

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄焯, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国峰, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α -FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Shevanelia oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收镉的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾伟铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

锆-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性

郑雯婧, 林建伟*, 詹艳慧, 王虹

(上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

摘要: 采用锆(Zr)和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)对活性炭进行联合改性,考察了所制备的 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附去除作用,并探讨了相关的吸附去除机制。结果表明,Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐均具备较好的吸附去除能力。Zr-CTAC 改性活性炭对硝酸盐和磷酸盐吸附动力学过程满足准二级动力学模型。Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温吸附模型可以较好地描述 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的等温吸附过程,Langmuir 和 D-R 等温吸附模型可以较好地描述 Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐等温吸附过程,通过 Langmuir 模型计算得到吸附剂对硝酸盐和磷酸盐的最大单位吸附量分别为 $7.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $10.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。高的 pH 会抑制 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附。水中共存的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子均会抑制 Zr-CTAC 改性活性炭对硝酸盐和磷酸盐的吸附,且对吸附硝酸盐的抑制作用较强而对吸附磷酸盐的抑制作用较弱。水中共存的磷酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附硝酸盐的抑制作用较强,而水中共存的硝酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附磷酸盐的抑制作用较弱。 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液可以使 90% 左右被吸附到 Zr-CTAC 改性活性炭表面上的硝酸盐解吸下来。 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液可以使 78% 左右被吸附到 Zr-CTAC 改性活性炭表面上的磷酸盐解吸下来。Zr-CTAC 改性活性炭对硝酸盐的吸附机制主要包括阴离子交换作用和静电吸引作用,对磷酸盐的吸附机制主要包括配位体交换作用、阴离子交换作用和静电吸引作用。上述结果说明 Zr-CTAC 改性活性炭适合作为一种吸附剂去除废水中的硝酸盐和磷酸盐。

关键词: 锆-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭; 硝酸盐; 磷酸盐; 吸附; 解吸

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2185-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.036

Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon

ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei*, ZHAN Yan-hui, WANG Hong

(College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: A novel adsorbent material, i. e., zirconium-cationic surfactant modified activated carbon (ZrSMAC) was prepared by loading zirconium hydroxide and hexadecyltrimethylammonium chloride (CTAC) on activated carbon, and was used as an adsorbent for nitrate and phosphate removal from aqueous solution. The adsorption characteristics of nitrate and phosphate on ZrSMAC from aqueous solution were investigated in batch mode. Results showed that the ZrSMAC was effective for nitrate and phosphate removal from aqueous solution. The pseudo-second-order kinetic model fitted both the nitrate and phosphate kinetic experimental data well. The equilibrium isotherm data of nitrate adsorption onto the ZrSMAC were well fitted to the Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R) and Freundlich isotherm models. The equilibrium isotherm data of phosphate adsorption onto the ZrSMAC could be described by the Langmuir and D-R isotherm models. According to the Langmuir isotherm model, the maximum nitrate and phosphate adsorption capacities for the ZrSMAC were $7.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $10.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. High pH value was unfavorable for nitrate and phosphate adsorption onto the ZrSMAC. The presence of Cl^- , HCO_3^- and SO_4^{2-} in solution reduced the nitrate and phosphate adsorption capacities for the ZrSMAC. The nitrate adsorption capacity for the ZrSMAC was reduced by the presence of coexisting phosphate in solution, and the phosphate adsorption capacity for the ZrSMAC was also reduced by the presence of coexisting nitrate in solution. About 90% of nitrate adsorbed on the ZrSMAC could be desorbed in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution, and about 78% of phosphate adsorbed on the ZrSMAC could be desorbed in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution. The adsorption mechanism of nitrate on the ZrSMAC included the anion exchange interactions and electrostatic attraction, and the adsorption mechanism of phosphate on the ZrSMAC included the ligand exchange interaction, electrostatic attraction and anion exchange interaction.

Key words: zirconium-hexadecyltrimethylammonium chloride modified activated carbon; nitrate; phosphate; adsorption; desorption

收稿日期: 2014-09-29; 修订日期: 2015-01-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(50908142, 51408354); 上海市科学技术委员会科研项目(10230502900); 上海高校青年教师培养资助计划项目(ZZhy12012); 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题项目(PCRRF13017)

作者简介: 郑雯婧(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制原理与技术,E-mail:jinyunzkey@163.com

* 通讯联系人,E-mail:jwlin@shou.edu.cn

水体富营养化已经成为全球关注的环境问题. 水体中存在过量的铵、硝酸盐和磷酸盐等营养物质是引起水体富营养化的一个重要因素^[1,2]. 此外, 饮用水中存在过量的硝酸盐还会对人体健康产生严重的危害^[2]. 人体摄入过量硝酸盐后会引发高铁血红蛋白症^[2]. 因此, 含大量硝酸盐和磷酸盐的废水排入天然水体之前, 对其进行有效去除是必要的. 水中硝酸盐的主要去除技术包括生物反硝化法、化学还原法、反渗透法、电渗析法和吸附法等^[2~5]. 水中磷酸盐的主要去除方法包括化学沉淀法、生物法、反渗透法、膜分离法和吸附法等^[6]. 其中, 利用吸附法去除水中硝酸盐和磷酸盐具备操作简单、运行费用低以及污泥产量低等优点, 近年来受到了许多研究人员的关注^[1,2,7~9].

