

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放 何吉成 (1)

北京上甸子站气相色谱法大气 CH₄ 和 CO 在线观测方法研究 汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新 (8)

2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子 朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥 (13)

广东东江流域多氯萘的大气沉降研究 王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干 (20)

塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征 段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳 (26)

紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究 王灿,席劲瑛,胡洪管,姚远 (32)

春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征 丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁 (37)

春季胶州湾海水汞的形态研究 许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒 (42)

丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素 蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风 (48)

塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化 陈永金,李卫红,董杰,刘加珍 (55)

某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟 马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱 (64)

北京市城市降雨径流水质评价研究 侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平 (71)

重庆市路面降雨径流特征及污染源解析 张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云 (76)

沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究 陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文 (83)

Pd/TiO₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究 张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣 (88)

pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响 冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄 (94)

给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究 陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超 (104)

安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价 宋大平,庄大方,陈巍 (110)

染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析 曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓 (117)

间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究 谢志刚,邱雪敏,赵燕玲 (124)

pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响 庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕 (129)

硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究 吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭 (135)

农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用 徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华 (142)

高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究 廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕 (147)

活性污泥对四环素的吸附性能研究 陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方 (156)

加油站油类污染物自然衰减现场试验研究 贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌 (163)

生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法 宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新 (169)

利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为 MUCT 工艺运行控制参数 王晓玲,尹军,高尚 (175)

数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响 董峰,张捍民,杨凤林 (181)

不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响 刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站 (191)

间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究 曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联 (197)

鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究 陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英 (203)

北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估 陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐 (208)

外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究 杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕 (216)

赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建 朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春 (222)

邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究 别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇 (228)

纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的毒性效应 李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇 (233)

苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险 李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟 (239)

电子废物拆解区农业土壤中 PCNs 的污染水平、分布特征与来源解析 王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟 (247)

洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险 刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建 (253)

湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价 刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治 (260)

广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律 项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵 (266)

缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究 吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋 (273)

可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复 付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富 (280)

胡敏酸对汞还原能力的测定和表征 江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅 (286)

Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响 黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅 (293)

油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究 张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉 (299)

利用 PCR-DGGE 分析未开发油气田地表微生物群落结构 满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强 (305)

黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与AMF群落多样性研究 封晔,唐明,陈辉,丛伟 (314)

鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析 张健,关连珠,颜丽 (323)

杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响 赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健 (329)

《环境科学》征稿简则(7) 《环境科学》征订启事(19) 信息(47,70,202,304)

高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究

廉菲^{1,2}, 刘畅¹, 李国光¹, 刘一夫¹, 李勇¹, 祝凌燕^{1*}

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 教育部环境污染过程与基准重点实验室, 天津市城市生态环境修复与污染控制重点实验室, 天津 300071; 2. 农业部环境保护科研监测所生态毒理与环境修复研究中心, 天津 300191)

摘要: 分别以3种高分子固体废物, 即轮胎橡胶、聚氯乙烯(PVC)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)为原料, 利用KOH活化法制备高比表面积活性炭. 通过吸附实验研究了活性炭对2种有机染料(亚甲基蓝和甲基橙)的吸附、解吸行为, 同时探讨了溶液pH值、离子强度和表面活性剂对吸附的影响. 结果表明, PVC和PET基活性炭比表面积分别为2666和2831 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 中孔容积分别为1.06和1.30 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 15 min内对亚甲基蓝和甲基橙的去除率分别高达98.5%和97.0%、99.5%和95.0%, 且Langmuir模型拟合的染料最大吸附量均超过2 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 显著高于商业活性炭F400. Langmuir模型比Freundlich模型能更好地描述2种染料的吸附行为, 说明吸附以表面单层覆盖为主. 溶液pH值、离子强度和表面活性剂对染料吸附均有较大影响. 制备的高分子基活性炭对亚甲基蓝的吸附强于甲基橙, 2种染料均不容易发生解吸. 实验结果可为高分子固体废物的资源化利用、制备经济高效的碳质吸附材料提供科学依据.

关键词: 高分子固体废物; 活性炭; 染料; 吸附; 解吸; 溶液化学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0147-09

Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons

LIAN Fei^{1,2}, LIU Chang¹, LI Guo-guang¹, LIU Yi-fu¹, LI Yong¹, ZHU Ling-yan¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Urban Ecology Environmental Remediation and Pollution Control, Key Laboratory of Pollution Process and Environmental Criteria, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Centre for Research in Ecotoxicology and Environmental Remediation, Institute of Agro-environmental Protection, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: Mesoporous activated carbons with high surface area were prepared from three waste polymers, i. e., tire rubber, polyvinyl chloride (PVC) and polyethyleneterephthalate (PET), by KOH activation. The adsorption/desorption characteristics of dyes (methylene blue and methyl orange) on the carbons were studied. The effects of pH, ionic strength and surface surfactants in the solution on the dye adsorption were also investigated. The results indicated that the carbons derived from PVC and PET exhibited high surface area of 2666 and 2831 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Their mesopore volume were as high as 1.06 and 1.30 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. 98.5% and 97.0% of methylene blue and methyl orange were removed in 15 min by PVC carbon, and that of 99.5% and 95.0% for PET carbon. The Langmuir maximum adsorption capacity to these dyes was more than 2 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, much higher than that of commercial activated carbon F400. Compared with Freundlich model, the adsorption data was fitted better by Langmuir model, indicating monolayer coverage on the carbons. The adsorption was highly dependent on solution pH, ionic strength and concentration of surface surfactants. The activated carbons exhibited higher adsorption to methylene blue than that of methyl orange, and it was very hard for both of the dyes to be desorbed. The observation in this study demonstrated that activated carbons derived from polymer waste could be effective adsorbents for the treatment of wastewater with dyes.

