

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第6期

Vol.37 No.6

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

双级虚拟撞击采样器应用于固定污染源 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 排放测量	蒋靖坤, 邓建国, 李振, 马子轲, 周伟, 张强, 段雷, 郝吉明 (2003)
黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合	陈卉, 杨素英, 李艳伟, 银燕, 张泽锋, 于兴娜, 康娜, 严殊祺, 夏航 (2008)
沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的观测研究	苗红妍, 温天雪, 王璐, 徐慧 (2017)
南京夏秋季节大气干沉降水溶性离子特征及来源分析	秦阳, 朱彬, 邹嘉南, 庞博 (2025)
太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征	曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 郭文帝, 何秋生, 王新明 (2034)
2014 年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系	程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 王欣, 邹宁, 陈晨, 孟凡 (2041)
机动车尾气烟尘中烷烃和有机酸的组成	袁佳雯, 刘刚, 李久海, 徐慧 (2052)
DOC/CCRT 老化对柴油公交车气态物排放特性的影响	楼狄明, 贺南, 谭丕强, 胡志远 (2059)
紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附	李桥, 雍毅, 丁文川, 侯江, 高屿涛, 曾晓岚 (2065)
三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征	江韬, 卢松, 王齐磊, 白薇扬, 张成, 王定勇, 梁俭 (2073)
三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征	王齐磊, 江韬, 赵铮, 梁俭, 木志坚, 魏世强, 陈雪霜 (2082)
高分辨率降水氧氮同位素变化及洞穴水响应: 以河南鸡冠洞为例	孙喆, 杨琰, 张萍, 刘肖, 梁沙, 张娜, 聂旭东, 梁胜利, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (2093)
不同雨强条件下河流水质对流域土地利用类型与格局空间响应	季香, 刘红玉, 李玉凤, 皋鹏飞, 孙一鸣, 李玉玲 (2101)
丹江口水库沉积物重金属背景值的确定及潜在生态风险评估	赵丽, 王雯雯, 姜霞, 王书航, 李佳璐, 陈俊伊 (2113)
滴水湖及其环湖水系沉积物、土壤中多氯联苯的空间分布特征及风险评价	王薛平, 黄星, 毕春娟, 贾晋璞, 郭雪, 陈振楼 (2121)
粤桂水源地有机氯农药的污染特征及生态风险	阳宇翔, 刘昕宇, 詹志薇, 解启来, 汤嘉骏, 欧阳培毓, 陈镇新, 徐晨 (2131)
鄱阳湖浮游植物叶绿素 a 及营养盐浓度对水位波动的响应	刘霞, 刘宝贵, 陈宇炜, 高俊峰 (2141)
周期性的温度扰动对藻类群落结构演替的影响	贡丹丹, 刘德富, 张佳磊, 杨正健, 朱晓明, 谭纤茹 (2149)
溴酸盐对普通小球藻的生长以及生理特性的影响	王执伟, 刘冬梅, 张文娟, 崔福义 (2158)
微囊藻水华对水体中氮转化及微生物的影响	李洁, 张思凡, 肖琳 (2164)
城市污染河道沉积物碳氮赋存对有机质分解的影响	唐千, 刘波, 王文林, 邢鹏, 袁婧雯, 嵇玮, 沈晓宇, 季家乐 (2171)
两亲性共聚物共混 PVDF 超滤膜的界面性质与抗蛋白质污染的研究	孟晓荣, 鲁冰雪, 付东会, 辛晓强, 唐卫婷 (2179)
巯基改性海泡石吸附水中的 Hg(II)	谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 刘江 (2187)
改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征	唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 胡洁丽, 张聪 (2195)
UiO-66 对废水中二氯苯氧乙酸的吸附特性	任天昊, 杨智临, 郭琳, 陈海, 杨琦 (2202)
对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附机制及表面形研究	王哲, 黄国和, 安春江, 陈莉荣, 张思思 (2211)
高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的吸附特性	牛鹏举, 魏世勇, 方敦, 但悠梦 (2220)
硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响	周彦卿, 郝瑞霞, 王珍, 朱晓霞, 万京京 (2229)
单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响	马航, 朱强, 朱亮, 李祥, 黄勇, 魏凡凯, 杨朋兵 (2235)
钛盐混凝剂调对活性污泥絮体理化性质的影响作用机制	王彩霞, 张伟军, 王东升, 王庆飞, 喻德忠 (2243)
城市污水管网中产甲烷菌的分布特性规律	孙光溪, 金鹏康, 宋吉娜, 王先宝, 杨柯瑶 (2252)
低 DO 下 AGS-SBR 处理低 COD/N 生活污水长期运行特征及种群分析	信欣, 管蕾, 姚艺朵, 羊依金, 郭俊元, 程庆峰 (2259)
微丝菌 (<i>Microthrix parvicella</i>) 原位荧光杂交 (FISH) 定量过程的条件优化	王润芳, 张红, 王琴, 王娟, 顾剑, 齐嵘, 杨敏 (2266)
基于高通量测序解析碳化温度对麻杆电极微生物群落影响	吴义诚, 贺光华, 郑越, 陈水亮, 王泽杰, 赵峰 (2271)
1 株高效去除氨氮的红假单胞菌的分离鉴定及特性	黄雪娇, 杨冲, 倪九派, 李振刚 (2276)
长期保护性耕作制度下紫色土剖面无机磷变化特征	韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳 (2284)
有机物料对两种紫色土氮素矿化的影响	张名豪, 卢吉文, 赵秀兰 (2291)
生物质炭和秸秆配合施用对土壤有机碳转化的影响	张婷, 王旭东, 逢萌雯, 刘恩新, 白如霞, 黎妮, 王钰莹 (2298)
多元统计与铅同位素示踪解析旱地垂直剖面土壤中重金属来源	孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 苏光明, 王晓明 (2304)
苏南某镇土壤重金属污染的景观格局特征	陈昕, 潘剑君, 王文勇, 李炳亚 (2313)
河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价	刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 苗娟, 周鸣, 关凤杰 (2322)
杭州蔬菜基地重金属污染及风险评价	龚梦丹, 朱维琴, 顾燕青, 李淑英, 加那提·吐尼克 (2329)
土壤溶解性有机质荧光特征及其与铜的络合能力	田雨, 王学东, 陈潇霖, 华珞 (2338)
添加稳定剂对尾矿土中砷形态及转换机制的影响	陈志良, 赵述华, 钟松雄, 桑燕鸿, 蒋晓璐, 戴玉, 王欣 (2345)
应用 SHIME 模型研究肠道微生物对土壤中镉、铬、镍生物可给性的影响	尹乃毅, 都慧丽, 张震南, 蔡晓琳, 李泽蛟, 孙国新, 崔岩山 (2353)
不同基因型杨树的光合特征与臭氧剂量的响应关系	辛月, 高峰, 冯兆忠 (2359)
苾芻对 5 种羊茅属植物根系分泌的几类低分子量有机物的影响	潘声旺, 袁馨, 刘灿, 李亚阗, 杨婷, 唐海云, 黄方玉 (2368)
维管束植物樟树和马尾松叶组织氮、硫含量指示贵阳地区大气氮、硫沉降的空间变化	徐宇, 肖化云, 郑能建, 张忠义, 瞿玲露, 赵晶晶 (2376)
苏北潮滩温室气体排放的时空变化及影响因素	许鑫王豪, 邹欣庆, 刘晶茹 (2383)
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ 复合物的制备及可见光催化降解 MO	张志贝, 李小明, 陈飞, 杨麒, 钟宇, 徐秋翔, 杨伟强, 李志军, 陈寻峰, 谢伟强 (2393)
海南省淘汰落后产能政策的污染物协同减排效应评价	耿静, 任丙南, 吕永龙, 王铁宇 (2401)
《环境科学》征订启事 (2130) 《环境科学》征稿简则 (2251) 信息 (2178, 2344)	

紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附

李桥^{1,2}, 雍毅², 丁文川¹, 侯江², 高屿涛², 曾晓岚¹

(1. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 四川省环境保护科学研究院, 成都 610041)

摘要: 采用 365 nm 紫外光辐照改性椰壳生物炭, 以提升对挥发性有机污染物 (VOCs) 的吸附性能. 选取苯和甲苯两种典型的 VOCs 为吸附质, 考察了改性前后生物炭的吸附穿透曲线. 结果表明, 紫外辐照改性后的生物炭其吸附性能显著增加, 对苯和甲苯的饱和吸附量分别由 $7.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $7.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 提升至 $122.80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $236.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附穿透时间也由 1 min 和 2 min 大大延长至 390 min 和 620 min. 生物炭表面理化特征分析表明, 紫外辐照增大了生物炭表面含氧官能团的含量和外比表面积, 这可能是改性生物炭吸附性能提升的关键因素. Yoon-Nelson、Thomas 和 BDST 模型均能很好地模拟改性生物炭对不同浓度苯和甲苯的吸附过程, 其相关系数大于 0.992. 热重分析结果表明, 紫外辐射对生物炭的热稳定性影响甚微. 改性生物炭吸附饱和后, 可经热再生后重复利用, 对甲苯的吸附重复利用 5 次后仍有较高的吸附能力.

关键词: 紫外辐照; 生物炭; 挥发性有机污染物 (VOCs); 吸附; 模型; 再生

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)06-2065-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.06.009

Studies of Dynamic Adsorption Behavior of VOCs on Biochar Modified by Ultraviolet Irradiation

LI Qiao^{1,2}, YONG Yi², DING Wen-chuan¹, HOU Jiang², GAO Yu-tao², ZENG Xiao-lan¹

(1. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Area's Ecology and Environment, Ministry of Education, Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Sichuan Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Coconut shell based biochar was modified by ultraviolet irradiation with UV light at a wavelength of 365 nm in order to enhance the adsorption capacity for volatile organic compounds (VOCs). The breakthrough curves of biochars for adsorbing two typical VOCs (benzene and toluene) were examined. The results showed that the adsorption capacity of modified biochar was greatly increased. The saturation adsorption capacity of modified biochar for benzene and toluene was increased to $122.80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $236.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, comparing to that of the pristine biochar ($7.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $7.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively). The breakthrough time of modified biochar for benzene and toluene (390 min and 620 min) was also drastically prolonged as compared to the raw biochar (1 min and 2 min). The characterization analysis of biochars suggested that the carboxylic groups and external surface area were largely enriched, which might be the main factor responsible for the enhanced adsorption of the two VOCs on the modified biochar. The processes of adsorbing benzene and toluene at different concentrations on modified biochar were fitted by Yoon-Nelson, Thomas and BDST models. The result demonstrated that these three models could provide good fitting and the correlation coefficients were all above 0.992. The TG-DTG result proved that ultraviolet irradiation had little effect on the thermal stability of biochar. The modified biochar after adsorption saturation could be reused after thermal regeneration and the regenerated char also had high adsorption capacity after five times of repeated utilization.

Key words: ultraviolet irradiation; biochar; volatile organic compounds (VOCs); adsorption; models; regeneration

挥发性有机污染物 (VOCs) 属于碳氢化合物, 美国环境保护署 (EPA) 将其定义为除 CO、CO₂、金属碳化物、碳酸盐和碳酸铵外的所有参与大气光化学反应的碳化合物. VOCs 通常以气态形式存在, 对人体健康和整个生态环境有着巨大的危害^[1,2]. 对含 VOCs 废气的处理目前常采用生物法处理^[3] 和吸附剂吸附^[4,5]. 其中, 吸附技术具有操作简单, 处理效率高等优点而被广泛使用. 然而, 以活性炭为主要吸附剂的吸附技术因活性炭生产成本较高, 而限制其大规模的应用.

近年来出现的生物炭材料, 具有环境友好、制备原材料广泛、生产成本低等特点, 引起了极大关注^[6]. 研究表明, 生物炭可作为吸附剂用于水体和土壤环境的中有机污染物质吸附^[7~9]. 然而, 这种低廉的生物炭材料用于大气有机污染物吸附的研究还鲜有报道. 本研究发现, 生物炭可作为吸附剂用

收稿日期: 2015-12-21; 修订日期: 2016-01-19

基金项目: 重庆市基础与前沿研究计划项目 (CSTC2014JCYJA20019); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07102-001/004)

作者简介: 李桥 (1985 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为生物炭材料及环境污染控制技术, E-mail: chidilq@163.com

于气体中 VOCs 的吸附,但其吸附量较低. 因此,如何提高生物炭吸附性能成为一个关键性因素. 大量研究证实,生物炭的吸附量与表面官能团和比表面积有极大关系^[10~12],可通过酸碱处理、化学氧化和化学接枝等手段改性生物炭表面理化性质来提高其吸附性能^[13~15]. 然而,化学湿法改性方法经济成本相对较高,同时改性过程中还有可能产生二次污染等问题,亟需新的改性技术.

有研究发现,利用紫外辐射可在一些高分子聚合物表面引入含氧官能团^[16~18],这意味着利用这种紫外光接枝手段改性生物炭有可能提高其吸附能力. 紫外光按波长可以分为长波紫外(UVA, 315 ~ 380 nm)、中波紫外(UVB, 280 ~ 315 nm)、短波紫外(UVC, 200 ~ 280 nm)和真空紫外(UVD, 100 ~ 200 nm) 4 个波段,而其中多以 254 nm 的中波紫外光接枝研究为主. 最近一些研究表明,以 365 nm 为主的长波紫外线也可以引起材料表面羧基等极性基团增加^[19,20],这种紫外光接枝方法的主要原理为自由基聚合机制,主要利用紫外光引发单体在聚合物表面进行接枝聚合^[21]. 产生 365 nm 紫外线的光源主要是高压汞灯,而产生 254 nm 紫外线的光源主要是低压汞灯. 由于高压汞灯功率大,寿命长,更利于工业化应用,而且长波紫外光比中短波紫外光具有更强的穿透能力,研究长波紫外辐射改性生物炭则更具实际应用价值.