活性炭是水处理领域应用最为广泛的吸附剂. 但是, 活性炭本身对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附去除能力却较差^[10,11]. 为提高活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附去除能力, 有必要对活性炭表面进行适当的改性. 阳离子表面活性剂经常被用来提高活性炭表面的正电荷数量^[12~17]. 活性炭表面具有疏水性, 阳离子表面活性剂的疏水端可以通过疏水作用被负载到活性炭表面, 亲水端则暴露于水中, 从而使得活性炭表面带上永久性正电荷, 从而提高了活性炭对水中阴离子的吸附能力. 研究表明, 阳离子表面活性剂改性活性炭对水中溴酸盐^[12]、砷酸盐^[13,14]、铬酸盐^[15]、硝酸盐^[16]和高氯酸盐^[17]等阴离子具备良好的吸附去除能力. 锆氧化物是一种被广泛使用的无机材料, 它的化学性质稳定、无毒且不溶于水^[18]. 研究表明, 锆氧化物或氢氧化物对水中的磷酸盐具备良好的吸附能力^[19~21]. 采用锆氧化物或氢氧化物对活性炭表面进行改性, 预计可以提高活性炭对水中磷酸盐的吸附能力. 如果采用阳离子表面活性剂和锆氧化物(或锆氢氧化物)对活性炭表面进行联合改性, 所得到的吸附剂材料(即锆-阳离子表面活性剂改性活性炭)预计不仅可以有效去除水中的硝酸盐而且可以有效去除水中的磷酸盐. 但是, 目前国内外关于锆-阳离子表面活性剂改性活性炭去除水中硝酸盐和磷酸盐的研究却鲜见报道. 为此, 本研究采用锆(Zr)和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)对活性炭进行联合改性, 制备得到 Zr-CTAC 改性活性炭, 考察了 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附去除作用, 并探讨了相关的吸附机制, 以期应用 Zr-CTAC 改性活性炭去除废水中硝酸盐和磷酸盐提供

帮助.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用活性炭购自国药集团化学试剂有限公司. 使用前通过研磨、破碎、过筛得粒径 ≤ 0.15 mm 的活性炭颗粒, 清洗烘干后备用. 阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 KH_2PO_4 、 KNO_3 、 HCl 、 NaOH 、 NaCl 、 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 和 AgNO_3 等化学试剂均购自国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯. 实验所用水为去离子水.

1.2 Zr-CTAC 改性活性炭的制备和表征

1.2.1 吸附剂材料的制备

准确称取 10 g 活性炭颗粒(粒径 ≤ 0.15 mm)置于 500 mL 锥形瓶中, 并加入 2 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 200 mL 去离子水, 再将锥形瓶置于 303 K 恒温空气振荡器中以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡速度进行振荡反应. 反应 2 h 后将锥形瓶中混合液的 pH 调节至 10, 再进行振荡反应. 反应 24 h 后, 采用离心分离的方式收集锥形瓶中的固体材料, 再采用去离子水反复清洗固体材料直至清洗液的 pH 为 8 左右, 所获得的固体材料即为 Zr 改性活性炭. 将所得的 Zr 改性活性炭置于锥形瓶中, 再加入 80 mL 浓度为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CTAC 溶液, 密封后将锥形瓶置于 313 K 恒温空气振荡器中以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡速度进行振荡反应. 反应 24 h 后采用离心分离的方式收集锥形瓶中的固体材料, 再采用去离子水反复清洗固体材料直至用 AgNO_3 溶液检测清洗液中无沉淀生成为止, 再将清洗后固体材料置于 50°C 烘箱内烘干, 所得固体样品即为 Zr-CTAC 改性活性炭.

1.2.2 吸附剂材料的表征

采用美国伊达克斯有限公司生产的型号为 Genesis 的 X 射线能量分散谱仪(EDAX)对未改性活性炭和 Zr-CTAC 改性活性炭表面的化学成分进行测定.

1.3 吸附-解吸实验

通过批量吸附实验考察了吸附剂投加量、溶液 pH、反应时间、溶液初始吸附质浓度、以及溶液共存阴离子等因素对 Zr-CTAC 改性活性炭材料吸附水中硝酸盐和磷酸盐的影响. 吸附实验具体步骤为: 采用 KNO_3 和 KH_2PO_4 分别配制 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸盐和磷酸盐储备液; 通过稀释方法配得使用液, 并用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

NaOH 溶液将使用液的 pH 调至一定值; 移取 25 mL 使用液置于 100 mL 锥形瓶中, 再加入一定质量的 Zr-CTAC 改性活性炭, 再将锥形瓶密封后置于 303 K 空气恒温振荡器中以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡速度进行振荡反应; 反应一段时间后通过过滤方式对锥形瓶中混合液进行固液分离, 再采用紫外分光光度法测定上清液中残余的硝酸盐浓度, 以及采用钼锑抗分光光度法测定上清液中残留的磷酸盐浓度. Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐或磷酸盐的单位吸附量($q_e, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)和去除率(%)分别根据公式(1)和(2)进行计算.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\text{去除率} = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为初始时刻和平衡时刻溶液中硝酸盐或磷酸盐的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(L); m 为 Zr-CTAC 改性活性炭投加量(g).

吸附硝酸盐后 Zr-CTAC 改性活性炭解吸实验的具体步骤为: 首先按照上述吸附实验的步骤进行吸附实验(吸附剂投加浓度为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 硝酸盐初始浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7, 反应温度 303 K, 反应时间 24 h), 再通过离心分离方式获得反应后的吸附剂并测定上清液中硝酸盐浓度, 再将吸附硝酸盐后的吸附剂与 25 mL 的 NaCl 溶液(浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行混合, 反应 24 h 后测定溶液中的硝酸盐浓度.

吸附磷酸盐后 Zr-CTAC 改性活性炭解吸实验的具体步骤为: 首先按照上述吸附实验的步骤进行吸附实验(吸附剂投加浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 磷酸盐初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7, 反应温度 303 K, 反应时间 24 h), 再通过离心分离方式获得反应后的吸附剂并测定上清液中磷酸盐浓度, 再将吸附磷酸盐后的吸

附剂与 25 mL 的 NaOH 溶液(浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行混合, 反应 24 h 后测定溶液中的磷酸盐浓度.

2 结果与讨论

2.1 Zr-CTAC 改性活性炭表征

采用 EDAX 仪对未改性活性炭和 Zr-CTAC 改性活性炭表面的化学成分进行分析, 结果发现, 未改性活性炭表面的化学成分平均质量分数为: C (80.1%)、O (18.2%)、Al (0.3%)、Si (0.7%)、K (0.7%); Zr-CTAC 改性活性炭表面的化学成分平均质量分数为: C (77.5%)、O (15.3%)、Al (0.4%)、Si (1.2%)、Zr (4.2%) 和 Cl (0.8%). 由此可见, 经 Zr 和 CTAC 改性后活性炭表面负载了 CTAC 和锆氧化物(或锆氢氧化物).

