

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第1期

Vol.34 No.1

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角背景地区秋冬季节大气气态总汞含量特征研究	1
厦门城区大气颗粒物 PM ₁₀ 中有机酸源谱特征分析	8
兴隆大气气溶胶中水溶性无机离子分析	15
气相组分对氨吸收同步脱除模拟烟气 SO ₂ 和 NO _x 的影响	21
麦秸全量还田下太湖地区两种典型水稻土稻季氨挥发特性比较	27
单光子/光电子在线质谱实时分析聚氯乙烯热分解/燃烧产物	
碱性活性炭表面特征及其吸附甲烷的研究	34
夏季黄渤海表层海水中二甲亚砜 (DMSO) 的浓度分布	39
2010 年秋季长江口口外海域 CDOM 的三维荧光光谱-平行因子分析	45
基于集合均方根滤波的太湖叶绿素 a 浓度估算与预测	51
基于 HJ1A-CCD 数据的高光谱影像重构研究	61
重庆雪玉洞岩溶地下河地球化学敏感性研究	69
区域点源和非点源磷入河量计算的二元统计模型	77
秦淮河典型河段总氮总磷时空变异特征	84
湘江沉积物铜和汞质量基准的建立及其应用	91
丹江口水库迁建区土壤重金属分布及污染评价	98
汾河水库周边土壤重金属含量与空间分布	108
黄河下游引黄灌区地下水重金属分布及健康风险评估	116
胶州湾、套子湾及四十里湾表层沉积物中有机氯农药的含量和分布特征	121
基于干扰梯度的钦江流域底栖动物完整性指数候选参数筛选	129
海洋细菌 <i>Marinobacter adhaerens</i> HY-3 分离鉴定及对中肋骨条藻的化感作用	137
水稻秸秆浸泡液对铜绿微囊藻生理特性的影响	145
化感物质肉桂酸乙酯对蛋白核小球藻生长及生理特性的影响	150
无负压供水模式下管网水力模拟与安全评价分析	156
天然有机物的相对分子质量分布及亲疏水性对微滤膜组合工艺中膜污染的影响	163
不同基质条件下透性处理对脱硫弧菌硫酸盐还原活性的影响	169
基于零价铁的双金属体系对六氯苯还原脱氯研究	177
负载型 TiO ₂ 光电催化降解孔雀石绿的动力学研究	182
污水厂微曝气系统工况下充氧性能测试与分析	188
微气泡及其产生方式对活性污泥混合液性质的影响	194
不同氮浓度冲击对颗粒污泥脱氮过程中 N ₂ O 产生量的影响	198
模拟电镀污泥重金属浸出液对氧化亚铁硫杆菌活性的影响	204
嗜麦芽窄食单胞菌对铜的吸附特性与离子交换	209
阴离子表面活性剂改性水滑石吸附硝基苯的特性研究	217
活性氧化铝对水中磷的去除与回收研究	226
北京城区可吸入颗粒物分布与呼吸系统疾病相关分析	231
北京市市售鸡蛋和鸭蛋中全氟化合物的污染水平研究	237
北京市场常见淡水食用鱼体内农药残留水平调查及健康风险评估	244
多效应残差法 (MERA) 表征二甲亚砜-农药二元混合物毒性相互作用	251
利用 DGGE-菌落原位杂交法分离土壤中精喹禾灵降解菌	257
不同白腐真菌复配方式对产酶的影响	263
不同施肥措施对土壤活性有机碳的影响	271
垦殖对湿地土壤有机碳垂直分布及可溶性有机碳截留的影响	277
黄河三角洲碱蓬湿地土壤有机碳及其组分分布特征	283
丘陵林地土壤酸化改良剂的集中施用-自然扩散修复技术研究	288
重度滴滴涕污染土壤低温等离子体修复条件优化研究	293
无定形 Fe(OH) ₃ 和 Fe ₃ O ₄ 共沉淀态 As 的化学提取	302
铝和锰对外生菌根真菌生长、养分吸收及分泌作用的影响	308
污泥和餐厨垃圾联合干法中温厌氧消化性能研究	315
高比表面生物质炭的制备、表征及吸附性能	321
基于情景分析的浙江沿海地区环境污染防治战略研究	328
微生物全细胞传感器在重金属生物可利用度监测中的研究进展	336
2012 城市生态学术研讨会会议论文	347
北京市城乡环境梯度下街尘中重金属污染特征	357
北京市道路灰尘中污染物含量沿城乡梯度、道路密度梯度的变化特征	364
北京城市典型下垫面降雨径流污染初始冲刷效应分析	373
洋河流域张家口段河流水质演化及驱动因子分析	379
低碳交通电动汽车减排潜力及其影响因素分析	385
北京市社区生活垃圾分类收集实效调查及其长效管理机制研究	395
人工湿地在应用中存在的问题及解决措施	401
《环境科学》征订启事 (26)	
《环境科学》征稿简则 (68)	
信息 (76, 144, 301, 400)	
专辑征稿通知 (394)	

碱改性活性炭表面特征及其吸附甲烷的研究

张梦竹¹, 李琳^{1*}, 刘俊新¹, 孙永军², 李国滨²

(1. 中国科学院生态环境研究中心水污染控制室, 北京 100085; 2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用不同浓度的氢氧化钠对椰壳活性炭进行表面改性. BET 和 SEM 分析改性前后活性炭的表面结构, Boehm 滴定和 SEM/EDS 方法测定活性炭表面元素及含氧基团. 研究改性活性炭对甲烷的吸附性能和吸附行为. 结果表明, 经氢氧化钠改性处理后, 活性炭孔径变化不明显, 表面含氧基团显著减少; 当氢氧化钠的浓度 $> 3.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 活性炭的比表面积和孔容大于未处理的活性炭, 并且随碱的浓度增加而增大. 与改性前的活性炭相比, 甲烷在碱改性活性炭上的吸附量提高了 24%. 增加活性炭的比表面积和孔容, 减少表面的含氧基团有利于甲烷的吸附. 甲烷的吸附行为符合 Langmuir 等温吸附式, 吸附常数为 $163.7 \text{ m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$.

