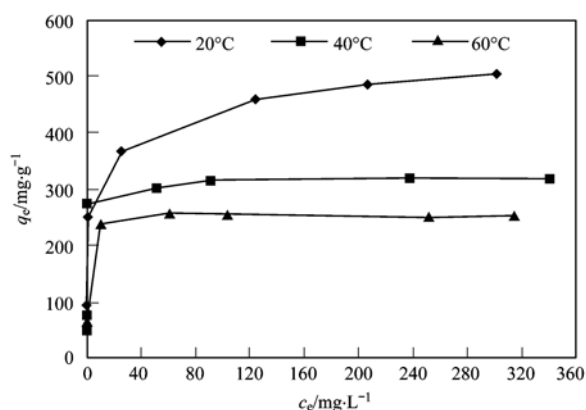


图 5 吸附温度对 TNs-24 吸附 Pb(II) 的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the adsorption of Pb(II) by TNs-24

#### (2) 吸附时间的影响

吸附时间是影响吸附剂对污染物吸附效果的主要因素之一, 也是直接衡量吸附剂对吸附质的吸附效果的最基本参数; 而且通过对吸附时间的研究, 可以确定吸附剂对吸附质达到吸附平衡的时间, 从而可以在最有效的时间内达到最佳的吸附效果, 降低成本.

图 6 为吸附时间对 TNs-24 吸附初始浓度为 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Pb(II) 的影响, 结果表明 TNs-24 对 Pb(II) 的吸附大致可以分为两个阶段: 第一阶段, 前 40 min, 材料对 Pb(II) 的吸附量随着时间的延长而快速增加, 特别是前 5 min 的吸附速度最快, 第 5 min 的吸附量达到 165.75  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 到第 40 min 时, TNs-24 的吸附量达到 404.93  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 这种吸附初期的快速吸附与吸附剂表面存在大量活性位点有关<sup>[26]</sup>, 同时也表明材料对 Pb(II) 的吸附能力较强. 第二阶段, 40 min 之后, 材料对 Pb(II) 的吸附量缓慢增加; 当吸附时间达到 120 min 时, 材料的吸附量基本保持不变, 这是由于伴随吸附时间的增加, 材料

对 Pb(II) 的吸附逐渐趋于饱和, 吸附位点不断被消耗的原因, 因此吸附速度较慢.

从图 6 中还可以看出, 材料对 Pb(II) 的吸附在 120 min 之后已达到平衡状态, 因此可确定吸附的平衡时间为 120 min.

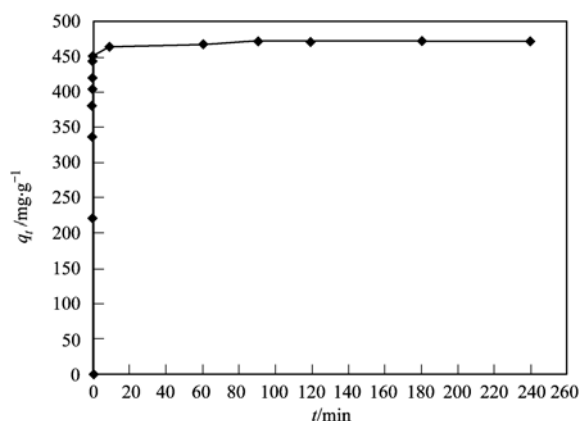


图 6 吸附时间对 TNs-24 吸附 Pb(II) 的影响

Fig. 6 Effect of contact time on the adsorption of Pb(II) by TNs-24

#### (3) pH 值的影响

溶液的 pH 值是影响金属离子吸附的一个重要变量<sup>[13]</sup>, 因此本实验还考察了 pH 值对 TNs-24 吸附 Pb(II) 的影响. 图 7 为 pH 范围在 1.0 ~ 10.0 范围内, TNs-24 对初始浓度为 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Pb(II) 的吸附容量, 从中可以看出, 当 pH 为 1.0 ~ 2.0 时, 材料对 Pb(II) 的吸附效果均较差, 尤其当 pH 为 1 时, 吸附效果最差, 吸附容量为 1.75  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 当 pH 为 2.0 ~ 5.0 时, 随着 pH 值的增加, 材料对 Pb(II) 的平衡吸附容量不断增大, 吸附量由 57.75  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  增至 305.10  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 去除率由 11.36% 升至 60.00%; 当 pH 从 5.0 继续增加至 6.0 时, 吸附量基本保持不变; 当 pH 继续增加至 7.0 以上时, 吸附量又一次迅速增加, 最后达到 482.10  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 去除率达到 94.81%, 这主要是由于  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  的溶度积常数为  $1.2 \times 10^{-15}$ , 通过计算知道  $\text{Pb}^{2+}$  形成氢氧化物沉淀的理论 pH 为 8.2<sup>[3]</sup>, 当 pH 达到 8.0 时, 溶液中会生成  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  沉淀, 致使测试结果快速增加. 因此, 为了避免生成氢氧化物沉淀对吸附过程造成干扰, TNs-24 对 Pb(II) 的最佳吸附 pH 可控制在 5.0 ~ 6.0 范围内. Liu 等<sup>[7]</sup>发现, 当 pH 为 5.0 时, TNTs 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量最高; 当 pH 在 5.0 ~ 6.0 范围, TNTs 对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附量相对较高; 然而考虑到 pH 为 6.0 时, TNTs 表面的正电荷与溶液中自由的正电荷之间的静电斥力会抑制 TNTs 对重金属的吸附;



因此得出 TNTs 对  $\text{Pb}^{2+}$  的饱和吸附 pH 为 5.0. 综合考虑,本实验 TNTs 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  的最佳 pH 也为 5.0.

溶液 pH 值由于影响重金属离子在水中的存在形态和 TNTs 的 Zeta 点位,从而影响吸附剂的表面负荷,金属离子化程度和金属形态,所有这些又会影响吸附机制和吸附容量,是 TNTs 吸附水中重金属离子最重要的影响因素之一<sup>[3, 13]</sup>. 有研究发现钛酸纳米管(TNTs)的等电点较低,大致范围约 2.57~4.3,当 pH 小于该范围时(即 pH 为 1.0 或 2.0 时),TNTs 带正电,因静电斥力的存在,静电吸引阴离子而排斥阳离子<sup>[3]</sup>,故不易吸附带正电的  $\text{Pb}(\text{II})$ ,同时溶液中存在大量的  $\text{H}^+$ ,与  $\text{Pb}^{2+}$  竞争吸附位点,致使吸附容量较低;当 pH 大于该范围时,TNTs 带负电,静电吸引阳离子而排斥阴离子,溶液 pH 越大,TNTs 负电荷数越多,通过正负电荷静电吸引的作用,TNTs 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的结合能力及吸附效果不断增强.

