ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第5期

Vol.33 No.5

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第33卷 第5期
2012年5月15日

目 次

区域空气质量模拟中查表法的应用研究 …… 谢旻,王体健,江飞,李树,蔡彦枫,庄炳亮(1409)
长江三角洲地区秸秆露天焚烧大气污染物排放清单及其在空气质量模式中的应用 …… 苏继峰,朱彬,康汉青,王红磊,王体健(1418)
北京及周边城市一元脂肪酸大气颗粒物干沉降通量及来源分析研究 …… 徐小娟,李杏茹,王跃思,刘晨书,潘月鹏,王英锋(1425)
上海大气超细颗粒物和工业纳米颗粒的表征及细胞毒性的比较研究 …… 张睿,吕森林,尚羽,易飞,任晶晶,郝晓洁,安静,吴明红(1431)
青岛市大气 $PM_{2.5}$ 元素组成及来源研究 …… 李秀镇,盛立芳,徐华,屈文军(1438)
冬季天津家庭室内空气颗粒物中邻苯二甲酸酯污染研究 …… 王夫美,陈丽,焦姣,张雷波,姬亚芹,白志鹏,张利文,孙增荣,张星梅(1446)
再悬浮装置在大气 $PM_{2.5}$ 源谱分析中的应用 …… 段恒轶,钱冉冉,吴水平,印红玲(1452)
黔西南煤燃烧产物微量元素分布特征及富集规律研究 …… 魏晓飞,张国平,李玲,项萌,蔡永兵(1457)
三峡水库不同运行状态下支流澎溪河水-气界面温室气体通量特征初探 …… 蒋滔,郭劲松,李哲,方芳,白镭,刘静(1463)
香溪河库湾夏季温室气体通量及影响因素分析 …… 王亮,肖尚斌,刘德富,陈文重,王雨春,陈小燕,段玉杰(1471)
臭氧浓度升高与土壤湿度对农田土壤微生物呼吸温度敏感性的影响 …… 陈书涛,张勇,胡正华,史艳姝,沈小帅(1476)
托木尔峰青冰滩72号冰川径流水化学特征初步研究 …… 赵爱芳,张明军,李忠勤,王飞腾,王圣杰(1484)
五大连池水溶性有机磷矿化特性的研究 …… 张斌,席北斗,赵越,魏自民,白雪,王曼林(1491)
7条环太湖河流沉积物氮含量沿程分布规律 …… 卢少勇,远野,金相灿,焦伟,吴瑶洁,任德有,周羽化,陈雷(1497)
巢湖十五里河沉积物氮磷形态分布及生物有效性 …… 李如忠,李峰,周爱佳,童芳,钱家忠(1503)
北运河系地表水近10年来水质变化及影响因素分析 …… 郭婧,荆红卫,李金香,李令军(1511)
东莞运河排涝对东江河网水质影响分析 …… 孙磊,毛献忠,黄旻旻(1519)
北京平原区地下水污染源识别与危害性分级 …… 陆燕,何江涛,王俊杰,刘丽雅,张小亮(1526)
地下水曝气修复过程的三维数值模拟 …… 李恒震,胡黎明,王建,武晓峰,刘培斌(1532)
垂向水动力扰动机的蓝藻控制效应数值实验研究 …… 邹锐,周璟,孙永健,嵇晓燕,岳佳,刘永(1540)
新型生物岛栅中污染物去除的微生物机制研究 …… 高明瑜,谢慧君,王文兴(1550)
营养盐水平对念珠藻胞外有机物产生的影响 …… 齐飞,刘晓媛,徐冰冰,黄岳,封莉,张立秋(1556)
水网藻种植水对铜绿微囊藻生长的抑制作用研究 …… 傅海燕,柴天,赵坤,刘智峰,张明真,侯明,许鹏成(1564)
酞酸酯在模拟海河菹草微宇宙中的消减和分布特征 …… 迟杰,杨青(1570)
电子束辐射对铜绿微囊藻藻毒素产生和释放的抑制作用研究 …… 刘书宇,吴明红,姜钦鹏(1575)
青铜峡灌区典型排水沟水污特征解析 …… 李强坤,胡亚伟,罗良国(1579)
四溴双酚A的辐照降解研究 …… 李杰,徐殿斗,徐刚,马玲玲,吴明红(1587)
污泥基活性炭催化臭氧氧化降解水中微量布洛芬的效能研究 …… 王红娟,齐飞,封莉,张立秋(1591)
高水力负荷对人工湿地处理精养虾塘排水效果的影响 …… 李怀正,章星异,陈卫兵,叶剑峰(1597)
城市污水生物脱氮系统出水经氯胺消毒形成NDMA的影响因素研究 …… 尚晓玲,李咏梅(1604)
利用淀粉基共混物作为反硝化固体碳源的研究 …… 沈志强,吴为中,杨春平,陈佳利,王建龙(1609)
好氧污泥颗粒化过程中Zeta电位与EPS的变化特性 …… 王浩宇,苏本生,黄丹,崔晓姣,竺建荣(1614)
活性污泥对病毒的生物吸附特性 …… 周玉芬,郑祥,雷洋,陈迪(1621)
阴离子型聚丙烯酰胺在离子交换膜上的吸附规律 …… 邓梦洁,于水利,时文歆,衣雪松(1625)
两性修饰膨润土对苯酚的吸附及热力学特征 …… 李婷,孟昭福,张斌(1632)
表面活性剂对苯并[a]芘在黑炭表面吸附解吸的影响 …… 张景环,陈春溶,张玮航,栗桂州(1639)
南京市4个污水处理厂的活性污泥中细菌的分离鉴定和抗生素耐药性分析 …… 葛峰,郭坤,周广灿,张会娟,刘济宁,戴亦军(1646)
焦化废水中苯酚降解菌筛选及其降解性能 …… 陈春,李文英,吴静文,李静(1652)
Xanthobacter flavus DT8降解二噁烷的特性研究 …… 金小君,陈东之,朱润晔,陈静,陈建孟(1657)
未开发油气田地表烃氧化菌空间定量分布 …… 满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(1663)
矿化垃圾中氧化甲烷兼性营养菌的筛选与生物特性研究 …… 赵天涛,项锦欣,张丽杰,全学军,赵由才(1670)
长江中游干流及22条支流表层水中多氯联苯的分布特征及其潜在风险 …… 李昆,赵高峰,周怀东,曾敏,廖柏寒,吴正勇,张盼伟,郝红(1676)
典型血吸虫病疫区表层水中酚类化合物的污染特征及潜在风险 …… 吴正勇,赵高峰,周怀东,李科林,曾敏,李昆,张盼伟,郝红(1682)
闽江福州段沉积物中多环芳烃的空间分布异质性研究 …… 陈卫锋,倪进治,杨红玉,魏然,杨玉盛(1687)
三峡库区蓄水运用期表层沉积物重金属污染及其潜在生态风险评价 …… 王健康,高博,周怀东,陆瑾,王雨春,殷淑华,郝红,袁浩(1693)
典型电器工业区河涌沉积物中重金属的分布和潜在生态风险 …… 邓代永,孙国萍,郭俊,张宏涛,张琴,许玫英(1700)
密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价 …… 高彦鑫,冯金国,唐磊,朱先芳,刘文清,季宏兵(1707)
湘西花垣矿区土壤重金属污染及其生物有效性 …… 杨胜香,袁志忠,李朝阳,龙华,唐文杰(1718)
基于GIS的某训练场土壤重金属污染评价 …… 刘玉通,方振东,杨琴,谢朝新,王大勇,毛华军(1725)
土壤质地和湿度对SVE技术修复苯污染土壤的影响 …… 刘少卿,姜林,姚珏君,李艳霞,刘希涛,林春野(1731)
蒙脱土、高岭土和针铁矿对DNA吸附与解吸特征 …… 王慎阳,饶伟,王代长,张亚楠,李腾,唐冰培,杨世杰(1736)
LNAPL在砂质含水层中动态迁移的电阻率法监测试验研究 …… 潘玉英,贾永刚,郭磊,李进军,单红仙(1744)
亚临界水解预处理稻草秸秆制备活性炭及表征 …… 董宇,申哲民,雷阳明,王茜,刘婷婷(1753)
蓝藻好氧堆肥及其氮素损失控制的研究 …… 任云,崔春红,刘奋武,占新华,周立祥(1760)
固定化微生物技术修复PAHs污染土壤的研究进展 …… 钱林波,元妙新,陈宝梁(1767)
《环境科学》征订启事(1483) 《环境科学》征稿简则(1620) 信息(1490,1496,1586,1743)