关键词: 活性炭; 甲烷; 表面改性; 吸附性能; 表面特性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)01-0039-06

Surface Characteristics of Alkali Modified Activated Carbon and the Adsorption Capacity of Methane

ZHANG Meng-zhu¹, LI Lin¹, LIU Jun-xin¹, SUN Yong-jun², LI Guo-bin²

(1. Department of Water Pollution Control Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Coconut shell based activated carbon was modified by alkali with different concentrations. The surface structures of tested carbons were observed and analyzed by SEM and BET methods. Boehm's titration and SEM/EDS methods were applied to assay the functional groups and elements on the carbon surface. The adsorption of methane on tested carbons was investigated and adsorption behavior was described by the adsorption isotherms. Results showed that surface area and pore volume of modified carbon increased and surface oxygen groups decreased as the concentration of the alkali used increased, with no obvious change in pore size. When concentration of alkali was higher than $3.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the specific surface area and pore volume of modified carbon was larger than that of original carbon. Methane adsorption capacity of alkali modified carbon increased 24%. Enlargement of surface area and pore volume, reduction of surface oxygen groups will benefit to enhance the methane adsorption ability on activated carbon. Adsorption behavior of methane followed the Langmuir isotherm and the adsorption coefficient was $163.7 \text{ m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$.

Key words: activated carbon; methane; surface modification; adsorption; surface characterization

在污水厌氧处理^[1~3]、污泥浓缩与消化、以及垃圾处置过程中^[4], 大量的恶臭物质和挥发性有机物产生, 其组分主要是硫化氢、氨、甲烷、硫醇、挥发性有机酸等. 目前生物法主要是去除恶臭气体中的氨、硫化氢和挥发性有机酸等污染物质^[5], 对甲烷的去除效果甚微. 恶臭气体中的甲烷浓度通常不高, 作为能源回收利用在经济上不合算, 但若直接排放则有重大的安全隐患, 因为甲烷浓度在 5% ~ 15% 之间极易发生爆炸. 并且, 甲烷属温室气体, 其温室效应是二氧化碳的 26 倍^[6]. 因此, 探索有效去除甲烷的方法是当前的研究热点之一.

吸附净化是常用的处理方法. 活性炭是一种优良的吸附剂, 表面有多孔结构和各种活性基团, 具有吸附容量大、吸附速度快、易于再生的特点^[7~10].

活性炭的吸附性能由其表面的结构和化学性质决定^[11], 采用活化技术对活性炭表面的孔隙结构和官能团进行改性, 可有效提高其吸附性能^[12~16], 其中, 酸碱改性处理是一种常用的方法^[17,18].

在以往的研究中发现, 经过碱处理的活性炭能够提高比表面积和增加表面的疏水性, 适于疏水性挥发性有机物的净化^[19,20]. 甲烷是一种疏水性的有机物, 因此, 本研究采用不同浓度的氢氧化钠对椰壳活性炭进行表面改性. 采用 BET、Boehm 滴定和 SEM/EDS 方法测定改性前后活性炭表面的结构和

收稿日期: 2012-03-05; 修订日期: 2012-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(50978249)

作者简介: 张梦竹(1987 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: zhangmengzhu@yahoo.cn

* 通讯联系人, E-mail: leel@cees.ac.cn

表面元素及含氧基团,研究改性前后的活性炭对甲烷的吸附性能,确定最佳改性条件.

1 材料与方法

1.1 活性炭改性方法

本研究选用微孔发达、表面具有多种活性基团、吸附容量高、灰分低的椰壳活性炭^[21]作为吸附剂.使用前,将粒度为 60~80 目的椰壳活性炭(化学纯,国药集团化学试剂有限公司)用去离子水清洗,再煮沸 2 h,以去除其表面杂质,105℃干燥 4 h 后,置入干燥器备用.将 40 g 上述活性炭放入 500 mL 聚四氟乙烯瓶中,加入 150 mL 一定浓度的氢氧化钠(分析纯,北京化学试剂公司).70℃下反应 2 h 之后,再置于摇床中 35℃、100 r·min⁻¹反应 24 h.处理过的活性炭用去离子水清洗至中性,105℃干燥后置于干燥器中备用.表 1 为各组改性试验所加氢氧化钠浓度,以及相应的活性炭表面特性.

1.2 吸附试验

将一定质量的活性炭置于 125 mL 两端封闭的玻璃反应瓶中,加入一定浓度的甲烷;摇匀,放入摇床中 25℃、100 r·min⁻¹反应;定时取样,测定反应瓶中残留的甲烷的浓度.重量法分析活性炭上甲烷的吸附量,计算公式如式(1):

$$Q_t = (w_0 - w_t) / W_{GAC} \quad (1)$$

式中, Q_t :活性炭对甲烷的吸附量(mg·g⁻¹); W_{GAC} :活性炭质量(g); w_0 反应初始甲烷的质量(mg);

w_t :吸附饱和后甲烷的剩余量(mg).

