

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第8期

Vol.35 No.8

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

|                                                                              |                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 2012年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析 .....                                       | 刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 张婷婷, 张美根, 王存美 (2843)                    |
| 杭州灰霾天气超细颗粒浓度分布特征 .....                                                       | 陈秋方, 孙在, 谢小芳 (2851)                                   |
| 气象因素对广州市大气中二噁英污染特征的影响 .....                                                  | 杜国勇, 苏原, 任明忠, 张素坤, 青宪 (2857)                          |
| 龙凤山本底站大气 CO <sub>2</sub> 数据筛分及浓度特征研究 .....                                   | 栾天, 周凌晔, 方双喜, 姚波, 王红阳, 刘钊 (2864)                      |
| 区域传输对华东森林及高山背景点位大气污染物浓度的影响 .....                                             | 苏彬彬, 许榕洋, 张若宇, 纪贤鑫 (2871)                             |
| 天津市夏季蜂窝状溶蚀器涂层溶液浓度确定的实验研究 .....                                               | 张诗建, 姬亚芹, 张雷波, 赵雪艳, 朱振宇, 杨文 (2878)                    |
| 铅锌冶炼厂不同工艺铅元素粒径分布特征 .....                                                     | 梁俊宁, 李文慧, 葛毅, 陈洁, 宋丽娜, 刘杰 (2883)                      |
| KI 改性黏土脱除烟气中单质汞的研究 .....                                                     | 沈伯雄, 陈建宏, 蔡记, 何川, 李卓 (2890)                           |
| 污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究 .....                                                 | 陈文和, 邓明佳, 罗辉, 张婧赢, 丁文杰, 刘俊新, 李琳 (2897)                |
| 基于风险管理的区域(流域)地下水污染预警方法研究 .....                                               | 白利平, 王业耀, 郭永丽, 周友亚, 刘俐, 颜增光, 李发生 (2903)               |
| 1980~2010年浙江某典型河流硝态氮通量对净人类活动氮输入的动态响应 .....                                   | 张柏发, 陈丁江 (2911)                                       |
| 南京仙林新市区土地利用结构与格局对湿地水环境氮、磷影响研究 .....                                          | 蔡春晓, 刘红玉, 李玉凤, 王聪, 侯明行 (2920)                         |
| 三江平原典型沼泽湿地养分累积与沉积特征 .....                                                    | 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 石福臣, Sasa Kaichiro (2928)              |
| 岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析 .....                                               | 蓝家程, 孙玉川, 师阳, 徐昕, 袁道先, 胡宁 (2937)                      |
| 亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究 .....                                         | 张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 章程, 何师意, 于爽, 刘文, 莫雪, 周建超, 杨会, 唐伟 (2944) |
| 藏南干旱区湖泊及地热水体氢氧同位素研究 .....                                                    | 肖可, 沈立成, 王鹏 (2952)                                    |
| 广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究 .....                                                  | 刘文, 蒲俊兵, 于爽, 章程, 区绎如, 袁道先, 杨会, 唐伟 (2959)              |
| 铜陵相思河流域重金属分布特征研究 .....                                                       | 陈莉薇, 徐晓春, 王军, 陈芳 (2967)                               |
| 不同压力作用下太湖蓝藻气囊体积分数及上浮特性研究 .....                                               | 王巍, 丛海兵, 徐亚军, 陈雯婧, 徐思涛, 吴军, 蒋新跃 (2974)                |
| 酸性条件下Ti(IV)催化 O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 降解邻苯二甲酸二甲酯 ..... | 高燕, 沈佟栋, 陈尧, 周慧华, 童少平 (2980)                          |
| 无机离子与胡敏酸对零价铁去除水中Pb(II)、Hg(II)的影响 .....                                       | 施秋伶, 周欣, 张进忠, 邱昕凯 (2985)                              |
| 羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究 .....                                         | 方巧, 林建伟, 詹艳艳, 杨孟娟, 郑雯婧 (2992)                         |
| 不锈钢 201、304 和 316L 在模拟污水管道反应器中的腐蚀 .....                                      | 鲍国栋, 左剑恶, 王雅娟, 千里里 (3002)                             |
| 微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究 .....                                                  | 王磊, 王磊, 黄丹曦, 王旭东 (3007)                               |
| 不同类型 LDHs 对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究 .....                                   | 张翔凌, 郭露, 陈俊杰, 刘小婷, 徐璐, 陈巧珍, 王晓晓 (3012)                |
| SPG 膜曝气-基因工程菌生物膜反应器处理阿特拉津废水研究 .....                                          | 刘春, 龚鹏飞, 肖太民, 张明, 年永嘉, 杨景亮, 张晶 (3018)                 |
| SPG 膜微气泡曝气生物膜反应器运行性能影响因素研究 .....                                             | 张磊, 张明, 刘春, 张静, 刘俊良 (3024)                            |
| 曝气膜生物反应器运行过程中污泥活性特征变化及其对膜污染的影响 .....                                         | 陈烜, 汤兵, 张姿, 宾丽英, 黄绍松, 付丰连, 邱兵 (3031)                  |
| 限量曝气进水时间对硝化颗粒污泥的影响特性研究 .....                                                 | 刘文如, 阴芳芳, 王建芳, 沈耀良 (3038)                             |
| UASBB 厌氧氨氧化反应器处理污泥脱水液的影响因素研究 .....                                           | 李亚峰, 马晨曦, 张驰 (3044)                                   |
| 开封周边地区地表灰尘中汞背景值及其应用 .....                                                    | 陈彦芳, 马建华, 董运武, 刘德新, 陈星 (3052)                         |
| 北京市幼儿园地面尘中有毒金属浓度及其健康风险 .....                                                 | 段恒轶, 吴亚涛, 王珏, 刘兆荣 (3060)                              |
| 珠三角电子垃圾和城市地区家庭灰尘中多氯联苯的来源及暴露风险 .....                                          | 朱智成, 陈社军, 丁南, 王璟, 罗孝俊, 麦碧娟 (3066)                     |
| 温带典型草原土壤总有机碳及溶解性有机碳对模拟氮沉降的响应 .....                                           | 齐玉春, 彭琴, 董云社, 肖胜生, 孙良杰, 刘欣超, 何亚婷, 贾军强, 曹丛丛 (3073)     |
| 不同肥料种类对稻田红壤碳氮淋失的影响 .....                                                     | 刘希玉, 邹敬东, 徐丽丽, 张心昱, 杨风亭, 戴晓琴, 王忠强, 孙晓敏 (3083)         |
| 低分子有机酸对土壤中 Cu 化学形态的影响 .....                                                  | 黄国勇, 付庆灵, 朱俊, 万田英, 胡红青 (3091)                         |
| EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究 .....                                            | 尹雪, 陈家军, 蔡文敏 (3096)                                   |
| 不同生态系统土壤生化特征及其与土壤呼吸和 N <sub>2</sub> O 排放的关系 .....                            | 陈玲, 范会, 蒋静艳 (3102)                                    |
| 黄河口不同恢复阶段湿地土壤 N <sub>2</sub> O 产生的不同过程及贡献 .....                              | 孙文广, 孙志高, 甘卓亭, 孙万龙, 王伟 (3110)                         |
| 猪粪化肥配施对双季稻田 CH <sub>4</sub> 和 N <sub>2</sub> O 排放及其全球增温潜势的影响 .....           | 王聪, 沈健林, 郑亮, 刘杰云, 秦红灵, 李勇, 吴金水 (3120)                 |
| 我国北方两地区环境臭氧浓度对矮菜豆生长的影响 .....                                                 | 袁相洋, 张巍巍, 孙敬松, 胡恩柱, 张玉龙, 张红星, 田媛, 冯兆忠 (3128)          |
| 丛枝菌根影响纳米 ZnO 对玉米的生物效应 .....                                                  | 王卫中, 王发园, 李帅, 刘雪琴 (3135)                              |
| 丛枝菌根对翅荚木生长及吸收累积重金属的影响 .....                                                  | 李霞, 彭霞薇, 伍松林, 李志茹, 冯红梅, 江泽平 (3142)                    |
| 含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响 .....                                                        | 雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 胡立琼, 周航, 龙水波 (3149)                      |
| 重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准 .....                                                  | 王晓南, 刘征涛, 王婉华, 张聪, 陈丽红 (3155)                         |
| 维生素 B <sub>12</sub> 对脱氮功能蓝藻降解 2,4,4'-三氯联苯的促进作用研究 .....                       | 刘嘉裕, 肖文丰, 鲁莉萍, 张杭君 (3162)                             |
| 己烯雌酚降解菌株沙雷氏菌的分离鉴定及其降解特性 .....                                                | 徐冉芳, 孙敏霞, 刘娟, 汪泓, 李欣, 朱雪竹, 凌婉婷 (3169)                 |
| 多溴联苯醚在市場鲫鱼体内分布和食鱼暴露量 .....                                                   | 王俊霞, 王春艳, 刘莉莉, 周啸宇, 刘洋成, 林匡飞 (3175)                   |
| 稀有鮐鮓 HMGR 基因全克隆及雌雄经五氯酚暴露基因表达的分析 .....                                        | 邓川, 毛思予, 熊力, 张晓峰, 李伟, 高香, 刘秋萍, 陈韵, 刘堰 (3183)          |
| 藻细胞和高岭土的存在对病毒 MS2 存活的影响 .....                                                | 何强, 吴庆庆, 马红芳, 周真明, 苑宝玲 (3192)                         |
| 多胺功能化介孔炭对 Pb(II) 的吸附动力学与机制 .....                                             | 李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 朱志强, 郑正 (3198)                         |
| 生物活性炭投加量对垃圾渗滤液处理效果的影响 .....                                                  | 崔延瑞, 郭焱, 吴青, 马罗丹, 孙剑辉, 崔凤灵 (3206)                     |
| 经济结构调整的污染减排效应: 以 COD 减排为例 .....                                              | 李名升, 周磊, 陈远航, 李茜, 张建辉 (3212)                          |
| 中国铅流改变原因分析 .....                                                             | 马兰, 毛建素 (3219)                                        |
| 放牧阉牦牛提前出栏甲烷排放强度减排潜力探讨 .....                                                  | 汪诗平, Andreas Wilkes, 汪亚运, 白玲 (3225)                   |
| 中国水体硝酸盐氮双稳定同位素溯源研究进展 .....                                                   | 徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 孙晓敏, 温学发 (3230)                        |
| 《环境科学》征稿简则 (2936) 《环境科学》征订启事 (3051) 信息 (2882, 2927, 3059, 3218)              |                                                       |