亚临界水解预处理稻草秸秆制备活性炭及表征

董宇, 申哲民*, 雷阳明, 王茜, 刘婷婷
(上海交通大学环境与工程学院, 上海 200240)

摘要: 通过以稻草秸秆的亚临界预处理中产生的残渣作为实验材料, 以氯化锌作为活化剂制备具有吸附性能的活性炭, 研究了活化温度, 活化时间, 浸渍时间以及浸渍比等 4 个因素对生成活性炭的性能影响, 设计正交实验制备活性炭. 以低温液氮吸附测定活性炭的比表面积和孔容、孔径分布, 以扫描电子显微镜(SEM)观测活性炭表面形貌, 并以亚甲基蓝(MB)作为吸附质, 研究了活性炭对亚甲基蓝的吸附动力学和吸附等温线. 结果表明, 活化温度 900℃, 活化时间 60 min, 浸渍比 1∶5, 浸渍时间 12 h, 当氯化锌质量分数为 20% 时, 制得相应活性炭的碘值为1 122.79 mg·g^{-1}, 亚甲基蓝吸附值为 136.50 mg·g^{-1}. 亚甲基蓝在活性炭上的吸附基本符合 Langmuir 方程, 且准二级动力学模型能很好地描述活性炭对亚甲蓝的吸附过程; 热力学研究表明, 吸附吉布斯自由能(ΔG_0) <0, 而焓变(ΔH_0) >0, 说明吸附为吸热的自发反应过程, 升温有利于吸附.

关键词: 秸秆; 氯化锌; 活性炭; 亚甲基蓝; 吸附
中图分类号: X712 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2012)05-1753-07

Preparation and Characterization of Activated Carbon from Rice Straw Pretreated by the Subcritical Hydrolysis

DONG Yu, SHEN Zhe-min, LEI Yang-ming, WANG Qian, LIU Ting-ting
(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Activated carbons were prepared from waste residue which was obtained from rice straw dealt with subcritical water by chemical activation with $ZnCl_2$. It was also considered that the variations of activation temperature, activation time, impregnation time and impregnation ratio influenced the performance of activated carbon. Adsorption isotherm and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the pore structure and surface morphology of carbon. Adsorption kinetics and isotherms of methylene blue, used here as a reference compound, were studied. The results show that when zinc chloride content was 20%, the optimum conditions of activated carbon produced are obtained-reaction temperatures of 900℃, activation time of 60 min, impregnation ratio of 1∶5 and impregnation time of 12 h. The number of iodine and methylene blue of activated carbon is 1 122.79 mg·g^{-1}, 136.50 mg·g^{-1}, respectively. Adsorption of methylene blue on activated carbon fits the Langmuir equation and pseudo-second kinetic model can well describe the adsorption process of methylene blue. The negative change in free energy(ΔG_0) and positive change in enthalpy (ΔH_0) indicate that the adsorption is a spontaneous and endothermic process.

Key words: straw; zinc chloride; activated carbon; methylene blue; adsorption

我国是农业大国, 拥有丰富的农副业资源[1]. 据统计, 我国秸秆每年可产生 7 亿多 t, 但在作物秸秆综合利用方面的实际应用技术还不完善. 农作物秸秆被大量堆置, 或就地焚烧, 这不仅造成资源浪费, 同时产生了大量烟雾等污染物, 破坏生态环境和农田土壤结构[2], 对工农业生产和交通安全造成极大威胁[3~5]. 秸秆资源的合理利用成为了国内外的研究对象, 对秸秆的不同利用途径进行了不少的研究, 秸秆还田[6]、秸秆气化[7]、秸秆堆肥[8]以及秸秆醇化[9]等技术逐渐被提出.

近些年来, 随着石油危机的加剧及温室效应的日趋加重, 秸秆转变成石化能源日益受到人们的关注. 其中利用超临界技术液化秸秆, 是符合时代发展的绿色化学工艺. 然而乙醇的生产成为木质纤维素转化最有前途的方法[10]. 刘孝碧等[11]对玉米秸秆在亚/超临界乙醇-水中液化进行初步研究, 经过液化生物质原料转化为醇、醚、可燃性油类或者其它带有特定官能团的高分子类化合物; Zhao 等[12]利用超临界和亚临界水热综合处理秸秆技术, 分析出了转化成乙醇的最优的环境条件. 秸秆在亚/超临界前处理或者转化的过程中, 液体被提取用于转化成所需的能源, 但是对于秸秆碳化残渣的处理却鲜有报道. 崔春霞等[13]在高温流化床反应器中以小麦秸秆为原料, 采用二氧化碳活化法制备活性炭, 制得的活性炭碘值高达 800.71 mg·g^{-1}, 具有较好的吸附性能; 对染料废水吸附符合拟二级吸附动力学模型.

