

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第8期

Vol.37 No.8

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

中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析	陈卓,刘峻峰,陶玮,陶澍 (2815)
中国民用煤燃烧排放细颗粒物中重金属的清单	刘海彪,孔少飞,王伟,严沁 (2823)
基于长时间序列的北京 PM _{2.5} 浓度日变化及气象条件影响分析	苗蕾,廖晓农,王迎春 (2836)
2004~2015年北京市清洁点臭氧浓度变化特征	
程念亮,李云婷,张大伟,陈添,魏强,孙彤卉,王步英,富佳明,何乐为,程兵芬,皮帅,马立光,崔继宪,孟凡 (2847)	
抗战胜利70周年大阅兵期间石家庄大气细颗粒物在线来源解析	
周静博,李治国,路娜,徐曼,杨鹏,高康宁,王建国,靳伟 (2855)	
成都平原大气颗粒物中无机水溶性离子污染特征	蒋燕,贺光艳,罗彬,陈建文,王斌,杜云松,杜明 (2863)
嘉兴市春季一次持续雾霾过程中气象条件与污染物变化特征分析	
沈利娟,王红磊,李莉,吕升,袁婧,张孝寒,章国骏,王翥 (2871)	
泉州市大气降尘中金属元素污染特征及来源解析	张棕巍,胡恭任,于瑞莲,刘贤荣,胡起超,王晓明 (2881)
城市室内灰尘重金属水平、影响因素及健康风险:以贵阳市为例	李晓燕,汪浪,张舒婷 (2889)
桂林市酸雨变化特征及来源分析	郭雅思,于爽,黎泳珊,孙平安,何若雪 (2897)
农田土壤施用系列新型氮肥后气态氮(NH ₃ 和N ₂ O)减排效果比较:以夏玉米季为例	范会,姜姗姗,魏茨,蒋静艳 (2906)
青海南部高原积雪期与生长季高寒草甸土壤CO ₂ 、CH ₄ 和N ₂ O通量的观测	吴建国,周巧富 (2914)
三峡库区香溪河秋末至中冬CO ₂ 和CH ₄ 分压特征分析	张军伟,雷丹,肖尚斌,张成,穆晓辉,刘佳,李迎晨 (2924)
气候变化对于桥水库总磷与溶解氧的潜在影响分析	张晨,刘汉安,高学平,张文娜 (2932)
三峡库区小流域土地利用结构变化及其氮素输出控制效应:以兰陵溪小流域为例	
吴东,黄志霖,肖文发,曾立雄,韩黎阳 (2940)	
入湖河流水质对土地利用时空格局的响应研究:以洱海北部流域为例	项颂,庞燕,储昭升,胡小贞,孙莉,薛力强 (2947)
库湾营养盐循环对三峡库区营养盐运输的影响:以草堂河为例	王晓彤,罗光富,操满,王雨春,汪福顺,邓兵 (2957)
农田溪流人工深潭地貌格局暂态存储特征分析	李如忠,黄青飞,钱靖,殷晓曦,韦林 (2964)
农田排水沟渠水体-底泥中溶质氮分布特征试验研究	李强坤,胡亚伟,宋常吉,彭聪 (2973)
三峡库区典型消落带土壤微生物生物量碳、氮的变化特征及其影响因素探讨	
柴雪思,雷利国,江长胜,黄哲,范志伟,郝庆菊 (2979)	
重金属在河口区潮汐界面与盐度界面响应规律研究	刘静,郑丙辉,刘录三,马迎群,林岗璇,汪星,夏阳 (2989)
深圳地区全氟辛酸磺酸的环境多介质迁移和归趋行为研究	崔晓宇,张鸿,罗骥,张若冰 (3001)
柘林湾表层沉积物中有机氯农药的分布特征及生态风险评价	卫亚宁,潘佳钊,宋玉梅,郭鹏然,王毅 (3007)
北运河水体中荧光溶解性有机物空间分布特征及来源分析	陈永娟,胡玮璇,庞树江,王晓燕 (3017)