# KI 改性黏土脱除烟气中单质汞的研究

沈伯雄, 陈建宏, 蔡记, 何川, 李卓

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

**摘要:** 卤素改性材料对烟气中单质汞的去除具有较高的效率, 黏土(膨润土)在我国分布广, 资源丰富且廉价易得。为探究 KI 改性黏土对烟气中单质汞的脱除效率, 以浸渍法制得了 KI 改性膨润土, 研究了不同 KI 负载量、不同吸附温度及不同烟气氛围下, 改性膨润土对  $\text{Hg}^0$  的脱除效率和累积吸附量, 并与原始膨润土进行对比。运用比表面分析(BET)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)及热重分析法(TGA)等方法对材料的物理化学特性进行了分析。结果表明, KI 改性大大提升膨润土对  $\text{Hg}^0$  的脱除效率, 并且  $\text{Hg}^0$  的脱除效率随着 KI 负载量的加大而上升。温度提高了吸附剂吸附  $\text{Hg}^0$  的性质, 吸附剂主要表现为化学吸附。O<sub>2</sub> 有利于吸附剂对  $\text{Hg}^0$  的吸附。SO<sub>2</sub> 对吸附剂吸附  $\text{Hg}^0$  有轻微的促进作用, H<sub>2</sub>O 的存在对吸附剂吸附  $\text{Hg}^0$  具有很强的抑制作用。

**关键词:** 单质汞; 碘化钾; 改性黏土; 吸附; 脱除效率

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)08-2890-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.08.008

## Effect of KI Modified Clay on Elemental Mercury Removal Efficiency

SHEN Bo-xiong, CHEN Jian-hong, CAI Ji, HE Chuan, LI Zhuo

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** Adsorption tests of elemental mercury were carried out by using KI modified clay (bentonite) in simulated flue gas under different conditions. Brunauer-Emmett-Teller measurement (BET), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TGA) were used to analyze the physical and chemical properties of the materials. Compared with the original bentonite,  $\text{Hg}^0$  removal efficiency and  $\text{Hg}^0$  adsorption capacity were drastically improved by the KI treatment. The experiment results also indicated that temperature could enhance the property of  $\text{Hg}^0$  adsorption. Chemical adsorption was the dominant part in the process of  $\text{Hg}^0$  adsorption. O<sub>2</sub> was a beneficial factor for  $\text{Hg}^0$  adsorption. SO<sub>2</sub> was found to have a slight promotional effect on  $\text{Hg}^0$  adsorption. The existence of H<sub>2</sub>O exhibited a dramatic inhibitory effect on  $\text{Hg}^0$  adsorption.

**Key words:** elemental mercury; KI; modified clay; adsorption; removal efficiency

煤燃烧是地球上最大的人为大气汞的排放源之一<sup>[1~3]</sup>。我国是以燃煤为主要能源的国家, 燃煤成为大气汞排放的一个不可忽略的因素。燃煤烟气中的汞有 3 种形态<sup>[4]</sup>: 氧化态汞( $\text{Hg}^{2+}$ , 如  $\text{HgCl}_2$  或  $\text{HgO}$ )、单质汞( $\text{Hg}^0$ )和颗粒态汞( $\text{Hg}^p$ )。单质汞和氧化态汞是燃煤锅炉烟气中汞的主要存在形式。烟气中占主要成分的单质汞, 由于其具有高挥发性、低的溶解性, 传统的大气污染控制技术对其作用甚微。所以研究烟气单质汞的排放目前得到关注。

烟气汞的排放有多种控制方法: 利用现有的污染控制装置如电除尘器(ESP)和湿式脱硫装置(WFGD)将  $\text{Hg}^p$  和  $\text{Hg}^{2+}$  去除; 利用活性炭及化学改性的活性炭<sup>[5~7]</sup>(溴改、硫改、氯改等)吸附去除  $\text{Hg}^0$ ; 利用钙基吸附剂<sup>[8]</sup>、沸石<sup>[9]</sup>、飞灰<sup>[10]</sup>、活性焦<sup>[11]</sup>等物质去除汞。虽然国内外学者在新型吸附剂脱除汞的研究上做了大量工作, 但是一种高效且经济的脱汞吸附剂还在开发中。

膨润土作为一种广泛存在的廉价无机材料, 被

报道应用于烟气 SCR 的催化剂<sup>[12,13]</sup>, 文献[14,15]针对改性的膨润土吸附汞展开了研究。用 Cl、Br 或者 I 的卤素改性能大大提高吸附剂对单质汞的脱除能力, 已有的文献证实了碘及其化合物(如 KI 等)对吸附剂的改性效果最佳。考虑到 KI 比 I<sub>2</sub> 的稳定性高, 本研究拟以 KI 对膨润土进行改性, 考察其对单质汞( $\text{Hg}^0$ )的吸附能力。

### 1 材料与方法

#### 1.1 实验装置及流程

模拟烟气脱汞实验装置及流程如图 1 所示, 由以下几个部分组成。模拟烟气由高纯 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 及水蒸气组成。高纯 N<sub>2</sub> 分为两路, 一路作为平衡气体与 O<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 及水蒸气混合, 流量为 600 mL·min<sup>-1</sup>, 另外一路作为 U 型石英管内汞的携带气。整个烟气