1.3 分析方法

甲烷的分析使用气相色谱仪(Agilent GC6890N).色谱柱:HP-5 毛细管柱(30×0.32×0.25)(Agilent);进样口温度:50℃;柱温:100℃;检测器温度:250℃;氮气流量:40 mL·min⁻¹;氢气流量:40 mL·min⁻¹;空气流量:400 mL·min⁻¹.

采用扫描电子显微镜(SEM S-3000N, Hitachi)观察改性前后活性炭的表面结构,比表面积分析仪(ASAP2000 Micromeritics, USA)测定活性炭的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积,用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法计算孔容和孔径^[22].

表面元素及分布特征的测定采用 SEM 与 X 射线能谱扫描联用仪(SEM S-3000N, Hitachi/EDAX Inc., Japan),Boehm 滴定法分析表面含氧基团(包括:羟基、羰基和羧基)的含量^[23,24].

2 结果与讨论

2.1 改性活性炭的表面特性

2.1.1 活性炭的表面表征

椰壳活性炭属于木质破碎状颗粒活性炭,外形为不定形颗粒,表面有棱角,具有机械强度高,孔隙结构发达,比表面积大等特性^[25].扫描电镜观察改性前后活性炭的表面形貌(图 1).活性炭表面粗糙,孔隙构造丰富;蜂窝状的大孔内,分布密集的小孔.氢氧化钠处理后,活性炭表面形貌变化不明显.

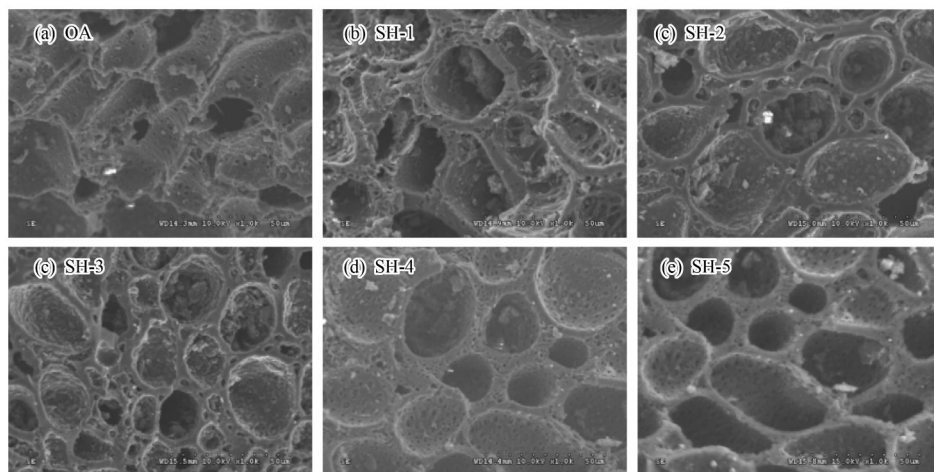


图 1 氢氧化钠改性处理前后活性炭 SEM 图片

Fig. 1 SEM photographs of original and alkali-treated activated carbon

BET 分析结果显示(表 1),经过氢氧化钠改性后,活性炭的孔径基本没有变化;与未改性的活性炭(OA)相比,当氢氧化钠的浓度低于 3.3 mol·L⁻¹时,改性后的活性炭的比表面积和孔容减小.当氢

氧化钠的浓度超过 3.3 mol·L⁻¹时,活性炭的比表面积和孔容随氢氧化钠浓度的增加而逐渐增大;当氢氧化钠浓度为 10.0 mol·L⁻¹时,改性活性炭的比表面积、孔容分别提高了 17% 和 6%.

2.1.2 活性炭表面的化学性质

活性炭的组成元素因原料而异, 大致含 C 90% ~ 95%, 含 O 2% ~ 5%。如果以木材类作原料, 活性炭中含金属化合物 1% ~ 2%^[16,26]。SEM/EDS 元素分析结果显示(表 1), 本研究使用的椰壳活性炭 OA 表面含有 C(96%) 和 O(3%) 两种元素, 少量的 Mg、Al 和 Cl 元素也能够检测到。经过氢氧化钠改性处理后, Mg、Al 和 Cl 元素消失, 分别增加了 Na 元素, 并且与原始活性炭相比, O 元素的比例略有降低, 并且碱浓度越高, 改性后活性炭表面 Na 元素含量越高。进行碱改性处理时, 活性炭表面的 Mg、Al、Cl 等元素可以与氢氧化钠发生化学反应, 生成新的产物; 部分产

物因溶于水, 在处理过程中从活性炭表面脱除。同时, Na 离子等可以与活性炭表面基团结合, 从而改变了活性炭表面元素的构成。

Boehm 滴定方法测定的活性炭表面的含氧官能团包括羟基(—OH)、羰基(C=O)和羧基(—COOH)。表 1 的结果显示, 改性前的活性炭 OA 中共含有 0.18 mmol·g⁻¹ 的含氧基团, 其中包括 72% 的羟基类和 28% 的羰基类。改性后, 活性炭的含氧基团总量下降 17%, 羟基消失, 而羰基含量提高了 200%。含氧基团的测定结果表明, 氢氧化钠改性后活性炭表面含氧基团含量下降。SEM/EDS 的测定结果表明, 改性后活性炭表面的 O 元素比例下降, 也证明了这一点。

表 1 用于活性炭改性的碱浓度及活性炭的表面特性

Table 1 Alkaline concentrations for modification and the surface characteristics of corresponding activated carbon