收稿日期: 2011-08-29; **修订日期**: 2011-11-22
基金项目: 国家水体污染与治理科技控制重大专项(2009ZX07101-015)
作者简介: 董宇(1985~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为生物能源、污水治理, E-mail: xiaoyuzhoua@163.com
* 通讯联系人, E-mail: zmshen@sjtu.edu.cn

邓辉等[14]用氯化锌活化棉秆制备活性炭碘吸附值 1 002.92 mg·g^{-1}. 韩彬等[15]以稻草秸秆为原料,通过化学活化法制得稻草秸秆基活性炭,制得的稻草秸秆基活性炭对苯酚(187.65 mg·g^{-1}) 和亚甲基蓝(166.35 mg·g^{-1}) 具有良好的吸附性. 秸秆转变成能源是人们非常期待的结果,农业废弃物制取活性炭,不仅使农业废弃物资源化,也解决了秸秆污染问题. 稻草秸秆相对于其它秸秆如小麦秸秆、玉米秸秆和油菜秸秆等来说,热值低、营养含量低,因此不适于发电和用作饲料,稻草中所含的纤维素和半纤维素的质量分数约有 50%,其中碳元素的质量分数更是达到了 35.51%,是优良的活性炭制备前驱体.

本研究利用亚临界水解预处理稻草秸秆,氯化锌浸泡及在空气中预氧化改性的方法,经过炭化活化一步反应直接生成具有吸附性能的活性炭. 制备研究的重点在于用活性炭得率、碘值及亚甲基蓝吸附值等指标来衡量制备活性炭的特征,用氮气吸附脱附实验、SEM 表征了活性炭的吸附性能,并用制得的活性炭吸附亚甲基蓝,研究其吸附动力学和吸附等温线.

1 材料与方法

1.1 主要仪器和材料

振荡器(KS-2); 干燥箱(DHG-9053A); 回转式管式炉(SK2-1-10H); UV-1600 型分光光度计(上海美谱达仪器有限公司).

在温度 332℃, 固液比为 1∶3.6 的条件下,亚临界水氧化预处理稻草秸秆,得到残渣. 使用前先将取来的残渣在 105℃的烘箱中放置 6 h,使残渣干燥,便于后续处理. 配置的碘溶液、亚甲基蓝溶液,贮存于棕色广口瓶里.

1.2 实验方法

1.2.1 实验步骤

将取来的残渣在 105℃的烘箱中放置 6 h,称取一定量的残渣,按不同浸渍比加入不同体积的质量分数为 20%的氯化锌溶液,搅拌均匀,浸渍一段时间后,在烘箱中烘干,放入耐高温的坩埚中,送入管式炉内,在氮气保护条件下进行炭化、活化,反应结束后,取出用 70 ~ 80℃热水反复洗涤,直至洗涤液的 pH 值达到 6 ~ 7,烘干,研细,过 0.076 mm 筛,备用.

1.2.2 对亚甲基蓝吸附实验

在 250 mL 锥形瓶中放入不同浓度的亚甲基蓝溶液 100 mL,活性炭的投加量不等. 在 200 r·min^{-1}, 30℃下活性炭对亚甲基蓝溶液吸附 24 h. 取其溶液经过滤,用紫外分光光度计在 665 nm 下测定其相应的吸光度.

亚甲基蓝的吸附量用式(1)描述:

$$q_e = \frac{V(c_0 - c_e)}{M} \tag{1}$$

式中,q_e 是活性炭的吸附量(mg·g^{-1}),c_0 和 c_e 分别是亚甲基蓝的最初和平衡时的浓度(mg·L^{-1}),V 是溶液体积(L),M 是活性炭的投加量(g).

1.2.3 检测方法

依据文献[16,17]测定活性炭的碘吸附值、亚甲基蓝吸附值.

制备的活性炭用日本 Hitachi 公司的 S-2150 型的扫描电镜表征. 其比表面积及孔容孔径的测试在 ASAP 2000M 上进行. 通过 BET 方法算得样品比表面积;用 BJH 测定中孔比表面积及中孔容积;用 t-plot 方程计算微孔比表面积及微孔容积;采用密度函数理论(DFT)计算样品的孔径分布. 用德国 Elementar Vario-ELIII IRMS 型元素分析仪测定了材料中 C、H、N、O 的元素含量.

1.3 样品得率的计算

$$\text{产品得率}(\%) = \frac{\text{炭化(活化)后产品质量}}{\text{ZnCl}_2\text{ 预处理后的样品质量}} \times 100 \tag{2}$$

2 结果与讨论

2.1 活性炭的制备及物理特征

以活化温度、活化时间、固液比以及浸渍时间作为制备活性炭的影响因素,本实验采用 $L_9(3^4)$ 的正交设计表,设计结果如表 1 所示.

根据表 1 中实验指标以及极差分析,可知以产炭率为实验指标,制备活性炭的最佳组合为 $A_3B_2C_1D_3$; 以碘值为实验指标,制备活性炭的最佳组合为 $A_2B_3C_3D_2$; 以亚甲基蓝吸附值为实验指标,制备活性炭的最佳组合为 $A_2B_3C_2D_2$. 由于制备的活性炭是以吸附性能好为目标,因此本研究是以使得所制备活性炭具有较高的碘值和亚甲基蓝吸附值为主. 综合以上因素得到制备活性炭的最优条件为: $A_2B_3C_3D_2$,即活化温度为 900℃,活化时间为 60 min,固液比为 1∶5,浸渍时间为 12 h. 在此条件下,所制得的活性炭的碘值和亚甲基蓝吸附值分别为 1 122.79 mg·g^{-1}和 136.50 mg·g^{-1}.

