

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第8期

Vol.33 No.8

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

南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源	李琦路, 李军, 刘向, 徐维海, 张干 (2533)
河北张家口市大气污染观测研究	邵平, 王莉莉, 安俊琳, 周彦丽, 王跃思 (2538)
大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟	黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 贾龙 (2551)
膜生物反应器处理甲苯性能及机制	叶杞宏, 魏在山, 肖盼, 李华琴, 张再利, 樊青娟 (2558)
厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析	张红玉, 邹克华, 杨金兵, 李国学, 杨青原, 张锋 (2563)
北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究	徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 孙晓敏, 王效科, 王升忠 (2569)
枯、平、丰水期长江3条支流表层水中多氯联苯的分布特征及风险评价	李昆, 赵高峰, 周怀东, 曾敏, 廖柏寒, 吴正勇, 张盼伟, 柳敏 (2574)
三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险	吴正勇, 赵高峰, 周怀东, 李科林, 李昆, 张盼伟 (2580)
东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征	陈静, 王琳玲, 朱湖地, 王贝贝, 刘黄诚, 曹梦华, 苗竹, 胡丽, 陆晓华, 刘光虹 (2586)
三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征	安立会, 张艳强, 郑丙辉, 刘玥, 宋双双, 李子成, 陈浩, 赵兴茹, 林进 (2592)
长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价	王岚, 王亚平, 许春雪, 安子怡 (2599)
江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性	李磊, 王云龙, 蒋玫, 袁璐, 沈新强 (2607)
扰动强度对太湖沉积物中磷释放及其形态转化的影响	李大鹏, 黄勇 (2614)
干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用	张宇, 刘德富, 纪道斌, 杨正健, 陈媛媛 (2621)
常年淹水和干旱对三峡库区消落带菖蒲生长恢复的影响	李强, 高祥, 丁武泉, 朱启红, 欧媛, 刘瑜 (2628)
温州城市降雨径流磷的负荷及其初始冲刷效应	周栋, 陈振楼, 毕春娟 (2634)
沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征	于兴修, 李振炜, 刘前进, 井光花 (2644)
城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响	杨峰, 王鹏举, 杨珊珊, 吴金水, 胡荣桂 (2652)
基于 AnnAGNPS 模型四岭水库小流域氮磷流失特征的模拟研究	边金云, 王飞儿, 杨佳, 俞洁, 楼莉萍, 俞丹萍 (2659)
基于 GIS 和 L-THIA 模型的深圳市观澜河流域非点源污染负荷变化分析	白凤姣, 李天宏 (2667)
黄土丘陵区坡面水蚀对降雨和下垫面微观格局的响应	卫伟, 贾福岩, 陈利顶, 吴东平, 陈瑾 (2674)
强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究	周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 张一清 (2680)
九龙江下游水源水中新发病原微生物和抗生素抗性基因的定量 PCR 检测	王青, 林惠荣, 张舒婷, 于鑫 (2685)
布吉河丰水期总细菌和氨氧化细菌的定性和定量研究	孙海美, 白姣姣, 孙卫玲, 邵军 (2691)
曝气生物滤池工艺脱氮性能及反硝化细菌群落结构特征研究	彭晓兰, 刘聪, 陈吕军 (2701)
城市污水处理厂氧化沟工艺微生物种群分析	郭云, 杨殿海, 卢文健 (2709)
IC 反应器处理啤酒废水的效能及其微生物群落动态分析	朱文秀, 黄振兴, 任洪艳, 阮文权 (2715)
原子力显微镜液池成像技术应用于微絮凝过滤工艺过程中的实验条件优化	郑蓓, 葛小鹏, 于志勇, 原盛广, 张文婧, 孙景芳 (2723)
UV/H ₂ O ₂ 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果	李新, 刘勇弟, 孙贤波, 徐宏勇, 钱飞跃, 李欣珏, 李暮 (2728)
蛋白核小球藻 <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 的异养培养条件优化及污水养殖	王秀锦, 李兆胜, 邢冠岚, 李卓凝, 袁红莉, 杨金水 (2735)
“Fe ⁰ /优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 特性及机制研究	戴友芝, 郭丽丽, 史雷, 刘智勇, 高宝钗 (2741)
树脂 D201 上粗漆酶的固定化及对孔雀石绿的脱色	戚绪亮, 刘翔, 刘波, 王林, 王小春, 方超 (2747)
TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能	王雪姣, 任学昌, 念娟妮, 肖举强, 王刚, 常青 (2752)
微波加热下苯的催化氧化性能研究	张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 刘海楠, 张浩 (2759)
纳米磁粉协同解偶联剂作用下活性污泥性能的研究	高丽英, 汤兵, 梁玲燕, 黄绍松, 付丰连, 罗建中 (2766)
好氧颗粒污泥沉降选择实验研究与定量描述	苏德足, 邓绣坤, 郑丽, 王畅, 金旺江, 沈俊 (2773)
超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中水解酶活性变化研究	叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝建, 许燕滨, 占星星, 刘敬勇 (2780)
微生物营养剂浓度对生物沥浸法促进城市污泥脱水性能的影响	宋永伟, 刘奋武, 周立祥 (2786)
实验室条件下蓝藻结皮对低温光照胁迫的响应与微结构变化	饶本强, 李华, 熊瑛, 兰书斌, 李敦海, 刘永定 (2793)
西南地区紫色水稻土活性碳库的季节动态	吴艳, 江长胜, 郝庆菊 (2804)
典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究	尹春艳, 骆永明, 滕应, 章海波, 陈永山, 赵永刚 (2810)
土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响	胡斌, 梁东丽, 赵文龙, 缪树寅 (2817)
土壤微生物群落对多环芳烃污染土壤生物修复过程的响应	张晶, 林先贵, 刘魏魏, 尹睿 (2825)
可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复	张志远, 王翠苹, 刘海滨, 孙红文 (2832)
广西茶山梯矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究	蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 张国平, 李海霞, 付志平 (2840)
北京市近郊区土壤砷累积特征	戚洁, 王美娥, 汪自强, 欧阳志云 (2849)
抗氧化酶基因作为多环麝香污染分子标志物研究	陈春, 周启星, 刘潇威 (2855)
臭气污染对不同品种小麦干物质与生物量碳积累与分配的影响	寇太记, 于伟伟, 朱建国, 朱新开 (2862)
尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响	陆英, 程翔, 邢波, 孙中恩, 孙德智 (2868)
铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究	胡田田, 仓龙, 王玉军, 司友斌, 周东美 (2875)
pH 和 Ni ²⁺ 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响	罗沛, 孙红文, 张鹏 (2882)
铀在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究	刘娟, 陈迪云, 张静, 宋刚, 罗定贵 (2889)
环丙沙星在潮土中的吸附特性	崔皓, 王淑平 (2895)
中高温区水合肼 SNCR 脱硝反应机制和特性研究	洪彦, 陈德珍, 王渡, 黄慷 (2901)
H ₂ S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状	郝郑平, 冀广玉, 张鑫, 曲思秋 (2909)
《环境科学》征稿简则 (2550) 《环境科学》征订启事 (2568) 信息 (2684, 2714, 2848, 2916)	

尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响

陆英¹, 程翔^{1*}, 邢波², 孙中恩¹, 孙德智¹

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 绍兴市环境监测中心站, 绍兴 312000)

摘要: 采用尿素分解均匀共沉淀法合成了一系列反应时间不同的 ZnAl 类水滑石, 考察了其结构特征及其对水中磷酸根的吸附性能。结果表明, 随着反应时间由 12 h 增加至 96 h, 制得的 ZnAl 均具有典型的类水滑石层状结构, 但其中的 $n(\text{Zn})/n(\text{Al})$ 由 2.06 降至 0.70, 比表面积升至 ZnAl-12 的 7.6 倍。样品中 Al 比例升高引起的层板正电性增加以及样品比表面积的升高引起了 ZnAl 对水中磷酸根的吸附性能总体上随着其制备反应时间的增加逐渐增强, 同时表明表面的物理化学吸附在磷酸根的去除过程中具有重要作用。当反应时间为 24 h 时, 制备得到的 ZnAl 类水滑石由于其很高的可交换阴离子含量而具有最高的磷酸根吸附性能, 其在 25℃ 的饱和吸附量 (以 P 计) 约为 34.1 mg·g⁻¹。这说明离子交换也是一种十分重要的磷去除途径。此外, 不同反应时间制得的类水滑石对磷酸根的吸附等温线表现为 Langmuir 型; 测得的磷吸附动力学结果均符合准二级动力学方程。

关键词: 尿素分解共沉淀; 反应时间; ZnAl; 类水滑石; 磷酸根吸附

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)08-2868-07

Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption

LU Ying¹, CHENG Xiang¹, XING Bo², SUN Zhong-en¹, SUN De-zhi¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Shaoxing Environmental Monitoring Center, Shaoxing 312000, China)

Abstract: A series of ZnAl layered double hydroxides (LDHs) were prepared by urea hydrolysis-based homogeneous co-precipitation for studying their structure and phosphate adsorption capacities. The results show that all the samples exhibited a typical layered structure as the reaction time extended from 12 h to 96 h, whereas Zn/Al molar ratio in the ZnAls decreased from 2.06 to 0.70 and the specific surface area markedly increased to be 7.6-fold higher than that of ZnAl-12. Phosphate adsorption capacity of the ZnAl was in general increased gradually with the reaction time extension, which can be attributed to the surface area rising as well as the increased positive charge of LDHs layer caused by a higher proportion of Al. This reveals that physicochemical adsorption on LDHs surface would have played an important role during the phosphate adsorption. With a reaction time of 24 h, a high amount of exchangeable interlayer anions was observed, giving rise to a highest phosphate uptake of 34.1 mg·g⁻¹ by the ZnAl-24. It indicates the ion exchange was another major pathway for the phosphate removal. For all the ZnAls with different reaction times, the phosphate adsorption isotherms fit well with Langmuir-type equations; the adsorption kinetics followed pseudo-second-order models.

Key words: urea hydrolysis-based co-precipitation; reaction time; ZnAl; layered double hydroxides; phosphate adsorption

生活污水和工业废水中磷的浓度一般为几至几十 mg·L⁻¹[1]。这些磷的过度排放已经引起了如水体富营养化等严重的环境问题, 同时也造成巨大的资源浪费。目前, 污水中磷的去除方法有物理、化学和生物法[2], 其中应用较为广泛的有化学沉淀、混凝、吸附以及生物除磷等。吸附法由于其无二次污染并有利于磷资源回收等特点, 被视为一种十分有效的磷去除方法, 具有广阔的应用前景。

作为一种高效、专性的阴离子吸附材料, 类水滑石近年来得到许多研究[3~11]。类水滑石化合物又称为双金属氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs), 是一种由 2 价和 3 价金属离子构成的具有

水滑石层状晶体结构的混合金属氢氧化物, 属于阴离子型黏土。类水滑石的组成通式可表示为 $M(\text{II})_{1-x}M(\text{III})_x(\text{OH})_2(A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。其中, $M(\text{II})$ 和 $M(\text{III})$ 分别为 2 价和 3 价金属阳离子, A^{n-} 为层间阴离子, x 一般为 0.17~0.33, m 值可以由下式得到: $m = 1 - N_{x/n}$, 式中, N 为阴离子占据的位置数目, n 为阴离子的电荷数。由于金属氢氧化物层板的正电性和层间阴离子的可交换性, 类水滑石

收稿日期: 2011-10-09; 修订日期: 2012-02-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50978029, 51008023)

作者简介: 陆英 (1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: yingdewutai@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: xcheng@bjfu.edu.cn

对水中的磷酸根具有很高的吸附性能^[4,5,10]。然而,类水滑石是一类组成及其比例均可调的化合物,不同研究人员因合成原料、方法和条件各异,得到类水滑石样品的磷酸根吸附性能可差几十倍,其中的磷吸附过程机制也不尽相同^[11~13]。

共沉淀法是类水滑石合成的最常用技术,简单、经济,可适用于规模化的生产。其中,尿素分解共沉淀法采用尿素作为碱沉淀剂,因沉淀反应在低过饱和度下进行,得到的类水滑石产物品相均一,是研究类水滑石结构和性能的良好材料^[14]。类水滑石化合物的沉淀过程可分为成核、晶化等步骤,对这些步骤的理解与调控,将有助于提高类水滑石的磷酸盐吸附容量和吸附选择性,为定向合成可用于实际工程的高效、专性类水滑石磷吸附剂提供理论支撑。

本研究基于尿素分解共沉淀法合成 ZnAl 类水滑石过程中其结构的连续演化现象,考察了反应时间对类水滑石结构特征和磷吸附性能的影响,并对其吸附水中磷酸根的过程进行了讨论。

1 材料与方法

1.1 ZnAl 类水滑石的制备

采用尿素分解均匀共沉淀法制备类水滑石^[4]。在室温下,按 $n(\text{Zn})/n(\text{Al})$ 为 2:1 配置 ZnCl_2 和 AlCl_3 的金属混合溶液 500 mL,与 500 mL $4.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的尿素溶液均匀混合,所得混合液 pH 为 3.35 ± 0.05 , Zn^{2+} 和 Al^{3+} 浓度分别为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将混合液置于 2 L 的烧杯中,于沸水浴中分别反应 12、18、24、36、48、72 和 96 h,反应过程中充分搅拌,反应结束后将烧杯取出静置,用去离子水反复抽滤洗涤,直至 Cl^- 基本去除。将所得白色沉淀物置于 45°C 的烘箱中干燥 2 d,最后将沉淀物研磨至粉末。