项目	OA	SH-1	SH-2	SH-3	SH-4	SH-5	
碱浓度/mol·L ⁻¹	0	2.5	3.5	5.0	6.7	10.0	
比表面积/m ² ·g ⁻¹	722	703	723	747	757	846	
孔容/mL·g ⁻¹	0.168	0.156	0.173	0.163	0.174	0.178	
孔径/nm	4.5	4.6	4.3	4.5	4.4	4.4	
元素/%	C	96.49	96.35	96.71	96.61	96.20	96.73
	O	3.43	3.29	2.76	2.57	3.18	2.66
	Mg	0.03	—	—	—	—	—
	Al	0.03	—	—	—	—	—
	Cl	0.02	—	—	—	—	—
	Na	—	0.37	0.53	0.82	0.62	0.61
	S	—	—	—	—	—	—
	P	—	—	—	—	—	—
含氧官能团 /mmol·g ⁻¹	—OH	0.13	—	—	—	—	0
	C=O	0.05	—	—	—	—	0.15
	—COOH	—	—	—	—	—	0

2.2 改性活性炭对甲烷的吸附

2.2.1 不同氢氧化钠浓度对甲烷吸附的影响

改性前后的活性炭吸附甲烷的试验结果如图 2 所示。活性炭 5 g, 甲烷浓度 49.1 mg·m⁻³, 试验温度 25℃。当甲烷通过活性炭吸附层时, 甲烷在吸附层内被吸附, 残留在气相中的甲烷浓度逐渐降低。随着吸附时间延续, 吸附层的吸附能力降低, 有效吸附层越来越薄。当气相中的甲烷浓度不再减少时, 吸附剂活性炭达到饱和状态。

未改性活性炭 OA 吸附甲烷时, 达到吸附平衡的时间为 4 min, 甲烷吸附量为 4.3 mg·g⁻¹。氢氧化钠改性后的活性炭(SH-1 至 SH-5)对甲烷的吸附能力随着改性处理时碱液的浓度不同而变化。2.5 mol·L⁻¹ 氢氧化钠处理后, 甲烷在活性炭 SH-1 上的吸附量下降了 0.5 mg·g⁻¹。随着碱溶液浓度的增

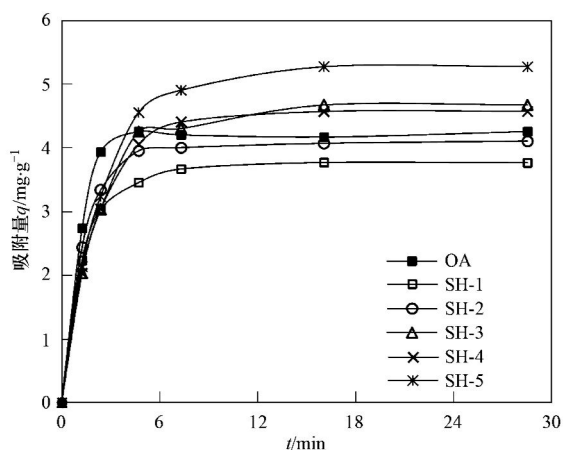


图 2 不同碱浓度改性活性炭的甲烷吸附量

Fig. 2 Methane adsorption capacity on modified activated carbon

加, 甲烷的吸附量高于未处理活性炭(图 2)。其中, 甲烷在 10.0 mol·L⁻¹ 氢氧化钠处理的活性炭 SH-5

上的吸附量增加最多,达到 $5.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 达到吸附平衡的时间延长至 9 min. 经较高浓度的碱处理的活性炭,甲烷吸附能力强,使用时间长. 碱处理对活性炭吸附甲烷有促进作用.

2.2.2 活性炭表面性质对甲烷吸附的影响

吸附剂的表面结构和化学性质决定吸附剂的吸附能力^[19]. 酸改性处理后,活性炭的比表面积和孔容明显减少,甲烷的吸附量明显降低. 而氢氧化钠改性处理后,随着碱溶液浓度的提高,改性后活性炭比表面积、孔容增大,甲烷的吸附量也增加. 试验结果显示,甲烷在活性炭上的吸附量与活性炭的比表面积之间有显著的相关性,即,随着活性炭比表面积的增加,甲烷的吸附量也明显提高(图3). 吸附是一种界面现象,是在吸附剂表面发生的,因此比表面积较大的吸附剂具有较强的吸附能力^[9].

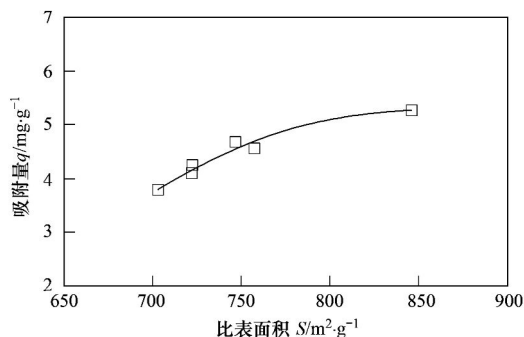


图3 活性炭的比表面积与甲烷吸附量的关系

Fig. 3 Relationship between carbon surface area and methane adsorption

除了比表面积、孔容和孔径等表面结构特征以外,吸附剂的表面化学性质也影响吸附剂的吸附能力. 活性炭表面含氧官能团的分析结果显示,经过氢氧化钠改性尤其是高浓度氢氧化钠改性处理后,活性炭表面含氧基团减少、碱性显著增强,表面的亲水性降低,疏水性增加^[11]. 甲烷是极性分子,具有较强的疏水性,增加活性炭表面的疏水性有利于甲烷的吸附. 增加比表面积、增大孔容,并且减少表面的含氧基团是改性活性炭具有高吸附甲烷能力的原因.