2.2 活性炭对亚甲基蓝吸附实验

2.2.1 活性炭对亚甲基蓝的吸附动力学研究

表 1　正交实验设计及结果[1)]

Table 1　Statistical data of a standard $L_9(3^4)$ matrix

实验号	因素				产炭率 /%	碘值 /mg·g^{-1}	亚甲基蓝值 /mg·g^{-1}
	A(活化温度/℃)	B(活化时间/min)	C(固液比)	D(浸渍时间/h)			
1	1(900)	1(60)	1(1∶3)	1(6)	53.39	931.00	118.50
2	1(900)	2(90)	2(1∶4)	2(12)	58.20	805.19	127.50
3	1(900)	3(120)	3(1∶5)	3(18)	53.90	1 097.37	105.00
4	2(925)	1(60)	2(1∶4)	3(18)	63.94	942.06	118.00
5	2(925)	2(90)	3(1∶5)	1(6)	57.03	911.76	112.50
6	2(925)	3(120)	1(1∶3)	2(12)	59.59	1 010.74	135.00
7	3(950)	1(60)	3(1∶5)	2(12)	62.63	918.86	106.00
8	3(950)	2(90)	1(1∶3)	3(18)	67.76	689.26	93.00
9	3(950)	3(120)	2(1∶4)	1(6)	51.10	767.58	102.00
k_{1a}	55.16	59.99	60.24	53.84			
k_{2a}	60.19	61.00	57.75	60.14			
k_{3a}	60.50	54.86	57.86	61.87			
R_a	5.34	6.14	2.38	8.03			
k_{1b}	944.52	930.64	877.00	870.11			
k_{2b}	954.85	802.07	838.27	911.60			
k_{3b}	791.90	958.56	976.00	909.56			
R_b	152.62	156.49	137.72	41.48			
k_{1c}	117.00	114.17	115.50	111.00			
k_{2c}	121.83	111.00	115.83	122.83			
k_{3c}	100.33	114.00	107.83	105.33			
R_c	21.50	3.17	7.67	17.50			

1) R_a、R_b、R_c 分别代表产炭率、碘值、亚甲基蓝吸附值指标的极差值

MB 初始浓度 c_0 为 40、60、120 mg·L^{-1}；pH = 7.0；活性炭投加量分别为 0.020 g；温度为 30℃；摇床转速 200 r·min^{-1}.

从图 1 中可以看出，随着吸附时间的增加吸附量也不断的增大，600 min 已经基本达到平衡. 初始阶段吸附量增加较快，是由于活性炭内部与亚甲基蓝溶液浓度差较大，加快了活性炭对亚甲基蓝的吸附. 当快达到饱和时，吸附亚甲基蓝的能力降低，因此速度变慢，直至平衡.

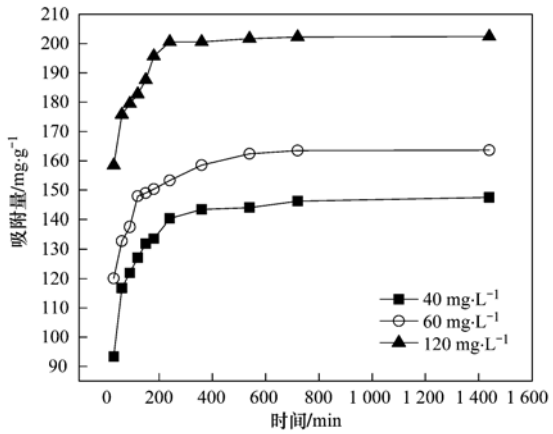


图 1　吸附时间和初始浓度对亚甲基蓝吸附的影响

Fig. 1　Effect of agitation time and initial concentration on the methylene blue adsorption

分别用准一级和准二级动力学描述活性炭对亚甲基蓝的吸附过程[18,19]：

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{4}$$

式中，q_e 和 q_t 分别表示平衡时和 t 时刻的吸附量(mg·g^{-1})，k_1 是准一级动力学吸附常数(min^{-1})，k_2 是准二级动力学吸附常数[g·(mg·min)$^{-1}$].

如表 2 中所示，准二级动力学的 R^2 达到了 0.999 8，且用此计算出来的 q_e(cal)更接近于真实的吸附量 q_e(exp)，可以更好地描述活性炭对亚甲基蓝的吸附过程. 因为准二级模型包含了吸附的所有过程，如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等[20]，更真实全面地反映了活性炭对亚甲基蓝的脱色机制.

2.2.2　活性炭对亚甲基蓝的吸附等温线

MB 初始浓度 c_0 为 40、60、75、100、120 mg·L^{-1}；pH = 7.0；活性炭投加量分别为 0.020 g；温度为 30℃；摇床转速 200 r·min^{-1}.

表 2 亚甲基蓝吸附的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of methylene blue adsorption on activated carbon

初始浓度 c_0 /mg·L^{-1}	q_e(exp) /mg·g^{-1}	准一级动力学			准二级动力学		
		k_1 /min^{-1}	q_e(cal) /mg·g^{-1}	R^2	k_2 /g·(mg·min)$^{-1}$	q_e(cal) /mg·g^{-1}	R^2
40	147.50	0.004 84	39.25	0.949 5	0.000 349	149.25	0.999 9
60	163.60	0.007 83	53.49	0.972 7	0.000 343	166.67	0.999 8
120	202.39	0.007 84	43.11	0.983 0	0.000 432	204.08	0.999 8

分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线来描述[21,22]:

$$q_e = \frac{K_L Q_m c_e}{1 + K_L c_e} \tag{5}$$

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \tag{6}$$

式中,q_e 表示平衡时的吸附量(mg·g^{-1}),c_e 是亚甲基平衡时的浓度(mg·L^{-1}),K_L 和 K_F 分别表示 Langmuir 和 Freundlich 的吸附常数,Q_m 代表最大单层吸附量,$1/n$ 是异质性因素.

通过对上式两边变换,可以得到下述直线方程式:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{c_e}{Q_m} \tag{7}$$

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n}\lg c_e \tag{8}$$

图 2 显示了活性炭对亚甲基蓝吸附的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程,通过 Langmuir 和 Freundlich 方程的线性形式计算出活性炭吸附亚甲基蓝等温线参数(表 3).

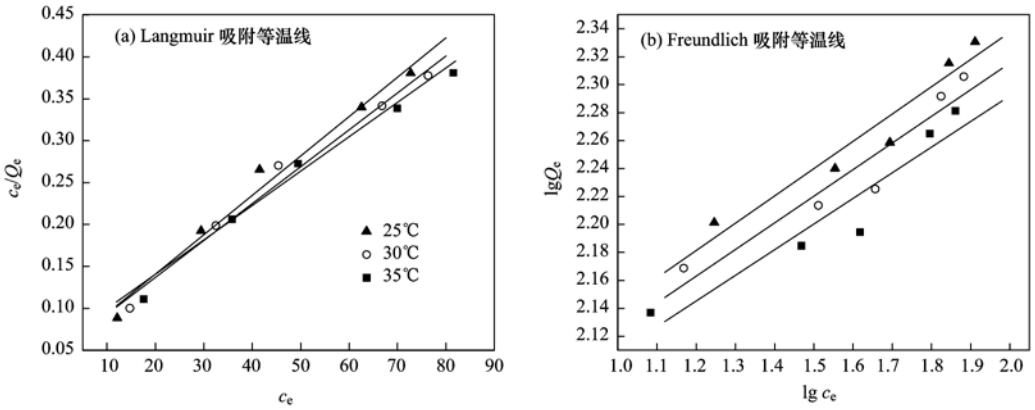


图 2 不同温度下 MB 在活性炭上的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of MB onto active carbon at different temperatures