2.2 吸附剂投加量对吸附的影响

应用 Zr-CTAC 改性活性炭去除废水中硝酸盐和磷酸盐的关键问题之一是要确定吸附剂的最佳投加量. Zr-CTAC 改性活性炭投加量过多会造成吸附剂的浪费, 投加量不足则对硝酸盐和磷酸盐的去除效果不佳. 图 1 为吸附剂投加量对 Zr-CTAC 改性活性炭去除水中硝酸盐和磷酸盐的影响. 由图 1(a) 可见, 当溶液体积 V 为 25 mL、初始吸附质浓度 c_0 为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 7、吸附剂投加浓度为 $0.8 \sim 8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度 T 为 303 K 和反应时间 t 为 18 h 时, Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的去除率随吸附剂投加量的增加而增加. 由图 1(b) 可见, 当 V 为 25 mL、 c_0 为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 7、吸附剂投加浓度为 $0.4 \sim 4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 T 为 303 K 和 t 为 18 h 时, Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的去除率随吸附剂投加量的增加而增加. 原因是随着吸附剂投加量的增加, 吸附剂表面上可供吸附的活性位点也增加^[21]. 当吸附剂投加浓度为 $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Zr-CTAC 改

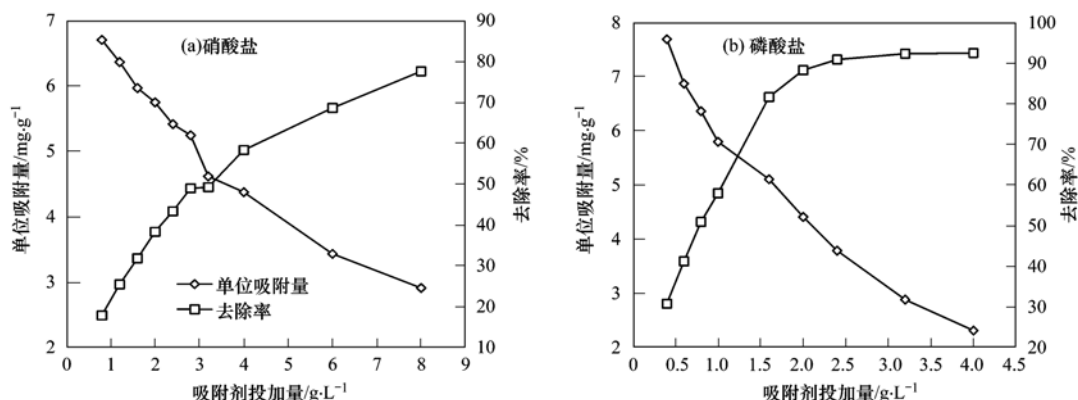


图 1 吸附剂投加量对 Zr-CTAC 改性活性炭去除水中硝酸盐和磷酸盐的影响

Fig. 1 Effects of adsorbent dosage on the removal of nitrate and phosphate by Zr-CTAC modified activated carbon

性活性炭对水中硝酸盐的去除率达到了78%。当吸附剂投加浓度为 $2.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的去除率达到了91%。由图1还可看出,Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的单位吸附量随着吸附剂投加量的增加而降低。这主要是因为随着吸附剂投加量的增多而溶液体积和浓度保持不变时,吸附剂表面上处于空闲状态的吸附位点会随之增多^[16]。

2.3 吸附动力学

吸附动力学对于吸附系统的设计是非常重要的,对于评估吸附剂的吸附效率也是非常重要的^[1]。图2为反应时间对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐和磷酸盐的影响(硝酸盐吸附实验

的条件: c_0 为 $20 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附剂投加浓度为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 7、 T 为 303 K;磷酸盐吸附实验的实验条件: c_0 为 $5 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附剂投加浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 7、 T 为 303 K)。从图2可以看出,Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附动力学可以分为2个阶段:①第1阶段(初始阶段),Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的单位吸附量随反应时间的增加而急剧增加;②第2阶段(后期阶段),单位吸附量随着反应时间的增加而缓慢增加,最后基本保持不变。从图2中还可以看出,Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的单位吸附量随溶液初始吸附质浓度的增加而增加。

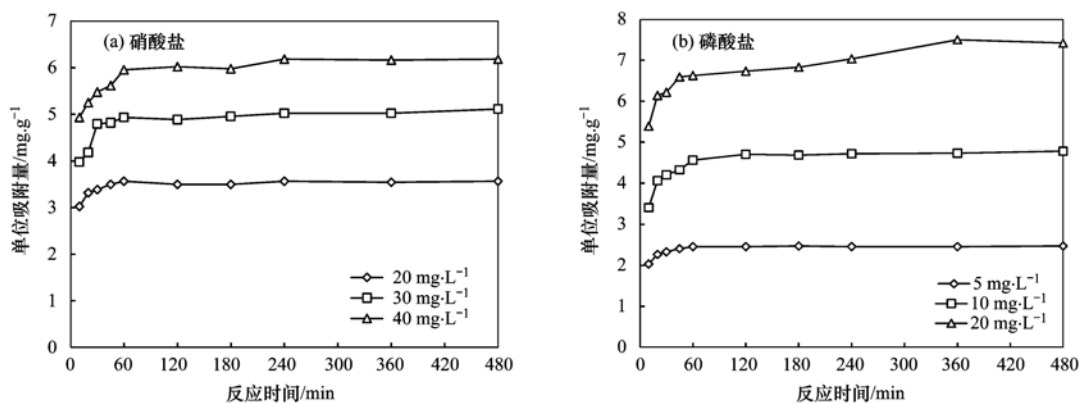


图2 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附动力学曲线

Fig. 2 Adsorption kinetics of nitrate and phosphate on Zr-CTAC modified activated carbon

准二级动力学方程常用来模拟吸附剂对水中吸附质的吸附动力学过程。因此,本研究采用准二级动力学方程对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐和磷酸盐的动力学实验数据进行拟合分析。准二级动力学方程表达式见公式(3)^[22]。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

式中, t 为反应时间(min); q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时刻 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的单位吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_2 为准二级速率常数 $[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$ 。对图2的实验数据进行线性化处理,通过 t/q_t 与 t 作图求得准二级动力学参数 k_2 和理论平衡吸附容量 q_e 。进一步通过初始吸附速率公式(4)^[23]可以计算得到初始时刻 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附速率 $[h, \text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}]$,通过公式(5)^[24]计算得到 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的单位吸附量为平衡吸附量一半时所需的时间,即 $q_t = 1/2 q_e$ 。