2.2.3 活性炭再生次数对甲烷吸附的影响

当吸附剂达到饱和状态时,需要脱附再生,使其重新具有活性. 将吸附饱和的 SH-5 再生后,再次进行甲烷的吸附试验,研究其对甲烷的吸附能力. 活性炭再生次数与甲烷吸附量的结果显示,活性炭经过 2 次再生之后,甲烷的吸附量仍然大于改性前的活性炭(图4). 当再生次数超过 3 次时,甲烷在活

性炭上的吸附量明显降低,低于未改性的活性炭.

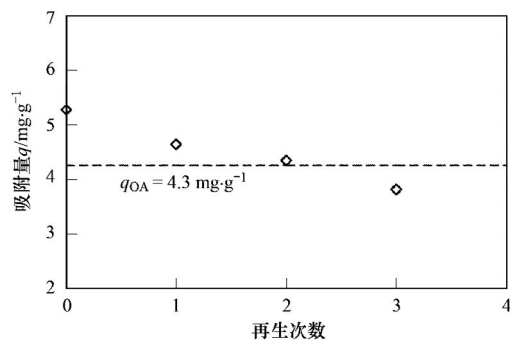


图4 再生次数与甲烷吸附量的关系

Fig. 4 Relationship between regeneration time and methane adsorption capacity

2.3 改性活性炭上的甲烷吸附行为

25℃, 甲烷浓度分别为 0、8.2、16.4、24.5、36.3、49.1 和 $81.7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 研究改性活性炭对不同浓度的甲烷吸附(图5). 一定质量的活性炭, 其对甲烷的吸附量随甲烷初始浓度的增加而升高, 当甲烷浓度提高至 $49.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 后, 活性炭对甲烷的吸附量不再增加, 即达到最大吸附量, 吸附量为 $5.41 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 此时, 继续增加甲烷浓度并不会明显增大吸附量.

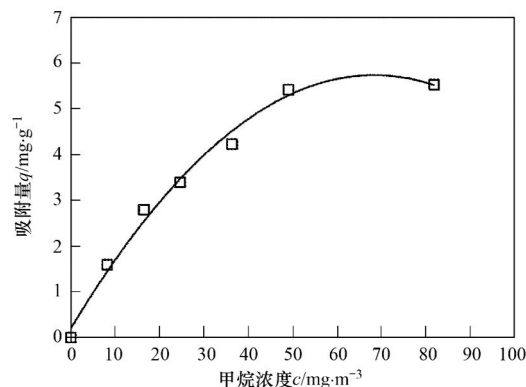


图5 不同浓度甲烷在改性活性炭 SH-5 上的吸附

Fig. 5 Adsorption capacity of methane on SH-5 under different methane concentrations

等温下, 吸附剂中被吸附物质的量 q 与吸附质的浓度 c_{in} 的关系曲线为吸附等温线, 其数学表达式为吸附等温式^[24].

Langmuir 吸附等温式:

$$q = \alpha q_m c_{\text{in}} (1 + \alpha c_{\text{in}}) \quad (2)$$

Freundlich 吸附等温式:

$$q = k_f (c_{\text{in}})^n \quad (3)$$

式中, q : 浓度 c_{in} 下吸附剂的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_{in} : 吸附质的进气浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$); α : 吸附系数

($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$); q_m : 吸附剂表面被吸附剂盖满时的饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_f : Freundlich 吸附模型常数; n : Freundlich 吸附模型指数.

式(2)和(3)可作如下变化.

Langmuir 吸附等温式:

$$c_{\text{in}}/q = c_{\text{in}}/q_m + 1/(\alpha q_m) \quad (4)$$

Freundlich 吸附等温式:

$$\ln(q) = n \times \ln(c_{\text{in}}) + \ln k_f \quad (5)$$

分别作 c_{in}/q - c_{in} 曲线以及 $\ln q$ - $\ln c_{\text{in}}$ 曲线. 由图 6 和表 2 可见, c_{in}/q 与 c_{in} 具有线性关系, 说明甲烷的吸附符合 Langmuir 吸附等温式. 甲烷在活性炭表面的吸附主要是均质单分子层吸附, 甲烷分子间的相互作用可以忽略. 理论饱和吸附量为 $7.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附系数 $\alpha = 163.7 \text{ m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. 由 $\alpha = \exp(-\Delta G^0/$

$RT)$ 求得 25°C 时的吸附自由能 $\Delta G^0 = -5.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明甲烷具有较大的吸附自发性.

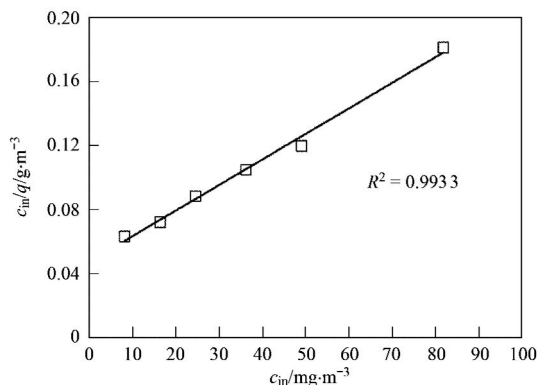


图 6 Langmuir 方程处理甲烷在活性炭上的吸附结果

Fig. 6 Adsorption of methane on the activated carbons fitted by Langmuir equation

表 2 改性活性炭吸附甲烷的等温吸附常数

Table 2 Equilibrium isotherm constants of methane adsorption on modified carbon

参数	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	$q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\alpha / \text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	k_f	n	R^2
数值	7.7	163.7	0.993	6.3	0.6	0.960

3 结论

不同浓度氢氧化钠改性的椰壳活性炭表面特性以及改性活性炭吸附甲烷的研究结果显示: 改性处理明显改变了活性炭的表面结构和性质, 活性炭的比表面积和孔容随碱的浓度增加而增大; 当碱的浓度 $> 3.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 改性后的活性炭的比表面积大于未改性的活性炭; 并且活性炭表面含氧基团显著减少. 与未改性的活性炭相比, 甲烷在活性炭上的吸附量提高 24%. 活性炭的表面特性与甲烷的吸附量之间有显著的相关性, 增加比表面积和孔容, 减少表面的含氧基团有利于甲烷的吸附. 甲烷的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温式.