Key words: polymer waste; activated carbon; dye; adsorption; desorption; solution chemistry

染料广泛应用于印染、造纸和纺织等行业. 研究表明, 在纺织和印染过程中由于染料利用效率低以及清洗等原因, 有10%~20%的染料进入到废水中^[1]. 染料废水性质稳定, 不易生物降解, 且致病性强, 是废水处理的难点之一. 目前处理染料废水的主要方法大致可分为物理法、化学法和生物法^[2]. 其中吸附法被普遍认为是快速净化染料废水

的最有效方法之一^[3,4]. 活性炭具有比表面积大、

收稿日期: 2011-03-15; 修订日期: 2011-07-01

基金项目: 教育部科技创新工程重大项目培育基金项目(708020); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07526-003); 科技部国际科技合作项目(2009DFA91910); 国家科技支撑计划项目(2009BAC60B01)

作者简介: 廉菲(1981~), 男, 博士, 主要研究方向为环境化学, E-mail: lianfei2000@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zhuly@nankai.edu.cn

孔隙结构丰富以及吸附容量大等特点,广泛应用于气相、液相污染物的去除.然而,传统的活性炭主要以煤或木材为原料^[5],不利于石油和森林资源的保护且价格昂贵,其应用受到一定程度的限制.

高分子材料因其优良的性能,其各种制品在国民经济中占有重要地位.然而,这些产品的使用周期非常短,在环境中极难被降解,其固体废物会对环境造成严重污染,对这些固体废物进行无害化、减量化和资源化已刻不容缓^[6].研究表明,一些含碳量较高及灰分含量低的高分子固体废物,如苯乙烯,轮胎橡胶,聚合树脂等,可用于制备高比表面积活性炭^[7~11]. Hayashi 等^[12]研究发现,用废弃聚氨基甲酸酯制备的活性炭比椰壳制备的活性炭具有更大的比表面积以及更均匀的孔径分布.与传统活性炭相比,以高分子固体废物为原料制备的活性炭通常具有独特的孔隙结构和巨大的比表面积,对有机污染物和重金属均表现出极强的吸附能力,因而在环境修复领域具有广阔的应用前景^[13~15].将高分子固体废物基活性炭用于染料废水处理,既可解决固体废物处置问题,又可提供廉价高效的活性炭产品,达到以废治污的目的.

我国轮胎、聚氯乙烯(PVC)和聚对苯二甲酸乙

二酯(PET)产量均居于世界前列.鉴于此,本实验以轮胎、PVC和PET固体废物为原料制备高比表面积活性炭,比较3种活性炭在孔隙结构和表面化学方面的异同,并与商业活性炭F400进行对照.同时研究其对2种常见有机染料的吸附/解吸行为,以及溶液pH值、离子强度和表面活性剂对吸附的影响,以期为高分子固体废物基活性炭在水处理中的实际应用提供参考.

1 材料与方法

1.1 样品与试剂

废旧轮胎橡胶颗粒(直径 <0.5 mm)和PVC颗粒(1 mm $<$ 直径 <3 mm)购自天津市宏联橡胶颗粒厂,PET废料由剪碎的矿泉水瓶碎片(表面积 <1 cm²)组成.优质商业活性炭F400由卡尔冈碳素公司(天津)提供,经粉碎后过 150 μ m筛备用.实验所用染料为亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO),部分理化性质见表1.表面活性剂为十六烷基氯化吡啶(CPC)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS), 25°C 条件下在水中的临界胶团浓度(CMC)分别为 16 mmol \cdot L⁻¹和 9 mmol \cdot L⁻¹.以上试剂均为分析纯,购于上海安普科学仪器有限公司.

表1 亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of MB and MO

染料	分子式	分子大小 /nm	相对分子质量	类型	pK _a	λ_{max} /nm
亚甲基蓝	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	1.70 × 0.76 × 0.33	320	碱性染料	4.5	665
甲基橙	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	1.31 × 0.55 × 0.18	327	酸性偶氮染料	3.4	465

1.2 活性炭的制备与表征

活性炭的制备采用KOH活化法.分别称取20 g原料于反应器中,在 300 cm³ \cdot min⁻¹氮气保护下,以 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 600°C 炭化45 min,待自然冷却后将所得炭化物粉碎并与活化剂(KOH粉末)以质量比1:2充分混合,然后再在氮气保护下以 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 850°C 活化.调整活化时间使炭化物的烧蚀率控制在50%,以便于比较3种不同活性炭之间的异同.轮胎橡胶的活化时间为120 min,而PVC和PET均为90 min.将制得的活化产物用 500 mL 1 mol \cdot L⁻¹的盐酸溶液处理12 h,去除灰分;再用蒸馏水洗至中性后,于 105°C 烘干;粉碎后过 150 μ m筛,装于棕色瓶中备用.所得活性炭样品分别标记为ATR,APVC和APET,其中A代表活性炭,TR、PVC、PET分别代表轮胎橡胶、聚氯乙烯和聚对苯二甲酸乙二酯.

用元素分析仪(LECO CHN-1000)测定3种高分子固体废物基活性炭的C、H、N、S元素组成,O元素含量通过质量平衡得到.用X射线光电子能谱仪(XPS)(PHI 5000 VersaProbe)测定3种材料的表面元素组成.将5 g活性炭样品置于马弗炉内, 800°C 下烧蚀4 h,根据残渣质量计算各活性炭的灰分含量.BET比表面积和孔隙结构用AUTOSORB分析仪(Quantachrome)进行测定.活性炭零电荷点的测定:在一系列50 mL具塞锥形瓶中分别加入20 mL NaCl水溶液,用 0.1 mol \cdot L⁻¹ HCl和NaOH溶液调节pH值在2~12之间,用N₂吹脱3~5 min以去掉溶解在溶液中的CO₂,此时的pH值记作pH₀.将20 mg活性炭加入到每个瓶中,加盖后振荡48 h,测定上清液pH值,记作pH_f.分别以(pH₀ - pH_f)为纵坐标,pH₀为横坐标作图(见图1),其中pH₀ - pH_f = 0即为等电点.此时,活性炭表面净电荷

为零.

1.3 吸附实验

动力学实验: 室温条件下 ($25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$), 准确称取 100 mg 吸附剂于 500 mL 初始浓度 (c_0) 为 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MB 或 MO 溶液中, 然后立即置于水平摇床中以 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡, 在预先设定的时间取样, 经 $3\ 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 3 min 后取上清液用岛津 120-01 紫外分光光度计于最大吸收波长下测定吸光度, 根据标准曲线得到溶液中染料浓度 (c_t).