时所需的时间。

$$h = k_2 q_e^2 \quad (4)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (5)$$

表1为准二级动力学方程对图2实验数据的拟合结果。从中可以看出,准二级动力学模型对图2实验数据的拟合相关系数 R^2 非常高,并且根据准二级动力学方程计算得到的 q_e 值与通过实验确定的 q_e 值比较接近,这说明 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附过程符合准二级动力学方程。当硝酸盐初始浓度为 20、30 和 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,初始时刻 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附速率分别为 2.26 、 1.37 和 $1.59 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$;当磷酸盐初始浓度为 5、10 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,初始时刻 Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的吸附速率分别为 1.72 、 1.18 和 $0.90 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ 。这说明初始时刻 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附速率是很快。当硝酸盐初始浓度为

20 ~ 40 mg·L⁻¹时,Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐的 $t_{1/2}$ 值为 1.58 ~ 3.91 min; 当磷酸盐初始浓度为 5 ~ 20 mg·L⁻¹时,Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中磷酸盐的 $t_{1/2}$ 值为 1.44 ~ 8.37 min. 说明 Zr-CTAC 改性活性炭可以很快地使水中的硝酸盐

和磷酸盐浓度降低一半. 综合分析 h 值和 $t_{1/2}$ 值, 说明 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附具备快的吸附动力学. 这意味着利用 Zr-CTAC 改性活性炭作为吸附剂可以有效地去除水中硝酸盐和磷酸盐.

表 1 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐和磷酸盐的动力学模型参数值和拟合相关系数¹⁾
Table 1 Kinetic model parameters and correlation coefficients for nitrate and phosphate adsorption onto Zr-CTAC modified activated carbon at different adsorbate concentrations

吸附质类型	初始浓度 /mg·L ⁻¹	$q_{e,exp}$ /mg·g ⁻¹	$q_{e,cal}$ /mg·g ⁻¹	k_2 /g·(mg·min) ⁻¹	h /mg·(g·min) ⁻¹	$t_{1/2}$ /min	R^2
硝酸盐	20	3.57	3.57	0.177	2.26	1.58	0.999
	30	5.11	5.12	0.053	1.37	3.72	0.999
	40	6.18	6.23	0.041	1.59	3.91	0.999
磷酸盐	5	2.47	2.48	0.281	1.72	1.44	0.999
	10	4.78	4.81	0.051	1.18	4.07	0.999
	20	7.50	7.52	0.016	0.90	8.37	0.999

1) $q_{e,exp}$ 为根据实验确定的 q_e 值; $q_{e,cal}$ 为根据准二级动力学模型计算得到的 q_e 值

2.4 吸附等温线

吸附等温线对于理解吸附剂和吸附质之间的反应以及确定吸附剂对吸附质的最大吸附容量而言是非常重要的^[1,3]. 图 3 为 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附等温曲线(硝酸盐 c_0 为 10 ~ 60 mg·L⁻¹, 磷酸盐 c_0 为 2 ~ 40 mg·L⁻¹, pH 为 7,

吸附剂投加浓度为 2 g·L⁻¹, T 为 303 K, t 为 24 h). 从中可以看出,随着溶液中磷酸盐和硝酸盐平衡浓度的增加,Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的单位吸附量随之增加;平衡浓度越高,Zr-CTAC 改性活性炭对硝酸盐和磷酸盐的单位吸附量越大.

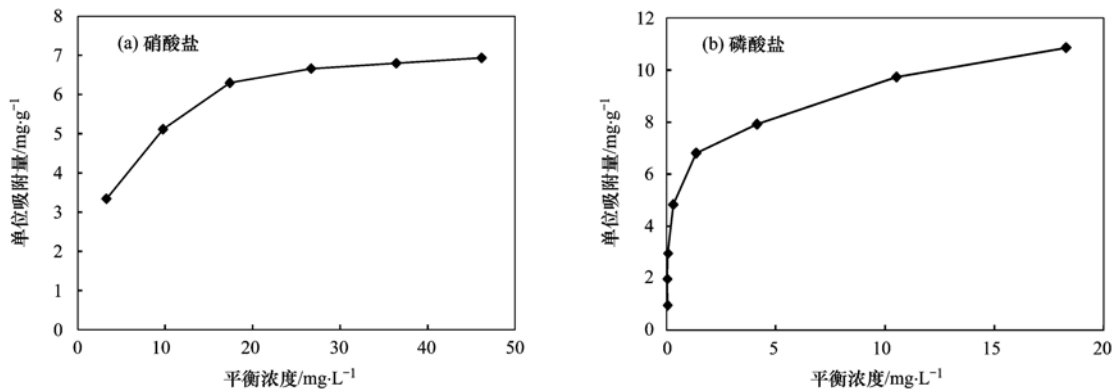


图 3 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附等温线
Fig. 3 Adsorption isotherms of nitrate and phosphate on Zr-CTAC modified activated carbon

Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Redushkevich (D-R) 这 3 种等温吸附模型常用来描述吸附剂对吸附质的吸附等温过程,它们的线性方程分别见公式 (6)、(7) 和 (8)^[25].

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}K_L}$$
 (6)

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n}\ln(c_e)$$
 (7)

$$\ln(q_e) = \ln(q_0) - \gamma\varepsilon^2$$
 (8)

Langmuir 方程式 (6) 中, q_e 和 $q_{\max}$ 分别为 Zr-CTAC 改

性活性炭对水中磷酸盐和硝酸盐的平衡时刻单位吸附量 (mg·g⁻¹) 和最大单位吸附量 (mg·g⁻¹); c_e 为吸附质的平衡浓度 (mg·L⁻¹); K_L 为 Langmuir 吸附常数 (L·mg⁻¹). Freundlich 方程式 (7) 中, K_F 和 $1/n$ 均为 Freundlich 吸附常数. D-R 等温吸附模型方程式 (8) 中, γ 为与吸附平均自由能相关的常数 (mol²·kJ⁻²); ε 等于 $RT\ln(1 + 1/c_e)$; R 为理想气体常数 [8.314 J·(mol·K)⁻¹]; T 为反应温度 (K); c_e 为吸附质平衡浓度 (mol·L⁻¹). 采用无量纲的常数-分离因数 (R_L) 进一步分析 Langmuir 等温吸附模