参考文献:

- [1] Freitas Dos Santos L M, Livingston A G. Novel membrane bioreactor for detoxification of VOC wastewaters: Biodegradation of 1, 2-dichloroethane [J]. Water Research, 1995, **29** (1): 179-194.
- [2] Lau A, Cheng K. Removal of odor using biofilter from duck confinement buildings [J]. Journal of Environmental Science and Health Part a: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2007, **42** (7): 955-959.
- [3] Ramírez M, Gómez J M, Aroca G, et al. Removal of ammonia by immobilized *Nitrosomonas europaea* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam [J]. Chemosphere, 2009, **74** (10): 1385-1390.
- [4] 石磊, 边炳鑫, 赵由才, 等. 城市生活垃圾卫生填埋场恶臭

的防治技术进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, **6** (2): 6-9.

- [5] Rappert S, Müller R. Microbial degradation of selected odorous substances [J]. Waste Management, 2005, **25** (9): 940-954.
- [6] Caldwell S L, Laidler J R, Brewer E A, et al. Anaerobic oxidation of methane: Mechanisms, bioenergetics, and the ecology of associated microorganisms [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42** (18): 6791-6799.
- [7] 李建刚, 李开喜, 凌立成, 等. 成型活性炭的制备及其甲烷吸附性能的研究 [J]. 新型炭材料, 2004, **19** (2): 114-118.
- [8] 刘常洪, 杨思敬. 关于煤甲烷吸附体系吸附规律的试验研究 [J]. 煤矿安全, 1992, (4): 1-5.
- [9] 刘海燕, 凌立成, 刘植昌, 等. 甲烷在高比表面积活性炭上吸附行为的初步研究 [J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 1999, **24** (1): 6-9.
- [10] 曹晓强, 黄学敏, 刘胜荣, 等. 2 种改性活性炭对甲苯吸附性能的对比较研究 [J]. 环境科学, 2008, **29** (10): 2868-2873.
- [11] Shen W Z, Li Z J, Liu Y H. Surface chemical functional groups modification of porous carbon [J]. Recent Patents on Chemical Engineering, 2008, **1** (1): 27-40.
- [12] Shim J W, Park S J, Ryu S K. Effect of modification with HNO_3 and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers [J]. Carbon, 2001, **39** (11): 1635-1642.
- [13] Liu S X, Chen X, Chen X Y, et al. Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **141** (1): 315-319.
- [14] Jung M J, Jeong E, Lee S I, et al. Improved capacitance characteristics of activated carbon-based electrodes by

- physicochemical base-tuning [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, **18**(2): 642-647.
- [15] Sun C J, Wang Y, Cui H X, *et al.* Effect of surface modification on mesoporous activated carbon's adsorption capacity to two agro-antibiotics[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2012, **14**(1): 89-94.
- [16] Wang G P, Wu T, Li Y J, *et al.* Removal of ampicillin sodium in solution using activated carbon adsorption integrated with H_2O_2 oxidation [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2012, **87**(5): 623-628.
- [17] Kim K J, Kang C S, You Y J, *et al.* Adsorption-desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons[J]. Catalysis Today, 2006, **111**(3-4): 223-228.
- [18] 刘守新, 陈孝云, 陈曦, 等. 表面酸碱 2 步改性对活性炭吸附 Cr(VI) 的影响[J]. 环境科学, 2005, **26**(6): 89-93.
- [19] Li L, Liu S Q, Liu J X. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **192**(2): 683-690.
- [20] Cazetta A L, Vargas A M M, Nogami E M, *et al.* NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **174**(1): 117-125.
- [21] Hernández-Montoya V, Ramírez-Montoya L A, Bonilla-Petriciolet A, *et al.* Optimizing the removal of fluoride from water using new carbons obtained by modification of nut shell with a calcium solution from egg shell [J]. Biochemical Engineering Journal, 2012, **62**: 1-7.
- [22] Tsai J H, Chiang H M, Huang G Y, *et al.* Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **154**(1-3): 1183-1191.
- [23] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis; a critical assessment[J]. Carbon, 2002, **40**(2): 145-149.
- [24] 刘桂芳, 马军, 关春雨, 等. 改性活性炭对水溶液中双酚-A 的吸附研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(2): 349-355.
- [25] 崔静, 赵乃勤, 李家俊. 活性炭制备及不同品种活性炭的研究进展[J]. 气体净化, 2005, **5**(3): 7-11.
- [26] 黄伟, 孙盛凯, 李玉杰, 等. 硝酸改性处理对活性炭性能的影响[J]. 生物质化学工程, 2006, **40**(6): 17-21.