热力学实验: 分别称取一定量的吸附剂于 100 mL 具塞锥形瓶中, 加入 50 mL 不同初始浓度的 MB/MO 溶液 ($0.1 \sim 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 共 9 个浓度点, 同时做 2 组对照空白 (不加吸附剂). 室温振荡 7 d 以保证充分达到表观平衡, 然后静置 24 h, 取上清液测定溶液浓度. 根据质量守恒计算吸附量, 由平衡浓度和吸附量绘制等温吸附曲线. 吸附实验完成时, 各溶液的 pH 值均在 7.0 ± 0.3 范围内.

本实验还分别研究了溶液 pH 值、离子强度以及离子型表面活性剂 (SDBS 和 CPC) 对高分子固体废物基活性炭吸附染料的影响.

1.4 解吸实验

吸附实验结束后, 过滤溶液得到一定量达到吸附平衡的吸附剂, 用少量去离子水将吸附剂表面残留的染料洗掉, 冷冻干燥后混合均匀. 分别称取 20 mg 干燥的吸附剂于 20 mL 不同 pH 值 (2、7、12) 的去离子水中进行解吸实验. 待解吸平衡后, 测定溶液中的染料浓度.

2 结果与讨论

2.1 高分子固体废物基活性炭的结构特征

高分子固体废物基活性炭以及 F400 的元素组成、灰分含量以及孔隙结构参数见表 2. 连续的炭化和活化过程使高分子原料中的大部分 O、H、N、S 等异质元素以小分子的形式被去除, 从而 C 元素含量显著增加并形成多孔结构. 在 4 种活性炭中, APET 的 C 元素含量最低 (80%), 而 O 元素含量最高 (16.6%), 与 XPS 能谱扫描得到的表面元素组成结果相一致, 这可能是由于原料 PET 的高含氧量所导致的. 此外, 由图 1 可见, APET 的零电荷点在几种活性炭中表现为最低 (约为 5.2). 而 ATR、APVC 和 F400 的零电荷点分别为 7.9、7.1 和 9.6. 以上结果表明, APET 表面电荷主要以酸性含氧官能团为主, 表现出较强的极性. 灰分方面, 由于轮胎中包含有多种添加剂, 如黏土矿物、氯化锌、硅

等^[16], 因此与结构相对单一的 PVC 和 PET 相比, 轮胎橡胶制备的活性炭 (ATR) 表现出更高的灰分含量 (10.5%).

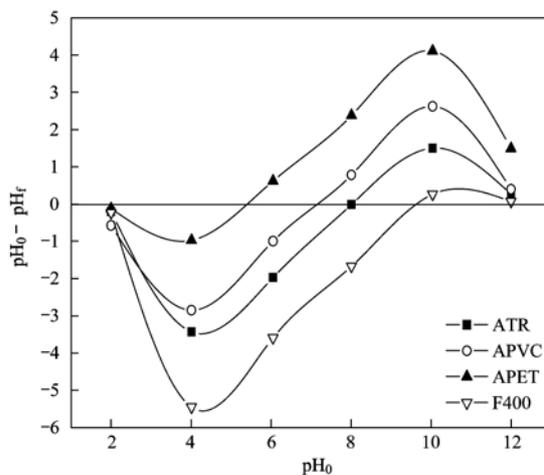


图 1 4 种活性炭的零电荷点测定曲线

Fig. 1 Point of zero surface charge of the activated carbons

从表 2 可见, 3 种高分子固体废物制备的活性炭均具有发达的孔隙结构, 其中 APVC 和 APET 的 BET 比表面积达到 $2\ 600 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, 明显高于商业活性炭 F400, 说明 PVC 和 PET 废料在制备高比表面积活性炭方面具有很大的潜力. 此外, 这 3 种高分子固体废物基活性炭均以中孔 (2 ~ 50 nm) 为主, APVC 和 APET 的中孔率超过 70%. 由图 2 可以明显地看出, APVC 和 APET 的孔径分布主要以 2 ~ 6 nm 为主, 而相比之下, ATR 的孔径分布则较宽泛. 研究表明, 相对集中的孔径分布对于有机污染物的吸附起着重要的作用^[3, 17], 而且, 中孔结构有利于大分子有机染料的吸附.

2.2 高分子固体废物基活性炭的吸附性能

图 3 显示了 25°C 、 $\text{pH} = 7$ 条件下, MB 和 MO 在 4 种活性炭上的吸附速率曲线. 巨大的比表面积和发达的中孔结构使得 APVC 和 APET 对 2 种染料的吸附速率明显高于 ATR 和 F400, 90% 以上的 MO/MB 在 15 min 内即可被吸附, 30 min 达到吸附平衡, 表明 APVC 和 APET 对 2 种染料具有极强的吸附能力. ATR 和 F400 由于较小的比表面积以及不均匀的孔隙分布, 对 2 种染料的吸附在 24 h 时才能基本达到表观平衡.

图 4 为 4 种活性炭对 MB 和 MO 的等温吸附曲线. 分别采用 Langmuir [式 (1)] 与 Freundlich [式 (2)] 模型对吸附平衡数据进行非线性拟合, 拟合参数见表 3.