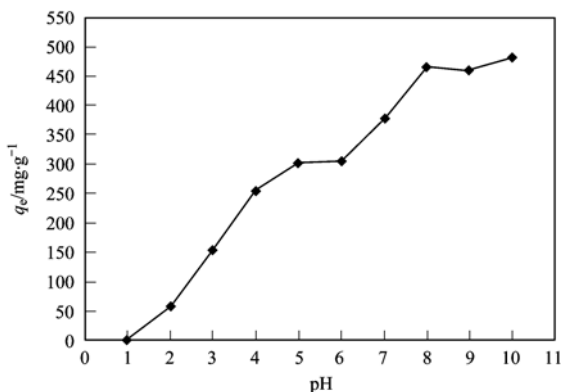


图7 pH 值对 TNTs-24 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  的影响

Fig. 7 Effect of pH on adsorption of  $\text{Pb}(\text{II})$  by TNTs

#### (4) 钛酸盐投加量的影响

吸附剂的投加量是影响吸附剂吸附效果的另一个重要参数,它决定着污染物的处理效果及处理成本,合理地控制吸附剂的投加量,可以提高去除率,降低成本. 图 8 为投加量在  $0.05 \sim 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的范围内,TNTs-24 对初始浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附量及去除率的变化情况,从中可以看出,随着 TNTs-24 的投加量的增加,TNTs-24 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的平衡吸附量不断减少,去除率不断增加,最后趋于稳定. 当 TNTs-24 的投加量为  $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,TNTs-24 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的平衡吸附量达到最大值  $348.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,而去除率最小,为 18.32%. 随着投加量增加至  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,平衡吸附量达到最小值  $94.93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,去除率达到最大值 99.91%;投加量在  $0.4 \sim 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内,平衡吸附量不断降低,而去除率却基本保持不变,均可达 99% 以上.

吸附剂的投加量对吸附效果的影响主要是与吸附剂的比表面积与吸附位点数量有关<sup>[27]</sup>. 当 TNTs 投加量较少时,TNTs 比表面积及吸附位点数量有限,吸附位点得以充分利用,从而达到吸附饱和,致使吸附量较高,而因为有限的吸附位点不足以吸附大量的  $\text{Pb}(\text{II})$ ,所以去除率较低. 随着投加量的逐渐增加,TNTs 比表面积及吸附位点数量不断增加,直至 TNTs 的吸附位点出现过剩,吸附位点被不饱和利用,导致所吸附的  $\text{Pb}(\text{II})$  量降低.

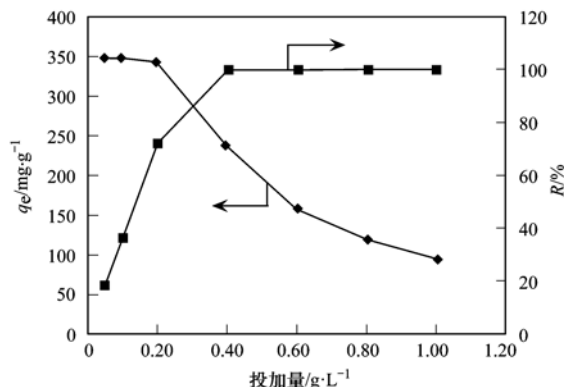


图8 投加量对 TNTs-24 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  的影响

Fig. 8 Effect of adsorbent dosage on adsorption of  $\text{Pb}(\text{II})$  by TNTs

#### (5) 解吸实验

判断吸附剂是否高效的因素之一是在不改变其基本结构性质的情况下解吸、再生并仍保持较高的吸附量. 对于 TNTs 来说,其对重金属有较好的去除效果,但其较高的生产成本及较低的产量限制了其在吸附领域的应用. 因此,设法使 TNTs 在循环利用过程中维持较大的吸附容量,可以有效降低成本,而 TNTs 的循环利用与解吸过程密切相关. 为了研究 TNTs 解吸、再生性能,本实验以 HCl 为解吸剂,当溶液达到吸附平衡后,用 HCl 调节溶液 pH 值 1.0~6.0,研究  $\text{Pb}(\text{II})$  在 TNTs 表面的解吸情况,图 9 显示了 pH 对  $\text{Pb}(\text{II})$  解吸的影响结果.

从图 9 可以看出,当 pH 为 1.0 时,TNTs-24 的解析率可达 99.00%;溶液 pH 在 1.0~3.0 范围内,均有一定的解吸效果,且解析率随着 pH 的增大而减小;而 pH 在 4.0~6.0 范围内, $\text{Pb}(\text{II})$  基本不能被解吸下来,解析率为 0. 结果表明,HCl 对  $\text{Pb}(\text{II})$  具有良好的解吸效果,处理吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  后的 TNTs-24 能使材料的解析率达到 90% 以上,为之后的再生提供可能.

众多研究表明,酸( $\text{H}^+$ )对阳离子的解吸机制为竞争吸附<sup>[16]</sup>. 对于  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  等阳离子,随着  $\text{H}^+$  浓度的增加, $\text{H}^+$  与金属阳离子的竞争作用

逐渐增强. 主要是由于  $\text{H}^+$  的水合半径比金属阳离子小, 更容易到达 TNs 的表面, 且与材料表面的活性位点之间的静电吸引力更强. 随着材料表面累计的  $\text{H}^+$  越来越多, 致使材料本身逐渐带上正电, 与金属阳离子之间的静电斥力逐渐增强, 导致金属阳离子的脱附. Xiong 等<sup>[11]</sup> 研究了  $\text{HCl}$  对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的解吸, 发现  $\text{pH}$  为 1 时,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的解吸率分别为 82.3% 和 88.1%. 随着  $\text{pH}$  的增大, 解吸率显著降低,  $\text{pH}$  为 5 时的解吸率为 0, 与本实验结果相类似.