型. R_L 的计算公式见公式(9)^[24].

$$R_L = 1/(1 + c_0 K_L) \quad (9)$$

式中, c_0 为溶液初始吸附质浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 如果 $0 < R_L < 1$, 则吸附过程属于优惠吸附^[24]. D-R 等温吸附模型的常数 γ 常用来计算平均吸附自由能 E ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 它的表达式见公式(10)^[25].

$$E = 1/\sqrt{2\gamma} \quad (10)$$

表 2 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐和磷酸盐的等温吸附模型参数值和拟合相关系数

Table 2 Isotherm model parameters and correlation coefficients for nitrate and phosphate adsorption onto Zr-CTAC modified activated carbon

吸附质类型	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型			D-R 等温吸附模型			
	$q_{\max}$ $/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_L $/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2	q_0 $/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	γ $/\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$	E $/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	R^2
硝酸盐	7.58	0.241	0.999	2.56	0.281	0.936	0.284	0.002 62	13.8	0.955
磷酸盐	10.9	1.53	0.994	4.93	0.325	0.836	0.267	0.001 80	16.7	0.976

由表 2 可以看出, Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温吸附模型对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐实验数据的拟合相关系数 (R^2) 均大于 0.900, 说明这 3 种等温吸附模型均可以较好地用来描述 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附过程. Langmuir 等温吸附模型假定吸附剂表面均一, 各处吸附能相同, 并且吸附剂对吸附质的吸附属于单分子层吸附^[1]. 与 Freundlich、D-R 等温吸附模型相比, Langmuir 等温吸附模型对硝酸盐吸附实验的拟合相关系数最高, 这说明 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附比较符合 Langmuir 等温吸附模型的假设, 该吸附属于单分子层吸附. 计算得到的 R_L 值大于 0 且小于 1, 这说明 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附属于优惠吸附. 根据 Langmuir 模型计算得到的 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的最大单位吸附量为 $7.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH 7 和反应温度 303 K).

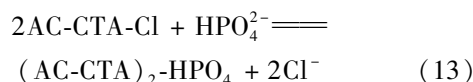
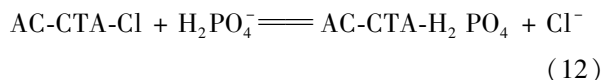
从表 2 还可以看出, Langmuir 和 D-R 等温吸附模型对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中磷酸盐实验数据的拟合相关系数 (R^2) 均大于 0.900, 而 Freundlich 等温吸附模型对实验数据的拟合相关系数 (R^2) 小于 0.900. 这说明 Langmuir 和 D-R 等温吸附模型均可以较好地用于描述 Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的吸附. 与 D-R 模型相比, Langmuir 模型可以更好地用于描述 Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的吸附, 这说明 Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的吸附比较符合 Langmuir 等温吸附模型的假设, 该吸附属于单分子层吸附. 计算得到的 R_L 值大于 0 且小于 1, 这说明 Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的吸附属于优惠吸附. 通过

E 值的大小可以用来判别吸附的反应类型. 如果 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < E < 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吸附反应属于离子交换吸附. 若 $E > 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吸附反应属于化学吸附^[26].

Langmuir、Freundlich 和 D-R 这 3 种等温吸附模型对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中磷酸盐和硝酸盐实验数据的拟合结果见表 2.

Langmuir 等温吸附模型计算得到 Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的最大单位吸附量为 $10.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH 7 和反应温度 303 K).

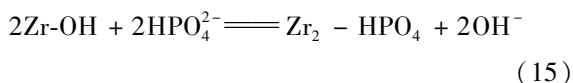
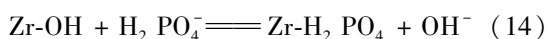
活性炭本身对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附能力较差^[10,11]. 与本研究所用的原始活性炭相比, Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附能力大大提高, 这主要归功于活性炭表面负载的锆氧化物 (或氢氧化物) 和阳离子表面活性剂 CTAC. 阳离子表面活性剂 CTAC 的疏水基团通过疏水作用被负载到活性炭的表面, CTAC 带正电的亲水端暴露于水中, 使活性炭表面带上永久性的正电. 因此, Zr-CTAC 改性活性炭可以通过阴离子交换和静电吸引作用吸附水中硝酸盐和磷酸盐. 水中硝酸盐主要以阴离子形式存在. 水中磷酸盐的存在形式主要取决于溶液 pH. 当溶液 pH 为 7 时, 水中磷酸盐的主要存在形式为 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} ^[6]. Zr-CTAC 改性活性炭中阳离子表面活性剂基团与硝酸盐、磷酸盐之间的阴离子交换和静电吸引作用可以通过以下化学方程式加以描述:



式中, AC 是指活性炭; CTA 是指十六烷基三甲基铵阳离子; NO_3^- 是指硝酸根阴离子; H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 是指磷酸根阴离子; Cl^- 是指氯离子.

氢氧化锆的零点电荷 pH_{PZC} 为 5.8 左右^[27]. 当溶液 pH 低于氢氧化锆零点电荷点时, 氢氧化锆表面带正电, 此时静电吸引作用是氢氧化锆吸附水中磷

酸盐的一个机制;当溶液 pH 高于氢氧化锆零电荷点时,氢氧化锆表面带负电,此时静电吸引作用不是氢氧化锆吸附水中磷酸盐的机制^[19]. 因此,当 pH 为 7 时,Zr-CTAC 改性活性炭中锆氧化物或氢氧化物不可能通过静电吸引作用去除水中的磷酸盐. 锆氧化物或氢氧化物可以通过阴离子配位体交换作用吸附去除水中的磷酸盐^[19~21]. 因此,Zr-CTAC 活性炭中锆氧化物或氢氧化物表面的羟基可以通过以下化学方程式与水中磷酸盐进行阴离子配位体交换反应形成配合物,从而去除水中的磷酸盐.



从表 2 可知,根据 D-R 模型计算得到的 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐的平均自由能 E 为 $13.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,介于 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间,说明 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附过程属于离子交换. 这证实了 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐的主要机制是阴离子交换和静电吸引作用. 根据 D-R 模型计算得到 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中磷酸盐的平均自由能 $E > 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明 Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的吸附过程既包括离子交换作用又包括化学吸附作用. 这证实了 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中磷酸盐的主要机制既包括阴离子交换和静电吸引作用,又包括配位体交换作用.