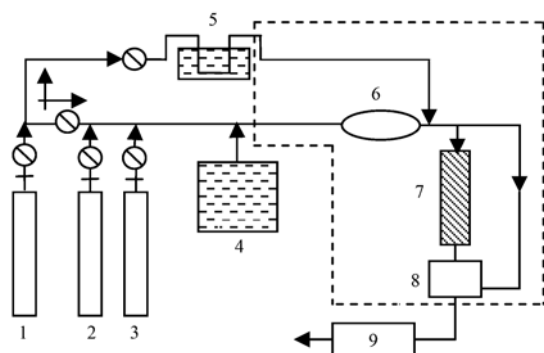
收稿日期: 2013-12-14; 修订日期: 2014-02-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51176077); 天津市自然科学基金重点项目(12JCZDJC29300)

作者简介: 沈伯雄(1971~), 男, 博士后, 教授, 主要研究方向为烟气净化与固体废物处理, E-mail: shenbx@nankai.edu.cn

中  $O_2$  所占体积分数控制在 3% ~ 10%,  $SO_2$  为 0.01%, 水蒸气为 3%。汞蒸气发生装置由数控超级恒温槽 ( $\pm 0.1^\circ C$ ), 汞渗透管, U 型石英管及升降台组成。通过精确控制水浴温度, 使高纯  $N_2$  载气 (流量为  $200 mL \cdot min^{-1}$ ) 携带出来稳定的汞。最后与模拟烟气混合, 使烟气中的  $Hg^0$  浓度控制在  $26 \mu g \cdot m^{-3} \pm 2 \mu g \cdot m^{-3}$  (达到稳定的时间约为 90 min)。反应器反应器为石英管 ( $\phi = 0.8 cm, L = 20 cm$ ), 外部加热装置可调 (室温至  $500^\circ C$ , 精度  $\pm 1^\circ C$ )。

烟气单质汞采用 QM201H 测汞仪分析, 仪器测量范围为  $0 \sim 50 \mu g \cdot m^{-3}$ , 检测下限为小于  $1 \mu g \cdot m^{-3}$ 。为了防止汞在管路内冷凝, 管路进行保温, 保温温度恒定在  $100^\circ C$ 。尾气经过活性炭床吸附后排空。



1.  $N_2$ ; 2.  $O_2$ ; 3.  $SO_2$ ; 4.  $H_2O$  发生装置; 5. 汞渗透管;  
6. 混合预热器; 7. 吸附床; 8. 汞检测仪; 9. 尾气处理系统

图 1 模拟烟气脱汞的实验装置及流程

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

为了研究不同的负载和不同烟气条件对单质汞吸附的影响, 研究中选择了 4 种模拟烟气条件:  $N_2$ ;  $N_2 + 3\% \sim 10\% O_2$ ;  $N_2 + 3\% O_2 + 0.01\% SO_2$ ;  $N_2 + 3\% O_2 + 0.01\% SO_2 + 3\%$  水蒸气。吸附床温度分别控制在 80、120 和  $180^\circ C$ 。吸附剂分别选用 clay、KI (0.5)-clay、KI (1)-clay 及 KI (3)-clay。实验中, 吸附床的装填量为 20 mg。汞脱除效率及累积吸附量表达分别如下:

$$R = \frac{c_{in} - c_{out}}{c_{in}} \times 100\%$$

式中,  $R$  为单质汞的脱除效率,  $c_{in}$  为吸附床进口汞浓度,  $\mu g \cdot m^{-3}$ ;  $c_{out}$  为吸附床出口汞浓度,  $\mu g \cdot cm^{-3}$ 。

$$\begin{aligned} q_t &= \int_0^t [(c_{in} - c) \cdot V/m] d\tau \\ &= (V/m) \cdot \int_0^t (c_{in} - c) d\tau \\ &\approx (V/m) \cdot \sum_{\tau=0}^{t_i} \left( c_{in} - \frac{c_{t_i} + c_{t_i+\Delta t}}{2} \right) \cdot \Delta t \end{aligned}$$

式中,  $q_t$  为  $t$  时刻汞的单位吸附量,  $\mu g \cdot g^{-1}$ ;  $V$  为模拟烟气的流量,  $m^3 \cdot min^{-1}$ ;  $m$  为所用吸附剂的质量;  $\Delta t$  为 2 个相邻样之间的时间间隔, min, 本实验为 10 min;  $c_{t_i}$  为第  $i$  个点时尾气中的汞浓度,  $\mu g \cdot m^{-3}$ ;  $c_{t_i+\Delta t}$  为第  $i+1$  个点时尾气中的汞浓度,  $\mu g \cdot m^{-3}$ 。

## 1.2 吸附剂的制备

称取 0.05 g、0.1 g、0.3 g KI 试剂分别溶于各装有 100 mL 蒸馏水的 3 个烧杯中, 分别向其中加入 10 g 膨润土, 然后将混合溶液在磁力搅拌器上充分搅拌 2 h, 将所得悬浮液置于  $80^\circ C$  恒温水浴锅中蒸干, 最后将制备的改性膨润土材料放在干燥箱内烘干, 碾磨过筛至 40 ~ 60 目以备用。对以上材料表示为 KI( $x$ )-clay,  $x$  表示为 KI 占膨润土的质量分数, 如 KI(1)-clay 表示为 1% KI 改性的膨润土, 未改性的原始膨润土直接表示为 clay。

## 1.3 材料表征的条件

实验样品的比表面积以及孔结构特性由美国麦克仪器公司生产的 ASAP2020/Tristar 3000 综合吸附仪测定。样品表面物质官能团的定性定量测定采用美国 Bio-rad 公司生产的 FTS 6000 傅立叶红外光谱仪测定。热重分析采用德国 NETZSCH 生产的 TG209 DSC204 DMA242 TMA202 热分析系统进行测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸附剂的脱汞效率及累积吸附量

#### 2.1.1 KI 负载量对汞脱除效率及吸附量的影响

图 2 为  $80^\circ C$ , 6%  $O_2$  条件下不同 KI 负载量的吸附剂对脱除效率的影响。由图可见, 原始膨润土基本没有脱汞能力, 而随着 KI 的负载, 脱汞效率选择增加。随着 KI 负载量的上升, 吸附剂对单质汞的脱除效率也随之上升。KI 负载量为 0.5% 时, 初始汞脱除效率为 48.86%, 在 10 min 内迅速下降到 36.49%, 3 h 后下降到 8.55%。KI 负载量为 1% 时, 汞脱除效率在 3 h 内由 61.74% 下降为 38.61%。KI 负载量为 3% 时, 汞脱除效率最高, 初始效率达到了 97.68%, 出口处单质汞的浓度几乎为零, 3 h 后仍然维持在 78.05% 的较高效率。由图 3 的累积吸附量也得到一样的结论。原始膨润土在 3 h 内对单质汞的累积吸附量只有  $1.59 \mu g \cdot g^{-1}$ , 而 KI 改性的膨润土, 随着负载量从 0.5% 增加到 3%, 3h 后的累积吸附量分别达到了 60.72、82.82、 $156.51 \mu g \cdot g^{-1}$ 。

#### 2.1.2 温度对单质汞脱除效率及累积吸附量的影响

温度是影响吸附的一个重要因素<sup>[16]</sup>, 一般认

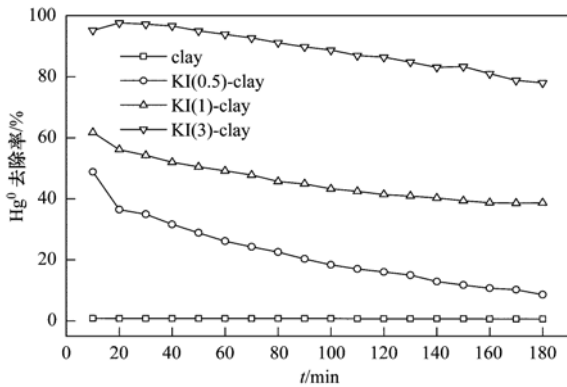


图2 KI 负载量对脱汞效率的影响

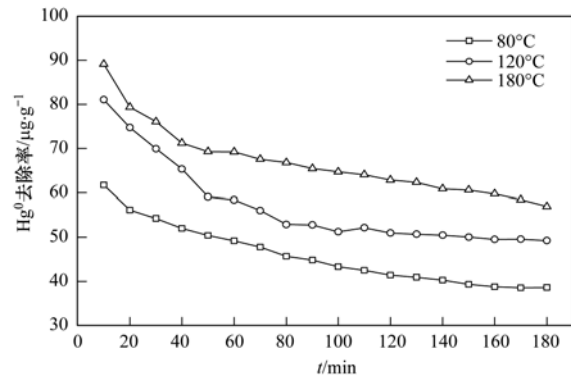
Fig. 2 Effects of KI loading on  $\text{Hg}^0$  removal efficiency