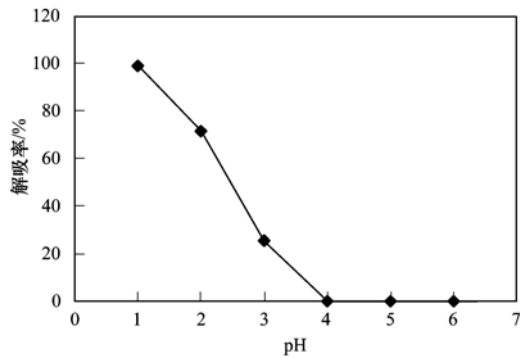


图9 pH 值对Pb(Ⅱ)解吸的影响  
Fig. 9 Effect of pH on desorption of Pb(Ⅱ) by TNs-24

(6) 循环吸附实验

为了说明再生过程对循环吸附的重要性及 TNs 的重复利用性, 表 2 对比了 TNs-des 和 TNs-re 分别循环 6 次吸附 Pb(Ⅱ) 的吸附量和去除率. 从中可以看出, 当 Pb(Ⅱ) 的初始浓度为  $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , TNs 的投加量为  $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 6 次循环过程中, TNs-des 的吸附量逐渐下降, 由最初的  $170.47\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  降至  $8.63\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 去除率也由最初的 99.98% 降至 4.74%. 当以 TNs-res 为吸附剂时, 6 次循环过程中的吸附量均保持在  $170\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  左右, 几乎没有变化, 去除率也均在 97% 以上, 可见再生后的 TNs 可以维持对 Pb(Ⅱ) 较高的吸附量. 这一结果说明, 再生过程对于 TNs 的循环利用过程是必不可少, 且一定的  $\text{Na}^+$  对维持 TNs 对 Pb(Ⅱ) 的吸附具有重要意义. Wang 等<sup>[16]</sup> 利用再生的 TNTs 循环吸附 Cd(Ⅱ), 意外地发现 TNTs 对 Cd(Ⅱ) 的吸附量与释放的  $\text{Na}^+$  的量比为 1:1, 可见材料表面上所带  $\text{Na}^+$  含量越多越有利于 TNs 对重金属离子的吸附.

此外, 以用  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$  为解吸剂, 6 次循环过程中, 两种材料的解吸率均能达到 90% 以上, 可见  $\text{HCl}$  能够完全实现 TNs 的解吸, 与 (4) 的结果相一致.

表 2 TNs-des 和 TNs-re 对Pb(Ⅱ)的循环吸附

| Table 2 Recycled adsorption of Pb(Ⅱ) by TNs-des and TNs-re |                 |                                   |       |       |
|------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-------|-------|
| 吸附剂                                                        | 循环次数            | $q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 去除率/% | 解吸率/% |
| TNs-des                                                    | 1 <sup>1)</sup> | 170.47                            | 99.98 | 93.22 |
|                                                            | 2               | 141.81                            | 83.17 | 96.91 |
|                                                            | 3               | 59.25                             | 30.48 | 94.30 |
|                                                            | 4               | 31.75                             | 16.33 | 99.21 |
|                                                            | 5               | 10.13                             | 5.57  | 91.36 |
|                                                            | 6               | 8.63                              | 4.74  | 92.46 |
| TNs-re                                                     | 1 <sup>1)</sup> | 170.47                            | 99.98 | 98.83 |
|                                                            | 2               | 173.98                            | 99.06 | 97.95 |
|                                                            | 3               | 171.73                            | 99.99 | 98.11 |
|                                                            | 4               | 171.71                            | 99.98 | 98.84 |
|                                                            | 5               | 169.13                            | 98.47 | 99.56 |
|                                                            | 6               | 166.74                            | 97.08 | 96.56 |

1) 第一次吸附使用的吸附剂均为新制备的 TNs-24

(7) 竞争吸附实验

在实际污染水体中, 很难出现只有一种重金属离子的情况, 更多的是多种重金属离子共存, 共存的重金属离子可能会影响彼此的吸附效果. 因此, 本实验选择 Pb(Ⅱ) 为目标重金属离子, 分别以 Cd(Ⅱ) 和 Ni(Ⅱ) 为共存离子, 研究不同浓度 Cd(Ⅱ) 或 Ni(Ⅱ) 的存在对 TNs-24 吸附 Pb(Ⅱ) 效果的影响, 结果见图 10.

如图 10 所示, 当 Cd(Ⅱ) 或 Ni(Ⅱ) 存在时, TNs-24 对 Pb(Ⅱ) 的平衡吸附量及去除率均明显下降. 当 Cd(Ⅱ) 的初始浓度为  $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, Pb(Ⅱ) 的平衡吸附量较空白条件[不存在 Cd(Ⅱ)], 由  $339.95\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  降至  $277.05\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 去除率由 66.14% 降至 53.90%, 平衡吸附量及去除率分别降低了  $62.90\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和 12.24%. 但随着 Cd(Ⅱ) 的初始浓度继续增加时 ( $25\sim 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), TNs-24 对 Pb(Ⅱ) 的平衡吸附量及去除率均变化较小. 此外, 随着 Cd(Ⅱ) 的初始浓度不断增加, TNs-24 对 Cd(Ⅱ) 平衡吸附量有略微增加, 去除率却不断减少. 当 Pb(Ⅱ) 与 Ni(Ⅱ) 共存时, 具有与 Cd(Ⅱ) 共存时相似的现象, 只是 TNs-24 对 Pb(Ⅱ) 平衡吸附量及去除率下降得更明显, 较空白样[不存在 Ni(Ⅱ)]分别降低了  $89.85\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和 17.71%.

结果表明, 共存的重金属离子在一定程度上削弱了 TNs 对目标重金属离子的吸附效果, 这主要是由于共存离子的存在会导致吸附位点的竞争, 从而降低了目标重金属离子的吸附量.