表 3 活性炭吸附亚甲基蓝等温线参数

Table 3 Isotherms constants of methylene blue adsorption on activated carbon

温度/℃	Langmuir			Freundlich		
	Q_m/mg·g^{-1}	K_L/L·mg^{-1}	R^2	n	K_F/mg·g^{-1}	R^2
25	212.77	0.100 6	0.983 7	5.45	84.16	0.905 9
30	227.27	0.090 2	0.985 0	5.24	85.94	0.916 8
35	238.10	0.083 2	0.987 7	5.12	88.51	0.932 8

Langmuir 和 Freundlich 的 R^2 都大于 0.9,这 2 种常用的等温线模型在实验浓度范围内都能较好地描述活性炭对亚甲基蓝的等温吸附过程,而 Langmuir 的 R^2 要高于 Freundlich 的,用 Langmuir 等温吸附方程比 Freundlich 等温吸附方程能更好地描述所研究的吸附等温线. 因此该活性炭对亚甲基的吸附更符合单分子层吸附. 制备的活性炭对亚甲基蓝的吸附量最大值为 202.2 mg·g^{-1},具有较好的吸附能力.

2.3 活性炭的氮气吸附脱附实验及物化特征

活性炭的氮气吸附脱附以及相对应的孔径分布如图 3 所示. 活性炭的氮气吸附等温线[图 3(a)]介于 IUPAC 分类的Ⅰ和Ⅳ型. 相对压力较低的时候,吸附较快,说明微孔的存在,符合Ⅰ型等温吸附[23]. 随着相对压力的增大,氮气的吸附也在增加,但是吸附速率逐渐平缓,在吸附的后半段符合Ⅳ型,暗示着中孔的存在[24],是单分子层吸附,同时符合前面所说的 Langmuir 吸附. 图 3(b)为活性炭的孔径分布曲线,可以看出,活性炭的孔径集中在 10 nm 左右,大孔及 15 ~ 50 nm 之间的中孔均较少.

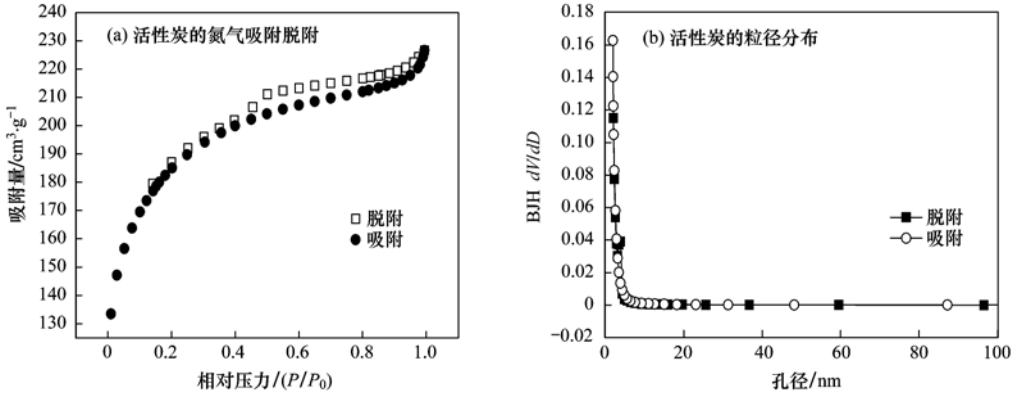


图 3　活性炭的氮气吸附脱附和粒径分布

Fig. 3　Adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of activated carbon

实验中所用原料、亚临界水解预处理稻草秸秆残渣和活性炭的元素分析及产率如表 4 所示. 可以看出,经过活化处理后含碳量有了很大的提高. 表 5 总结了秸秆超临界残渣和活性炭孔隙特征. 从中看出,经过活化制备的活性炭表面积和空体积有了明显的改进. 活性炭同时富含中孔及微孔,分别占总容积的 42.9% 和 57.1%,对大、小分子均具有较强的吸附力.

表 4　材料产率和元素分析

Table 4　Material production rate and elementary analysis

类型	产率/%	C/%	H + O/%	N/%
稻草秸秆	—	41.21	56.82	1.77
残渣	36.45	50.67	47.39	1.94
活性炭	64.94	75.47	23.55	0.98

表 5　活性炭孔体积与表面积

Table 5　Pore volume and surface area for activated carbon

类型	BET 面积 /$m^2 \cdot g^{-1}$	微孔表面面积 /$m^2 \cdot g^{-1}$	中孔表面面积 /$m^2 \cdot g^{-1}$	总孔体积 /$cm^3 \cdot g^{-1}$	微孔体积 /$cm^3 \cdot g^{-1}$	中孔体积 /$cm^3 \cdot g^{-1}$	平均孔隙直径 /nm
残渣	3.92	2.50	1.42	0.003 4	0.002 0	0.001 4	5.44
活性炭	619.79	306.35	313.44	0.35	0.15	0.20	2.26

2.4　SEM

稻草秸的外观基本呈现块状结构,也有片状层叠的结构,经过预处理以及活化制备的活性炭形成了一定的孔状结构(图 4),块状结构被分解成更小的块,原有的块状结构表面析出更小的结晶粒. 大量的结晶粒积聚在物质表面,彼此连结,使表观结构发生更大的改变. 原有的块状结构也形成一些空穴,具有较好的吸附性能.

2.5　热力学参数

2.5.1　吸附吉布斯自由能 ΔG

根据吉布斯自由能公式:

$$\Delta G = -RT\ln K_d \tag{9}$$

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \cdot \frac{V}{m}$$

式中,K_d 为亚甲基蓝在固-液两相的分配系数,$mL \cdot g^{-1}$;c_0、c_e 分别为亚甲基蓝的初始和平衡浓度,$mg \cdot L^{-1}$;V 为离心管中混合物的体积,mL;m 为吸附剂用量,g. 由表 6 得到,ΔG 均小于 0,说明吸附质倾向于从溶液中吸附到吸附剂表面,吸附是自发进行的. 对于物理吸附,ΔG 为 0 ~ −20 $kJ \cdot mol^{-1}$;对于化学吸附,ΔG 则为 −80 ~ −400 $kJ \cdot mol^{-1}$[25]. 本实验中,ΔG 为 −21.96 ~ −24.01 $kJ \cdot mol^{-1}$,表明活性炭对 MB 的吸附不是单一的物理或化学吸附,而是物理和化学吸附并存的吸附过程[26].