据此,本研究选取苯和甲苯两种典型的挥发性有机污染物作为吸附质,利用 365 nm 紫外光改性生物炭,对比分析了改性前后生物炭的吸附性能,并对改性生物炭在不同吸附质浓度下的动态吸附穿透曲线进行模型拟合,以及对吸附饱和后的改性生物炭进行了重复利用分析,以期生物炭用于 VOCs 气体处理提供理论依据与工业化应用指导.

1 材料与方法

1.1 生物炭制备与改性

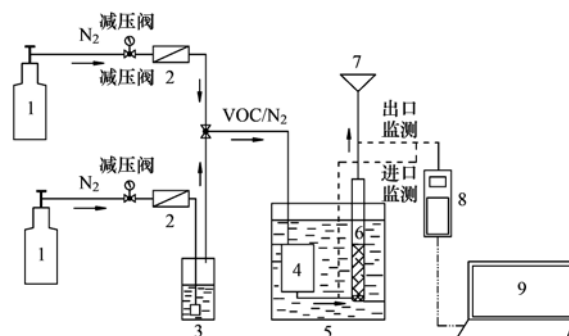
椰子壳取自海南省海口市,热解之前,将其破碎成直径 2 ~ 4 mm 颗粒,并用去离子水清洗去除灰尘,然后在 100℃ 下烘干. 将烘干后的椰子壳在管式热解炉(SGMT100, 洛阳西格玛炉业有限公司)中热解. 热解温度设定为 700℃,升温速率为 10℃·min⁻¹,达到设定温度后继续热解 2 h,随后冷却至室温,全过程以氮气为保护气体,流量为 400 mL·min⁻¹. 热解残渣经研磨后,过 25 目和 40 目筛子,取得的截留物即为制得的椰壳生物炭样品,记为

Y700.

将椰壳生物炭样品均匀铺撒在直径 15 cm 的玻璃培养皿中,铺撒厚度约 2 mm,然后将其置于主要波长 365 nm 的 250 W 紫外灯下照射 16 h. 照射期间,利用温控电热板维持生物炭温度为 300℃. 制得的改性生物炭样品记为 M-Y700.

1.2 吸附穿透实验

实验采用高纯氮气鼓泡法产生 VOCs 气体. 其中,高纯氮气含量 ≥ 99.999% (四川侨源气体股份有限公司);鼓泡所用甲苯试剂(≥ 99.5%,成都市科龙化工试剂厂)和苯试剂(≥ 99.5%,成都市科龙化工试剂厂)均为分析纯. 实验装置示意图见图 1.



1. 高纯氮气; 2. 气体质量流量计; 3. VOCs 鼓泡装置(可温度控制); 4. 气体缓冲瓶; 5. 温控水浴锅; 6. 生物炭吸附柱; 7. 尾气处理单元; 8. 便携式 VOC 在线监测仪; 9. 计算机

图 1 实验装置示意

Fig. 1 A schematic representation of adsorption apparatus

实验装置主要由 VOCs 鼓泡单元、吸附柱单元和数据监测单元 3 部分组成. 整个系统配备有气体减压阀、气体质量流量计及温控设备,系统管路采用化学性质极为稳定的聚四氟乙烯管. VOCs 鼓泡单元通过控制两股气体流量和鼓泡装置的温度来实现所需的 VOCs 浓度. 吸附柱为玻璃制品,长 25 cm,直径 1.5 cm,吸附柱置于水浴锅内维持 30℃ 吸附温度. 进出口气体质量浓度检测采用 ppbRAE3000 便携式 VOC 在线监测仪(美国华瑞集团). 每次吸附实验生物炭质量为 3.18 g,进气量为 300 mL·min⁻¹. 当吸附柱出口处气体质量浓度等于进口处气体质量浓度的 5%,视为穿透,从开始吸附到穿透之间的时间为穿透时间;当出口处质量浓度等于进口处质量浓度时,视为吸附饱和,停止实验. 生物炭对苯和甲苯的吸附量通过曲线积分得到,计算公式如下:

$$q_t = \frac{1}{m} \int_0^t Q(\rho_0 - \rho_t) dt \quad (1)$$

式中, m 为生物炭质量, g; q_t 为 t 时刻 VOCs 吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; ρ_0 和 ρ_t 分别为初始时刻和 t 时刻气体质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$; Q 为进气量, $\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

1.3 生物炭再生与重复利用

在吸附温度 30°C , 甲苯进气质量浓度 $5\,545\,\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 质量空速为 $5\,660\,\text{mL}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$ 下进行吸附实验, 直到出口质量浓度达到进气质量浓度, 停止吸附. 将吸附柱中吸附剂取出, 置于管式热解炉 (SGMT100, 洛阳西格玛炉业有限公司) 中, 在氮气保护条件下, 以 202.5°C 温度脱附 6 h 后, 冷至室温, 在相同条件下进行吸附实验, 并以同样的方法重复.

1.4 分析方法

生物炭 BET 比表面积和孔径分析采用 BELSORP-max 比表面积和孔隙率分析仪 (日本 BEL 股份有限公司). 样品 C、H、N、O 元素含量测定采用 vario MACRO cube 元素分析仪 (德国 ELEMENTAR Analysensysteme 股份有限公司). 表面官能团的测定采取 Boehm 滴定法^[22]. 热稳定性分析采用 NETZSCH-STA449F3 热重分析仪 (德国耐

驰科学仪器商贸有限公司).

2 结果与讨论

2.1 生物炭表面理化特征

由图 2(a) 可知, M-Y700 的 N_2 吸附-脱附线平坦区变得陡峭, 说明改性生物炭具有更大的外表面吸附能力^[23], 这与介孔体积和外比表面积增大有关.

图 2(a) 还可以看出, 改性和未改性生物炭均为典型的 I 型等温吸附线, 这在活性炭和沸石吸附过程中比较常见, 表明生物炭孔结构主要以微孔和超微孔存在^[23], 这也正如图 2(b) 和表 1 所示. 显然, 紫外照射使生物炭的微孔和介孔更加丰富. 这可能是因为是在紫外照射条件下, 相连的微孔坍塌逐渐形成不规则的介孔, 从而使得介孔体积增加^[24]. 有趣的是, 孔隙坍塌应该使得微孔减少, 比表面积降低, 然而改性生物炭的微孔体积和比表面积不但没有减少, 反而增大, 这说明紫外辐照使得生物炭也产生了新的微孔^[25].