图4 温度对脱汞效率的影响

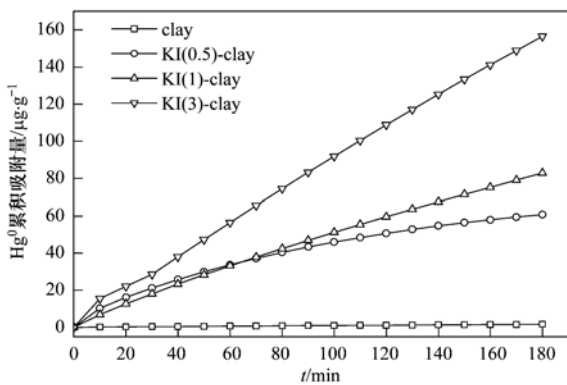
Fig. 4 Effects of temperature on  $\text{Hg}^0$  removal efficiency

图3 KI 负载量对汞累积吸附量的影响

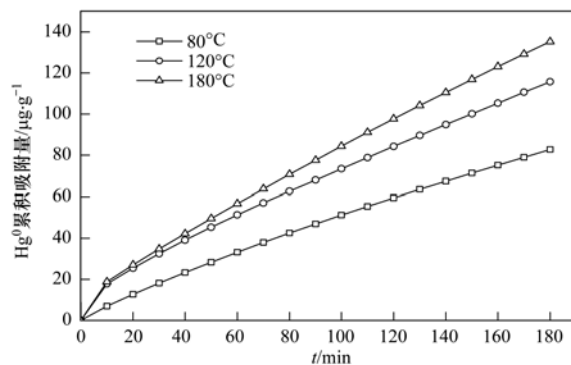
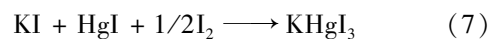
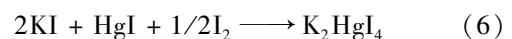
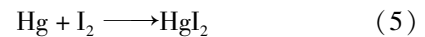
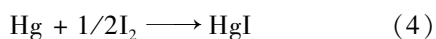
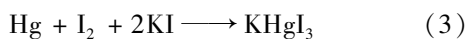
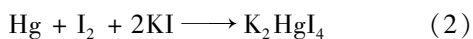
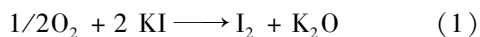
Fig. 3 Effects of KI loading on  $\text{Hg}^0$  adsorption capacity

图5 温度对汞累积吸附量的影响

Fig. 5 Effects of temperature on  $\text{Hg}^0$  adsorption capacity

为,对于物理吸附,增加吸附温度可能引起吸附物质的脱附,从而降低吸附量,而对化学吸附来说,提高温度有利于提高其吸附量. 图4为6%  $\text{O}_2$  下,不同温度对1% KI 改性膨润土脱除汞效率的影响. 图5为6%  $\text{O}_2$  下,不同温度对1% KI 改性膨润土累积吸附量的影响. 从中可见,当吸附温度从80℃增加到120℃时,吸附剂对单质汞的脱除效率呈现出逐渐增加的趋势. 随着温度的升高,1% KI 改性膨润土在3h内对单质汞的累积吸附量分别达到了82.82、115.72、135.19  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . 这说明了该吸附剂对单质汞的脱除主要依靠的是化学吸附. Tan 等<sup>[18]</sup>在碘化钾改性的竹炭上进行了微观分析,发现了KI和 $\text{I}_2$ 共同存在于吸附剂表面. 根据文献[17]推测,KI、 $\text{I}_2$ 和 $\text{O}_2$ 与汞在吸附剂表面发生了复杂的化学反应,从而进一步形成了碘-汞化合物如下:



从图4和图5还可以发现,对于80℃的温度条件下,吸附剂随着吸附时间的增加,汞脱除效率3h内仅从60.40%降到50.66%. 在120℃时,汞初始脱除效率从最初的81.03%,在50min内降低到59.1%,在3h内降低到49.22%. 对于温度为180℃也观察到类似的现象,即脱汞效率由最初的89.1%在50min内降低到69.2%,3h内降低到56.9%. 由这个现象可以推测,在吸附剂表面存在着一定数量的活性点(KI和 $\text{I}_2$ 的活性点),同时存在着一定数量的非活性点. 当汞通过扩散与吸附剂的活性点和非活性点发生有效碰撞的时候,也就是形成了吸附现象. 汞与吸附剂表面的活性点的有效碰撞可以认为是化学吸附,化学吸附随着吸附温度的提高而加剧. 但随着反应的进行,吸附剂表面的活性点减少,吸附速率降低. 从图4和图5可见,对于120℃和180℃的较高温度来说,表面化学吸附显著,而随着反应的进行吸附剂表面的吸附点下降较

快,所以吸附剂在前面较短的 50 min 时间,脱汞效率下降较快,而后面的 2 h,脱汞效率下降较慢. 相对较低的 80℃ 温度条件,汞脱除效率下降速率比前两者慢. 汞与非活性点发生的吸附可以认为是物理吸附过程. 吸附温度的提高,使吸附剂表面汞的脱附加剧,也就是说温度提高不利于物理吸附的进行. 吸附剂最后总的汞吸附量为物理吸附和化学吸附的综合作用结果. 本实验中吸附温度从 80℃ 提高到 180℃ 时,吸附剂对汞总吸附量增加,说明该吸附剂主要表现为化学吸附.

### 2.1.3 O<sub>2</sub> 对汞脱除效率及累积吸附容量的影响

O<sub>2</sub> 是烟气中一个敏感的组成成分,实验探讨了烟气中 O<sub>2</sub> 浓度对脱汞的影响. 图 6 为在 80℃ 下,不同氧气浓度对 1% KI 改性膨润土脱除汞效率的影响. 从中可见,在无氧条件下,吸附剂脱除汞的效率较低,由初始的 47.23% 迅速降为 26.54%. 随着氧气含量由 3% 上升到 6%、10%,吸附剂脱除汞的效率随之上升. 当 O<sub>2</sub> 从 0% 增加到 3%,其脱汞效率增加幅度比较大,而当烟气中 O<sub>2</sub> 从 3% 增加到 10%,汞的脱除效率增加没有低浓度的增加明显. 对比图 7 中的累积吸附量可知,在无氧条件下,3h 内的累积吸附量为 44.95  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,而在有氧条件下的累积吸附量提升了约一倍多,累积吸附量都在 80 ~ 100  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  左右. 从上述反应机制来看,氧的存在,促进了 I<sub>2</sub> 的形成[反应(1)],而 I<sub>2</sub> 的形成,加速了后续碘-汞化合物的形成.