2.5.2　吸附焓变 ΔH

根据 Clausius-Clapeyron 方程:

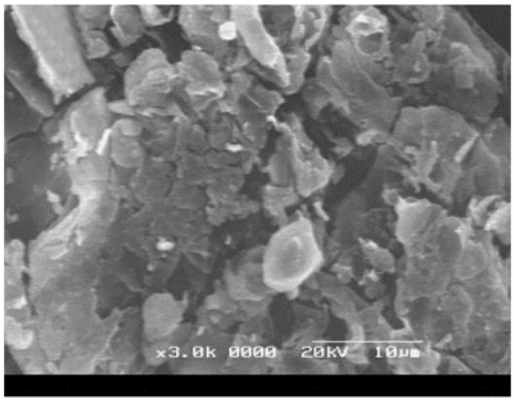
$$\ln K_d = \frac{\Delta H}{RT} + K \tag{10}$$

式中,R 为理想气体常数[8.314 $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$];$T$ 为热力学温度,K;ΔH 为等量吸附焓,$kJ \cdot mol^{-1}$;K 为常数. 通过不同温度下的吸附等温线做 $\ln K_d$-1/T 曲线,并用线性回归法求出斜率,结果见表 6. ΔH 为正值,说明吸附为吸热过程,提高温度有利于吸附的进行.

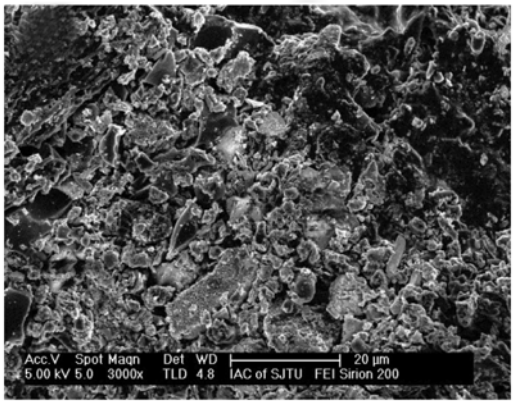
2.5.3　吸附熵变 ΔS

按 Gibbs-Helmhotz 方程计算吸附熵变:

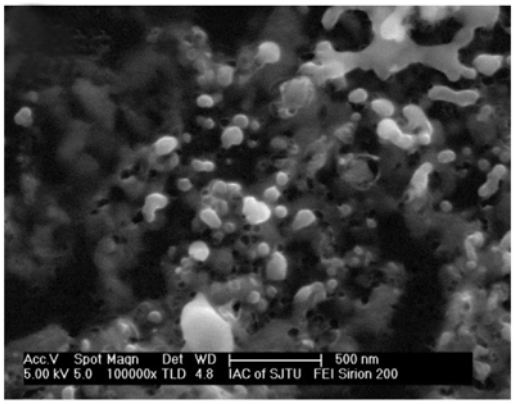
$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T} \tag{11}$$



(a) 处理前,×3 000



(b) 处理后,×3 000



(c) 处理后,×10 000

图 4 稻草秸秆粉末处理前后的形态变化

Fig. 4 SEM of precursor and activated carbon

计算结果见表 6, 从中可见 $\Delta S > 0$, 说明亚甲基蓝在活性炭上的吸附为熵增加的过程, 固/液相界面上分子运动随着吸附量的增加变得更加混乱[27]. 对于以水为溶剂的体系,由于大多数有机物的分子体积远大于水,水分子解吸引起的熵增加远大于染料分子吸附引起的熵减小,故而它们的吸附过程 ΔS 常常大于 0[28].

表 6 活性炭吸附亚甲基蓝的热力学参数

Table 6 Thermodynamic parameters for adsorption of MB onto activated carbon

热力学参数	298K	303K	308K
ΔH/kJ·mol^{-1}	38.92	38.92	38.92
ΔG/kJ·mol^{-1}	−21.96	−22.90	−24.01
ΔS/J·mol^{-1}	204.30	204.00	204.32

3 结论

(1)从制备活性炭的工艺技术上,首次将亚临界前处理技术与化学活化结合制备活性炭,将秸秆亚临界处理制备糖类的过程中产生的残渣进行回收,制备具有吸附性能的活性炭,减少了有害物质的排放,提高了经济效益.

(2)以秸秆为原料,经过亚临界预处理,通过氯化锌活化制备的活性炭,具有较好的吸附性能,孔隙均匀,中孔较多,其碘吸附值以及亚甲基蓝吸附值分别为1 122.79 mg·g^{-1}, 136.50 mg·g^{-1},高于木质活性炭的一级标准.

(3)准二级动力学模型能更好地描述活性炭对亚甲蓝的吸附过程,并且亚甲基蓝浓度较高时有利于其吸附. 吸附平衡数据符合 Langmuir 等温吸附模型,温度为 30℃ 时的饱和吸附吸附量超过 220.0 mg·g^{-1}.

(4)热力学研究表明,活性炭对亚甲基蓝的吸附吉布斯自由能(ΔG_0) 小于 0,而焓变(ΔH_0) 大于 0,说明活性炭对亚甲基蓝的吸附是自发的吸热反应过程.

参考文献:

[1] 郑秋生, 李龙, 胡雪玉. 农作物秸秆用于制备活性炭的研究进展 [J]. 纤维素科学与技术, 2010, **18**(3): 68-76.

[2] 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.

[3] 徐国胜. 安徽农村秸秆禁烧及秸秆还田实施中存在的问题探讨 [J]. 农技服务, 2010, **27** (1): 142-144.

[4] 吴志鹏, 张家侠. 浅谈农作物秸秆焚烧与秸秆还田 [J]. 安徽农学通报, 2008, **14**(9): 84-85.

[5] Liu H, Jiang G M, Zhuang H Y, *et al*. Distribution, utilization structure and potential of biomass resources in rural China: with special references of crop residues [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, **12**(5): 1402-1418.

[6] 陈冬林, 易镇邪, 周文新, 等. 不同土壤耕作方式下秸秆还田量对晚稻土壤养分与微生物的影响 [J]. 环境科学学报, 2010, **30**(8): 1722-1728.

[7] 张小桃, 黄明华, 王爱军, 等. 玉米秸秆气化特性研究 [J]. 华北水利水电学院学报, 2011, **2**(1): 46-49.

[8] 赵英, 王秀全, 侯玉兵, 等. 施用秸秆堆肥对人参根系生长及产量的影响 [J]. 吉林农业大学学报, 2010, **32**(3): 307-311.

[9] 董宇, 马晶, 张涛, 等. 秸秆利用途径的分析比较[J]. 中国农学通报, 2010, **26**(19): 327-332.

[10] Galbe M, Zacchi G. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production [J]. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, 2007, **108**: 41-65.