CONTENTS

Characteristics of Total Gaseous Mercury Concentrations at a Rural Site of Yangtze Delta, China	DOU Hong-ying, WANG Shu-xiao, WANG Long, <i>et al.</i> (1)
Compositions of Organic Acids in PM ₁₀ Emission Sources in Xiamen Urban Atmosphere	YANG Bing-yu, HUANG Xing-xing, ZHENG An, <i>et al.</i> (8)
Analysis on Water-soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol of Xinglong	LI Xing-ru, SONG Ai-li, WANG Ying-feng, <i>et al.</i> (15)
Effects of Gaseous Compositions the on Simultaneous Removal of NO _x and SO ₂ from Simulated Flue Gas by Ammonia Absorption	WANG Hong, ZHU Tian-le, WANG Mei-yan (21)
Comparing the Ammonia Volatilization Characteristic of Two Typical Paddy Soil with Total Wheat Straw Returning in Taihu Lake Region	WANG Jun, WANG De-jian, ZHANG Gang, <i>et al.</i> (27)
Real-Time Analysis of Polyvinyl Chloride Thermal Decomposition/Combustion Products with Single Photon Ionization/Photoelectron Ionization Online Mass Spectrometer	CHEN Wen-dong, HOU Ke-yong, CHEN Ping, <i>et al.</i> (34)
Surface Characteristics of Alkali Modified Activated Carbon and the Adsorption Capacity of Methane	ZHANG Meng-zhu, LI Lin, LIU Jun-xin, <i>et al.</i> (39)
Distribution of Dimethylsulfoxide(DMSO) in the Surface Water of the Yellow Sea and the Bohai Sea	WANG Min, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (45)
Resolving Characteristic of CDOM by Excitation-Emission Matrix Spectroscopy Combined with Parallel Factor Analysis in the Seawater of Outer Yangtze Estuary in Autumn in 2010	YAN Li-hong, CHEN Xue-jun, SU Rong-guo, <i>et al.</i> (51)
Estimation and Forecast of Chlorophyll a Concentration in Taihu Lake Based on Ensemble Square Root Filters	LI Yuan, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (61)
Research of Hyperspectral Reconstruction Based on HJ1A-CCD Data	GUO Yu-long, LI Yun-mei, ZHU Li, <i>et al.</i> (69)
Research on the Sensitivity of Geochemical of Underground River in Chongqing Xueyu Cave	XU Shang-quan, YANG Ping-heng, YIN Jian-jun, <i>et al.</i> (77)
Bivariate Statistical Model for Calculating Phosphorus Input Loads to the River from Point and Nonpoint Sources	CHEN Ding-jiang, SUN Si-yang, JIA Ying-na, <i>et al.</i> (84)
Temporal and Spatial Variations of Total Nitrogen and Total Phosphorus in the Typical Reaches of Qinhuai River	LI Yue-fei, XIA Yong-qiu, LI Xiao-bo, <i>et al.</i> (91)
Derivation and Application of Sediment Quality Criteria of Cd and Hg for the Xiangjiang River	JIANG Bo-feng, SANG Lei-xin, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (98)
Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Soil of Relocation Areas from the Danjiangkou Reservoir	ZHANG Lei, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (108)
Concentrations of Soil Heavy Metals and Their Spatial Distribution in the Surrounding Area of Fenhe Reservoir	LI Jin-chang, ZHANG Hong, SHI Wei (116)
Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals of Groundwaters in the Irrigation District of the Lower Reaches of Yellow River	ZHANG Yan, LI Fa-dong, OUYANG Zhu, <i>et al.</i> (121)
Concentrations and Distribution of Organochlorine Pesticides in the Surface Sediments of Jiaozhou Bay, Taozi Bay and Sishili Bay	LIU Yi-kai, ZHONG Guang-cai, TANG Jian-hui, <i>et al.</i> (129)
Choice of Macroinvertebrate Metrics for Constructing a Benthic-Index of Biotic Integrity Based on the Disturbance Gradients in the Qinjiang River Basin	LU Dong-qi, ZHANG Yong, CAI De-suo, <i>et al.</i> (137)
Isolation and Identification of <i>Marinobacter adhaerens</i> HY-3 and Its Allelopathy on <i>Skeletonema costatum</i>	WANG Hong-bin, CHEN Wen-hui, LI Xin-shu, <i>et al.</i> (145)
Effects of the Rice Straw on <i>Microcystis aeruginosa</i> Analyzed by Different Physiological Parameters	SU Wen, KONG Fan-xiang, YU Yang, <i>et al.</i> (150)
Effects of Allelochemicals Ethyl Cinnamate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	GAO Li-li, GUO Pei-yong, SU Guang-ming, <i>et al.</i> (156)
Hydraulic Simulation and Safety Assessment of Secondary Water Supply System with Anti-Negative Pressure Facility	WANG Huan-huan, LIU Shu-ming, JIANG Shuai, <i>et al.</i> (163)
Effect of Relative Molecular Mass Distribution and Hydrophilicity/Hydrophobicity of NOM on Membrane Fouling in MF-combined Process	HU Meng-liu, LIN Jie, XU Guang-hong, <i>et al.</i> (169)
Effect of Permeabilization on Sulfate Reduction Activity of <i>Desulfovibrio vulgaris</i> Hildenborough Cells in the Presence of Different Electron Donors	XU Hui-wei, ZHANG Xu, LI Li-ming, <i>et al.</i> (177)
Dechlorination of HCB by Bimetals Based on Zero Valent Iron	ZENG Xian-wei, LIU Jian-guo, NIE Xiao-qin (182)
Study on Kinetics of Photoelectrocatalytic Degradation of Supported TiO ₂ on Malachite Green	ZHANG Xiao-na, ZHOU Shao-qi, ZHOU Xiao (188)
Measurement and Analysis of Micropore Aeration System's Oxygenating Ability Under Operation Condition in Waste Water Treatment Plant	WU Yuan-yuan, ZHOU Xiao-hong, SHI Han-chang, <i>et al.</i> (194)