1.2 ZnAl 类水滑石的表征

合成的 ZnAl 样品经 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶解后,采用德国 Elementar 公司 Vario ELiii 元素分析仪、Perkin Elmer 公司 OPTIMA-2000 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)和戴安公司的 IC3000 离子色谱(IC)对其化学组成进行分析确定。同时,采用 Micromeritics 公司 ASAP 2020M 型比表面积及孔隙度分析仪(脱气温度为 90°C ,脱气时间为 720 min)、日立 S-3400N 扫描电子显微镜(SEM)、Perkin Elmer 傅立叶红外光谱仪(Spectrum 1)、岛津 X 射线衍射仪[XRD-6000 型,铜阳极,石墨单色器, CuK 波长 0.15406 nm , 40 kV , 30 mA ,扫描速度 2

$(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $(2\theta) 2^\circ \sim 80^\circ$,步长 0.02°]进行了结构表征。

1.3 磷吸附实验

磷吸附实验均在 25°C 恒温水浴振荡器中进行, pH 为 7.0 ± 0.1 ,磷酸根的测定采用钼锑抗分光光度法和离子色谱法。所有结果均由 3 次平行实验取得。

一般磷吸附实验:准确称取 0.1 g 吸附剂于具塞锥形瓶中,加入 100 mL 浓度(以 P 计,下同)为 $(10.0 \pm 0.2) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液,分别在恒温振荡 24、48 和 72 h 后,取上清液,经 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤测定磷酸根的浓度 c_{24} 、 c_{48} 和 c_{72} ,并计算吸附剂的磷吸附量 q_{24} 、 q_{48} 和 q_{72} 。

吸附等温线测定:准确称取 0.2 g 吸附剂于具塞锥形瓶中,依次加入浓度为 2、10、20、50、100、 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸溶液 100 mL ,恒温振荡 72 h 后取上清液过滤测定磷酸根的平衡浓度 c_e ,计算磷的平衡吸附量 q_e 。

吸附动力学实验:准确称取 0.25 g 吸附剂置于具塞锥形瓶中,加入 250 mL 浓度约为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液,恒温振荡 72 h,不定时取上清液经过滤后测定磷酸根的浓度 c_t ,并计算磷吸附量 q_t 。

2 结果与分析

2.1 反应时间对 ZnAl 类水滑石结构的影响

在不同的反应(尿素分解-类水滑石沉淀)时间内,所制得 ZnAl 样品的化学组成如表 1 所示。可以看出,样品中的 Zn:Al 摩尔比随反应时间的增加由 2.06 逐渐降至 0.70;在反应时间为 12 h 和 18 h 时,该值与初始溶液中的 Zn:Al 摩尔比(2:1)基本一致。 CO_3^{2-} 含量随反应时间增加而增加,但在 24 h 时含量最少。 Cl^- 含量随反应时间的变化不大,且无明显规律。

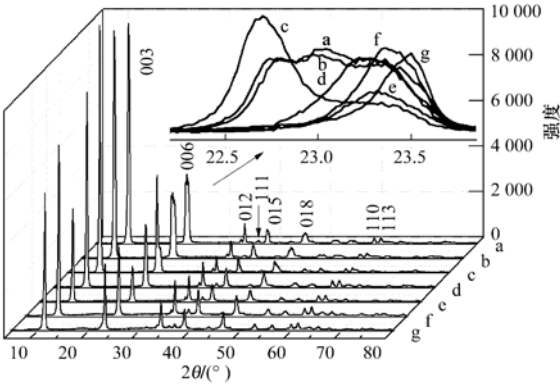
由各样品的 XRD 曲线(图 1)可见,采用尿素分解均匀共沉淀法制得的 ZnAl 化合物均具有类水滑石的特征衍射峰(如 003、006 晶面),谱图基线低且平稳,同一特征峰对应的衍射角变化不大,晶相比较单一,说明在此条件下制得的类水滑石样品晶形结构良好。据报道^[15],尿素分解均匀共沉淀法制备的类水滑石结晶度比以碱为沉淀剂时高。SEM 照片显示,不同反应时间制得的 ZnAl 样品相差不大,为典型类水滑石片层状结构^[4,16],晶体大小均匀,表面平整,晶粒大小约为 $7 \mu\text{m}$ (图 2)。随着反应时间的延长,ZnAl 类水滑石 003 衍射峰强度逐渐增大,

表 1 ZnAl 类水滑石的分子式、比表面积、孔容和平均孔径

Table 1 Formula, specific surface area, pore volume and average pore diameter of the ZnAl LDHs

类水滑石	化学式	$n(\text{Zn})/n(\text{Al})$	BET 比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	孔径/nm
ZnAl-12	$\text{Zn}_{5.95}\text{Al}_{2.89}(\text{OH})_{8.18}(\text{CO}_3)_{0.88}\text{Cl}_{4.76} \cdot 9.56\text{H}_2\text{O}$	2.06	14.12	0.023 8	104.023
ZnAl-18	$\text{Zn}_{5.75}\text{Al}_{2.93}(\text{OH})_{7.66}(\text{CO}_3)_{0.91}\text{Cl}_{4.99} \cdot 10.16\text{H}_2\text{O}$	1.96	17.07	0.030 6	116.116
ZnAl-24	$\text{Zn}_{5.61}\text{Al}_{3.07}(\text{OH})_{9.04}(\text{CO}_3)_{0.40}\text{Cl}_{5.93} \cdot 8.99\text{H}_2\text{O}$	1.82	14.15	0.020 8	96.785
ZnAl-36	$\text{Zn}_{5.11}\text{Al}_{3.42}(\text{OH})_{5.83}(\text{CO}_3)_{1.11}\text{Cl}_{5.55} \cdot 11.67\text{H}_2\text{O}$	1.49	38.54	0.051 3	90.019
ZnAl-48	$\text{Zn}_{4.79}\text{Al}_{5.84}(\text{OH})_{5.73}(\text{CO}_3)_{1.20}\text{Cl}_{4.06} \cdot 11.95\text{H}_2\text{O}$	0.82	92.33	0.090 3	64.574
ZnAl-72	$\text{Zn}_{4.58}\text{Al}_{5.93}(\text{OH})_{5.95}(\text{CO}_3)_{1.22}\text{Cl}_{4.31} \cdot 11.80\text{H}_2\text{O}$	0.77	112.68	0.105 1	59.552
ZnAl-96	$\text{Zn}_{4.02}\text{Al}_{5.78}(\text{OH})_{8.56}(\text{CO}_3)_{1.23}\text{Cl}_{5.11} \cdot 9.95\text{H}_2\text{O}$	0.70	106.53	0.096 0	64.136