2.5 溶液 pH 对吸附的影响

pH 不仅能够影响溶液中吸附质存在形态,而且可以影响吸附剂表面基团的存在形式,因此研究 pH 的变化对吸附剂吸附水中吸附质的影响十分必要. 图 4 为溶液 pH 对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐和磷酸盐的影响(硝酸盐 c_0 为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,磷酸

盐 c_0 为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,吸附剂投加浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 7, T 为 303 K, t 为 24 h). 从图 4(a) 可以看出,当 pH 从 3 增加到 5 时,Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力明显下降;当 pH 由 5 增加到 10 时,Zr-CTAC 改性活性炭对硝酸盐的吸附能力基本不变;当 pH 由 10 增加到 12 时,Zr-CTAC 改性活性炭对硝酸盐的吸附能力急剧下降. 说明较低的 pH 有利于 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附,而高的 pH 则不利于 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附. 当溶液 pH 较低(pH < 5)时,溶液中大量的 H^+ 离子会使得活性炭表面正电荷基团较多,导致通过静电吸引作用去除的硝酸盐量较多,从而导致 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附能力较强. 当溶液 pH 由 10 增加到 12 时,活性炭表面的负电荷数量增加,导致活性炭和硝酸盐之间的静电排斥作用增强,从而导致 Zr-CTAC 改性活性炭对硝酸盐的吸附能力下降^[11]. 此外,当溶液 pH 由 10 增加到 12 时,溶液中 OH^- 浓度明显增加,导致溶液中 OH^- 与硝酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭表面上吸附位的竞争作用加强,从而导致 Zr-CTAC 改性活性炭对硝酸盐的去除能力下降^[11].

从图 4(b) 可以看出,当 pH 3 ~ 6 时,Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的吸附能力较高;当 pH 由 6 增加到 9 时,Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的吸附能力略微下降;当 pH 由 9 增加到 12 时,Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的吸附能力明显下降. 说明较低的 pH 有利于 Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的吸附,而较高的 pH 则不利于对磷酸盐的吸附. 当 pH 3 ~ 12,水中的磷酸盐主要以阴离子形式存在. 当 pH 3 ~ 6 时,Zr-CTAC 改性活性炭中锆氧化物或氢氧化物表面带正电荷,有利于通过静电吸引作用吸附水中带负电荷的磷酸盐,从而

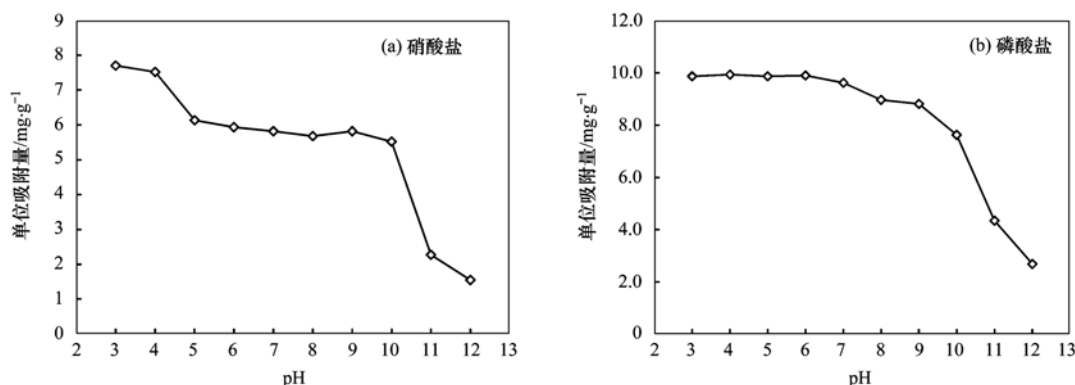


图 4 溶液 pH 对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐和磷酸盐的影响

Fig. 4 Effects of solution pH on the adsorption of nitrate and phosphate on Zr-CTAC modified activated carbon

导致 Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的吸附能力较高。当 pH 超过 6 时, Zr-CTAC 改性活性炭中锆氧化物或氢氧化物表面带负电荷, 此时锆氧化物或氢氧化物不可能通过静电吸引作用吸附水中带负电荷的磷酸盐。当 pH 由 6 增加到 12 时, Zr-CTAC 改性活性炭中锆氧化物(或氢氧化物)表面携带更多的负电荷, 锆氧化物(或氢氧化物)与水中磷酸盐之间的静电斥力增强, 这不利于水中带负电的磷酸根阴离子向吸附剂表面迁移, 从而导致 Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐吸附能力的下降。

2.6 共存阴离子对吸附的影响

实际废水中可能含有 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等常见的阴离子, 它们的存在可能会影响实际应用中 Zr-CTAC 改性活性炭对硝酸盐和磷酸盐的吸附去除。因此, 考察 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等常见阴离子对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐和磷酸盐的影响程度是非常必要的。图 5 为溶液共存 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐和磷酸盐的影响(硝酸盐 c_0 为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 磷酸盐 c_0 为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 7, 吸附剂投加浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, T 为 303 K , t 为 24 h)。由图 5

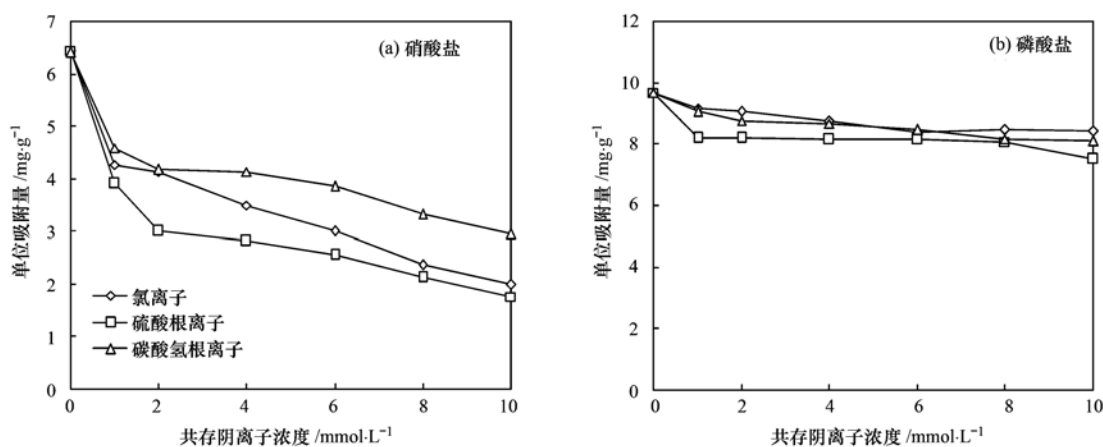


图 5 共存阴离子对 Zr-CTAC 改性活性炭去除水中硝酸盐和磷酸盐的影响

Fig. 5 Effects of coexisting anions on the adsorption of nitrate and phosphate on Zr-CTAC modified activated carbon