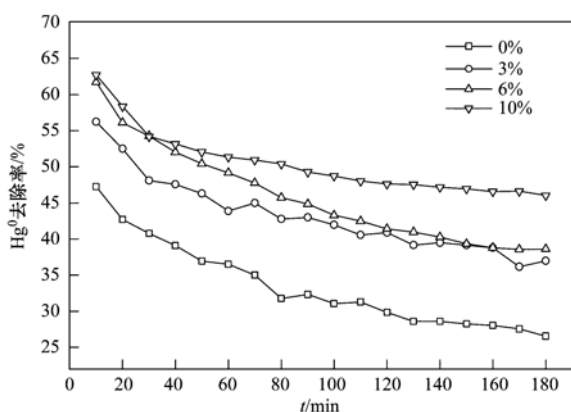


图 6 O<sub>2</sub> 对脱汞效率的影响

Fig. 6 Effects of O<sub>2</sub> concentration on

### 2.1.4 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 对汞脱除效率及累积吸附容量的影响

关于 SO<sub>2</sub> 对吸附剂吸附烟气中气态汞的影响,因吸附材料不同,结论也不一致. Zheng 等<sup>[19]</sup> 通过对活性炭活化处理后发现,SO<sub>2</sub> 对活性炭吸附汞具

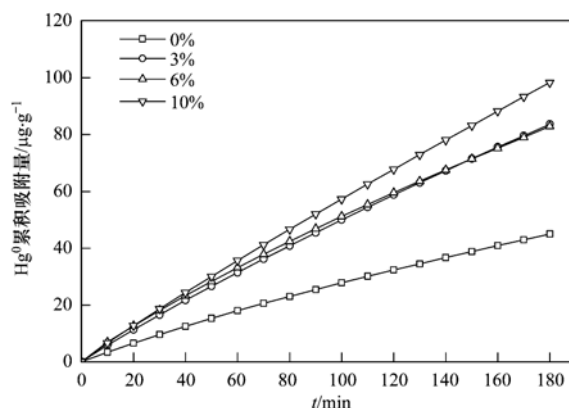


图 7 O<sub>2</sub> 对汞累积吸附量的影响

Fig. Effects of O<sub>2</sub> concentration on Hg<sup>0</sup> removal efficiency Hg<sup>0</sup> adsorption capacity

有 20% 的提升效果;而王欣<sup>[20]</sup> 则发现 SO<sub>2</sub> 对活化处理的活性炭纤维吸附汞具有抑制作用. 图 8 为在 80℃ 下,0.01% SO<sub>2</sub>,0.05% SO<sub>2</sub> 及 3% H<sub>2</sub>O 对 1% KI 改性膨润土脱除汞效率的影响. 从中可见,0.01% 及 0.05% SO<sub>2</sub> 的存在对吸附剂脱汞产生一定程度的促进作用,但 0.01% 及 0.05% 之间的促进效果差异并不明显,在 110 min 之前 0.01% SO<sub>2</sub> 情况下的脱汞效果略高于 0.05% SO<sub>2</sub> 情况下的脱汞效果,而在 110 min 之后结论刚好相反. 从图 9 可见,在 0.01% SO<sub>2</sub> + 3% H<sub>2</sub>O 情况下,脱汞效率下降很大,上述情况已经表面了 SO<sub>2</sub> 的存在具有一定的促进作用,而 SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 的抑制作用明显,可以推断水蒸气对汞吸附的抑制作用极其明显,初始效率仅为 15.56%,经过 3 h 后几乎降为零. 水蒸气对吸附材料脱汞效率的降低已经得到国外文献的证实<sup>[20,21]</sup>,文献认为水蒸气在吸附剂表面的竞争吸附抑制了材料吸附烟气中的汞.

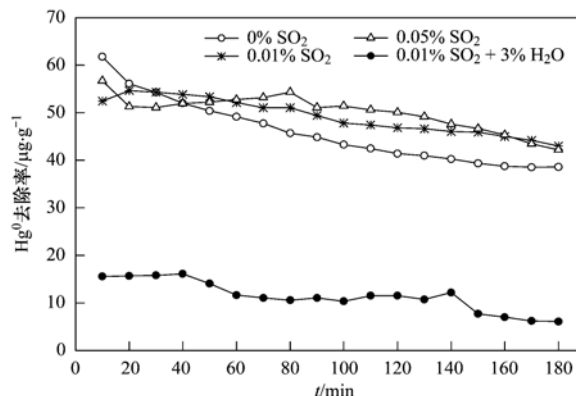


图 8 SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 对脱汞效率的影响

Fig. 8 Effects of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on Hg<sup>0</sup> removal efficiency

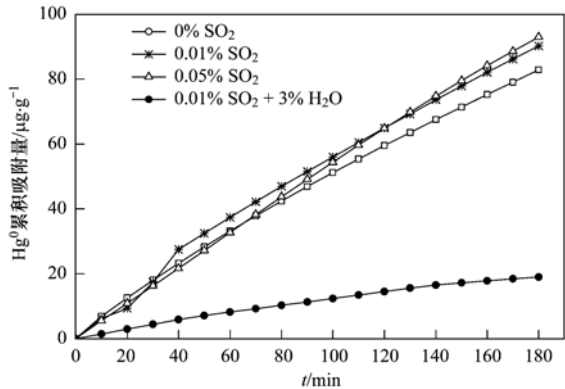


图9 SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 对汞累积吸附量的影响

Fig. 9 Effects of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on Hg<sup>0</sup> adsorption capacity

2.2 吸附剂的表征分析

2.2.1 BET 分析

由表1可见,膨润土为典型的中孔材料. 经过1% KI 改性后,膨润土的比表面稍微减少,但变化不大,孔体积和平均孔径略有降低,孔体积由0.157 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>降至0.141 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>,平均孔径由10.15 nm

降至8.67 nm,说明负载后 KI 高分散在吸附剂表面,孔的堵塞轻微. 而经过3% KI 处理的膨润土比表面积下降较多,由77.37 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>降为57.31 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. 微孔,中孔和大孔的孔容都有不同程度的降低,说明3%的 KI 负载在膨润土上造成了部分孔的堵塞. 平均孔径为10.05 nm. Ghorishi 等<sup>[22]</sup>研究了钙基吸附剂脱汞与孔分布的关系,结果显示微孔及中孔更有利于对汞的吸附. 而Zhao 等<sup>[23]</sup>则认为,孔径分布并不是影响脱汞效率的关键因素. 从表1中3种吸附剂的孔结构以及它们的脱汞效率来看,孔容的下降反而提高了脱汞效率,由此可知,孔结构对该材料脱汞的影响不大,而活性组分 KI 的负载量才是影响脱汞的关键所在. 尽管通过 KI 改性后的黏土材料本身的比表面积和空隙均出现了不同程度的下降,比表面积的下降一般会引起吸附特别是物理吸附的下降,而在 KI 改性后,特别是高 KI 负载量的改性后,汞的吸附能力大大提高,这说明了化学吸附在这个过程中的主要位置,这与上面的吸附剂活性测试的结论是一致的.

表1 不同材料的孔结构分析

Table 1 Physical property of different materials

| 样品         | 比表面积<br>/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> | 孔容/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> |         |         |         | 平均孔径<br>/nm |
|------------|------------------------------------------|-------------------------------------|---------|---------|---------|-------------|
|            |                                          | 微孔                                  | 中孔      | 大孔      | 总孔      |             |
| Clay       | 77.37                                    | 0.00148                             | 0.11599 | 0.03957 | 0.15704 | 10.1549     |
| KI(1)-clay | 76.70                                    | 0.00149                             | 0.11193 | 0.02859 | 0.14201 | 8.6748      |
| KI(3)-clay | 57.31                                    | 0.00097                             | 0.09052 | 0.02294 | 0.12729 | 10.0549     |

2.2.2 FTIR 分析

有研究表明,改性时活性 I(-1) 离子或分子(I<sub>2</sub>) 渗入膨润土的插层,可能与 OH 官能团发生反应<sup>[15]</sup>. 图10 为原始膨润土,1% KI 改性膨润土及1% KI 改性膨润土120℃脱汞后材料的 FTIR 图谱.