然后变小至趋于稳定;同时,各个衍射峰随着反应时间的增加峰形更为尖锐,杂峰减少(如 006 晶面,图 1 内插图).由此表明,ZnAl 类水滑石在制备过程中晶体结构不断调整,晶相单一程度逐渐增加.表 2 为根据衍射峰指标化和 d 值计算出的 ZnAl 类水滑石晶胞参数,其中 a 为类水滑石片层中金属阳离子间距($a = 2d_{110}$), c 为晶胞厚度($c = d_{003} + 2d_{006} + 3d_{009}$)^[17~20].除 ZnAl-24 外, a 和 c 值随着反应时间的增加均有一定减小.这个结果与样品中 Zn/Al 摩尔比随着反应时间增加逐渐减小,而 Al^{3+} (离子半径:0.057 nm)比 Zn^{2+} (离子半径:0.074 nm^[19,20])的半径小相一致.从图 1 内插图看出,ZnAl-24 的峰型表现为类水滑石制备过程中晶型调整的一种过渡状态,层间距最大.



a. ZnAl-12; b. ZnAl-18; c. ZnAl-24; d. ZnAl-36;
e. ZnAl-48; f. ZnAl-72; g. ZnAl-96

图 1 ZnAl 类水滑石的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the ZnAl LDHs

图 3 为不同反应时间制得 ZnAl 类水滑石的 FT-IR 图谱.各 ZnAl 样品在 $3\,453\text{ cm}^{-1}$ 附近可见一个强烈的 H—O 伸缩振动峰,对应于类水滑石层板和层间水分子 OH^- .与自由羟基 ($>3\,650\text{ cm}^{-1}$) 相比,该吸收峰向低波数方向出现较大位移,表明类水滑石层间和片层中氢键广泛存在.在 $1\,633\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收应为层间水分子的 δ_{HOH} 弯曲振动峰^[21].775、

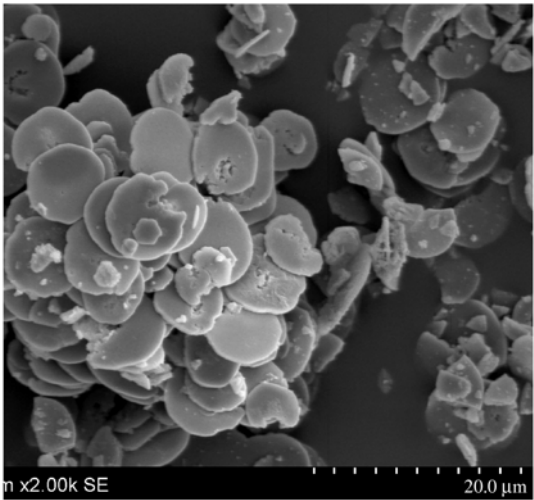


图 2 ZnAl 类水滑石的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of the ZnAl LDHs

表 2 ZnAl 类水滑石的晶格参数

Table 2 Lattice parameters of the ZnAl LDHs

LDHs	d_{003}/nm	d_{110}/nm	a/nm	c/nm
ZnAl-12	0.774 2	0.154 1	0.308 2	2.322 6
ZnAl-18	0.774 4	0.153 9	0.307 8	2.323 2
ZnAl-24	0.781 0	0.154 3	0.308 6	2.343 0
ZnAl-36	0.762 3	0.154 1	0.308 2	2.286 9
ZnAl-48	0.761 0	0.153 6	0.307 2	2.283 0
ZnAl-72	0.760 9	0.153 5	0.307 0	2.282 7
ZnAl-96	0.758 4	0.153 5	0.307 0	2.275 2

614、555 和 430 cm^{-1} 处出现的吸收峰主要由 M—O 和 O—M—O (M 为 Zn、Al) 的弯曲振动引起^[7,8].在 $1\,362\text{ cm}^{-1}$ 和 610 cm^{-1} 两处,分别出现了 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动和弯曲振动吸收峰,这些 CO_3^{2-} 由尿素分解产生,并插入类水滑石作为层间阴离子.在 $2\,975\text{ cm}^{-1}$ 处的肩峰,也是由这些层间的 CO_3^{2-} 与水分子之前的氢键作用引起^[21].ZnAl-24 的 IR 谱图与其他 ZnAl 样品有较明显的差别.在 $1\,362\text{ cm}^{-1}$ 处出现肩峰,同时强度减弱,说明 CO_3^{2-} 的含量有所减少.在 $2\,975\text{ cm}^{-1}$ 处出现较强吸收,同时 775、614、

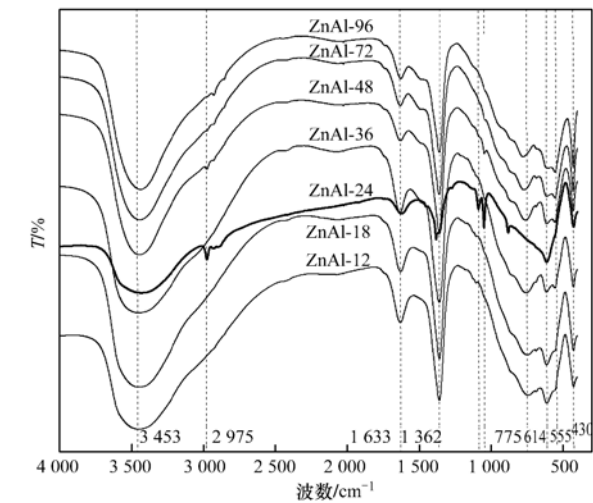


图3 ZnAl 类水滑石的 FT-IR 图谱
Fig. 3 FT-IR spectra of the ZnAl LDHs

555 cm⁻¹三处的吸收峰均有很大变化,说明在反应时间为 24 h 时,类水滑石的晶体结构出现较大调整,这与前文叙述的结果一致.

不同类水滑石样品的比表面积、孔容和孔径如表 1 所示.总体上,ZnAl 的平均孔径随反应时间的增加而减小,孔容和比表面积逐渐增大.在反应时间增加至 96 h 时,ZnAl 类水滑石的比表面积(112.68 m²·g⁻¹)为 ZnAl-12 的 7.6 倍.可以认为,随反应时间的增加,ZnAl 类水滑石的小孔数量增加,引起其比表面积明显升高.