2.7 共存硝酸盐和磷酸盐对吸附的影响

实际废水中可能同时存在硝酸盐和磷酸盐。为了能应用 Zr-CTAC 改性活性炭同时吸附去除废水中的硝酸盐和磷酸盐, 探讨共存磷酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附硝酸盐的影响, 以及探讨共存硝酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附磷酸盐的影响是必要的。图 6(a) 为溶液共存磷酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐的影响(硝酸盐 c_0 为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 吸附剂投加浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, T 为 303 K ,

(a) 可见, 溶液中共存的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐产生较强的抑制作用。溶液中共存的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子会与硝酸盐竞争 Zr-CTAC 改性活性炭中阳离子表面活性剂基团的活性吸附位点, 从而抑制了 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的吸附。 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附硝酸盐产生较强的抑制作用, 这说明阴离子交换和静电吸引作用是 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐的主要机制。由图 5(b) 可见, 溶液中共存的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子略微抑制了 Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的吸附。这说明 Zr-CTAC 改性活性炭对水中的磷酸盐具备较强的选择性吸附作用。如果磷酸盐主要通过静电力作用以外层配合物的形式被吸附到吸附剂表面, 则离子强度会抑制吸附过程; 如果磷酸盐主要以内层配合物的形式被吸附到吸附剂表面, 则离子强度对吸附过程无影响或促进吸附过程^[28]。图 5(b) 的实验结果说明了 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中磷酸盐的机制既包括阴离子交换和静电吸引作用, 又包括配位体交换作用。

pH 为 7, t 为 24 h)。由图 6(a) 可以看出, 随着溶液中共存的磷酸根离子浓度由 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的单位吸附量由 $8.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降至 $4.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这说明溶液中共存的磷酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中硝酸盐产生较大的负面影响。磷酸盐和硝酸盐均可以通过阴离子交换和静电吸引作用被 Zr-改性活性炭中阳离子表面活性剂带正电荷的基团所吸附。水中共存的磷酸盐会与硝酸盐竞争 Zr-CTAC 改

性活性炭中阳离子表面活性剂带正电荷基团的活性吸附位点,从而导致 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐吸附能力的下降。

图 6(b) 为溶液共存硝酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中磷酸盐的影响 (磷酸盐 c_0 为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 吸附剂投加浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, T 为 303 K , pH 为 7 , t 为 24 h)。由图 6(b) 可见,当溶液共存的硝酸盐浓度由 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐的单位吸附量由 $9.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到了 $8.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,这说明溶液共存的硝酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中磷酸盐

产生了轻微的负面影响。Zr-CTAC 改性活性炭吸附水中磷酸盐的吸附位不仅包括带正电的阳离子表面活性剂带正电荷的基团,而且包括锆氧化物或氢氧化物表面的羟基基团。溶液共存的硝酸盐会抑制 Zr-CTAC 改性活性剂中阳离子表面活性剂带正电荷基团对磷酸盐的吸附 (通过阴离子交换和静电吸引作用),而不会抑制 Zr-CTAC 改性活性炭中锆氧化物或氢氧化物表面羟基基团对水中磷酸盐的吸附 (通过配位体交换作用),从而使得溶液共存硝酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附磷酸盐的负面影响较弱。

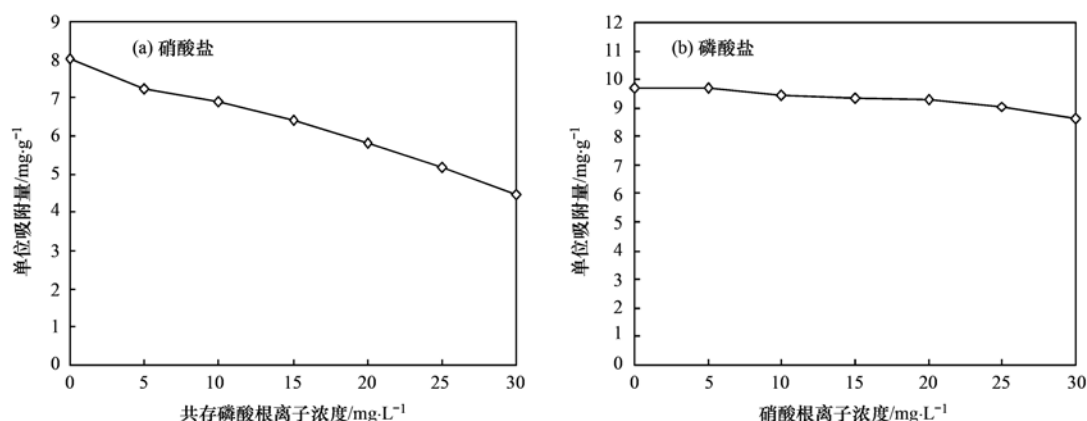


图 6 溶液共存磷酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附硝酸盐的影响和溶液共存硝酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附磷酸盐的影响

Fig. 6 Effects of phosphate anions on the removal of nitrate by Zr-CTAC modified activated carbon and effect of nitrate anions on the removal of phosphate by Zr-CTAC modified activated carbon

2.8 再生研究

吸附剂的再生研究对于吸附剂的实际应用而言是非常重要的。本研究采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液对吸附硝酸盐后的 Zr-CTAC 改性活性炭进行再生,实验结果发现, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液对吸附硝酸盐后的 Zr-CTAC 改性活性炭的解吸率达到 90%。这说明 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液可以很好地对吸附硝酸盐后 Zr-CTAC 改性活性炭进行再生。本研究采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液对吸附磷酸盐后的 Zr-CTAC 改性活性炭进行再生,实验结果发现, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液对吸附磷酸盐后的 Zr-CTAC 改性活性炭的解吸率达到 78%。这说明 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液可以较好地吸附磷酸盐后 Zr-CTAC 改性活性炭进行再生。