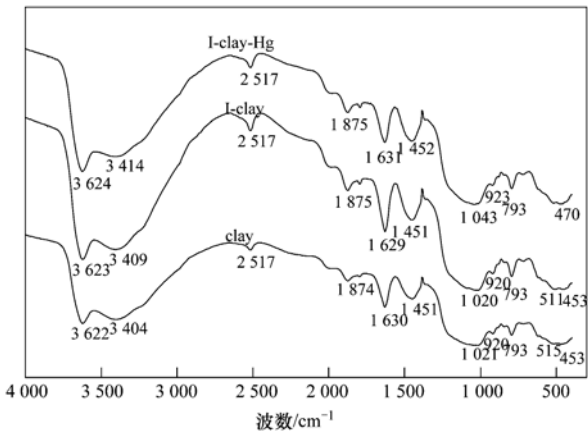


图10 吸附剂的 FTIR 分析

Fig. 10 FTIR patterns of different adsorbents

对于膨润土样品,在3622 cm<sup>-1</sup>和3404 cm<sup>-1</sup>左右有两个羟基谱带,其中3622 cm<sup>-1</sup>处谱带为 Al—O—H 键中羟基的伸缩振动,3404 cm<sup>-1</sup>处谱带为层间水 H—O—H 键的伸缩振动<sup>[24,25]</sup>,1630 cm<sup>-1</sup>处的峰是水分子 H—O—H 键的弯曲振动. 2517 cm<sup>-1</sup>和1451 cm<sup>-1</sup>为黏土的特征峰. 1021 cm<sup>-1</sup>附近的吸收带是 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动,920 cm<sup>-1</sup>处则为铝氧八面体层的 Al—OH—Al 中的羟基弯曲振动峰,515 cm<sup>-1</sup>处为 Al—O—Si 键上 Al—O 伸缩振动峰. 453 cm<sup>-1</sup>处的吸收带为 Si—O—Si 弯曲振动吸收峰. 由图可知,KI 改性前后各基团的峰值变化不是太大,但 KI 改性后活性吸附剂表面3404 处的 H<sub>2</sub>O 伸缩振动向高频移动了5 cm<sup>-1</sup>,同时,KI 的加入还引起了位于400 ~ 1100 cm<sup>-1</sup>处 Si 环境的变化,515 cm<sup>-1</sup>处的 Al—O 伸缩振动向低频位移了4 cm<sup>-1</sup>. 以上变化都说明经 KI 改性后,I(-1) 离子或分子(I<sub>2</sub>) 可能渗入黏土层间并与之发生了微弱的相互作用. 脱汞后的样品中,位于3409 cm<sup>-1</sup>处的

层间水伸缩振动比脱汞前向高频位移了  $5\text{ cm}^{-1}$ , 且峰强明显减弱, 这是由于反应过程中高温下失水所致.  $1021\text{ cm}^{-1}$  处的 Si—O—Si 键伸缩振动向高频位移了  $23\text{ cm}^{-1}$ ,  $453\text{ cm}^{-1}$  处的 Si—O—Si 振动吸收峰向高频位移了  $17\text{ cm}^{-1}$ , 而  $511\text{ cm}^{-1}$  处 Al—O—Si 键上 Al—O 伸缩振动更是趋于消失. 脱汞材料表面的变化说明了材料与汞以及汞化合物 ( $\text{Hg}$ 、 $\text{K}_2\text{HgI}_4$ 、 $\text{KHgI}_3$ 、 $\text{HgI}$  和  $\text{HgI}_2$ ) 之间发生了相互化学作用, 其作用机制目前尚不清楚, 有待于进一步研究.

### 2.2.3 热重分析

从表 2 和图 11 可见, 改性前后及脱汞后的膨润土主要存在两个明显的失重阶段: 第一阶段为室温到大约  $200^\circ\text{C}$ , 第二阶段为  $600\sim 800^\circ\text{C}$ . 第一阶段的失重主要是由于游离水、物理吸附水和结晶水的挥发等, 可能也包括一些物理吸附态的汞. clay 第一阶段的失重仅为  $1.02\%$ , 而 KI(1)-clay 第一阶段失重比之多了  $4.20\%$ , 这是因为 KI 在空气中具有吸湿性, 说明经 KI 改性后, 膨润土含水量增加. 另外, KI 改性膨润土会在表面产生碘单质, 而碘在这个温度范围内的挥发也会造成这个阶段的失重增加. KI(1)-clay-Hg 在第一阶段的失重则更大, 达到了  $9.74\%$ . KI(1)-clay-Hg 与 KI(1)-clay 的失重差值的原因可能包括: 物理吸附在 KI(1)-clay 表面的  $\text{Hg}^0$  在这个温度段发生了脱附与升华, Hg 与 I 生成的不稳定化合物  $\text{HgI}$  也在这个阶段挥发, 汞的化合物如  $\text{HgI}_2$ 、 $\text{K}_2\text{HgI}_4$  和  $\text{KHgI}_3$  的挥发或者分解等. 对于第二阶段失重, KI(1)-clay 与黏土本身接近, 而 KI(1)-clay-Hg 为  $4.13\%$ , 较之 KI(1)-clay 多失重为  $0.31\%$ , 这个增加并不明显. 从汞化合物的挥发与分解温度来看,  $\text{I}_2$  以及汞碘的化合物基本在  $500^\circ\text{C}$  之前完成, 而氧化汞的分解温度大约在  $600^\circ\text{C}$ , 那么这个失重可能是表面存在的少量氧化汞在这个区间分解造成. 而从上面实验也表明, 烟气

中  $\text{O}_2$  的存在, 促进材料对汞脱除, 可见材料表面存在少量的氧化汞也是有可能的. TG 热重分析也再一次验证了改性黏土表面吸附汞的有效性, 与上面的脱汞实验相互验证.

表 2 实验样品热重参数对比/%

Table 2 Comparisons of TG parameter/%

| 样品            | 第一阶段失重 | 第二阶段失重 | 总失重   |
|---------------|--------|--------|-------|
| clay          | 1.02   | 3.45   | 4.47  |
| KI(1)-clay    | 5.22   | 3.82   | 9.04  |
| KI(1)-clay-Hg | 9.74   | 4.13   | 13.87 |

### 3 结论

(1) 通过浸渍法制得 KI 改性膨润土, 改性后膨润土的脱汞效率较之原始膨润土大大提升, 且改性膨润土的脱汞效率随着 KI 负载量的加大而上升.

(2) 温度提高增加了吸附剂吸附脱除汞的性质, 吸附剂主要表现为化学吸附.

(3)  $\text{O}_2$  促进了吸附剂对  $\text{Hg}^0$  的吸附,  $0.01\%$  的  $\text{SO}_2$  对吸附剂脱除汞具有一定的促进效果, 而  $\text{H}_2\text{O}$  的存在对吸附剂汞的吸附抑制效果明显.

(4) 材料的有关表征解释了 KI 改性吸附剂对汞脱除的作用效果.

#### 参考文献:

- [1] Yang H Q, Xu Z H, Fan M H, *et al.* Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **146**(1-2): 1-11.
- [2] Li P, Feng X B, Qiu G L, *et al.* Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(2-3): 591-601.
- [3] Zhang L, Wong M H. Environmental mercury contamination in China: Sources and impacts [J]. *Environment International*, 2007, **33**(1): 108-121.
- [4] Park K S, Seo Y C, Lee S J, *et al.* Emission and speciation of mercury from various combustion sources [J]. *Powder Technology*, 2008, **180**(1): 151-156.
- [5] De M, Azargohar R, Dalai A K, *et al.* Mercury removal by bio-char based modified activated activated carbons [J]. *Fuel*, 2013, **103**: 570-578.
- [6] Shen Z M, Ma J, Mei Z J, *et al.* Metal chlorides loaded on activated carbon to capture elemental mercury [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(11): 1814-1819.
- [7] 孙巍, 晏乃强, 贾金平. 载溴活性炭去除烟气中的单质汞 [J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(3): 257-261.
- [8] ARCADIS G&M. Topical Report: mercury control with calcium-based sorbents and oxidizing agents [EB/OL]. <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/801218-xaoNLB/native/801218,2002-06-01>.
- [9] Fan X P, Li C T, Zeng G M, *et al.* The effects of Cu/HZSM-5 on combined removal of  $\text{Hg}^0$  and NO from flue gas [J]. *Fuel*