2.2 不同 ZnAl 类水滑石对水中磷酸根的吸附

2.2.1 不同 ZnAl 磷吸附性能的比较

图 4 为不同 ZnAl 类水滑石对水中磷酸根吸附性能的比较.可以看出,ZnAl 对磷酸根的吸附在 24 h 内基本达到平衡.随着合成 ZnAl 的反应时间由 12 h 增加至 96 h,类水滑石样品的磷吸附性能显著升高(ZnAl-24 除外).在溶液初始磷浓度为 10 mg·L⁻¹

时,ZnAl-96 的磷吸附量达 10.1 mg·g⁻¹,为 ZnAl-12 磷吸附量的 2.7 倍.值得注意的是,合成反应时间为 24 h 时类水滑石的吸附性能又远高于其他样品,吸附平衡后所得溶液检测不出磷酸根离子,表明 ZnAl-24 的吸附潜力大于该实验条件下的总磷量(详见 2.2.2 节中磷吸附等温线部分).

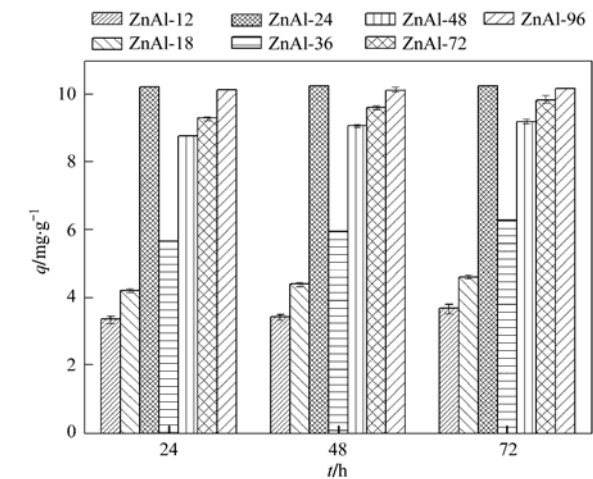


图4 不同 ZnAl 类水滑石的磷酸根吸附性能
Fig. 4 Phosphate adsorption by different ZnAl LDHs

2.2.2 磷吸附动力学和等温线

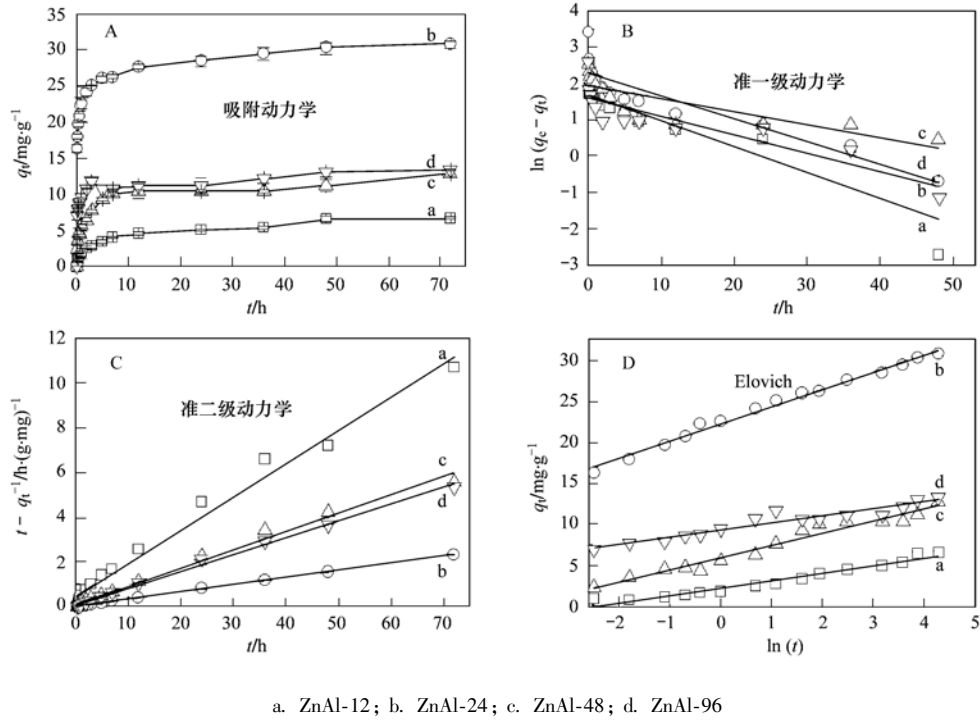
由 ZnAl 类水滑石的磷吸附动力学可以看出(图 5A),磷酸根的吸附在初始 5 min 内较快,并在 24 h 基本达到平衡.其中,ZnAl-24 的磷吸附反应在初始 5 min 内十分迅速,远高于其他 ZnAl 样品的吸附速率,也说明其吸附存在其他不同的途径.采用准一级、准二级和 Elovich 模型^[16]对类水滑石吸附磷酸根的动力学进行数据拟合,结果如图 5B、5C、5D 和表 3 所示.其中,准二级动力学方程对该类水滑石的磷吸附过程拟合效果最好,计算得到的平衡吸附量和实验所测值十分吻合.

表 3 不同动力学方程对 ZnAl 类水滑石吸附水中磷酸根的拟合结果

Table 3 Results of data fitting of phosphate adsorption by ZnAl LDHs to different models						
模型	方程	方程简化形式	ZnAl-12	ZnAl-24	ZnAl-48	ZnAl-96
准一级	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t$	$q_e = 5.47$	$q_e = 10.19$	$q_e = 7.06$	$q_e = 5.09$
			$k_1 = 0.164$	$k_1 = 0.146$	$k_1 = 0.083$	$k_1 = 0.117$
			$R^2 = 0.8463$	$R^2 = 0.8353$	$R^2 = 0.639$	$R^2 = 0.7757$
准二级	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$q_e = 6.72$	$q_e = 30.77$	$q_e = 12.29$	$q_e = 13.19$
			$k_2 = 0.047$	$k_2 = 0.052$	$k_2 = 0.050$	$k_2 = 0.084$
			$R^2 = 0.9849$	$R^2 = 0.9992$	$R^2 = 0.9894$	$R^2 = 0.9959$
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	$\alpha = 12.1$	$\alpha = 85.882$	$\alpha = 88.5$	$\alpha = 46.3966$
			$\beta = 1.098$	$\beta = 0.476$	$\beta = 0.672$	$\beta = 1.157$
			$R^2 = 0.9498$	$R^2 = 0.9891$	$R^2 = 0.9568$	$R^2 = 0.9079$

不同 ZnAl 类水滑石对水中磷酸根的吸附等温线如图 6 所示.对于相同的平衡浓度,类水滑石的磷

吸附量随着类水滑石制备反应时间的增加而增加,但 ZnAl-24 的平衡吸附量远高于其他 ZnAl 样品.将



a. ZnAl-12; b. ZnAl-24; c. ZnAl-48; d. ZnAl-96

图5 ZnAl 类水滑石吸附水中磷酸根的动力学及拟合

Fig. 5 Kinetics of phosphate adsorption by ZnAl LDHs and data fitting

测定的吸附等温线用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型进行数据拟合,结果见表 4. 可以看出,不同 ZnAl 类水滑石的吸附等温线均更符合 Langmuir 模型,与相关文献中的结果类似^[6,10,22]. 对于吸附性能最高的 ZnAl-24,由 Langmuir 方程推出其水中磷酸根的饱和吸附容量为 34.13 mg·g⁻¹,与实验所测的 34.1 mg·g⁻¹一致. 此外,其 Langmuir 方程中的 b 值和 Freundlich 方程中的 K_f 值比其他 ZnAl 大得多,表明 ZnAl-24 与磷酸根具有更强的亲和力.