表 1 生物炭性能参数

Table 1 Performance parameters of biochars			
项目	性能参数	Y700	M-Y700
孔隙结构特征	BET 比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	448.62	639.59
	外比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	1.27	6.46
	微孔体积/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0.19	0.28
	介孔体积/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0.02	0.03
	平均孔径/nm	1.66	1.73
表面酸性官能团含量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	羧基	0.15	0.59
	内酯基	0.09	0.14
	酚羟基	0.04	0.31
	总量	0.28	1.04
	O/%	8.32	25.07
元素组成及元素量比	C/%	85.46	70.01
	H/%	2.22	2.40
	N/%	0.18	0.03
	$n(\text{O})/n(\text{C})$	0.07	0.27
	$n(\text{H})/n(\text{C})$	0.31	0.41

紫外辐照前后生物炭的元素组成及官能团含量变化见表 1. 可以看出, 紫外辐射使生物炭表面酸性官能团含量增加, 特别是羧酸官能团显著增大. 这可能是因为是在紫外改性过程中, 生物炭表面的一些基团 (如苯甲基), 在紫外光和氧气条件下被氧化成羧基^[26~28].

2.2 改性前后生物炭对苯和甲苯的吸附

苯和甲苯在生物炭上的吸附穿透曲线见图 3. 苯和甲苯进气质量浓度 ρ_0 分别为 $2\,785\,\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和

$3\,080\,\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 吸附温度为 30°C , 质量空速为 $5\,660\,\text{mL}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$. 可见, 经过紫外辐照改性的生物炭对苯和甲苯的吸附时间远远大于未经改性生物炭, 其饱和吸附量和穿透时间分别提升了数十倍和数百倍, 表明改性生物炭的吸附性能显著增大, 这可能与改性生物炭更大的外比表面积和更多的表面酸性官能团有关^[12,29]. 由于羧酸官能团有很强的吸电子能力, 可与苯环形成电子-电子复合物^[29], 将苯和甲苯束缚在生物炭表面. 这种苯环与羧酸官能团间的

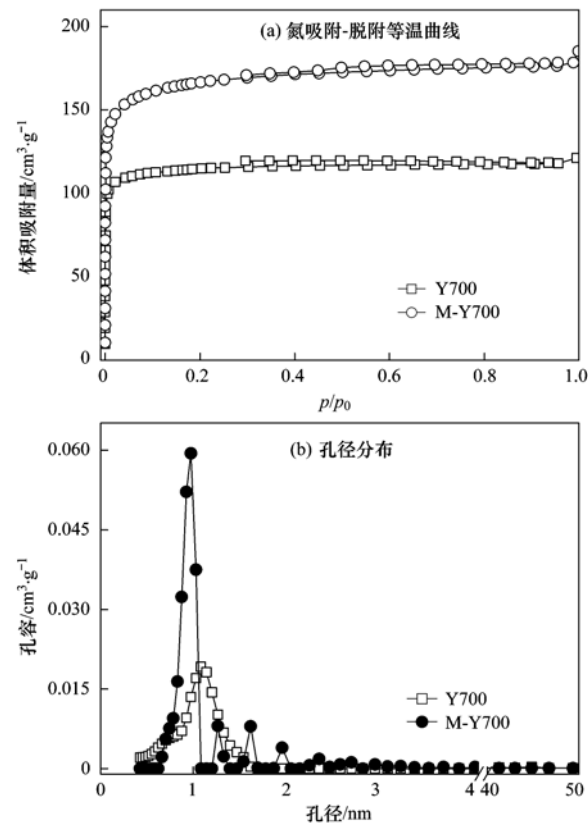


图2 生物炭 N₂ 吸附-脱附等温线与孔径分布

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of biochars

C—H···O 氢键作用力也被之前一些研究证实存在^[30]. 此外,改性生物炭更大的外表面积也增加了吸附质与吸附剂之间的作用几率,这将更有利于对有机物质的吸附^[12].

2.3 不同 VOCs 质量浓度对穿透曲线影响

在质量空速5 660 mL·(h·g)⁻¹,吸附温度 30℃ 条件下,对紫外改性生物炭在不同质量浓度苯和甲苯条件下,进行了动态吸附穿透实验,结果见图 4. 可以看出,随着吸附质浓度的升高,吸附穿透曲线逐渐向前移动,吸附穿透时间缩短. 这主要是因为生物炭表面活性点位数量有限,随着吸附质质量浓度增加,可以很快与生物炭表面活性点位结合,从而导致穿透时间缩短^[31]. 此外,穿透曲线变得越来越陡,这可能由于进气质量浓度的增加,导致其传质驱动力增大,增加了传质区移动速度^[32,33].

2.4 吸附穿透曲线拟合

吸附穿透时间决定吸附剂的运行维护与更换频率,直接关系着吸附剂实际使用性,因此对吸附穿透的预测十分关键^[34,35]. 本研究运用 BDST 模型、Yoon-Nelson 模型和 Thomas 模型对实验数据进行了拟合.

吸附剂	吸附质	饱和吸附量 /mg·g ⁻¹	穿透时间 /min
Y700	苯	7.27	1
M-Y700	苯	122.8	390
Y700	甲苯	7.98	2
M-Y700	甲苯	236.36	620

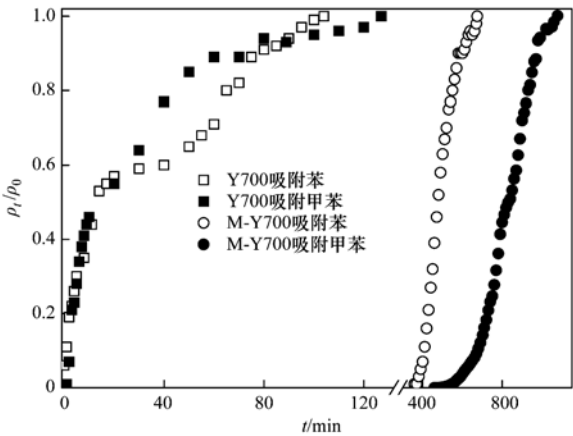


图3 苯和甲苯在生物炭上的吸附穿透曲线

Fig. 3 Breakthrough curves of benzene and toluene on biochars

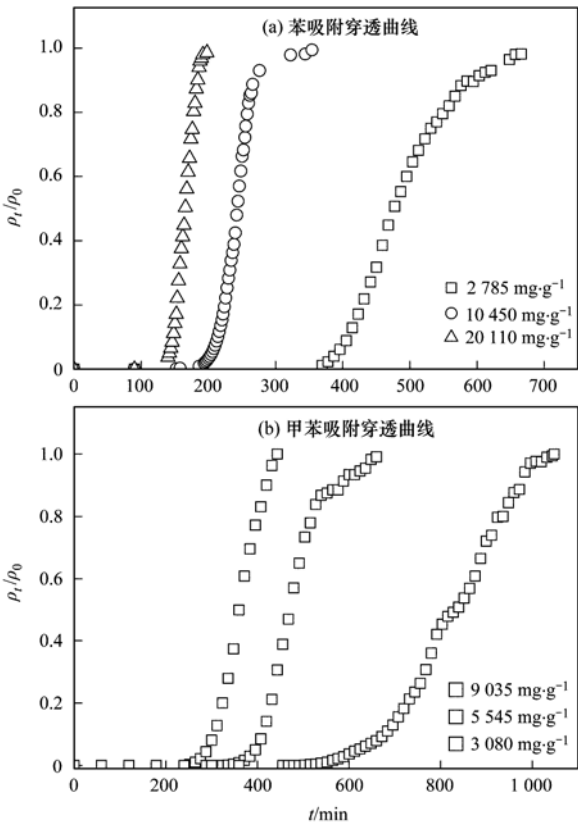


图4 不同质量浓度苯和甲苯在 M-Y700 上的吸附穿透曲线

Fig. 4 Breakthrough curves of benzene and toluene at different concentrations on M-Y700 biochar