表 2 几种活性炭的元素组成、灰分含量以及孔隙结构参数

Table 2 Elemental composition, ash content and structural parameters of the activated carbons

活性炭	元素所占质量分数/%					表面元素所占质量分数/%						灰分所占质量分数/%
	C	H	N	O	S	C	O	H	Si	Cl	Sb	
ATR	82.9	2.01	0.43	2.66	1.50	87.5	10.3	2.01	2.15	0.07	n/d ¹⁾	10.5
APVC	86.7	1.31	0.50	6.12	n/d	95.4	3.70	1.31	0.44	0.05	0.37	5.37
APET	80.0	1.76	0.52	16.6	n/d	77.6	21.7	1.76	0.55	0.12	n/d	1.17
F400	89.3	4.3	0.5	5.9	n/d	79.1	16.9	3.30	n/d	n/d	n/d	8.50

项目	比表面积 ²⁾ /m ² ·g ⁻¹	平均孔径 /nm	总孔体积 ³⁾ /cm ³ ·g ⁻¹	中孔率 /%	DFT 孔容分布 ⁴⁾ /cm ³ ·g ⁻¹				
					<0.7 nm	<1.0 nm	<2.0 nm	2.0 ~ 50.0 nm	>50.0 nm
ATR	398.5	3.81	0.38	42.1	0.03	0.08	0.12	0.16	0.10
APVC	2666	2.16	1.44	73.6	0.00	0.03	0.25	1.06	0.13
APET	2831	2.37	1.68	77.4	0.00	0.04	0.25	1.30	0.13
F400	1003	2.07	0.52	46.2	0.07	0.11	0.25	0.24	0.03

1) 未检测出; 2) 根据 BET 方程计算比表面积; 3) 总孔体积由相对压力为 0.985 时的氮气吸附量确定; 4) 根据密度函数理论 (DFT) 计算得到

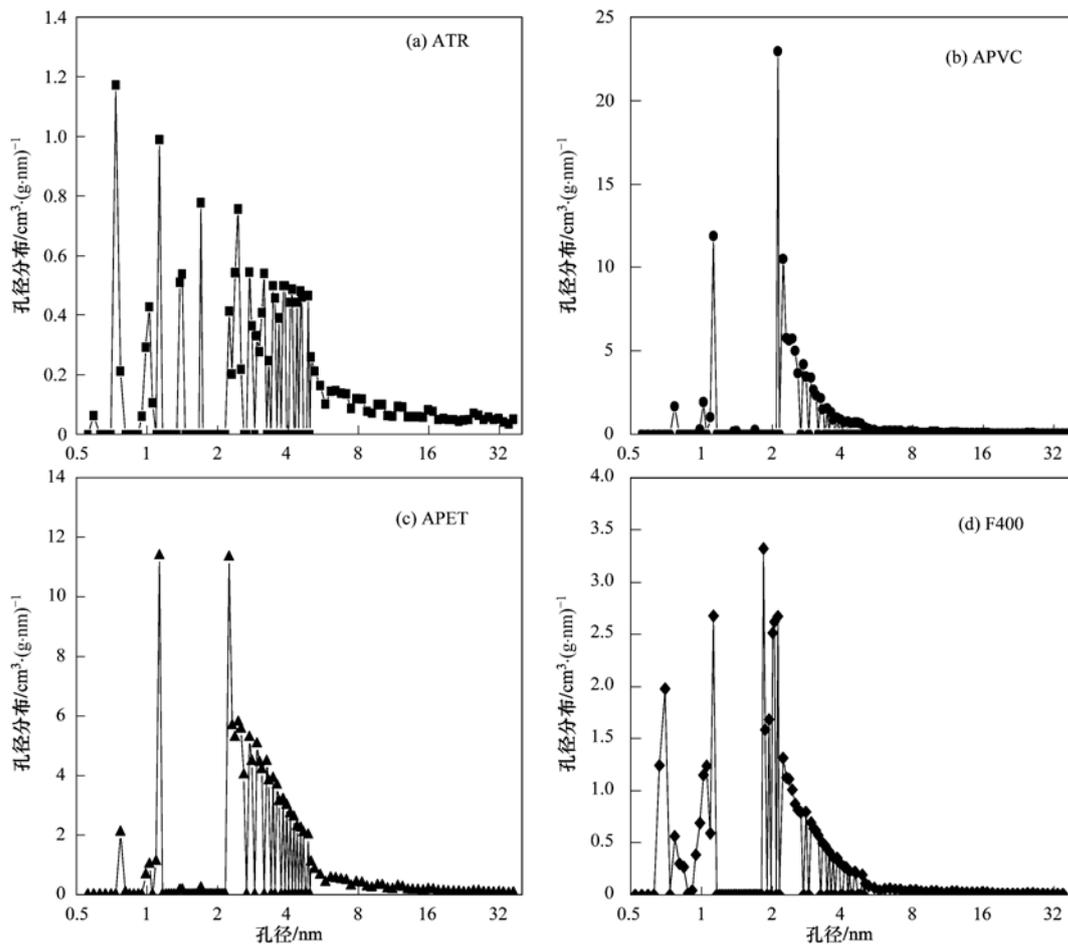


图 2 供试活性炭的孔径分布

Fig. 2 Pore size distributions of the activated carbons

Langmuir 模型:

$$q_e = Q^0 K c_e / (1 + K c_e) \quad (1)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = K_F c_e^n \quad (2)$$

式中, q_e ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 c_e ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为

平衡吸附量和平衡时液相中吸附质的摩尔浓度, Q^0 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 为最大吸附量, K ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$) 和 K_F ($\text{mmol}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$) 分别为 Langmuir 和 Freundlich 吸附常数, n 为线性指数。