2.3 吸附动力学模拟

为了进一步分析 TNs 对 Pb(Ⅱ) 的吸附机制, 从而研究 TNs-24 对 Pb(Ⅱ) 的吸附动力学, 采用 2 种

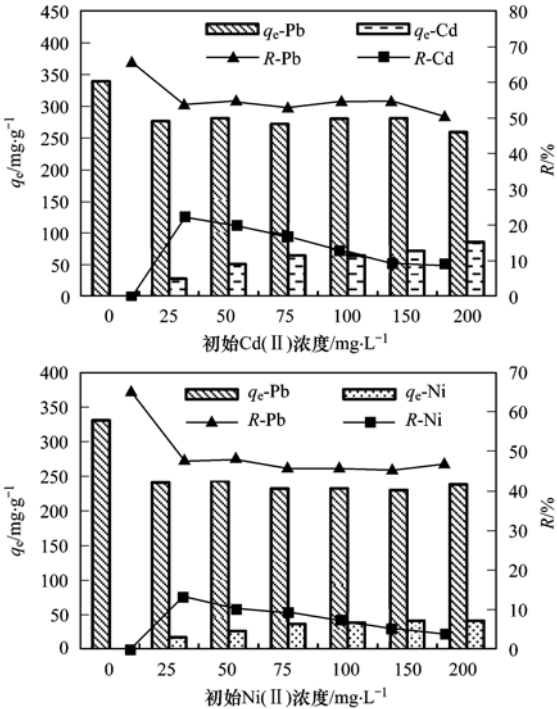


图 10 不同共存重金属离子对Pb(Ⅱ)吸附的影响  
Fig. 10 Effect of various coexistent heavy metal ions on adsorption of Pb(Ⅱ) by TNs-24

动力学模型对初始浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup> Pb(Ⅱ)的吸附数据进行拟合分析,即准一级动力学模型和准二级动力学模型.

准一级动力学模型的线性形式如以下公式所示<sup>[28]</sup>:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303}t$$

式中, $q_e$ 和 $q_t$ 分别为材料对Pb(Ⅱ)在平衡时刻和 $t$ 时刻的吸附量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ); $t$ 为吸附时间( $\text{min}$ ); $k_1$ 为准一级动力学速率常数( $\text{min}^{-1}$ ). $k_1$ 和 $q_e$ 可通过 $\lg(q_e - q_t)$ 对 $t$ 曲线的斜率和截距求得.

准二级动力学模型如以下公式所示<sup>[29]</sup>:

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

式中, $k_2$ 为准一级动力学速率常数 $[\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}]$ . $k_2$ 和 $q_e$ 可通过 $t/q_t$ 对 $t$ 曲线的斜率和截距求得.

当 $t \rightarrow 0$ 时,初始吸附速率 $h[\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}]$ 用以下公式计算:

$$h = k_2 q_e^2$$

2种动力学模型对吸附数据的拟合参数如表3所示,从中可以看出,运用准二级动力学模型对Pb(Ⅱ)吸附过程的拟合效果更好,相关系数( $R^2$ )为0.9986,而且根据模型计算的平衡吸附量(487.62

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )与实验获得的平衡吸附量(481.00  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )基本吻合.此外,准一级动力学模型对Pb(Ⅱ)吸附过程的拟合效果也较好, $R^2$ 也较高,为0.96412.可见,TNs-24对Pb(Ⅱ)的吸附过程遵循准二级动力学模型,吸附过程的限速步骤可能是化学吸附<sup>[29]</sup>.

表 3 TNs-24 吸附Pb(Ⅱ)的动力学参数

| Table 3 Kinetic parameters for the adsorption of Pb(Ⅱ) by TNs-24 |                                                    |         |
|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------|
| 动力学模型                                                            | 等温线参数                                              | Pb(Ⅱ)   |
| 准一级动力学模型                                                         | $q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$                  | 454.30  |
|                                                                  | $k_1/\text{min}^{-1}$                              | 479.19  |
|                                                                  | $R^2$                                              | 0.96412 |
| 准二级动力学模型                                                         | $q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$                  | 487.62  |
|                                                                  | $k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ | 1.87    |
|                                                                  | $R^2$                                              | 0.9986  |

2.4 吸附等温线模拟

吸附等温线能够反映吸附质在吸附剂和溶液中的分配比例,以及吸附剂对吸附质的吸附容量等.因此,本实验运用3种等温线模型对不同初始浓度下Pb(Ⅱ)的平衡吸附数据进行拟合分析,即Langmuir、Freundlich和Temkin等温线模型,从而描述TNs对Pb(Ⅱ)的等温吸附行为.

Langmuir模型假定吸附剂表面的吸附位点均匀分布,吸附质在吸附剂上发生单分子层吸附,吸附在表面的污染物之间不存在相互作用<sup>[30]</sup>,模型公式如下:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{bQ} - \frac{1}{Q}c_e$$

式中, $q_e$ 为Pb(Ⅱ)的平衡吸附容量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ); $c_e$ 为Pb(Ⅱ)的平衡浓度( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ); $Q$ 为Pb(Ⅱ)的饱和吸附容量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ); $b$ 为Langmuir常数,其大小与吸附自由能有关( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ).根据 $c_e/q_e$ 对 $c_e$ 曲线的斜率和截距,可计算得到 $Q$ 和 $b$ .

Freundlich模型假定吸附质在吸附剂表面发生不均匀吸附<sup>[32]</sup>,该模型为经验公式,具体表达形式如下:

$$\lg q_e = \lg K_F - \frac{1}{n} \lg c_e$$

式中, $K_F$ 为Freundlich常数,大小与重金属离子吸附容量有关( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ); $n$ 为不均匀因子,代表重金属离子的吸附强度.根据 $\lg q_e$ 对 $\lg c_e$ 曲线的斜率和截距可求得 $K_F$ 和 $n$ .

Temkin模型考虑吸附质之间的相互作用<sup>[33]</sup>,其数学公式如下:

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln A - \frac{RT}{B} \ln c_e$$

式中,  $A(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$  和  $B(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$  均为 Temkin 常数,  $A$  和  $B$  可由  $q_e$  对  $\ln c_e$  曲线的斜率和截距求得。

3 种等温线模型对  $\text{Pb}(\text{II})$  在 TNs-24 上的平衡吸附数据的拟合曲线见图 11。相比之下,可以明显地看出 Langmuir 模型对  $\text{Pb}(\text{II})$  平衡吸附数据的拟合效果最好,其次是 Temkin 模型, Freundlich 模型拟合效果最差。由 3 种等温线模型对平衡吸附数据拟合计算出的各模型参数和拟合相关系数可知,运用 Langmuir 模型对  $\text{Pb}(\text{II})$  平衡吸附数据的拟合效果最好,  $R^2$  最高, 为 0.995 18, 表明  $\text{Pb}(\text{II})$  的平衡吸附过程遵循 Langmuir 模型; 且计算得到 TNs-24 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的单层饱和吸附容量分别为  $587.86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与实验获得的平衡吸附量较接近。其次, Temkin 模型对  $\text{Pb}(\text{II})$  吸附过程的拟合效果也较好,  $R^2$  也较高, 为 0.947 05。相较而言, Freundlich 模型对  $\text{Pb}(\text{II})$  吸附过程的拟合效果较差,  $R^2$  只有 0.881 89, 因而  $\text{Pb}(\text{II})$  的平衡吸附过程不遵循 Freundlich 模型。