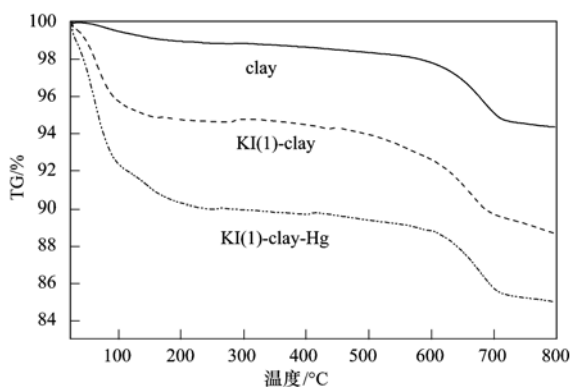


图 11 吸附剂的 TGA 分析

Fig. 11 TG analysis of different adsorbents

- Processing Technology, 2012, **104**(12): 325-331.
- [10] Hower J C, Senior C L, Suuberg E M, *et al.* Mercury capture by native fly ash carbons in coal-fired power plants [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, **36**(4): 510-529.
- [11] 张斌, 范朋慧, 周雷宇, 等. HNO<sub>3</sub> 及 NaOH 改性活性焦吸附模拟烟气中 SO<sub>2</sub> 和 Hg 的实验 [J]. 煤炭学报, 2011, **36**(S1): 164-166.
- [12] 杨晓燕, 沈伯雄, 马宏卿, 等. 前驱物对 Mn-Ce/Ti-PILC 低温 SCR 脱硝的影响 [J], 燃料化学学报, 2012, **40**(1): 119-123.
- [13] 姚燕, 马宏卿, 沈伯雄, 等. 稀土元素对 Mn/TiO<sub>2</sub>-PILC 低温 SCR 性能影响研究 [J], 工程热物理学报, 2012, **33**(4): 707-710.
- [14] 高洪亮, 王向宇, 周劲松, 等. 化学改性对膨润土吸附气态汞的影响 [J]. 锅炉技术, 2008, **39**(4): 73-76.
- [15] 张安超, 孙路石, 向军, 等. 膨润土-壳聚糖及其改性吸附剂脱除燃烧烟气中 Hg<sup>0</sup> 的性能研究 [J]. 燃料化学学报, 2009, **37**(4): 490-495.
- [16] Krishnan S V, Gullett B K, Jozewicz W. Sorption of elemental mercury by activated carbons [J]. Environmental Science and Technology, 1994, **28**(8): 1506-1512.
- [17] Granite E J, Hargis R A, Pennline H W. Sorbents for mercury removal from flue gas [R]. Federal Energy Technology Center; U. S. Department of Energy, 1998.
- [18] Tan Z Q, Xiang J, Su S, *et al.* Enhanced capture of elemental mercury by bamboo-based sorbents [J], Journal of Hazardous Materials, 2012, **239-240**: 160-166.
- [19] Zheng J M, Zhou J S, Luo Z Y, *et al.* Impact of individual acid flue gas components on mercury by heat-treated activated carbon [J]. Journal of Zhejiang University Science A, 2012, **13**(9): 700-708.
- [20] 王欣. 活性炭纤维低温吸附脱除汞的试验研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2006. 38-40.
- [21] Li Y, Murphy P, Wu C Y. Removal of elemental mercury from simulated coal-combustion flue gas using a SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite [J]. Fuel Processing Technology, 2008, **89**(6): 567-573.
- [22] Ghorishi S B, Singer C F, Sedman C B. Preparation and evaluation of modified lime and silica-lime sorbents for mercury vapor emissions control [R]. U. S., 1999-11-01.
- [23] Zhao P F, Guo X, Zheng C G. Removal of elemental mercury by iodine-modified rice husk ash sorbents [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, **22**(10): 1629-1636.
- [24] 任建莉, 周劲松, 骆仲浚, 等. 新型吸附剂脱除烟气中气态汞的试验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2007, **27**(2): 48-53.
- [25] 郑玉婴, 王灿耀, 傅明连. 膨润土有机改性的 FTIR 和 XRD 研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(11): 1813-1816.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                               |                                                                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM <sub>10</sub> ) During a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China .....                                | LIU Qing-yang, LIU Yan-ju, ZHAO Qiang, <i>et al.</i> (2843)         |
| Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles During Haze Weather in Hangzhou .....                                                                                                                         | CHEN Qiu-fang, SUN Zai, XIE Xiao-fang (2851)                        |
| Effect of Meteorological Factors on Characteristics of PCDD/F Pollution in Guangzhou .....                                                                                                                    | DU Guo-yong, SU Yuan, REN Ming-zhong, <i>et al.</i> (2857)          |
| Atmospheric CO <sub>2</sub> Data Filtering Method and Characteristics of the Molar Fractions at the Longfengshan WMO/GAW Regional Station in China .....                                                      | LUAN Tian, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (2864)       |
| Influence of Atmospheric Transport on Air Pollutant Levels at a Mountain Background Site of East China .....                                                                                                  | SU Bin-bin, XU Ju-yang, ZHANG Ruo-yu, <i>et al.</i> (2871)          |
| Determining the Concentration of Coating Solution Attaching to Honeycomb Denuder in Summer in Tianjin .....                                                                                                   | ZHANG Shi-jian, JI Ya-qin, ZHANG Lei-bo, <i>et al.</i> (2878)       |
| Characterization of Lead Size Distributions with Different Process in Lead-Zinc Smelter .....                                                                                                                 | LIANG Jun-ning, LI Wen-hui, GE Yi, <i>et al.</i> (2883)             |
| Effect of KI Modified Clay on Elemental Mercury Removal Efficiency .....                                                                                                                                      | SHEN Bo-xiong, CHEN Jian-hong, CAI Ji, <i>et al.</i> (2890)         |
| Characteristics of Odors and VOCs from Sludge Direct Drying Process .....                                                                                                                                     | CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (2897)           |
| Research of Early-warning Method for Regional Groundwater Pollution Based on Risk Management .....                                                                                                            | BAI Li-ping, WANG Ye-yao, GUO Yong-li, <i>et al.</i> (2903)         |
| Dynamic Response of Riverine Nitrate Flux to Net Anthropogenic Nitrogen Inputs in A Typical River in Zhejiang Province over the 1980-2010 Period .....                                                        | ZHANG Bai-fa, CHEN Ding-jiang (2911)                                |
| Research on the Influence of Urban Land Use Structure and Pattern on Nitrogen, Phosphorus of Wetland Water Environment in Xianlin New Town of Nanjing .....                                                   | CAI Chun-xiao, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2920)        |
| Profile Nutrient Distribution and Sedimentary Characteristics in Typical Marshes of Sanjiang Plain .....                                                                                                      | LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (2928)           |
| Source and Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil in Karst Underground River Basin .....                                                                                           | LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (2937)         |
| Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China .....                                                                                       | ZHANG Tao, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2944)         |
| Hydrogen and Oxygen Isotopes of Lake Water and Geothermal Spring Water in Arid Area of South Tibet .....                                                                                                      | XIAO Ke, SHEN Li-cheng, WANG Peng (2952)                            |
| Preliminary Research on the Feature of Dissolved Inorganic Carbon in Wulixia Reservoir in Summer, Guangxi, China .....                                                                                        | LIU Wen, PU Jun-bing, YU Shi, <i>et al.</i> (2959)                  |
| Distribution of Heavy Metals in Xiangsi River Valley of Tongling, China .....                                                                                                                                 | CHEN Li-wei, XU Xiao-chun, WANG Jun, <i>et al.</i> (2967)           |
| Volume Fraction of Gas Vesicle and Floating Characteristics of Cyanobacteria in Taihu Lake Under Different Pressures .....                                                                                    | WANG Wei, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2974)            |
| Degradation of Dimethyl Phthalate by Ti(IV)-catalyzed O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Under Acidic Conditions .....                                                                             | GAO Yan, SHEN Tong-dong, CHEN Yao, <i>et al.</i> (2980)             |
| Influence of Inorganic Ions and Humic Acid on the Removal of Pb(II) and Hg(II) in Water by Zero-Valent Iron .....                                                                                             | SHI Qiu-ling, ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2985)       |
| Synthesis of Hydroxyapatite/Magnetite/Zeolite Composite for Congo Red Removal from Aqueous Solution .....                                                                                                     | FANG Qiao, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2992)         |
| Corrosion of Stainless Steel 201, 304 and 316L in the Simulated Sewage Pipes Reactor .....                                                                                                                    | BAO Guo-dong, ZUO Jian-e, WANG Ya-jiao, <i>et al.</i> (3002)        |
| Experimental Study of Adhesion Properties Between Membrane Surface and Humic Acid During Microfiltration .....                                                                                                | WANG Lei, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (3007)              |