2.4.1 Yoon-Nelson 模型拟合结果

Yoon-Nelson 模型是一个半经验模型,因不需考

虑吸附剂、吸附质和吸附床层等特征参数,计算形式简单,得到了广泛的应用.该模型可通过线性回归分析得到吸附速率和穿透 50% 所需时间,其模型公式如下^[36]:

$$\ln \frac{\rho_t}{\rho_0 - \rho_t} = k_{YN}t - \tau k_{TN} \tag{2}$$

式中, ρ_0 和 ρ_t 分别为初始时刻和 t 时刻气体质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; t 为吸附时间, min ; τ 为穿透 50% 所需时间, min ; k_{YN} 为吸附速率常数, min^{-1} . 通过

$\ln \frac{\rho_t}{\rho_0 - \rho_t}$ 对 t 作图,得到 Yoon-Nelson 模型拟合结果,见表 2.

表 2 不同质量浓度下 Yoon-Nelson 模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Yoon-Nelson model at different concentrations of benzene and toluene

吸附质	初始条件			Yoon-Nelson 拟合参数		$t_{0.5}$ (实验值) /min	R^2
	$\rho_0/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$Q/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	m/g	k_{YN}/min^{-1}	τ/min		
苯	2 785	300	3. 18	0. 023 9	484	477	0. 992 6
	10 450	300	3. 18	0. 080 4	242	242	0. 998 9
	20 110	300	3. 18	0. 114 7	165	165	0. 997 5
甲苯	3 080	300	3. 18	0. 014 2	829	829	0. 996 1
	5 545	300	3. 18	0. 023 9	484	373	0. 992 6
	9 035	300	3. 18	0. 038 5	361	361	0. 998 4

从表 2 可知,Yoon-Nelson 模型对不同进气质量浓度苯和甲苯的吸附穿透曲线具有较好的拟合效果,其相关系数 >0.992 . 对比分析实验得出的 $t_{0.5}$ 值和计算所得 τ 值,发现两者几乎一致. 说明 Yoon-Nelson 吸附模型对紫外改性生物炭吸附情况能够很好地预测.

另一方面,吸附速率常数 k_{YN} 值呈现随吸附质量浓度的增加而增大,而吸附穿透时间 τ 值则呈相反变化趋势,这也与目前一些研究结果一致^[37].

2.4.2 Thomas 模型拟合结果

Thomas 模型在 Langmuir 模型基础上,假定没有轴向扩散得出的理想模型,可用于估算饱和吸附量,对工业化应用具有重大意义,其模型公式如下^[38]:

$$\ln \left(\frac{\rho_0}{\rho_t} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_0 m}{Q} - k_{Th} c_0 t \tag{3}$$

式中, k_{Th} 为吸附速率常数, $\text{m}^3 \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$, q_0 为理论吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 通过 $\ln \left(\frac{\rho_0}{\rho_t} - 1 \right)$ 对 t 作图,得到 Thomas 模型拟合结果,见表 3.

表 3 不同质量浓度下 Thomas 模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Thomas model at different concentrations of benzene and toluene

吸附质	初始条件			Thomas 拟合参数		q (实验值) / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
	$\rho_0/\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$Q/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	m/g	$k_{Th} \times 10^{-6}/\text{m}^3 \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$	$q_0/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$		
苯	2 785	300	3. 18	8. 576	127. 09	122. 80	0. 992 6
	10 450	300	3. 18	7. 694	238. 74	231. 85	0. 998 9
	20 110	300	3. 18	5. 705	313. 96	313. 71	0. 997 5
甲苯	3 080	300	3. 18	4. 597	240. 92	236. 36	0. 996 1
	5 545	300	3. 18	4. 309	252. 95	255. 76	0. 992 6
	9 035	300	3. 18	4. 262	307. 90	302. 86	0. 998 4

从表 3 可以看出,生物炭对苯和甲苯的吸附量随着进气质量浓度的增加而增大,这主要是由于高浓度梯度为苯和甲苯的吸附提供了更大的驱动力.此外,Thomas 模型对苯和甲苯吸附穿透曲线拟合的相关系数均 >0.992 ,说明该理论模型与实验数据有相当高的拟合性. 对比分析实验得出的饱和吸附量值和模型计算所得理论值,发现两者相差较小,数据误差基本在 2% 以内,说明 Thomas 吸附模型也能很好地预测生物炭对苯和甲苯的动态吸附.

2.4.3 BDST 模型拟合结果

BDST 模型主要用来描述吸附柱高度与吸附剂吸附穿透之间关系,其模型公式如下^[39]:

$$t = \frac{N_0}{\rho_0 V} Z - \frac{1}{k_B \rho_0} \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho_t} - 1 \right) \tag{4}$$

式中, k_B 为吸附速率常数, $\text{m}^3 \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$; V 为进气量流速, $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$; N_0 为最大吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; Z 为吸附柱中吸附剂的高度, cm . 通过对 t 作图,得到 BDST 模型拟合结果,见表 4.

表 4 不同质量浓度下 DBST 模型拟合参数

吸附质	初始条件				DBST 拟合参数		R^2
	$\rho_0/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$V/\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$	m/g	Z/cm	$k_B\times 10^{-6}/\text{m}^3\cdot(\text{min}\cdot\text{mg})^{-1}$	$N_0\times 10^8/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
苯	2 785	169.9	3.18	5	8.576	0.46	0.992 6
	10 450	169.9	3.18	5	7.694	0.76	0.998 9
	20 110	169.9	3.18	5	5.705	1.13	0.997 5
甲苯	3 080	169.9	3.18	5	4.597	0.87	0.996 1
	5 545	169.9	3.18	5	4.309	0.91	0.992 6
	9 035	169.9	3.18	5	4.262	1.11	0.998 4

从表 4 可以看出,随着吸附质初始质量浓度的增加,使得与生物炭吸附位作用加快,传质驱动力增强,从而导致了吸附速率 k_B 逐渐减小,而最大吸附容量 N_0 逐渐增大. 从对苯和甲苯吸附穿透曲线拟合的相关系数(>0.992)可以看出, DBST 模型与实验数据也具有相当高的拟合性.

2.5 生物炭热再生与重复利用

图 5 为经紫外辐照改性后的生物炭相对于未改性的生物炭的热失重曲线. 可以看出,改性后生物炭在 $30\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的热失重率要高于未改性生物炭,但不超过 1% ,说明紫外辐照对生物炭的热稳定性影响甚微. 值得注意的是,在热解温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以后,紫外改性生物炭的热失重明显大于未改性生物炭. 这可能与紫外改性生物炭上含氧官能团随热解温度升高而逐渐析出有关^[40]. 然而,含氧官能团的破坏势必会影响其吸附能力. 因此,选择合适的温度对生物炭的热再生后重复利用至关重要. 本研究仅以甲苯在改性生物炭上的热脱附及再生后的重复利用效果为例,分析了改性生物炭的热再生与重复利用的可行性.