3 讨论

以尿素分解产碱作为共沉淀剂合成 ZnAl 类水滑石时,沉淀产物的组成、结构和表面性质均随着

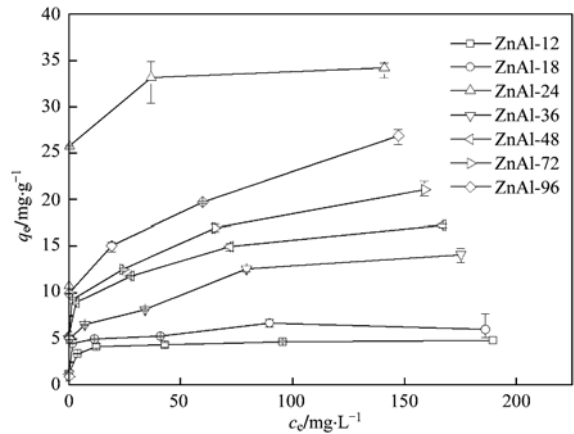


图6 ZnAl 类水滑石的磷吸附等温线

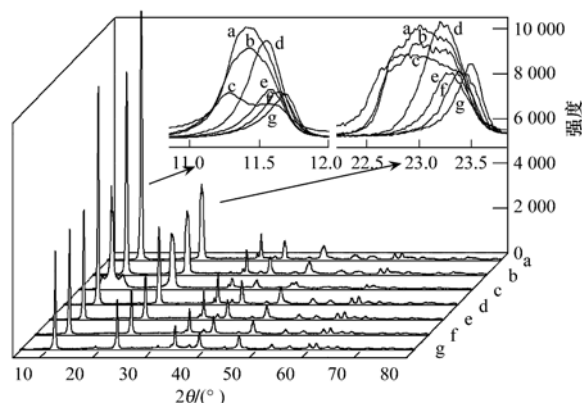
Fig. 6 Isotherms of phosphate adsorption by the ZnAl LDHs

表4 ZnAl 类水滑石磷吸附等温线的数据拟合

Table 4 Data fitting of isotherms of phosphate adsorption by the ZnAl LDHs

LDHs	Langmuir 方程 $\left(\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{c_e}{q_m}\right)$			Freundlich 方程 $\left(\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e\right)$		
	q_m	b	R^2	K_f	n	R^2
ZnAl-12	4.850	0.406	0.998 8	2.904	9.276	0.982 0
ZnAl-18	6.135	0.977	0.995 6	4.256	13.33	0.786 9
ZnAl-24	34.13	5.140	0.999 9	27.54	21.46	0.989 0
ZnAl-36	14.37	0.121	0.980 2	5.883	6.916	0.859 8
ZnAl-48	17.27	0.220	0.992 0	9.253	10.10	0.943 3
ZnAl-72	21.05	0.176	0.983 4	8.243	5.851	0.937 9
ZnAl-96	26.60	0.176	0.973 8	12.41	8.130	0.890 7

反应的进行出现连续的变化,说明在一定的条件下类水滑石沉淀物的晶体结构可以不断调整,这也为定向构建特定结构和性质的类水滑石化合物提供了可能. 在本实验中,ZnAl 的合成反应时间由 12 h 延长至 96 h 时,均得到了结晶良好、物相均一的类水滑石化合物,但样品中的 Zn: Al 摩尔比逐渐降至约为初始溶液中 Zn: Al 值的 1/3 (2.07 降至 0.70). 这个结果一方面表明,类水滑石中二价与三价金属的比例 $[M(II)/M(III)]$ 可以超出文献一般认为 2~4 的范围^[23]; 另一方面也说明,类水滑石沉淀反应的时间对于其最终组成和结构具有非常重要的影响. 类水滑石中 Zn: Al 摩尔比的降低增加了其层板的带正电性,从而有利于磷酸根离子的吸附. 同时,合成 ZnAl 过程中反应时间的增加还使类水滑石样品的粒径明显减小,孔容和比表面积大大增加,从而进一步增加了类水滑石表面的活性位点. 从总体上看,ZnAl 对水中磷酸根的吸附量随着其合成时反应时间的延长而明显升高. 由此表明,ZnAl 颗粒表面的物理化学吸附在水中磷酸根的去除过程中占重要作用. 由磷吸附动力学和吸附等温线的结果可以看出,与其他类水滑石相比,ZnAl-24 的磷吸附速率和吸附容量均大幅提高. 然而,ZnAl-24 的比表面积最小,其 Zn: Al 摩尔比(介于 ZnAl-18 与 ZnAl-36 之间)也没有出现大的突变,说明 ZnAl-24 对水中磷酸根的吸附机制可能与其他类水滑石不同. 注意到 ZnAl-24 中的 OH^- 、 Cl^- 含量最高, CO_3^{2-} 含量最少(表 1),而 OH^- 和 Cl^- 与类水滑石的亲和力远小于 CO_3^{2-} 与类水滑石的亲和力,因此更容易被水中的磷酸根所交换,从而提高了 ZnAl 的磷吸附性能^[24,25]. 由此可见,离子交换是 ZnAl-24 磷吸附作用的重要途径之一,与其他许多报道中关于类水滑石去除溶液中阴离子的解释一致^[19,22,24,25]. 同时,ZnAl-24 处于类水滑石晶体结构调整的过渡态,其层间通道高度(表 2 中 c 值)最大,有利于磷酸根离子进入类水滑石层间进行离子交换反应^[24]. 由图 7 可见,ZnAl 类水滑石吸附磷后,XRD 图谱上各衍射峰无明显变化,没有出现磷酸盐的特征衍射峰,表明 ZnAl 表面的磷酸盐沉淀很少. 在含 Fe 或 Ca 类水滑石的磷吸附过程中,基于 Fe 或 Ca 离子的溶出引起相应的磷酸盐沉淀(或混凝沉淀)已被认为是这两类类水滑石去除水中磷酸根的主要途径^[9,26]. 但对于 ZnAl、MgAl 等稳定性较高的类水滑石化合物,这种磷酸根去除过程显然不是其磷吸附性能的主要原因.



a. ZnAl-12; b. ZnAl-18; c. ZnAl-24;
d. ZnAl-36; e. ZnAl-48; f. ZnAl-72; g. ZnAl-96

图 7 不同载磷 ZnAl 类水滑石 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of the phosphated ZnAl LDHs

4 结论

(1) 采用尿素分解均匀共沉淀法制备 ZnAl 类水滑石,反应时间对所得类水滑石的组成和结构有很大影响. 随着反应时间的增加,ZnAl 摩尔比逐渐减小, CO_3^{2-} 含量增加,表面积逐渐增大.