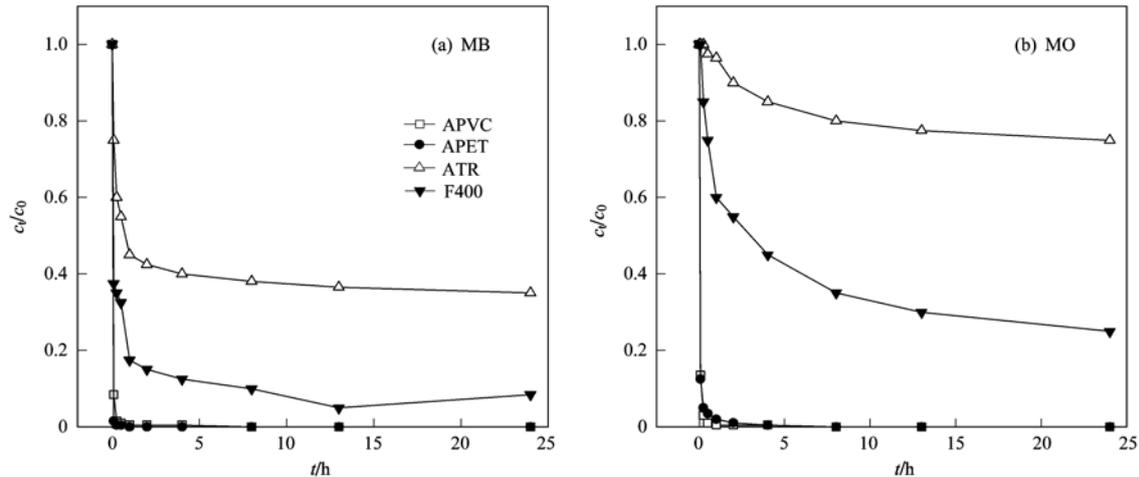


图3 吸附剂对亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)的吸附速率曲线

Fig. 3 Adsorption kinetics of MB and MO on the tested adsorbents

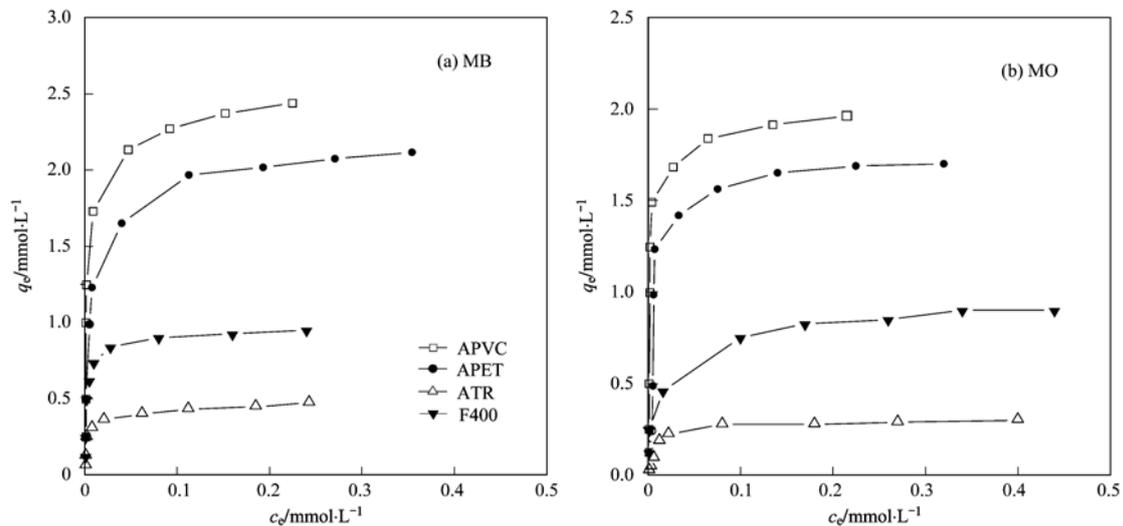


图4 亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)在各碳质吸附剂上的等温吸附曲线

Fig. 4 Adsorption isotherms of MB and MO on the carbonaceous adsorbents

表3 染料在供试活性炭上等温吸附曲线的Langmuir和Freundlich模型拟合参数

Table 3 Langmuir and Freundlich model parameters for dye adsorption on the activated carbons

染料	活性炭	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
		$Q^0/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$K/\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mmol}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$	n	R^2
MB	ATR	0.44 ± 0.02	355 ± 85.0	0.959	0.65 ± 0.07	0.19	0.839
	APVC	2.36 ± 0.12	373 ± 93.8	0.958	3.62 ± 0.48	0.21	0.830
	APET	2.07 ± 0.05	182 ± 26.0	0.979	2.86 ± 0.24	0.21	0.901
	F400	0.94 ± 0.03	362 ± 62.2	0.987	1.36 ± 0.19	0.18	0.759
MO	ATR	0.31 ± 0.01	96.4 ± 14.0	0.978	0.41 ± 0.05	0.24	0.811
	APVC	1.96 ± 0.14	408 ± 117	0.962	2.98 ± 0.56	0.20	0.682
	APET	1.75 ± 0.12	133 ± 40.0	0.974	2.50 ± 0.40	0.23	0.726
	F400	0.89 ± 0.05	86.0 ± 34.6	0.928	1.17 ± 0.06	0.23	0.958

Langmuir 模型主要应用于均质吸附剂的单分子层吸附, 而 Freundlich 模型可以有效描述非均质吸

附。根据拟合相关系数 R^2 , 在相同条件下, Langmuir 模型比 Freundlich 模型能够更好地描述 2

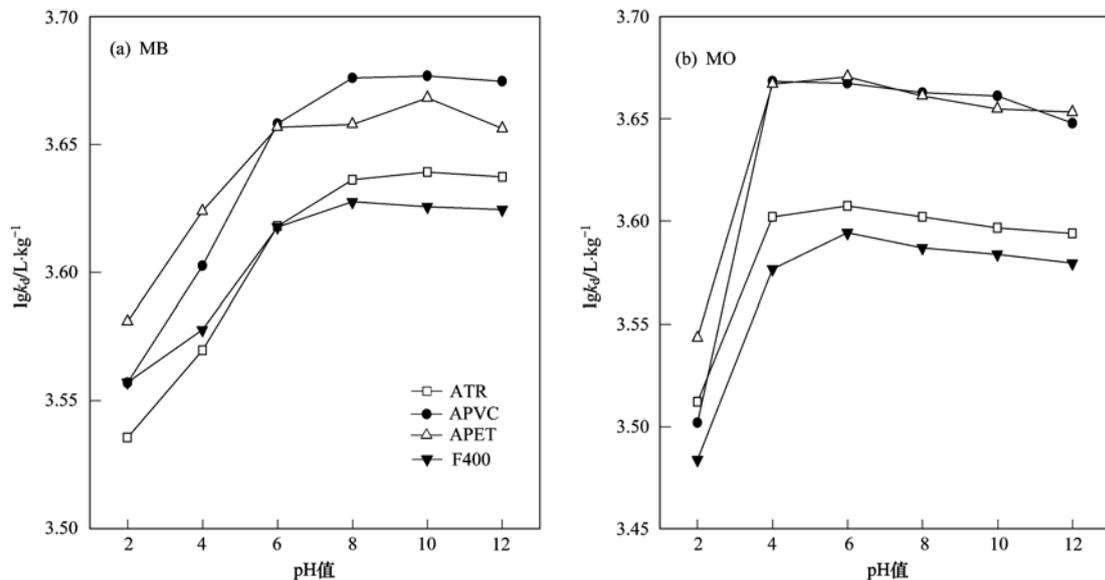
种染料的吸附行为,说明 MB 和 MO 在各活性炭上的吸附是以单层吸附为主. 由表 3 可知,各活性炭对 MB/MO 的吸附能力依次为: APVC > APET > F400 > ATR, 其中, APVC 和 APET 对 MB 的最大吸附量(Q^0)超过 $2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 显著高于基于生物质材料如秸秆^[18]、锯末^[19]、松果核^[20]、互花米草以及棉秆^[21]等的活性炭对 MB 的吸附. 由此说明, PVC 和 PET 固体废物有可能成为制备高性能活性炭的优良原材料. 虽然 APET 的孔容和比表面积均大于 APVC, 但其对 2 种染料的吸附量却低于 APVC, 这可能与其表面的高含氧量以及孔隙结构有关. 碳表面含氧基团(主要指含羧基官能团)的增加能够降低其表面的电荷密度, 从而减弱了对染料分子的吸附能力^[22]. 此外, 含氧官能团和水分子之间可以形成氢键, 因此水分子能够和染料分子竞争吸附位点或者在碳表面形成水分子团从而阻碍了染料分子进入活性炭孔的通道. 在孔隙结构方面, APVC 的孔隙主要分布在 2 ~ 4 nm, 比 APET 的孔隙分布更加集中(图 2). 而 MB 和 MO 分子直径分别为 1.7 和