3 结论

(1) Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的去除率随吸附剂投加量的增加而增加,单位吸附量随吸附剂投加量的增加而降低。

(2) Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附动力学过程可以采用准二级动力学方程来描述。Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐的等温吸附平衡数据可以采用 Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温吸附模型加以描述, Zr-CTAC 改性活性炭对水中磷酸盐等温吸附平衡数据可以采用 Langmuir 和 D-R 等温吸附模型加以描述。根据 Langmuir 模型计算得到的 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的最大吸附量分别为 $7.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $10.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 高的 pH 不利于 Zr-CTAC 改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附。水中共存的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子均会抑制 Zr-CTAC 改性活性炭对硝酸盐和磷酸盐的吸附,且对吸附硝酸盐的抑制作用较强而对吸附磷酸盐的抑制作用较弱。水中共存的磷酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附硝酸盐的抑制作用较强,而水中共存的硝酸盐对 Zr-CTAC 改性活性炭吸附磷酸盐的抑制作用较弱。

(4) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液可以使 90% 左右吸附

到 Zr-CTAC 改性活性炭表面上的硝酸盐解吸下来。 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液可以使 78% 左右吸附到 Zr-CTAC 改性活性炭表面上的磷酸盐解吸下来。

(5) Zr-CTAC 改性活性炭对硝酸盐的主要吸附机制包括阴离子交换作用和静电吸引作用,对磷酸盐的主要吸附机制包括配位体交换作用、静电吸引作用和阴离子交换作用。

参考文献:

- [1] Jiang H L, Chen P H, Luo S L, *et al.* Synthesis of novel nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2/\text{chitosan}$ and its application for removal of nitrate and phosphate [J]. *Applied Surface Science*, 2013, **284**: 942-949.
- [2] Hamoudi S, Belkacemi K. Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling [J]. *Fuel*, 2013, **110**: 107-113.
- [3] Nanchaiaiah Y V, Venugopalan V P. Denitrification of synthetic concentrated nitrate wastes by aerobic granular sludge under anoxic conditions [J]. *Chemosphere*, 2011, **85**(4): 683-688.
- [4] Schoeman J J, Steyn A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa [J]. *Desalination*, 2003, **155**(1): 15-26.
- [5] Menkouchi Sahli M A, Annouar S, Mountadar M, *et al.* Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electrodialysis [J]. *Desalination*, 2008, **227**(1-3): 327-333.
- [6] Su Y, Cui H, Li Q, *et al.* Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles [J]. *Water Research*, 2013, **47**(14): 5018-5026.
- [7] Sowmya A, Meenakshi S. A novel quaternized resin with acrylonitrile/divinylbenzene/vinylbenzyl chloride skeleton for the removal of nitrate and phosphate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **257**: 45-55.
- [8] Olgun A, Atar N, Wang S B. Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **222**: 108-119.
- [9] Sowmya A, Meenakshi S. Zr(IV) loaded cross-linked chitosan beads with enhanced surface area for the removal of nitrate and phosphate [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, **69**: 336-343.
- [10] Wang Z F, Shi M, Li J H, *et al.* Influence of moderate pre-oxidation treatment on the physical, chemical and phosphate adsorption properties of iron-containing activated carbon [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(3): 519-528.
- [11] Nunell G V, Fernández M E, Bonelli P R, *et al.* Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, **44**: 87-95.
- [12] Chen W F, Zhang Z Y, Li Q, *et al.* Adsorption of bromate and competition from oxyanions on cationic surfactant-modified granular activated carbon (GAC) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **203**: 319-325.
- [13] Hong H J, Kim H, Baek K, *et al.* Removal of arsenate, chromate and ferricyanide by cationic surfactant modified powdered activated carbon [J]. *Desalination*, 2008, **223**(1-3): 221-228.
- [14] 陈维芳, 王宏岩, 于哲, 等. 阳离子表面活性剂改性的活性炭吸附砷(V)和砷(III) [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(12): 3197-3204.
- [15] Choi H D, Jung W S, Cho J M, *et al.* Adsorption of Cr(VI) onto cationic surfactant-modified activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(2-3): 642-646.
- [16] 郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 等. 氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4325-4332.
- [17] Lin S Y, Chen W, Cheng M T, *et al.* Investigation of factors that affect cationic surfactant loading on activated carbon and perchlorate adsorption [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, **434**: 236-242.
- [18] Cui H, Li Q, Gao S A, *et al.* Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, **18**(4): 1418-1427.
- [19] Liu H L, Sun X F, Yin C Q, *et al.* Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151**(2-3): 616-622.
- [20] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **297**(2): 426-433.
- [21] 林建伟, 詹艳慧, 陆霞. 锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附特性 [J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(11): 2023-2031.
- [22] Rodrigues L A, Maschio L J, da Silva R E, *et al.* Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by hydrous zirconium oxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **173**(1-3): 630-636.
- [23] 霍蕾, 杨琦, 尚海涛. 粒状羟基氧化铁对废水中硝酸盐的吸附 [J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(9): 3058-3062.
- [24] Sen T K, Afroze S, Ang H M. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata* [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, **218**(1-4): 499-515.
- [25] Halajnia A, Oustan S, Najafi N, *et al.* The adsorption characteristics of nitrate on Mg-Fe and Mg-Al layered double hydroxides in a simulated soil solution [J]. *Applied Clay Science*, 2012, **70**: 28-36.
- [26] 李佳, 林建伟, 詹艳慧, 等. 铜改性沸石对水中磷酸盐和铵的去除性能 [J]. *上海海洋大学学报*, 2012, **21**(5): 800-808.
- [27] 董庆洁, 周学永, 邵仕香, 等. 锆、铁水合氧化物对磷酸根的吸附 [J]. *离子交换与吸附*, 2006, **22**(4): 363-368.
- [28] Zhang G S, Liu H J, Liu R P, *et al.* Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **335**(2): 168-174.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 15, 2015

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: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行