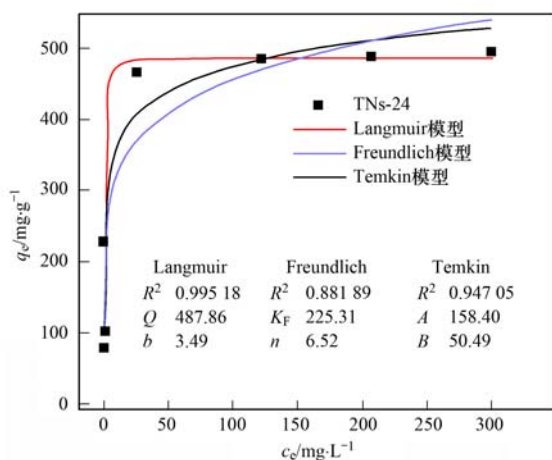


图 11 TNs-24 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  的等温线拟合曲线

Fig. 11 Adsorption isotherm for the adsorption of  $\text{Pb}(\text{II})$  by TNs-24

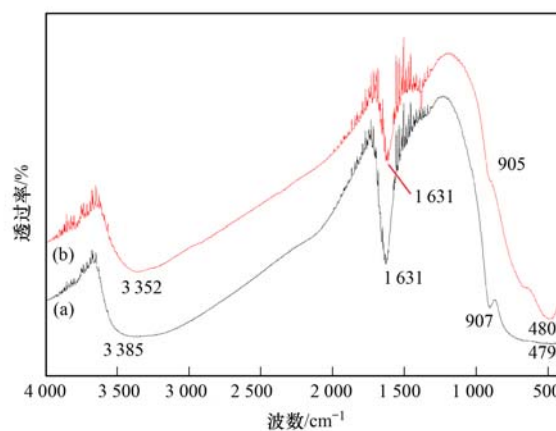
## 2.5 吸附机制分析

TNs-24 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  前后的 FT-IR 谱图如图 12 所示。从中可以看出, 未吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  的 TNs-24, 主要的吸收峰出现在  $3385$ 、 $1631$ 、 $907$  和  $479 \text{ cm}^{-1}$  处 [见图 12(a)]。依据 Wang 等<sup>[16]</sup> 的报道, TNTs 的化学成分可能为钛酸盐 ( $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $x$  为 0 或 0.75,  $x$  的值由残留的  $\text{Na}^+$  含量决定), 其基本结构主要包括边缘共享的  $[\text{TiO}_6]$  八面体组成的带负电的阶梯状表层以及位于层间的  $\text{H}^+$  和  $\text{Na}^+$ , 其中  $[\text{TiO}_6]$  八

面体的振动吸收峰主要表现在  $500 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$  [10]。  $3500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  的宽吸收带和  $1630 \sim 1636 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收信号主要归因于  $\text{O}-\text{H}$  键的伸缩振动和  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  键的弯曲振动, 证明 TNTs 中存在羟基及有水分子存在于 TNTs 表面<sup>[11]</sup>。  $910 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$  的宽吸收带可能与 4 个协同的  $\text{Ti}-\text{O}$  键 [写作  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ] 的伸缩振动有关, 包括与  $\text{Na}$  离子协同的非桥接的  $\text{O}$  原子<sup>[10]</sup>。

吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  后的 TNs-24 的谱图如图 12(b) 所示。从中可以看出, TNs-24 在吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  后, 吸收峰  $1631$ 、 $905$  和  $480 \text{ cm}^{-1}$  变化很小, 表明材料对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附与水分子、 $\text{Ti}-\text{O}$  键与  $[\text{TiO}_6]$  八面体无关。相比而言,  $\text{O}-\text{H}$  键的伸缩振动峰偏移较大, TNs-24 的  $3385 \text{ cm}^{-1}$  峰偏移至  $3352 \text{ cm}^{-1}$  (偏移了  $33 \text{ cm}^{-1}$ ), 可见吸附过程中  $\text{Pb}(\text{II})$  与 TNs 中的羟基发生了作用, 即  $\text{Pb}(\text{II})$  与 TNs 层间的  $\text{H}^+$  或  $\text{Na}^+$  发生离子交换。

图 13 为 TNs 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  的机制示意, 阐明了片状 TNs 的层状结构及 TNs 对  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附过程。实验中, 溶液的 pH 值为 5.18, 大于 TNs 的零电荷点



(a) TNs-24; (b) TNs-24-Pb

图 12 TNs 的 FT-IR 图

Fig. 12 FT-IR plots of TNs

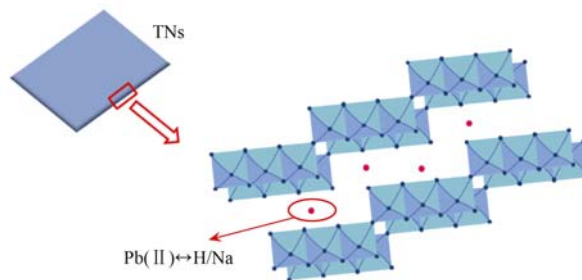


图 13 TNs 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  的机制示意

Fig. 13 Mechanism schematic of  $\text{Pb}(\text{II})$  adsorption onto TNs

(2.57~4.3),因此 TNs 表面带负电荷,因静电作用使带正电的 Pb(Ⅱ)吸附于 TNs 表面,从而与 TNs 表面的  $H^+$  和  $Na^+$  发生离子交换<sup>[7, 34]</sup>.

### 3 结论

(1)反应温度主要影响 TNs 的形貌,12~36 h 主要为片状结构,48 h 以上即可形成线状结构;TNs-12、TNs-24、TNs-36、TNs-48、TNs-60 和 TNs-72 对 Pb(Ⅱ)的吸附量分别为 479.40、504.12、482.00、388.10、364.60 和 399.00  $mg \cdot g^{-1}$ ,片状 TNs 对 Pb(Ⅱ)具有比线状更高的吸附能力.