吸附甲苯气体后的改性生物炭的 TG-DTG 曲线,见图 6. 可以看出,甲苯在 M-Y700 上的最大脱

附速率发生在 $202.5\text{ }^\circ\text{C}$,因此本研究的改性生物炭热再生温度选定为 $202.5\text{ }^\circ\text{C}$,既避免了高温下对含氧官能团的破坏,又可保证对甲苯的快速热再生.

图 7 为 $202.5\text{ }^\circ\text{C}$ 下热再生重复利用 5 次的结果. 可见,随着循环次数的增加,吸附穿透时间和饱

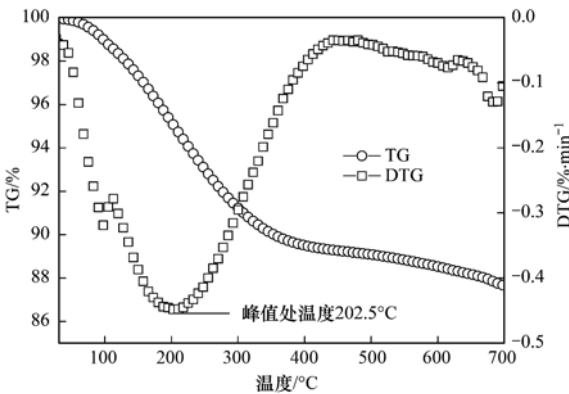


图 6 甲苯在改性生物炭上的 TG-DTG 曲线

Fig. 6 TG-DTG curves of toluene on modified biochars

循环次数	饱和吸附量 /mg·g ⁻¹	穿透时间 /min
1	231.33	616
2	195.76	434
3	177.77	364
4	166.76	196
5	144.77	206

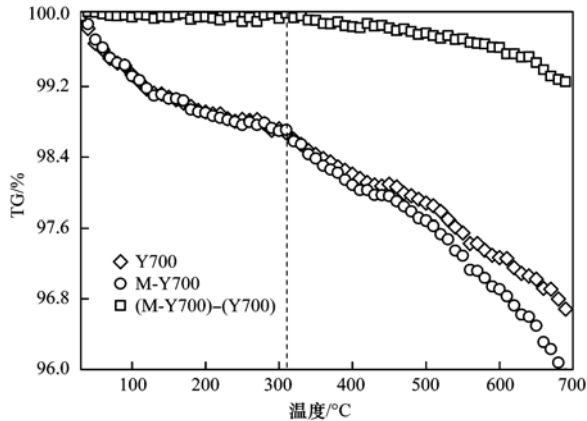


图 5 改性生物炭相对于未改性生物炭的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of modified biochars minus unmodified biochars' data

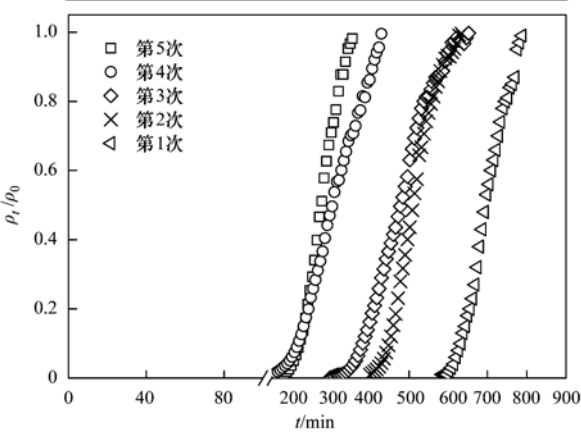


图 7 改性生物炭的重复利用吸附性能

Fig. 7 Recycling adsorption properties of M-Y700

和吸附量越来越小。这可能由于以下几个方面造成^[33]: 第一, 生物炭表面的含氧官能团在热再生过程中逐渐消失, 造成吸附剂表面活性点位减少; 其次, 可能部分甲苯没有完全与吸附剂表面脱离, 占据了部分吸附位; 此外, 在热再生过程中吸附剂的质量损失也是一个不可忽略的因素。但即便改性生物炭重复利用性能逐渐降低, 但经 5 次重复利用后仍有较高的吸附性能和较长的穿透时间, 说明此改性生物炭完全可以被多次重复利用。

3 结论

(1) 紫外辐照改性方法可增加生物炭表面酸性官能团含量, 增大生物炭外比表面积, 大大提高生物炭的吸附性能, 且对生物炭热稳定性影响甚微。

(2) 改性后的生物炭其对苯和甲苯的动态吸附过程均符合 Yoon-Nelson、Thomas 和 BDST 模型。

(3) 吸附饱和后的改性生物炭可多次经过热再生后重复利用。

致谢: 本研究工作在四川省环境保护重金属污染防治重点实验室(四川省环境保护科学研究院)进行, 得到了四川省环境保护科学研究院固废所各位同仁大力支持, 在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Li Y Z, Fan Z Y, Shi J W, *et al.* Post plasma-catalysis for VOCs degradation over different phase structure MnO_2 catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **241**: 251-258.
- [2] Marć M, Bielawska M, Wardencki W, *et al.* The influence of meteorological conditions and anthropogenic activities on the seasonal fluctuations of BTEX in the urban air of the Hanseatic city of Gdansk, Poland [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(15): 11940-11954.
- [3] Arulneyam D, Swaminathan T. Biodegradation of mixture of VOCs in a biofilter [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, **16**(1): 30-33.
- [4] Chou M S, Chiou J H. Modeling effects of moisture on adsorption capacity of activated carbon for VOCs [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2015, **123**(5): 437-443.
- [5] 蔡道飞, 黄维秋, 王丹莉, 等. 活性炭吸附有机蒸气性能的研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(12): 4694-4700.
- [6] Luo L, Xu C, Chen Z E, *et al.* Properties of biomass-derived biochars: combined effects of operating conditions and biomass types [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **192**: 83-89.
- [7] Wang D Y, Mukome F N D, Yan D H, *et al.* Phenylurea herbicide sorption to biochars and agricultural soil [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 2015, **50**(8): 544-551.
- [8] Waqas M, Gang L, Khan S, *et al.* Application of sewage sludge and sewage sludge biochar to reduce polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and potentially toxic elements (PTE) accumulation in tomato [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(16): 12114-12123.
- [9] Wang H L, Lin K D, Hou Z N, *et al.* Sorption of the herbicide terbutylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, **10**(2): 283-289.
- [10] Zhang T, Sun D D. Removal of arsenic from water using multifunctional micro-/nano-structured MnO_2 spheres and microfiltration [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **225**: 271-279.
- [11] Zhou Y M, Gao B, Zimmerman A R, *et al.* Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **152**: 538-542.
- [12] Matsui Y, Ando N, Yoshida T, *et al.* Modeling high adsorption capacity and kinetics of organic macromolecules on super-powdered activated carbon [J]. *Water Research*, 2011, **45**(4): 1720-1728.
- [13] Wang S S, Gao B, Zimmerman A R, *et al.* Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **175**: 391-395.
- [14] Ma Y, Liu W J, Zhang N, *et al.* Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **169**: 403-408.
- [15] Warahena A S K, Chuah Y K. Energy recovery efficiency and cost analysis of VOC thermal oxidation pollution control technology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(15): 6101-6105.
- [16] Korach C S, Liao H T, Wu D, *et al.* Combined effects of moisture and UV radiation on the mechanics of carbon fiber reinforced Vinylester composites [M]. New York: Springer, 2013. 117-122.
- [17] Nakamura T, Ohana T. Photochemical modification of DLC films with oxygen functionalities and their chemical structure control [J]. *Diamond and Related Materials*, 2013, **33**(3): 16-19.
- [18] Ellison M D, Buckley L K, Lewis G G, *et al.* Photochemical hydroboration-oxidation of single-walled carbon nanotubes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(43): 18536-18541.
- [19] 王磊, 魏俊富, 赵孔银, 等. 紫外辐射改性聚乙烯膜的亲水性研究 [J]. *天津工业大学学报*, 2011, **30**(2): 23-26.
- [20] Tsuda Y, Tahira M, Shinohara N, *et al.* Effect of photoacid generator on surface wettability controllable polyimides by UV light irradiation [J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2015, **28**(3): 313-318.
- [21] 杨万泰, 尹梅贞, 邓建元, 等. 表面光接枝原理、方法及应用前景 [J]. *高分子通报*, 1999, (1): 60-65, 84.
- [22] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment [J]. *Carbon*, 2002, **40**(2): 145-149.