1.3 nm(表 1), 因此, 根据微孔填充理论, 染料分子更容易被 APVC 所吸附.

2.3 水溶液化学对吸附的影响

2.3.1 溶液 pH 值的影响

图 5 为溶液 pH 值对 MB 和 MO 吸附常数($\lg K_d$)的影响. 如图 5 所示, 溶液 pH 值较低时, MB 和 MO 的 $\lg K_d$ 值随着 pH 值的升高而增大, 当 pH 在 8 ~ 12 时, MB 的 $\lg K_d$ 值基本保持不变; 而对于 MO, 当 pH > 6 时, 其 $\lg K_d$ 值呈现降低的趋势. 由图 1 可知, 各活性炭的零电荷点在 5.2 ~ 9.6 之间, 溶液 pH 值较低时, 活性炭以带正电荷为主, 与 MB 阳离子(MB^+)存在静电斥力作用, 随着 pH 值的升高, 活性炭表面负电荷逐渐增多, 二者之间不断增强的静电引力促进了 MB 吸附量的增大. 对于酸性染料 MO, 溶液 pH 值大于其解离常数($\text{p}K_a = 3.4$)时, 主要以阴离子(MO^-)形式存在. 随着 pH 值的升高, 其与活性炭之间的静电斥力逐渐增强, 因此, MO 的 $\lg K_d$ 值在高 pH 值条件下表现出下降的趋势.



染料初始浓度为 $0.2 \sim 0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 活性炭质量为 10 ~ 80 mg

图 5 溶液 pH 值对亚甲基蓝 (MB) 和甲基橙 (MO) 吸附常数 ($\lg K_d$) 的影响

Fig. 5 Effect of pH on adsorption coefficient ($\lg K_d$) of MB and MO

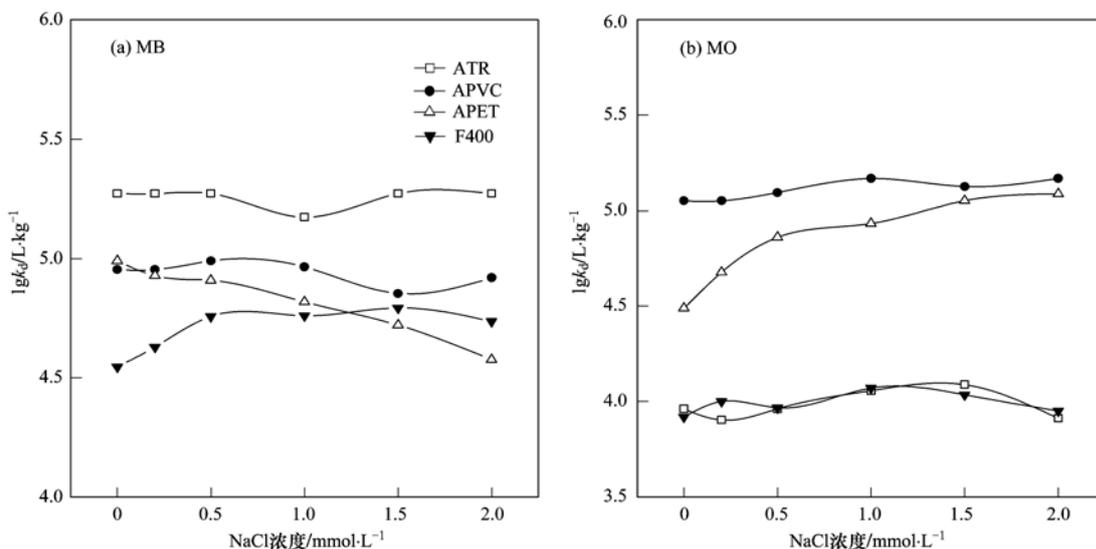
2.3.2 离子强度对吸附的影响

研究表明, 溶液中离子强度的大小能够显著影响活性炭对有机污染物的吸附行为^[23]. 图 6 为 NaCl 浓度对 MB 和 MO 在不同活性炭上 $\lg K_d$ 值的影响. 溶液中 NaCl 浓度的增加 ($0.2 \sim 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 并没有显著影响 MB 和 MO 在 APVC、ATR 和 F400