(2)TNs 对 Pb(Ⅱ)的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型,饱和吸附时间为 120 min;当温度为 20℃,pH 为 5.0, TNs 投加量在 0.4~1.0  $g \cdot L^{-1}$  范围内, TNs 对 Pb(Ⅱ)具有最佳的吸附效果.用 HCl 对吸附后的 TNs 进行解吸,解析率最大为 99.00%;NaOH 再生后的 TNs 对 Pb(Ⅱ)的吸附量仍可达到 170  $mg \cdot g^{-1}$ ,可见再生过程对 TNs 重复利用的重要性.共存的 Cd(Ⅱ)或 Ni(Ⅱ)会占用 TNs 的吸附位点,从而削弱 TNs 对 Pb(Ⅱ)的吸附效果. TNs 对 Pb(Ⅱ)的吸附机制主要为吸附过程中 Pb(Ⅱ)与 TNs 层间的  $H^+/Na^+$  发生了离子交换作用.

致谢:感谢福州大学化肥催化剂国家工程研究中心对本研究的支持.魏明灯研究小组提供的实验场地,柳宇斌、蓝通斌、谢锋炎等在实验和数据分析方面提供帮助,在此一并致谢!

#### 参考文献:

- [1] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuip T J, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **468-469**: 843-853.
- [2] Tofighy M A, Mohammadi T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(1): 140-147.
- [3] Wang T, Liu W, Xiong L, *et al.* Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(Ⅱ), Cd(Ⅱ) and Cr(Ⅲ) onto titanate nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **215-216**: 366-374.
- [4] Hernández-Hipólito P, García-Castillejos M, Martínez-Klimova E, *et al.* Biodiesel production with nanotubular sodium titanate as a catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2014, **220-222**: 4-11.
- [5] Lee C K, Lai L H, Liu S S, *et al.* Application of titanate nanotubes for ammonium adsorptive removal from aqueous solutions[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, **45**(6): 2950-2956.
- [6] Liu W, Sun W L, Han Y F, *et al.* Adsorption of Cu(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) on titanate nanomaterials synthesized via hydrothermal method under different NaOH concentrations: Role of sodium content[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **452**: 138-147.
- [7] Liu W, Wang T, Borthwick A G L, *et al.* Adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  onto titanate nanotubes: Competition and effect of inorganic ions[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **456-457**: 171-180.
- [8] Niu G J, Liu W, Wang T, *et al.* Adsorption of Cr(Ⅵ) onto amino-modified titanate nanotubes using 2-Bromoethylamine hydrobromide through  $S_N2$  reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **401**: 133-140.
- [9] Nie X T, Teh Y L. Titanate nanotubes as superior adsorbents for removal of lead(Ⅱ) ions from water[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, **123**(2-3): 494-497.
- [10] Chen Y C, Lo S L, Kuo J. Pb(Ⅱ) adsorption capacity and behavior of titanate nanotubes made by microwave hydrothermal method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, **361**(1-3): 126-131.
- [11] Xiong L, Chen C, Chen Q, *et al.* Adsorption of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **189**(3): 741-748.
- [12] Liu W, Ni J R, Yin X C. Synergy of photocatalysis and adsorption for simultaneous removal of Cr(Ⅵ) and Cr(Ⅲ) with  $TiO_2$  and titanate nanotubes[J]. *Water Research*, 2014, **53**: 12-25.
- [13] Liu W, Chen H, Borthwick A G L, *et al.* Mutual promotion mechanism for adsorption of coexisting Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) onto titanate nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **232**: 228-236.
- [14] Liu W, Borthwick A G L, Li X Z, *et al.* High photocatalytic and adsorptive performance of anatase-covered titanate nanotubes prepared by wet chemical reaction[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **186**: 168-175.
- [15] Liu W, Sun W L, Borthwick A G L, *et al.* Comparison on aggregation and sedimentation of titanium dioxide, titanate nanotubes and titanate nanotubes- $TiO_2$ : Influence of pH, ionic strength and natural organic matter[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, **434**: 319-328.
- [16] Wang T, Liu W, Xu N, *et al.* Adsorption and desorption of Cd(Ⅱ) onto titanate nanotubes and efficient regeneration of tubular structures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **250-251**: 379-386.
- [17] Santos-López I A, Handy B E, García-de-León R. Titanate nanotubes as support of solid base catalyst[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, **567**: 85-92.
- [18] Manfroí D C, Dos Anjos A, Cavaleiro A A, *et al.* Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties[J]. *Ceramics International*, 2014, **40**(9): 14483-14491.

- [19] Li X Z, Liu W, Ni J R. Short-cut synthesis of tri-titanate nanotubes using nano-anatase; Mechanism and application as an excellent adsorbent[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, **213**: 40-47.
- [20] Yang W D, Nam C T, Chung Z J, *et al.* Synthesis and metal ion sorption properties of peroxide-modified sodium titanate materials using a coprecipitation method [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, **271**: 57-62.
- [21] Wei M D, Konishi Y, Arakawa H. Synthesis and characterization of nanosheet-shaped titanium dioxide [J]. Journal of Materials Science, 2007, **42**(2): 529-533.
- [22] Chang Y F, Xing S T, Wei X R, *et al.* Lignosulfonate-assisted hydrothermal method for synthesis of titanate nanotubes with improved adsorption capacity for metal ions [J]. Materials Letters, 2014, **132**: 353-356.
- [23] Zhang X M, Liu J Y, Kelly S J, *et al.* Biomimetic snowflake-shaped magnetic micro-/nanostructures for highly efficient adsorption of heavy metal ions and organic pollutants from aqueous solution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, **2**(30): 11759-11767.
- [24] Sountharajah D P, Loganathan P, Kandasamy J, *et al.* Adsorptive removal of heavy metals from water using sodium titanate nanofibres loaded onto GAC in fixed-bed columns [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **287**: 306-316.
- [25] Huang J Q, Cao Y G, Liu Z G, *et al.* Efficient removal of heavy metal ions from water system by titanate nanoflowers [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **180**: 75-80.
- [26] Sheng G D, Ye L, Li Y M, *et al.* EXAFS study of the interfacial interaction of nickel (II) on titanate nanotubes; Role of contact time, pH and humic substances [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **248**: 71-78.
- [27] Jayaram K, Murthy I Y L N, Lalruaitluanga H, *et al.* Biosorption of lead from aqueous solution by seed powder of *Strychnos potatorum* L [J]. Colloids Surfaces B: Biointerfaces, 2009, **71**(2): 248-254.
- [28] Lagergreen S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe [J]. Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, 1907, **2**(1): 15.
- [29] Ho Y S, McKay. Sorption of dye from aqueous solution by peat [J]. Chemical Engineering Journal, 1998, **70**(2): 115-124.
- [30] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, **40**(9): 1361-1403.
- [31] Hall K R, Eagleton L C, Acrivos A, *et al.* Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1966, **5**(2): 212-223.
- [32] Freundlich H. Über die adsorption in lösungen [M]. Leipzig: Wilhelm Engelmann, 1906. 385-470.
- [33] Tempkin M J, Pyzhev V. Recent modifications to Langmuir isotherms [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1940, **12**: 217-222.
- [34] Li N, Zhang L D, Chen Y Z, *et al.* Adsorption behavior of Cu(II) onto titanate nanofibers prepared by alkali treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **189**(1-2): 265-272.



## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Editor's comment .....                                                                                                                                                                                                             | ( 403 )                                                            |
| Risk Assessment and Risk Management of Chemicals in China .....                                                                                                                                                                    | WANG Tie-yu, ZHOU Yun-qiao, LI Qi-feng, <i>et al.</i> ( 404 )      |
| Application of Land-use Regression Models in Spatial-temporal Differentiation of Air Pollution .....                                                                                                                               | WU Jian-sheng, XIE Wu-dan, LI Jia-cheng ( 413 )                    |
| Ecological Footprint Evolution Characteristics and Its Influencing Factors in China from 2000 to 2010 .....                                                                                                                        | HUANG Bao-rong, CUI Shu-hong, LI Ying-ming ( 420 )                 |
| Pollution Characteristics and Sources of Carbonaceous Aerosol in PM <sub>2.5</sub> During Winter in Guanzhong Area .....                                                                                                           | TIAN Peng-shan, CAO Jun-ji, HAN Yong-ming, <i>et al.</i> ( 427 )   |
| Chemical Composition of the Single Particle Aerosol in Winter in Nanning Using SPAMS .....                                                                                                                                         | LIU Hui-lin, SONG Hong-jun, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> ( 434 )   |
| Correlation Analysis Between Characteristics of VOCs and Ozone Formation Potential in Summer in Nanjing Urban District .....                                                                                                       | YANG Xiao-xiao, TANG Li-li, ZHANG Yun-jiang, <i>et al.</i> ( 443 ) |
| Seasonal Dynamics of Airborne Pollens and Its Relationship with Meteorological Factors in Beijing Urban Area .....                                                                                                                 | MENG Ling, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> ( 452 )     |
| Mercury Distribution Characteristics and Atmospheric Mercury Emission Factors of Typical Waste Incineration Plants in Chongqing .....                                                                                              | DUAN Zhen-ya, SU Hai-tao, WANG Feng-yang, <i>et al.</i> ( 459 )    |
| Characteristics of Atmospheric Dry and Wet Deposition of Trace Metals in the Hinterland of the Three Gorges Reservoir, China .....                                                                                                 | ZHANG Liu-yi, LIU Yuan, QIAO Bao-qing, <i>et al.</i> ( 466 )       |
| Monitoring and Analysis of Stable Isotopes of the Near Surface Water Vapor in Changsha .....                                                                                                                                       | XIE Yu-long, ZHANG Xin-ping, YAO Tian-ci, <i>et al.</i> ( 475 )    |
| Mercury Transport from Glacier to Runoff in Typical Inland Glacial Area in the Tibetan Plateau .....                                                                                                                               | SUN Xue-jun, WANG Kang, GUO Jun-ming, <i>et al.</i> ( 482 )        |
| Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Core Sediments from Lakes of Tibet .....                                                                                                                                    | GUO Bi-xi, LIU Yong-qin, ZHANG Fan, <i>et al.</i> ( 490 )          |
| Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Inflow Rivers to Northeastern Lake Tanganyika .....                                                                                  | YU Cheng, CHEN Shuang, ZHANG Lu ( 499 )                            |
| Over One Hundred Year Sediment Record of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Lake Bosten, Xinjiang .....                                                                                                                       | SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, ZHAO Zhong-hua, <i>et al.</i> ( 507 )    |
| Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media from Qinghai Island, Zhoushan, China .....                                                                                       | ZHENG Huang, XING Xin-li, GU Yan-sheng, <i>et al.</i> ( 513 )      |
| Transformation of Non-point Source Soluble Nitrogen in Simulated Drainage Ditch .....                                                                                                                                              | LI Qiang-kun, SONG Chang-ji, HU Ya-wei, <i>et al.</i> ( 520 )      |
| Influence of Landscape Heterogeneity on Total Nitrogen Concentration in Zhongtian River Watershed .....                                                                                                                            | WANG Jing-ping, LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, <i>et al.</i> ( 527 )     |
| Nitrogen Release from Sediment Under Dry and Rainy Season Alternation and Its Contribution to N Export from Xiangxi Watershed in Jiangxi Province .....                                                                            | HAN Ning, HAO Zhuo, XU Ya-juan, <i>et al.</i> ( 534 )              |
| Spatial and Temporal Distributions of Nitrogen and Phosphate in the Chaohu Lake .....                                                                                                                                              | XI Shan-shan, ZHOU Chun-cai, LIU Gui-jian, <i>et al.</i> ( 542 )   |
| Phosphorus Fractions and Release Risk in Surface Sediments of an Agricultural Headwater Stream System in Hefei Suburban, China .....                                                                                               | PEI Ting-ting, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> ( 548 )       |
| Surface Property and Sorption Characteristics of Phosphorus onto Surface Sediments in Sanggou Bay .....                                                                                                                            | ZHU Jia-mei, CAO Xiao-yan, LIU Su-mei, <i>et al.</i> ( 558 )       |
| Particle Size Distribution and Pollutant Speciation Analyses of Stormwater Runoff in the Ancient Town of Suzhou .....                                                                                                              | LI Huai, WU Wei, TIAN Yong-jing, <i>et al.</i> ( 565 )             |
| Abundance of Toxic and Non-toxic <i>Microcystis</i> sp. in Lake Hongze and Its Correlation with Environmental Factors .....                                                                                                        | LI Da-ming, ZHANG Tong-qing, TANG Sheng-kai, <i>et al.</i> ( 573 ) |
| Effect of Charge-Transfer Complex on Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Property of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Waters of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas ..... | JIANG Tao, LIANG Jian, ZHANG Mu-xue, <i>et al.</i> ( 580 )         |
| Influence of pH on Kinetics of Anilines Oxidation by Permanganate .....                                                                                                                                                            | WANG Hui, SUN Bo, GUAN Xiao-hong ( 588 )                           |
| Effects of EDTA on the Reductive Dechlorination of 2,4-D by Pd/Fe .....                                                                                                                                                            | ZHOU Hong-yi, NIE Ya-zhong, CHEN Yong, <i>et al.</i> ( 595 )       |
| Preparation of NiAl-MMO Films Electrode and Its Capacitive Deionization Property .....                                                                                                                                             | WANG Ting, ZHU Chun-shan, HU Cheng-zhi ( 602 )                     |
| Competitive Microbial Oxidation and Reduction of Arsenic .....                                                                                                                                                                     | YANG Ting-ting, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> ( 609 ) |
| Community Characteristics of ANAMMOX Bacteria in Subsurface Flow Constructed Wetland(SSFCW) for Processing of Aquaculture Waster Water .....                                                                                       | ZENG Xian-lei, LIU Xing-guo, WU Zong-fan, <i>et al.</i> ( 615 )    |