[11] 刘孝碧, 曲敬序, 李栋, 等. 玉米秸在亚/超临界乙醇-水中液化的初步研究[J]. 农业工程学报, 2006, **22**(5): 130-133.

[12] Zhao Y, Lu W J, Wang H T, *et al*. Fermentable hexose production from corn stalks and wheat straw with combined supercritical and subcritical hydrothermal technology [J]. Bioresource Technology, 2009, **100**(23): 5884-5889.

[13] 崔春霞, 司崇殿, 郭庆杰. 麦秸活性炭的制备及脱色性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2010, **31**(1): 42-46.

[14] 邓辉, 查志华, 张根林, 等. 氯化锌活化棉杆制备活性炭及孔结构表征[J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2009, **27**(6): 760-763.

[15] 韩彬, 薛罡, 荣达, 等. 稻草秸秆基活性炭对苯酚和亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 安徽农业科学, 2009, **37**(7): 3196-3199.

[16] GB/T 12496.8-1999, 木质活性炭碘吸附值的测定[S].

[17] GB/T 12496.10-1999, 木质活性炭亚甲基蓝的测定[S].

[18] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, **24**(4): 1-39.

[19] Blanchard G, Maunaye M, Martin G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites [J]. Water Research, 1984, **18**(12): 1501-1507.

[20] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **278**(1): 18-25.

[21] 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.

[22] Freundlich H. Over the adsorption in solution [J]. Journal of Physical Chemistry, 1906, **57**A: 385-470.

[23] Liou T H. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk [J]. Carbon, 2004, **42**(4): 785-794.

[24] Hu Z H, Srinivasan M P. Mesoporous high-surface-area activated carbon [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, **43**(3): 267-275.

[25] Yu Y, Zhuang Y Y, Wang Z H, *et al*. Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin [J]. Chemosphere, 2004, **54**(3): 425-430.

[26] 陈天虎, 汪嘉源, 束松林, 等. 改性凹凸棒石黏土对低浓度磷的吸附热力学[J]. 硅酸盐学报, 2010, **38**(9): 1816-1825.

[27] 刘福强, 陈金龙, 费正皓, 等. 复合功能超高交联吸附树脂对氨基萘酚磺酸的静态吸附热力学及动力学特征[J]. 应用化学, 2003, **20**(12): 1123-1128.

[28] 龚兵丽, 邱宇平, 赵雅萍, 等. 黑碳吸附亚甲基蓝染料废水的行为研究[J]. 环境科学与技术, 2009, **32**(11): 18-23.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 33 No. 5

May 15, 2012

CONTENTS

Using Look-up Table Method in the Simulation of Regional Atmospheric Environment ····· XIE Min, WANG Ti-jian, JIANG Fei, *et al.* (1409)

Applications of Pollutants Released form Crop Residues at Open Burning in Yangtze River Delta Region in Air Quality Model ····· SU Ji-feng, ZHU Bin, KANG Han-qing, *et al.* (1418)

Atmospheric Dry Deposition Flux and Sources of Monocarboxylic Acids in Beijing and Surrounding Cities ····· XU Xiao-juan, LI Xing-ru, WANG Yue-si, *et al.* (1425)

Comparison of Physicochemical Characterization of Shanghai Ambient Ultrafine Particles and Engineered Nano Particles and Their Cytotoxicity ····· ZHANG Rui, LÜ Sen-lin, SHANG Yu, *et al.* (1431)

Element Compositions and Source of $PM_{2.5}$ Aerosols in Qingdao ····· LI Xiu-zhen, SHENG Li-fang, XU Hua, *et al.* (1438)

Phthalate Esters Pollution in Household Indoor Air Particles of Tianjin in Winter ····· WANG Fu-mei, CHEN Li, JIAO Jiao, *et al.* (1446)

Application of a Resuspension Test Chamber in $PM_{2.5}$ Source Profile Analysis ····· DUAN Heng-yi, QIAN Ran-ran, WU Shui-ping, *et al.* (1452)

Distribution and Enrichment of Trace Elements in Coal Combustion Products from Southwestern Guizhou ····· WEI Xiao-fei, ZHANG Guo-ping, LI Ling, *et al.* (1457)

Air-Water Surface Greenhouse Gas Flux in Pengxi River at Different Operational Stages of the Three Gorges Reservoir ····· JIANG Tao, GUO Jing-song, LI Zhe, *et al.* (1463)

Fluxes of Greenhouse Gases from Xiangxi River in Summer and Their Influencing Factors ····· WANG Liang, XIAO Shang-bin, LIU De-fu, *et al.* (1471)

Effects of Elevated Ozone Concentration and Soil Moisture on Temperature Sensitivity of Soil Microbial Respiration in a Cropland ····· CHEN Shu-tao, ZHANG Yong, HU Zheng-hua, *et al.* (1476)

Hydrochemical Characteristics in the Glacier No. 72 of Qingbingtan, Tomur Peak ····· ZHAO Ai-fang, ZHANG Ming-jun, LI Zhong-qin, *et al.* (1484)

Mineralization Characteristics of Dissolved Organic Phosphorous in Wudalianchi Lake, China ····· ZHANG Bin, XI Bei-dou, ZHAO Yue, *et al.* (1491)

Speciation Distribution of Nitrogen in Sediments of 7 Rivers around Taihu Lake ····· LU Shao-yong, YUAN Ye, JIN Xiang-can, *et al.* (1497)

Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Sediments from Shiwuli Stream in Lake Chaohu ····· LI Ru-zhong, LI Feng, ZHOU Ai-jia, *et al.* (1503)

Surface Water Quality of Beiyun Rivers Basin and the Analysis of Acting Factors for the Recent Ten Years ····· GUO Jing, JING Hong-wei, LI Jin-xiang, *et al.* (1511)

Water Quality Impact of Dongjiang River Network Caused by Dongguan Canal Drainage ····· SUN Lei, MAO Xian-zhong, HUANG Min-min (1519)

Groundwater Pollution Sources Identification and Grading in Beijing Plain ····· LU Yan, HE Jiang-tao, WANG Jun-jie, *et al.* (1526)

3D Numerical Simulation of Air Sparging Remediation Process ····· LI Heng-zhen, HU Li-ming, WANG Jian, *et al.* (1532)

Numerical Experiment Study on the Algae Suppression Effect of Vertical Hydrodynamic Mixers ····· ZOU Rui, ZHOU Jing, SUN Yong-jian, *et al.* (1540)

Microbial Mechanism of Pollutants Removal in New Biological Island Grid ····· GAO Ming-yu, XIE Hui-jun, WANG Wen-xing (1550)