- [23] 近藤精一, 著, 李国希, 译. 吸附科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 31-34.
- [24] Zhou X F, Hu Z L, Fan Y Q, *et al.* Microspheric organization of multilayered ZnO nanosheets with hierarchically porous structures [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112** (31): 11722-11728.
- [25] Kasozi G N, Zimmerman A R, Nkedi-Kizza P, *et al.* Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (Biochars) [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(16): 6189-6195.
- [26] Kamińska A, Świątek M. Thermal and photochemical stability of poly (methyl methacrylate) and its blends with poly (vinyl acetate) [J]. Journal of Thermal Analysis, 1996, **46**(5): 1383-1390.
- [27] Mitsuoka T, Torikai A, Fueki K. Wavelength sensitivity of the photodegradation of poly (methyl methacrylate) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, **47**(6): 1027-1032.
- [28] Torikai A, Ohno M, Fueki K. Photodegradation of poly (methyl methacrylate) by monochromatic light: quantum yield, effect of wavelengths, and light intensity [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, **41**(5-6): 1023-1032.
- [29] Yang Y, Wei Z B, Zhang X L, *et al.* Biochar from *Alternanthera philoxeroides* could remove Pb(II) efficiently [J]. Bioresource Technology, 2014, **171**: 227-232.
- [30] Isogai A, Tsumuki T, Murohashi S, *et al.* (8-Benzoyl-2, 7-diethoxynaphthalen-1-yl) (phenyl) methanone [J]. Acta Crystallographica Section E, 2013, **E69**(Pt1): o71.
- [31] Sreelatha G, Padmaja P. Study of removal of cationic dyes using palm shell powder as adsorbent [J]. Journal of Environmental Protection Science, 2008, **2**: 63-71.
- [32] Lin S H, Juang R S, Wang Y H. Adsorption of acid dye from water onto pristine and acid-activated clays in fixed beds. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **113**(1-3): 195-200.
- [33] 吴菲, 张凯强, 白波, 等. TiO₂@ 酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL 的研究 [J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 545-551.
- [34] Vizhemehr A K, Haghighat F, Lee C S. Gas-phase filters breakthrough models at low concentration-effect of relative humidity [J]. Building and Environment, 2014, **75**: 1-10.
- [35] Tefera D T, Lashaki M J, Fayaz M, *et al.* Two-dimensional modeling of volatile organic compounds adsorption onto beaded activated carbon [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(20): 11700-11710.
- [36] Yoon Y H, Nelson J H. Application of gas adsorption kinetics-II. A theoretical model for respirator cartridge service life and its practical applications [J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1984, **45**(8): 517-524.
- [37] Han R P, Ding D D, Xu Y F, *et al.* Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. [J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(8): 2938-2946.
- [38] Sotelo J L, Ovejero G, Rodríguez A, *et al.* Analysis and modeling of fixed bed column operations on flumequine removal onto activated carbon: pH influence and desorption studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **228**: 102-113.
- [39] Bohart G S, Adams E Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine [J]. Journal of the American Chemical Society, 1920, **42**(3): 523-544.
- [40] 高志芳, 张更, 郑明东, 等. 低阶煤显微组分对混煤热解过程含氧官能团析出及转移规律的影响 [J]. 过程工程学报, 2014, **14**(6): 984-988.