Influence of Microbubble and Its Generation Process on Mixed Liquor Properties of Activated Sludge	LIU Chun, MA Jin, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (198)
Impact of Different Nitrogen Concentrations on the N ₂ O Production in the Denitrification Process of Granular Sludge	HAN Xue, GAO Da-wen (204)
Effect of Simulated Heavy Metal Leaching Solution of Electroplating Sludge on the Bioactivity of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	XIE Xin-yuan, SUN Pei-de, LOU Ju-qing, <i>et al.</i> (209)
Characteristic and Ion Exchanges During Cu ²⁺ and Cd ²⁺ Biosorption by <i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	BAI Jie-qiong, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (217)
Sorption of Nitrobenzene to Anionic Surfactant Modified Layered Double Hydroxides	XIA Yan, ZHU Run-liang, TAO Qi, <i>et al.</i> (226)
Study on Phosphate Removal and Recovery by Activated Alumina	MENG Wen-na, XIE Jie, WU De-yi, <i>et al.</i> (231)
Spatial Distribution of Inhalable Particulate and Association with Respiratory Disease in Beijing City	YANG Wei, ZHAO Wen-ji, GONG Zhao-ning, <i>et al.</i> (237)
Pollution Levels of Perfluorochemicals in Chicken Eggs and Duck Eggs from the Markets in Beijing	QI Yan-jie, ZHOU Zhen, SHI Ya-li, <i>et al.</i> (244)
Residual Levels of Pesticides in Freshwater Fish from Beijing Aquatic Product Markets and Health Risk Assessment	YU Zhi-yong, JIN Fen, SUN Jing-fang, <i>et al.</i> (251)
Characterizing the Toxicity Interaction of the Binary Mixture Between DMSO and Pesticide by the Multi-Effect Residual Analysis (MERA)	HUO Xiang-chen, LIU Shu-shen, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (257)
Isolation of Quinolofop- <i>p</i> -ethyl-degrading Bacteria from Soil by DGGE-Colony <i>in situ</i> Hybridization	LÜ Xin, PENG Xia-wei, HU Qing, <i>et al.</i> (263)
White-Rot Fungi Combinations Impact on Enzyme Productions	MENG Yao, LIANG Hong, GAO Da-wen (271)
Effects of Different Fertilizer Application on Soil Active Organic Carbon	ZHANG Rui, ZHANG Gui-long, JI Yan-yan, <i>et al.</i> (277)
Effect of Reclamation on the Vertical Distribution of SOC and Retention of DOC	HUO Li-li, ZOU Yuan-chun, GUO Jia-wei, <i>et al.</i> (283)
Distribution Characteristics of Soil Organic Carbon and Its Composition in <i>Suaeda salsa</i> Wetland in the Yellow River Delta	DONG Hong-fang, YU Jun-bao, GUAN Bo (288)
Study the Restoration Technology of Concentrated Application-Natural Diffusion about Amendments of Acidified Soil of Hilly Woodland	FANG Xiong, LIU Ju-xiu, YIN Guang-cai, <i>et al.</i> (293)
Optimizing Remediation Conditions of Non-thermal Plasma for DDTs Heavily Contaminated Soil	CHEN Hai-hong, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (302)
Chemical Extraction of Arsenic Co-precipitated with Amorphous Fe(OH) ₃ and Fe ₃ O ₄	CHEN Yi-ping, WANG Shao-feng, JIA Yong-feng (308)
Influence of Aluminum and Manganese on the Growth, Nutrient Uptake and the Efflux by Ectomycorrhizal Fungi	LI Hua, HUANG Jian-guo, YUAN Ling (315)
High-solids Anaerobic Co-digestion of Sludge and Kitchen Garbage Under Mesophilic Conditions	DUAN Ni-na, DONG Bin, LI Jiang-hua, <i>et al.</i> (321)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of High Surface Area Biomass-based Activated Carbons	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (328)
Study on Strategies of Pollution Prevention in Coastal City of Zhejiang Province Based on Scenario Analysis	TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (336)
Advance in the Bioavailability Monitoring of Heavy Metal Based on Microbial Whole-cell Sensor	HOU Qi-hui, MA An-zhou, ZHUANG Xiu-liang, <i>et al.</i> (347)
Characteristics of Heavy Metal Contamination in Street Dusts Along the Urban-Rural Gradient Around Beijing	HE Xiao-yan, GU Pei, LI Xu-yong, <i>et al.</i> (357)
Content Trends of Pollutants in Street Dust of Beijing Along the Urban-Rural Gradient and Road Density Gradient	TANG Rong-li, MA Ke-ming, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (364)
Analysis of First Flush Effect of Typical Underlying Surface Runoff in Beijing Urban City	REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (373)
Temporal Variation of Water Quality and Driving Factors in Yanghe Watershed of Zhangjiakou	PANG Bo, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (379)
Research on Carbon Reduction Potential of Electric Vehicles for Low-Carbon Transportation and Its Influencing Factors	SHI Xiao-qing, LI Xiao-nuo, YANG Jian-xin (385)
Investigation of Waste Classification and Collection Actual Effect and the Study of Long Acting Management in the Community of Beijing	DENG Jun, XU Wan-ying, ZHOU Chuan-bin (395)
Problems and Countermeasures in the Application of Constructed Wetlands	HUANG Jin-lou, CHEN Qin, XU Lian-huang (401)

《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)

2013年1月15日 34卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 1 Jan. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行