| Analysis of Pathogenic Bacteria in Reclaimed Water and Impact of UV Disinfection on the Removal of Pathogenic Bacteria .....                                                                                                       | JING Ming, WANG Lei ( 622 )                                        |
| Analysis of the Microbial Community Structure in Continuous Flow Reactor Enhanced by Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacterium <i>Burkholderia</i> sp. YX02 .....                                          | SHAO Ji-lun, CAO Gang, LI Zi-hui, <i>et al.</i> ( 630 )            |
| Comparative Metagenomics of BIOLAK and A <sup>2</sup> O Activated Sludge Based on Next-generation Sequencing Technology .....                                                                                                      | TIAN Mei, LIU Han-hu, SHEN Xin ( 638 )                             |
| Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain Isolated from Marine Environment .....                                                                         | SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> ( 647 )    |
| Removal of AOX and Chroma in Biologically Treated Effluent of Chemical Dyestuff Wastewater with Nanoscale Ni/Fe .....                                                                                                              | SHU Xiao-ming, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> ( 655 )          |
| Feasibility of 3BER-S Process for the Deep Denitrification in Synch with the Removal of PAEs from Reclaimed Water .....                                                                                                            | XU Peng-cheng, HAO Rui-xia, ZHANG Ya, <i>et al.</i> ( 662 )        |
| Influence of Reaction Time on Titanate Nanomaterials and Its Adsorption Capability for Lead in Aqueous Solutions .....                                                                                                             | FAN Gong-duan, CHEN Li-ru, LIN Ru-jing, <i>et al.</i> ( 668 )      |
| Sorption Characteristics of Phenanthrene and 1,1-Dichloroethene onto Reed Straw Biochar in Aquatic Solutions .....                                                                                                                 | WU Qing-wen, MENG Liang, ZHANG Zhi-hao, <i>et al.</i> ( 680 )      |
| Adsorption Characteristics of Norfloxacin by Biochars Derived from Reed Straw and Municipal Sludge .....                                                                                                                           | ZHANG Han-yu, WANG Zhao-wei, GAO Jun-hong, <i>et al.</i> ( 689 )   |
| Effect of Seasonal Temperature Increasing on Nitrogen Mineralization in Soil of the Water Level Fluctuating Zone of Three Gorge Tributary During the Dry Period .....                                                              | LIN Jun-jie, ZHANG Shuai, LIU Dan, <i>et al.</i> ( 697 )           |
| Effects of Warming and Straw Application on Soil Respiration and Enzyme Activity in a Winter Wheat Cropland .....                                                                                                                  | CHEN Shu-tao, SANG Lin, ZHANG Xu, <i>et al.</i> ( 703 )            |
| Distribution of Urban Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation in Different Functional Zones of Yinchuan City .....                                                                                                               | WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu ( 710 )                       |
| Differential Effect and Mechanism of <i>in situ</i> Immobilization of Cadmium Contamination in Soil Using Diatomite Produced from Different Areas .....                                                                            | ZHU Jian, WANG Ping, LIN Yan, <i>et al.</i> ( 717 )                |
| Characteristics of Adsorption Leaching and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate in Purple Soil .....                                                                                                                          | WANG Qiang, SONG Jiao-yan, ZENG Wei, <i>et al.</i> ( 726 )         |
| Cd Runoff Load and Soil Profile Movement After Implementation of Some Typical Contaminated Agricultural Soil Remediation Strategies .....                                                                                          | LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> ( 734 )    |
| Concentrations and Component Profiles PAHs in Surface Soils and Wheat Grains from the Cornfields Close to the Steel Smelting Industry in Handan, Hebei Province .....                                                              | WU Di, WANG Yi-long, LIU Wei-jian, <i>et al.</i> ( 740 )           |
| Effect of Arbuscular Mycorrhiza (AM) on Tolerance of Cattail to Cd Stress in Aquatic Environment .....                                                                                                                             | LUO Peng-cheng, LI Hang, WANG Shu-guang ( 750 )                    |
| Acute Toxic Effects of Bromate on Aquatic Organisms .....                                                                                                                                                                          | WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> ( 756 )  |
| Development of Self-assembled Dumbbell-like Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Micro/nanomaterial for Application in Thermocatalytic Degradation of Polybrominated Biphenyls .....                                                     | HUANG Xin-chen, ZONG Gang, LIU Ye-xuan, <i>et al.</i> ( 765 )      |
| Impact of Salinity on Leachate Treatment and N <sub>2</sub> O Releases from Semi-aerobic Aged-refuse Bioreactor .....                                                                                                              | LI Wei-hua, SUN Ying-jie, LIU Zi-liang, <i>et al.</i> ( 775 )      |
| Evaluating the Significance of Odor Gas Released During the Directly Drying Process of Sludge: Based on the Multi-index Integrated Assessment Method .....                                                                         | DING Wen-jie, CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, <i>et al.</i> ( 782 )    |

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军  
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明  
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年2月15日 第37卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 2 Feb. 15, 2016

|         |                                                                                                                                                                     |                  |    |                                                                                                                                                                                                                         |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 主 管     | 中国科学院                                                                                                                                                               | Superintended    | by | Chinese Academy of Sciences                                                                                                                                                                                             |
| 主 办     | 中国科学院生态环境研究中心                                                                                                                                                       | Sponsored        | by | Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences                                                                                                                                             |
| 协 办     | (以参加先后为序)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清华大学环境学院                                                                                                                               | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>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<br>北京市2871信箱(海淀区双清路<br>18号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE )<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街16号<br>邮政编码:100717                                                                                                                             | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>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<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com                                                                                                | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>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<br>(北京399信箱)                                                                                                                                            | Foreign          |    | China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China                                                                                                                      |

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行