CONTENTS

Application of a Two-stage Virtual Impactor in Measuring of PM ₁₀ and PM _{2.5} Emissions from Stationary Sources	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2003)
Hygroscopic Properties and Closure of Aerosol Chemical Composition in Mt. Huang in Summer	CHEN Hui, YANG Su-ying, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (2008)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Shenyang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Lu, <i>et al.</i> (2017)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in Dry Deposition in the Summer and Autumn of Nanjing	QIN Yang, ZHU Bin, ZOU Jia-nan, <i>et al.</i> (2025)
Distribution Characteristics of Water-soluble Ions in Size-segregated Particulate Matters in Taiyuan	CAO Run-fang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (2034)
Characteristics of Ozone over Standard and Its Relationships with Meteorological Conditions in Beijing City in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2041)
Chemical Composition of Alkanes and Organic Acids in Vehicle Exhaust	YUAN Jia-wen, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (2052)
Effect of DOC/CCRT Aging on Gaseous Emission Characteristics of an In-used Diesel Engine Bus	LOU Di-ming, HE Nan, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (2059)
Studies of Dynamic Adsorption Behavior of VOCs on Biochar Modified by Ultraviolet Irradiation	LI Qiao, YONG Yi, DING Wen-chuan, <i>et al.</i> (2065)
Absorption Spectral Characteristic Dynamics of Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake in Inland of Three Gorges Reservoir Areas: Implications for Hg Species in Waters	JIANG Tao, LU Song, WANG Qi-lei, <i>et al.</i> (2073)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Waters of Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Areas	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2082)
High-resolution Variations of Oxygen and Hydrogen Isotopes of Precipitation and Feedback from Cave Water: An Example of Jiguan Cave, Henan	SUN Zhe, YANG Yan, ZHANG Ping, <i>et al.</i> (2093)
Spatial Response of River Water Quality to Watershed Land Use Type and Pattern Under Different Rainfall Intensities	JI Xiang, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2101)
Determination of Background Value and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Danjiangkou Reservoir	ZHAO Li, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (2113)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Sediments and Soils from the Dishui Lake and Its River System	WANG Xue-ping, HUANG Xing, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (2121)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Water Source Areas of Guangdong and Guangxi	YANG Yu-xiang, LIU Xin-yu, ZHAN Zhi-wei, <i>et al.</i> (2131)
Responses of Nutrients and Chlorophyll a to Water Level Fluctuations in Poyang Lake	LIU Xia, LIU Bao-gui, CHEN Yu-wei, <i>et al.</i> (2141)
Influence of Periodic Temperature Disturbance on the Succession of Algal Community Structure	GONG Dan-dan, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (2149)
Effects of Bromate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Water Bloom on the Nitrogen Transformation and the Relevant Bacteria	LI Jie, ZHANG Si-fan, XIAO Lin (2164)
Effect of Carbon and Nitrogen Forms on Decomposition of Organic Matter in Sediments from Urban Polluted River	TANG Qian, LIU Bo, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (2171)
Interfacial Property of Amphiphilic Copolymer Blending PVDF UF Membrane and Protein Anti-fouling	MENG Xiao-rong, LU Bing-xue, FU Dong-hui, <i>et al.</i> (2179)
Adsorption of Hg(II) in Water by Sulfhydryl-Modified Sepiolite	XIE Jing-ru, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2187)
Adsorption Behavior of Low Concentration Phosphorus from Water onto Modified Reed Biochar	TANG Deng-yong, HUANG Yue, XU Rui-chen, HU Jie-li, <i>et al.</i> (2195)
Adsorption Characteristics of 2,4-D on UiO-66 from Wastewater	REN Tian-hao, YANG Zhi-lin, GUO Lin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism and Surface Fractal Characteristics for the Adsorption of <i>p</i> -nitrophenol on Water-quenched Blast Furnace Slag	WANG Zhe, HUANG Guo-he, AN Chun-jiang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption Characteristics for Humic Acid by Binary Systems Containing Kaolinite and Goethite	NIU Peng-ju, WEI Shi-yong, FANG Dun, <i>et al.</i> (2220)
Effects of Sulfur/sponge Iron Ratio for Deep Denitrification and Phosphorus Removal of Reclaimed Water	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2229)
Effect of Element Sulfur Particle Size and Type of the Reactor on Start-up of Sulfur-based Autotrophic Denitrification Reactor	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (2235)
Influencing Mechanism of Titanium Salt Coagulant Chemical Conditioning on the Physical and Chemical Properties of Activated Sludge Flocs	WANG Cai-xia, ZHANG Wei-jun, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (2243)
Distribution Characteristics of Methanogens in Urban Sewer System	SUN Guang-xi, JIN Peng-kang, SONG Ji-na, <i>et al.</i> (2252)
Long-term Performance and Bacterial Community Composition Analysis of AGS-SBR Treating the Low COD/N Sewage at Low DO Concentration Condition	XIN Xin, GUAN Lei, YAO Yi-duo, <i>et al.</i> (2259)
Optimization for <i>Microthrix parvicella</i> Quantitative Processing of Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization (FISH)	WANG Run-fang, ZHANG Hong, WANG Qin, <i>et al.</i> (2266)
Influence of Carbonization Temperature on Bacterial Community of the Biological Carbon Electrode Based on High-throughput Sequencing Technology	WU Yi-cheng, HE Guang-hua, ZHENG Yue, <i>et al.</i> (2271)
Isolation, Identification and Characteristics of a <i>Rhodospseudomonas</i> with High Ammonia-nitrogen Removal Efficiency	HUANG Xue-jiao, YANG Chong, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (2276)
Variation Characteristics of Inorganic Phosphorus in Purple Soil Profile Under Different Conservation Tillage Treatments	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2284)
Effect of Different Organic Materials on Nitrogen Mineralization in Two Purple Soils	ZHANG Ming-hao, LU Ji-wen, ZHAO Xiu-lan (2291)
Impacts of Biochar and Straw Application on Soil Organic Carbon Transformation	ZHANG Ting, WANG Xu-dong, PANG Meng-wen, <i>et al.</i> (2298)
Tracing Sources of Heavy Metals in the Soil Profiles of Drylands by Multivariate Statistical Analysis and Lead Isotope	SUN Jing-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2304)
Landscape Patterns Characteristics of Soil Heavy Metal Pollution in a Town of Southern Jiangsu	CHEN Xin, PAN Jian-jun, WANG Wen-yong, <i>et al.</i> (2313)
Assessment and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Soil of Different Functional Areas in Luoyang	LIU Ya-na, ZHU Shu-fa, WEI Xue-feng, <i>et al.</i> (2322)
Evaluation on Heavy Metal Pollution and Its Risk in Soils from Vegetable Bases of Hangzhou	GONG Meng-dan, ZHU Wei-qin, GU Yan-qing, <i>et al.</i> (2329)
Fluorescence Spectroscopic Characteristics and Cu ²⁺ -complexing Ability of Soil Dissolved Organic Matter	TIAN Yu, WANG Xue-dong, CHEN Xiao-lin, <i>et al.</i> (2338)
Effect of Stabilizer Addition on Soil Arsenic Speciation and Investigation of Its Mechanism	CHEN Zhi-liang, ZHAO Shu-hua, ZHONG Song-xiong, <i>et al.</i> (2345)
Effects of Human Gut Microbiota on Bioaccessibility of Soil Cd, Cr and Ni Using SHIME Model	YIN Nai-yi, DU Hui-li, ZHANG Zhen-nan, <i>et al.</i> (2353)
Photosynthetic Characteristics and Ozone Dose-response Relationships for Different Genotypes of Poplar	XIN Yue, GAO Feng, FENG Zhao-zhong (2359)
Effects of Pyrene on Low Molecule Weight Organic Compounds in the Root Exudates of Five Species of <i>Festuca</i>	PAN Sheng-wang, YUAN Xin, LIU Can, <i>et al.</i> (2368)
N% and S% in Leaves of Vascular Plants <i>Cinnamomum camphora</i> and <i>Pinus massoniana</i> Lamb. for Indicating the Spatial Variation of Atmospheric Nitrogen and Sulfur Deposition	XU Yu, XIAO Hua-yun, ZHENG Neng-jian, <i>et al.</i> (2376)
Temporal and Spatial Dynamics of Greenhouse Gas Emissions and Its Controlling Factors in a Coastal Saline Wetland in North Jiangsu	XU Xin-wanghao, ZOU Xin-qing, LIU Jing-ru (2383)
Preparation of Visible-light-induced g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ Photocatalysts for the Efficient Degradation of Methyl Orange	ZHANG Zhi-bei, LI Xiao-ming, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2393)
Estimation of Co-benefits from Pollution Emission Reduction by Eliminating Backward Production Capacities in Hainan Province	GENG Jing, REN Bing-nan, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (2401)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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)

2016年6月15日 第37卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 6 Jun. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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