(2) ZnAl 类水滑石对水中磷酸根的吸附性能总体上随其合成反应时间的增加而增加,这与因反应时间增加使类水滑石的比表面积增大以及 Zn: Al 摩尔比减小引起的类水滑石层板正电性增强相一致.

(3) 反应时间为 24 h 时制得的 ZnAl 类水滑石与其他反应时间制得的样品有很大不同. 比表面积最小,但吸附性能最好,25℃ 时的饱和吸附量约为 $34.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

(4) 不同反应时间制得的 ZnAl 类水滑石对水中磷酸根的吸附过程符合准二级动力学方程,磷吸附等温线均表现为 Langmuir 型.

参考文献:

- [1] 崔理华,朱夕珍,骆世明,等. 垂直流人工湿地系统对污水磷的净化效果[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(7): 13-17.
- [2] 杨宏,周清水,李若征,等. 废水中磷的去除及其回收研究进展[J]. 北京工业大学学报, 2006, 32(10): 935-939.
- [3] Das J, Patra B S, Baliarsingh N, et al. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions[J]. Applied Clay Science, 2006, 32(3-4): 252-260.
- [4] He H M, Kang H L, Ma S L, et al. High adsorption selectivity of ZnAl layered double hydroxides and the calcined materials toward phosphate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 343(1): 225-231.
- [5] 程翔,黄新瑞,王兴祖,等. ZnAlLa 类水滑石对污泥脱水中磷酸根的吸附[J]. 化工学报, 2010, 61(4): 955-962.

- [6] Cheng X, Huang X R, Wang X Z, *et al.* Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn-Al layered double hydroxides from excess sludge liquor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **177**(1-3): 516-523.
- [7] Violante A, Pucci M, Cozzolino V, *et al.* Sorption/desorption of arsenate on/from Mg-Al layered double hydroxides: Influence of phosphate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **333**(1): 63-70.
- [8] Islam M, Patel R. Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency [J]. *Desalination*, 2010, **256**(1-3): 120-128.
- [9] Seida Y, Nakano Y. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron[J]. *Water Research*, 2002, **36**(5): 1306-1312.
- [10] Shin H S, Kim M J, Nam S Y, *et al.* Phosphorus removal by hydrotalcite-like compounds (HTLcs) [J]. *Water Science and Technology*, 1996, **34**(1-2): 161-168.
- [11] Zhou J Z, Xu Z P, Qiao S Z, *et al.* Enhanced removal of triphosphate by MgCaFe-Cl-LDH: Synergism of precipitation with intercalation and surface uptake [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **189**(1-2): 586-594.
- [12] Cheng X, Huang X R, Wang X Z, *et al.* Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169**(1-3): 958-964.
- [13] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **290**(1): 45-51.
- [14] He J, Wei M, Li B, *et al.* Preparation of layered double hydroxides [J]. *Layered Double Hydroxides*, 2006, **119**: 89-119.
- [15] 杨飘萍, 宿美平, 杨胥微, 等. 尿素法合成高结晶度类水滑石[J]. *无机化学学报*, 2003, **19**(2): 485-490.
- [16] Hibino T, Ohya H. Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions [J]. *Applied Clay Science*, 2009, **45**(3): 123-132.
- [17] 郭雄华, 侯万国, 王书瑞, 等. Mg-Zn-Al-Fe 型类水滑石纳米颗粒的制备及表征[J]. *山东大学学报 (理学版)*, 2003, **38**(1): 89-92.
- [18] Triantafyllidis K S, Peleka E N, Komvokis V G, *et al.* Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **342**(2): 427-436.
- [19] 苏延磊, 侯万国, 孙德军, 等. Mg-Fe-LDHs 纳米颗粒的合成及其阴离子交换容量的研究[J]. *高等学校化学学报*, 1999, **20**(7): 1012-1016.
- [20] Constantian V R L, Pinnavaia T J. Basic properties of $Mg_{1-x}^{2+}Al_x^{3+}$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions [J]. *Inorganic Chemistry*, 1995, **34**(4): 883-892.
- [21] Yang W S, Kim Y, Liu P K T, *et al.* A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al- CO_3 layered double hydroxide [J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, **57**(15): 2945-2953.
- [22] Ookubo A, Ooi K, Hayashi H. Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound [J]. *Langmuir*, 1993, **9**(5): 1418-1422.
- [23] Aisawa S, Ohnuma Y, Hirose K, *et al.* Intercalation of nucleotides into layered double hydroxides by ion-exchange reaction [J]. *Applied Clay Science*, 2005, **28**(1-4): 137-145.
- [24] Goh K H, Lim T T, Dong Z L. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review [J]. *Water Research*, 2008, **42**(6-7): 1343-1368.
- [25] You Y W, Zhao H T, Vance G F. Removal of arsenite from aqueous solutions by anionic clays [J]. *Environmental Technology*, 2001, **22**(12): 1447-1457.
- [26] Seida Y, Nakano Y. Removal of phosphate in dissolution-coagulation process of layered double hydroxide [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2001, **34**(7): 906-911.