上的吸附. 然而, MB 对于 APET 的 $\lg K_d$ 值随着 NaCl 浓度的增加而显著降低, 而 MO 的吸附情况正好相反. 如前所述, APET 的零电荷点为 5.2, 其余 3 种活性炭的零电荷点都大于 7, 所以当溶液 pH = 7 时, 只有 APET 表面以带负电荷为主. 而碱性染料 MB ($\text{p}K_a = 4.5$) 此时解离为 MB^+ , 所以其与 APET 表

面的静电作用主要表现为静电引力. 随着 NaCl 浓度的增加, Na^+ 对 APET 表面负电荷的屏蔽作用也越来越强, 从而抑制了 MB^+ 与 APET 之间的静电吸附作用. 然而酸性染料 MO 在 $\text{pH} = 7$ 时大部分解离为阴离子 (MO^-), Na^+ 对 APET 表面部分负电荷的屏蔽

作用使得 MO^- 与 APET 表面以及 MO^- 离子之间的静电斥力减弱, 从而使得 APET 可以吸附更多的 MO^- [23, 24]. 由此可见, 溶液离子强度能够显著影响 APET 对有机染料的吸附, 而对于表面官能团较少的 APVC, ATR 和 F400 而言影响并不显著.



染料初始浓度为 $0.2 \sim 0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 活性炭质量为 $10 \sim 80 \text{ mg}$, $\text{pH} = 7$, 下同

图 6 离子强度对亚甲基蓝 (MB) 和甲基橙 (MO) 吸附常数 ($\lg K_d$) 的影响

Fig. 6 Effect of ionic strength on adsorption coefficient ($\lg K_d$) of MB and MO

2.4 表面活性剂对吸附的影响

表面活性剂的大量使用使其广泛存在于工业以及生活废水中, 可能会影响活性炭对染料的吸附效果. 表面活性剂对 MB 和 MO 的 $\lg K_d$ 值的影响见图 7. 实验选用了 2 种常见的离子型表面活性剂, 即阴离子表面活性剂 SDBS 和阳离子表面活性剂 CPC. 从图 7 中可以发现一个共同的特点: 表面活性剂显著抑制与其带相同电荷染料的 $\lg K_d$ 值 [图 7(b) 和 7(c)]; 而对于带相反电荷的染料, 其 $\lg K_d$ 值表现为先降低后升高的趋势 [图 7(a) 和 7(d)]. 很显然, 与染料带相同电荷的表面活性剂能够与其竞争活性炭表面上的吸附位点, 而且与 MB/MO 相比, 表面活性剂的疏水端与活性炭非极性表面之间的吸引力要强得多 [25], 因此能够显著抑制染料的吸附. 另一方面, 当染料和表面活性剂带相反电荷时, 一般很难预测表面活性剂对染料吸附的影响, 因为在吸附过程中可能会同时发生几种不同的作用机制 [26]. 表面活性剂在低浓度时, 不仅其疏水端能与碳表面紧密结合, 其脂肪长链也有可能通过一定的疏水作用占据部分吸附位点, 使其以与碳面平行的方式被活性炭表面吸附 [25]. 而表面活性剂分子体积相对

较大, 形成空间位阻, 阻止了染料分子接近吸附位点, 导致吸附量的降低. 随着表面活性剂浓度的增大 ($> 0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 溶质之间对吸附位点的竞争加剧, 此时表面活性剂主要以疏水端吸附于活性炭表面而亲水端留在溶液中, 使活性炭能够吸附更多的吸附质从而降低其表面能. 这样一方面空间位阻降低, 染料分子可以进入活性炭的微孔; 另一方面, 表面活性剂的亲水端由于静电作用可以吸附带相反电荷的染料离子. 此外, 没有被活性炭吸附的表面活性剂可与溶液中的染料形成离子对. 研究表明, 与染料离子相比, 离子对复合体几乎不受静电作用的影响, 更容易吸附到活性炭的非极性表面 [27]. 因此, 染料的吸附量又随着表面活性剂浓度的增大而增大.

2.5 染料的解吸

研究吸附质的解吸行为可以更好地揭示其吸附机制 [28, 29]. 通过解吸实验发现, MO 的解吸量随着 pH 值的增大而增加 (表 4), 根据 Langmuir 模型计算的最大吸附量 (Q^0 , 表 3) 可知, MO 从 F400 和 ATR 上的解吸率分别为 19% 和 36%, 而对于 APVC 和 APET 只有 10%, 这可能是由 APVC 和 APET 的较小

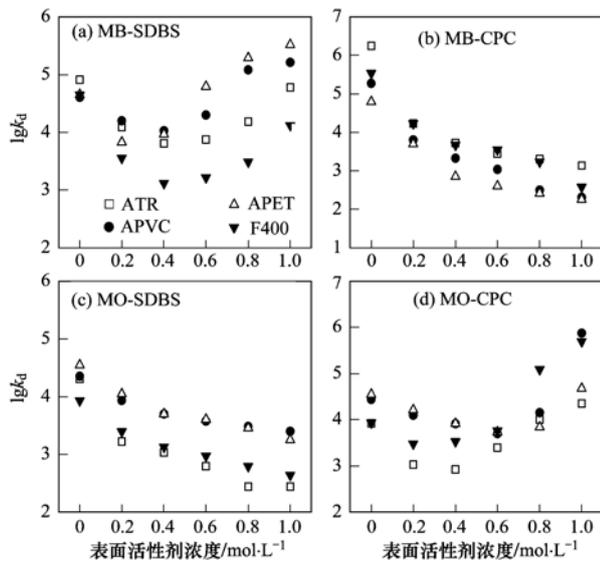


图7 表面活性剂对亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)吸附常数($\lg K_d$)的影响

Fig. 7 Effect of surfactants on adsorption coefficient ($\lg K_d$) of MB and MO

孔径导致的,染料分子进入后更难解吸出来。MO在pH=12时的解吸量均大于其在pH=2或7时的解吸量,主要是因为碱性条件有利于MO的解离,减弱了MO与活性炭之间的相互作用,促进其解吸。