| Coating Modification of Anthracite Substrates in Vertical-flow Constructed Wetlands by LDHs Synthesized from Different Metal Compounds and the Nitrogen Removal Efficiencies .....                            | ZHANG Xiang-ling, GUO Lu, CHEN Jun-jie, <i>et al.</i> (3012)        |
| Atrazine Wastewater Treatment in a SPC Membrane-Aerated Genetically Engineered Microorganism Biofilm Reactor .....                                                                                            | LIU Chun, GONG Peng-fei, XIAO Tai-min, <i>et al.</i> (3018)         |
| Influencing Factors for Operational Performance of a Biofilm Reactor with Microbubble Aeration Using SPG Membrane .....                                                                                       | ZHANG Lei, ZHANG Ming, LIU Chun, <i>et al.</i> (3024)               |
| Variations in the Active Characteristics of Sludge During the Operation of an Aerobic Membrane Bioreactor and Their Effects on Membrane Fouling .....                                                         | CHEN Xuan, TANG Bing, ZHANG Zi, <i>et al.</i> (3031)                |
| Effects of Anaerobic Feeding Period on Nitrifying Granular .....                                                                                                                                              | LIU Wen-ru, YIN Fang-fang, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3038)     |
| Influencing Factors of Sludge Liquor Treatment in UASBB .....                                                                                                                                                 | LI Ya-feng, MA Chen-xi, ZHANG Chi (3044)                            |
| Background Values of As and Hg in Surface Dusts in the Vicinity of Kaifeng City and Their Application .....                                                                                                   | CHEN Yan-fang, MA Jian-hua, DONG Yun-wu, <i>et al.</i> (3052)       |
| Concentrations and Health Risks of Toxic Metals in Surface Dust in Kindergartens of Beijing .....                                                                                                             | DUAN Heng-yi, WU Ya-tao, WANG Jue, <i>et al.</i> (3060)             |
| Polychlorinated Biphenyls in House Dust at an E-waste Site and Urban Site in the Pearl River Delta, Southern China; Sources and Human Exposure and Health Risks .....                                         | ZHU Zhi-cheng, CHEN She-jun, DING Nan, <i>et al.</i> (3066)         |
| Responses of Soil Total Organic Carbon and Dissolved Organic Carbon to Simulated Nitrogen Deposition in Temperate Typical Steppe in Inner Mongolia, China .....                                               | QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (3073)            |
| Effects of Different Fertilizer Species on Carbon and Nitrogen Leaching in a Reddish Paddy Soil .....                                                                                                         | LIU Xi-yu, ZOU Jing-dong, XU Li-li, <i>et al.</i> (3083)            |
| Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Speciation of Exogenous Cu in an Acid Soil .....                                                                                                             | HUANG Guo-yong, FU Qing-ling, ZHU Jun, <i>et al.</i> (3091)         |
| Evaluation of Compounding EDTA and Citric Acid on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil .....                                                                                                         | YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min (3096)                           |
| Soil Biochemical Characteristics in Different Ecological Systems and Their Relationships with Soil Respiration and N <sub>2</sub> O Emission .....                                                            | CHEN Ling, FAN Hui, JIANG Jing-yang (3102)                          |
| Contribution of Different Processes in Wetland Soil N <sub>2</sub> O Production in Different Restoration Phases of the Yellow River Estuary, China .....                                                      | SUN Wen-guang, SUN Zhi-gao, GAN Zhuo-ting, <i>et al.</i> (3110)     |
| Effects of Combined Applications of Pig Manure and Chemical Fertilizers on CH <sub>4</sub> and N <sub>2</sub> O Emissions and Their Global Warming Potentials in Paddy Fields with Double-Rice Cropping ..... | WANG Cong, SHEN Jian-lin, ZHENG Liang, <i>et al.</i> (3120)         |
| Influence of Ozone on Snap Bean Under Ambient Air in Two Sites of Northern China .....                                                                                                                        | YUAN Xiang-yang, ZHANG Wei-wei, SUN Jing-song, <i>et al.</i> (3128) |
| Arbuscular Mycorrhizal Symbiosis Influences the Biological Effects of Nano-ZnO on Maize .....                                                                                                                 | WANG Wei-zhong, WANG Fa-yuan, LI Shuai, <i>et al.</i> (3135)        |
| Effect of Arbuscular Mycorrhizae on Growth, Heavy Metal Uptake and Accumulation of <i>Zenia insignis</i> Chun Seedlings .....                                                                                 | LI Xia, PENG Xia-wei, WU Song-lin, <i>et al.</i> (3142)             |
| Effects of Phosphorus-containing Substances on Arsenic Uptake by Rice .....                                                                                                                                   | LEI Ming, ZENG min, LIAO Bo-han, <i>et al.</i> (3149)               |
| Ecotoxicological Effect and Soil Environmental Criteria of the Heavy Metal Chromium(VI) .....                                                                                                                 | WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, WANG Wan-hua, <i>et al.</i> (3155)    |
| Promotion Effects of Vitamin B <sub>12</sub> on the Degradation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl by <i>Nostoc</i> PD-2 .....                                                                                       | LIU Jia-yu, XIAO Wen-feng, LU Li-ping, <i>et al.</i> (3162)         |
| Isolation, Identification and Characterization of a Diethylstilbestrol-degrading Bacterial Strain <i>Serratia</i> sp. ....                                                                                    | XU Ran-fang, SUN Min-xia, LIU Juan, <i>et al.</i> (3169)            |
| Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Crucian Carp and Exposure Estimation of Dietary Intake .....                                                                                           | WANG Jun-xia, WANG Chun-yan, LIU Li-li, <i>et al.</i> (3175)        |
| Cloning of Full-length cDNA of HMGR from <i>Gobiocypris rarus</i> and Analysis of Its Expression Profiles in Male Exposed to Pentachlorophenol .....                                                          | DENG Chuan, MAO Si-yu, XIONG Li, <i>et al.</i> (3183)               |
| Effects of Algae and Kaolinite Particles on the Survival of Bacteriophage MS2 .....                                                                                                                           | HE Qiang, WU Qing-qing, MA Hong-fang, <i>et al.</i> (3192)          |
| Adsorption Kinetics and Mechanism of Lead(II) on Polyamine-Functionalized Mesoporous Activated Carbon .....                                                                                                   | LI Kun-quan, WANG Yan-jin, YANG Mei-rong, <i>et al.</i> (3198)      |
| Influence of Biological Activated Carbon Dosage on Landfill Leachate Treatment .....                                                                                                                          | CUI Yan-rui, GUO Yan, WU Qing, <i>et al.</i> (3206)                 |
| Effect of Economic Structure Adjustment on Pollution Emission: A Case Study of COD .....                                                                                                                      | LI Ming-sheng, ZHOU Lei, CHEN Yuan-hang, <i>et al.</i> (3212)       |
| Reasons for the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China .....                                                                                                                                            | MA Lan, MAO Jian-su (3219)                                          |
| Discussion on Reduction Potential of CH <sub>4</sub> Emission Intensity for Early Off-take Practice of Grazing Yak .....                                                                                      | WANG Shi-ping, Andreas Wilkes, WANG Ya-yun, <i>et al.</i> (3225)    |
| Review of Dual Stable Isotope Technique for Nitrate Source Identification in Surface- and Groundwater in China .....                                                                                          | XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, YU Gui-rui, <i>et al.</i> (3230)          |

# 《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)

2014年8月15日 第35卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 8 Aug. 15, 2014

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行