CONTENTS

Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea	LI Qi-lu, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (2533)
Observation and Analysis of Air Pollution in Zhangjiakou, Hebei	SHAO Ping, WANG Li-li, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2538)
Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane	HUANG Li-hua, MO Chuang-rong, XU Yong-fu, <i>et al.</i> (2551)
Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors	YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, <i>et al.</i> (2558)
Analysis of Odor Pollutants in Kitchen Waste Composting	ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, <i>et al.</i> (2563)
Spatial Changes and Sources of Nitrate in Beijing Urban Ecosystem Surface Water	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2569)
Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from Three Tributaries of Yangtze River in Different Periods	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2574)
Distribution Characteristics and Potential Risks of Phenols in the Rainy Season Surface Water from Three Gorges Reservoir	WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2580)
Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake	CHEN Jing, WANG Lin-ling, ZHU Hu-di, <i>et al.</i> (2586)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Daninghe River and Modaoxi River of Three Gorges Reservoir Areas	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2592)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Yangtze River	WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, <i>et al.</i> (2599)
Analysis of the Source, Potential Biological Toxicity of Heavy Metals in the Surface Sediments from Shellfish Culture Mudflats of Rudong Country, Jiangsu Province	LI Lei, WANG Yun-long, JIANG Mei, <i>et al.</i> (2607)
Effect of Disturbance Intensity on Phosphorus Release and Its Transformation in the Sediment from Taihu Lake	LI Da-peng, HUANG Yong (2614)
Effects of Intrusions from Three Gorges Reservoir on Nutrient Supply to Xiangxi Bay	ZHANG Yu, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2621)
Influence of Perennial Flooding and Drought on Growth Restoration of <i>Acorus calamus</i> in Water-level-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Qiang, GAO Xiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> (2628)
Pollution Load and the First Flush Effect of Phosphorus in Urban Runoff of Wenzhou City	ZHOU Dong, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan (2634)
Output Characteristics of Rainfall Runoff Phosphorus Pollution from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area	YU Xing-xiu, LI Zhen-wei, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (2644)
Influence of Land Use Structure on Nitrogen Output in the Watershed of Suburban Agriculture Regions	YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, <i>et al.</i> (2652)
Simulation of Nitrogen and Phosphorus Loss in Siling Reservoir Watershed with AnnAGNPS	BIAN Jin-yun, WANG Fei-er, YANG Jia, <i>et al.</i> (2659)
GIS and L-THIA Based Analysis on Variations of Non-point Pollution in the Guanlan River Watershed, Shenzhen	BAI Feng-jiao, LI Tian-hong (2667)
Response of Sloping Water Erosion to Rainfall and Micro-earth Pattern in the Loess Hilly Area	WEI Wei, JIA Fu-yan, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2674)
Comparison Study of Enhanced Coagulation on Humic Acid and Fulvic Acid Removal	ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji, YE He-xiu, <i>et al.</i> (2680)
Real-time PCR Detection and Quantification of Emerging Waterborne Pathogens (EWPs) and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Downstream Area of Jiulong River	WANG Qing, LIN Hui-rong, ZHANG Shu-ting, <i>et al.</i> (2685)
Quantitative and Qualitative Analysis of Total Bacteria and Ammonia-oxidizing Bacteria in Buji River in Wet Season	SUN Hai-mei, BAI Jiao-jiao, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (2691)
Study on the Nitrogen Removal Performance and the Characteristics of Denitrification Bacterial Community Structure of Biological Aerated Filter	PENG Xiao-lan, LIU Cong, CHEN Li-jun (2701)
Analysis of Microbial Community Structure at Full-scale Wastewater Treatment Plants by Oxidation Ditch	GUO Yun, YANG Dian-hai, LU Wen-jian (2709)
Performance and Microbial Community Dynamic Characteristics of an Internal Circulation Reactor Treating Brewery Wastewater	ZHU Wen-xiu, HUANG Zhen-xing, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (2715)
Coupling AFM Fluid Imaging with Micro-Flocculation Filtration Process for the Technological Optimization	ZHENG Bei, GE Xiao-peng, YU Zhi-yong, <i>et al.</i> (2723)
Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H ₂ O ₂ Process	LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, <i>et al.</i> (2728)
Optimization of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 Photoheterotrophic Culture and Its Use in Wastewater Treatment	WANG Xiu-jin, LI Zhao-sheng, XING Guan-lan, <i>et al.</i> (2735)
Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the "Fe ⁰ /Enriched-Bacteria" System	DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, <i>et al.</i> (2741)
Immobilization of Crude Laccase onto Anion Exchange Resin and Its Application in Decoloration of Malachite Green	QI Xu-liang, LIU Xiang, LIU Bo, <i>et al.</i> (2747)
Low-Temperature Preparation of TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery	WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, <i>et al.</i> (2752)
Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating	ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, <i>et al.</i> (2759)
Synergistic Effects of Nano-sized Magnetic Particles and Uncoupler to the Characteristics of Activated Sludge	GAO Li-ying, TANG Bing, LIANG Ling-yan, <i>et al.</i> (2766)
Experimental and Modeling Research on the Settlement of Aerobic Granular Sludge	SU Kui-zu, DENG Xiu-kun, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2773)
Analysis of Hydrolytic Enzyme Activities on Sludge Aerobic/Anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2780)
Effect of Microbial Nutrient Concentration on Improvement of Municipal Sewage Sludge Dewaterability Through Bioleaching	SONG Yong-wei, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang (2786)
Response of the Artificial Cyanobacterial Crusts to Low Temperature and Light Stress and the Micro-structure Changes Under Laboratory Conditions	RAO Ben-qiang, LI Hua, XIONG Ying, <i>et al.</i> (2793)
Seasonal Dynamics of Soil Active Carbon Pool in a Purple Paddy Soil in Southwest China	WU Yan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2804)
Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils	YIN Chun-yan, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (2810)
Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil	HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, <i>et al.</i> (2817)
Response of Soil Microbial Community to the Bioremediation of Soil Contaminated with PAHs	ZHANG, Jing, LIN Xian-gui, LIU Wei-wei, <i>et al.</i> (2825)
Bioremediation of PAHs Contaminated Soil from Beijing Coking Plant by <i>Lasiodiplodia theobromae</i>	ZHANG Zhi-yuan, WANG Cui-ping, LIU Hai-bin, <i>et al.</i> (2832)
Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China	CAI Yong-bing, LI Ling, WEI Xiao-fei, <i>et al.</i> (2840)
Accumulation Characteristics of Arsenic in Suburban Soils of Beijing	QI Jie, WANG Mei-e, WANG Zi-qiang, <i>et al.</i> (2849)
Antioxidant Enzyme Gene Expression as Molecular Biomarkers of Exposure to Polycyclic Musks	CHEN Chun, ZHOU Qi-xing, LIU Xiao-wei (2855)
Effects of Ozone Pollution on the Accumulation and Distribution of Dry Matter and Biomass Carbon of Different Varieties of Wheat	KOU Tai-ji, YU Wei-wei, ZHU Jian-guo, <i>et al.</i> (2862)
Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption	LU Ying, CHENG Xiang, XING Bo, <i>et al.</i> (2868)
Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous Pb ²⁺ and Cu ²⁺ on Nano-HAP Surfaces	HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875)
Effects of pH and Ni ²⁺ on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica	LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng (2882)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Uranium on Attapulgite	LIU Juan, CHEN Di-yun, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2889)
Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols	CUI Hao, WANG Shu-ping (2895)
Kinetic Mechanism and Characteristics Researches for Hydrazine-based NO _x Removal at Moderate to High Temperatures	HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901)
Current Research Situation of H ₂ S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts	HAO Zheng-ping, DOU Guang-yu, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (2909)

《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8月15日 33卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 8 Aug. 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