Effect of Nutrition Level of Phosphorus and Nitrogen on the Metabolism of the Extracellular Organic Matter of *Nostoc flagelliforme* ····· QI Fei, LIU Xiao-yuan, XU Bing-bing, *et al.* (1556)

Inhibitory Effects of Liquor Cultured with *Hydrodictyon reticulatum* on the Growth of *Microcystis aeruginosa* ····· FU Hai-yan, CHAI Tian, ZHAO Kun, *et al.* (1564)

Removal and Distribution of Phthalate Acid Esters in *Potamogeton crispus* L. Microcosm of Haihe River ····· CHI Jie, YANG Qing (1570)

Control and Removal of Microcystin Production of *Microcystis aeruginosa* by Irradiation of Electron Beam ····· LIU Shu-yu, WU Ming-hong, JIANG Qin-peng (1575)

Source Characteristics Analysis of Discharge and Pollutants in Typical Drainage Ditch of Qingtongxia Irrigation District ····· LI Qiang-kun, HU Ya-wei, LUO Liang-guo (1579)

Degradation of TBBPA by Electron Beam Radiolysis ····· LI Jie, XU Dian-dou, XU Gang, *et al.* (1587)

Catalytic Ozonation of Ibuprofen in Aqueous Solution by Activated Carbon Made from Sludge and Corn Cob ····· WANG Hong-juan, QI Fei, FENG Li, *et al.* (1591)

Effect of High Hydraulic Loading on Intensive Shrimp Aquaculture Wastewater Treatment Performance in Constructed Wetland ····· LI Huai-zheng, ZHANG Xing-yi, CHEN Wei-bing, *et al.* (1597)

Factors Influencing the Formation of NDMA During Chloramination Disinfection of Effluent from Biological Nitrogen Removal System for the Treatment of Municipal Sewage ····· SHANG Xiao-ling, LI Yong-mei (1604)

Denitrification Using Starch/PCL Blends as Solid Carbon Source ····· SHEN Zhi-qiang, WU Wei-zhong, YANG Chun-ping, *et al.* (1609)

Profiles of Zeta Potential and EPS in Granulation Process of Aerobic Sludge ····· WANG Hao-yu, SU Ben-sheng, HUANG Dan, *et al.* (1614)

Biosorption Characteristics of f2 Bacteriophage onto Activated Sludge ····· ZHOU Yu-fen, ZHENG Xiang, LEI Yang, *et al.* (1621)

Adsorption of Anionic Polyacrylamide on the Surface of Ion Exchange Membranes ····· DENG Meng-jie, YU Shui-li, SHI Wen-xin, *et al.* (1625)

Adsorption of Amphoteric Modified Bentonites to Phenol and Its Thermodynamics ····· LI Ting, MENG Zhao-fu, ZHANG Bin (1632)

Effect of Surfactants on Sorption and Desorption of Benzo[a]pyrene onto Black Carbon ····· ZHANG Jing-huan, CHEN Chun-rong, ZHANG Wei-hang, *et al.* (1639)

Isolation and Identification of Bacteria in the Activated Sludge from Four Sewage Treatment Plants in Nanjing City and Its Antibiotic Resistance Analysis ····· GE Feng, GUO Kun, ZHOU Guang-can, *et al.* (1646)

Screening and Characterization of Phenol Degrading Bacteria for the Coking Wastewater Treatment ····· CHEN Chun, LI Wen-ying, WU Jing-wen, *et al.* (1652)

Characteristics of 1,4-Dioxane Degradation by *Xanthobacter flavus* DT8 ····· JIN Xiao-jun, CHEN Dong-zhi, ZHU Run-ye, *et al.* (1657)

Spatial Quantitative Distribution of Hydrocarbon-Oxidizing Bacteria of Unexploited Oil and Gas Fields ····· MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, *et al.* (1663)

Screening and Biological Characteristics of Amphitrophic Methane-Oxidizing Bacteria from Aged-Refuse ····· ZHAO Tian-tao, XIANG Jin-xin, ZHANG Li-jie, *et al.* (1670)

Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from 22 Tributaries and Mainstream in Middle Reaches of Yangtze River ····· LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, *et al.* (1676)

Pollution Characteristics and Potential Risks of Phenolic Compounds in Schistosomiasis Epidemic Areas ····· WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, *et al.* (1682)

Spatial Heterogeneity and Autocorrelation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediment of Minjiang River in Fuzhou City ····· CHEN Wei-feng, NI Jin-zhi, YANG Hong-yu, *et al.* (1687)

Heavy Metals Pollution and Its Potential Ecological Risk of the Sediments in Three Gorges Reservoir During Its Impounding Period ····· WANG Jian-kang, GAO Bo, ZHOU Huai-dong, *et al.* (1693)

Investigation on the Distribution and Potential Ecological Risk of Heavy Metal in the Sediments from Typical Electrical Industrial Zone ····· DENG Dai-yong, SUN Guo-ping, GUO Ju, *et al.* (1700)

Fraction Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Iron and Gold Mine Soil of Miyun Reservoir Upstream ····· GAO Yan-xin, FENG Jin-guo, TANG Lei, *et al.* (1707)

Heavy Metal Contamination and Bioavailability in Huayuan Manganese and Lead/Zinc Mineland, Xiangxi ····· YANG Sheng-xiang, YUAN Zhi-zhong, LI Zhao-yang, *et al.* (1718)

Evaluation of Heavy Metal Pollution in Soils from a Training Ground Based on GIS ····· LIU Yu-tong, FANG Zhen-dong, YANG Qin, *et al.* (1725)

Effects of Soil Texture and Water Content on Remediation of SVE on Soils Contaminated by Benzene ····· LIU Shao-qing, JIANG Lin, YAO Yu-jun, *et al.* (1731)

Characteristics of DNA Adsorption and Desorption in Montmorillonite, Kaoline and Goethite ····· WANG Shen-yang, RAO Wei, WANG Dai-zhang, *et al.* (1736)

LNAPL Migration Monitoring in Simulated Sand Aquifer Using Resistivity Method ····· PAN Yu-ying, JIA Yong-gang, GUO Lei, *et al.* (1744)

Preparation and Characterization of Activated Carbon from Rice Straw Pre-treated by the Subcritical Hydrolysis ····· DONG Yu, SHEN Zhe-min, LEI Yang-ming, *et al.* (1753)

Study on Composting of Cyanobacteria Amended with Different N Loss Inhibitor ····· REN Yun, CUI Chun-hong, LIU Fen-wu, *et al.* (1760)

Research Progress About Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contaminated Soil with Immobilized Microorganism Technique ····· QIAN Lin-bo, YUAN Miao-xin, CHEN Bao-liang (1767)

《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 5 月 15 日　33 卷　第 5 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 33　No. 5　May 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