而MB在不同pH条件下(pH为2、7、12)在4种活性炭上均未发生解吸。这可能与其分子尺寸和化学性质有关,MB与MO分子相比平面性更大,溶剂化能更低^[30],因而与碳表面的亲和力更强。此外,MB的分子尺寸大小可能与活性炭的孔径更接近,由于孔隙填充效应,MB与孔的内表面接合十分紧密,同时空间位阻效应也阻碍其向孔外扩散。从吸附实验可知,MB在各活性炭上的吸附量均大于MO(图4和表3),所以根据吸附/解吸的实验结果可以充分证明,MB在各活性炭上的吸附能力强于MO。

表4 不同pH条件下甲基橙(MO)在各活性炭上的解吸数据/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 4 Desorption data of MO from the tested activated carbons with different pH/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

pH	ATR	APVC	APET	F400
2.0	0	0.002	0	0
7.0	0.05	0.17	0.14	0.15
12.0	0.11	0.19	0.19	0.17

3 结论

(1) 以PVC和PET固体废物为原料,KOH为

活化剂制备的活性炭APVC和APET比表面积大、中孔发达,对有机染料MB和MO吸附速度快、效率高、吸附量大,优于商业活性炭F400以及轮胎基活性炭ATR。

(2) 高分子固体废物基活性炭对MB和MO的吸附符合Langmuir模型,为表面单层吸附,离子强度以及表面活性剂能够显著影响其对染料的吸附。

(3) 高分子固体废物基活性炭对MB的吸附强于MO,且二者均不容易发生解吸。

参考文献:

- [1] Choy K K H, Porter J F, McKay G. Single and multicomponent equilibrium studies for the adsorption of acidic dyes on carbon from effluents [J]. *Langmuir*, 2004, **20**(22): 9646-9656.
- [2] Gupta V K, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(8): 2313-2342.
- [3] Zhuang X, Wan Y, Feng C M, *et al.* Highly efficient adsorption of bulky dye molecules in wastewater on ordered mesoporous carbons [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, **21**(4): 706-716.
- [4] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, *et al.* Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents; a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **177**(1-3): 70-80.
- [5] Bansal R C, Donet B J, Fritz S. *Active carbon [M]*. New York: Marcel Dekker, 1988.
- [6] Al-Salem S M, Lettieri P, Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review [J]. *Waste Management*, 2009, **29**(10): 2625-2643.
- [7] Ryu Z Y, Rong H Q, Zheng J T, *et al.* Microstructure and chemical analysis of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods [J]. *Carbon*, 2002, **40**(7): 1144-1147.
- [8] Park S J, Jung W Y. Preparation and structural characterization of activated carbons based on polymeric resin [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **250**(1): 196-200.
- [9] San Miguel G, Fowler G D, Sollars C J. A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber [J]. *Carbon*, 2003, **41**(5): 1009-1016.
- [10] Skodras G, Diamantopoulou I, Zabaniotou A, *et al.* Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires [J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, **88**(8): 749-758.
- [11] Long C, Lu J D, Li A M, *et al.* Adsorption of naphthalene onto the carbon adsorbent from waste ion exchange resin; equilibrium and kinetic characteristics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **150**(3): 656-661.
- [12] Hayashi J, Yamamoto N, Horikawa T, *et al.* Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K_2CO_3 -treated waste polyurethane [J]. *Journal of Colloid*

- and Interface Science, 2005, **281**(2): 437-443.
- [13] Almazún-Almazún M C, Pérez-Mendoza M, López-Domingo F J, *et al.* A new method to obtain microporous carbons from PET; characterisation by adsorption and molecular simulation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, **106**(1-3): 219-228.
- [14] Kartel M T, Sych N V, Tsyba M M, *et al.* Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethyleneterephthalate [J]. *Carbon*, 2006, **44**(5): 1019-1022.
- [15] Manchón-Vizcete E, Macías-García A, Nadal Gisbert A, *et al.* Adsorption of mercury by carbonaceous adsorbents prepared from rubber of tyre wastes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **119**(1-3): 231-238.
- [16] Seidelt S, Müller-Hagedorn A, Bockhorn H. Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, **75**(1): 11-18.
- [17] Ji L L, Liu F L, Xu Z Y, *et al.* Zeolite-templated microporous carbon as a superior adsorbent for removal of monoaromatic compounds from aqueous solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(20): 7870-7876.
- [18] 何娇, 孔火良, 韩进, 等. 秸秆生物质环境材料的制备及对水中多环芳烃的处理性能[J]. *环境科学*, 2011, **32**(1): 135-139.
- [19] Yang J, Qiu K Q. Preparation of activated carbon by chemical activation under vacuum [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(9): 3385-3390.
- [20] Duman G, Onalt Y, Okutucu C, *et al.* Production of activated carbon from pine cone and evaluation of its physical, chemical, and adsorption properties [J]. *Energy & Fuels*, 2009, **23**(4): 2197-2204.
- [21] 李坤权, 郑正, 罗兴章. 高比表面植物基活性炭吸附水中对硝基苯胺的性能及影响因素 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(8): 1877-1883.
- [22] Radovic L R, Silva I F, Ume J I, *et al.* An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons [J]. *Carbon*, 1997, **35**(9): 1339-1348.
- [23] Arafat H A, Franz M, Pinto N G. Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon [J]. *Langmuir*, 1999, **15**(18): 5997-6003.
- [24] Radovic L R. Carbon materials as adsorbents in aqueous solution [A]. In: Radovic L R, (ed.). *Chemistry and physics of carbon* [M]. New York: Marel Dekker, 2001. 227-405.
- [25] Wang C C, Juang L C, Lee C K, *et al.* Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **280**(1): 27-35.
- [26] Janoš P, Šmídová V. Effects of surfactants on the adsorptive removal of basic dyes from water using an organomineral sorbent-iron humate [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **291**(1): 19-27.
- [27] Janoš P, Buchtová H, Ryznarová M. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash [J]. *Water Research*, 2003, **37**(20): 4938-4944.
- [28] Huang W, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(6): 972-972.
- [29] Tang J X, Weber W J Jr. Development of engineered natural organic sorbents for environmental applications. 2. Sorption characteristics and capacities with respect to phenanthrene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(5): 1657-1663.
- [30] 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): 582-582.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijiang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, YIN Jun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《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)

2012年1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人