昌邑滨海湿地沉积物的放射性核素水平与环境指示意义	王启栋,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁,曹磊 (3026)
甯醇对南山老龙洞地下水粪便污染的指示	廖昱,孙玉川,王尊波,梁作兵,张远瞩 (3034)
漳沱河冲洪积扇地下水中酚酸酯的污染现状与分布特征	昌盛,赵兴茹,刘琰,耿梦娇,肖晋翠 (3041)
雨季不同土地利用下表层岩溶泉中脂肪酸来源分析	张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,赵瑞一,梁作兵 (3049)
Zn系LDHs覆膜改性人工湿地沸石基质除磷机制	张翔凌,黄华玲,郭露,陈巧珍,阮聪颖,冷玉洁 (3058)
Ce ³⁺ 与Cu ²⁺ 协同强化芬顿体系氧化苯酚的效能与机制研究	张剑桥,迟惠中,宋阳,罗从伟,江进,马军 (3067)
Pt/生物炭电极反应器处理水中腐殖酸的研究	丁文川,向星光,曾晓岚,厉晓宇,梁国强, M. M. Mian (3073)
石墨烯-TiO ₂ 光催化剂复合板制备及其对五氯酚的催化降解	徐琪,周泽宇,王洪涛 (3079)
单偶氮染料AY17的光催化降解动力学及机制	阳海,魏宏庆,胡乐天,胡倩,阳立平,刘华杰,易翔,易兵 (3086)
硫自养反硝化处理高含氟光伏废水可行性	马航,朱强,朱亮,李祥,黄勇,魏凡凯,杨朋兵 (3094)
膜曝气-生物膜反应器生物强化处理阿特拉津废水运行性能	刘春,于长富,张静,陈晓轩,张磊,杨景亮 (3101)
ABR工艺ANAMMOX耦合短程硝化协同脱氮处理城市污水	吴鹏,张诗颖,宋吟玲,徐乐中,沈耀良,张婷 (3108)
活性污泥厌氧Fe(III)还原氨氧化现象初探	李祥,林兴,杨朋兵,黄勇,刘恒蔚 (3114)
低浓度氨氮废水单级自养脱氮EGSB反应器的快速启动	顾书军,方芳,李凯,刘勇,郭劲松,陈猷鹏,蒋甫阳 (3120)
超低溶解氧条件下的EBPR系统除磷性能	马娟,宋璐,俞小军,李璐,孙雷军,孙洪伟,李光银 (3128)
活性污泥表面性质对絮凝沉降性能与出水悬浮物的影响	何志江,赵媛,张源凯,王洪臣,齐鲁,尹训飞,张晓军 (3135)
山东省典型金矿区土壤重金属空间特征分析与环境风险评估	
王菲,吴泉源,吕建树,董玉龙,曹文涛,康日斐,曹见飞 (3144)	
电子垃圾拆解区土壤重金属空间异质性及分布特征	赵科理,傅伟军,叶正钱,戴巍 (3151)
我国18种不同理化性质的土壤对硒酸盐的吸附解吸作用研究	冯璞阳,李哲,者渝芸,黄杰,梁东丽 (3160)
流动搅动法研究针铁矿对亚砷酸盐的吸附特征	李鑫,杨军,饶伟,王代长,杜光辉,化党领,刘世亮,刘红恩 (3169)
聚羧基铝柱撑硅藻土的制备及其对水溶液中Cu ²⁺ 、Zn ²⁺ 的吸附特性	朱健,雷明婧,王平,张伟丽,陈仰 (3177)
新型污泥基吸附材料制备及其氨氮去除性能评价	王文东,刘荟,张银婷,杨生炯 (3186)
纳米复合水凝胶的制备及其对重金属离子的吸附	朱倩,李正魁,张一品,韩华杨,王浩 (3192)
鼠李糖脂与β-环糊精复合提取预测污染土壤中PAHs的生物有效性	
张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,王芳,王代长,蒋新 (3201)	
不同磷水平下丛枝菌根真菌对纳米氧化锌生物效应的影响	景新新,苏志忠,邢红恩,王发园,石兆勇,刘雪琴 (3208)
中美水生生物基准受试物种敏感性差异研究	王晓南,闫振广,余若祯,王婉华,陈丽红,刘征涛 (3216)
贫营养和痕量抗生素对质粒抗生素抗性适应度代价的影响	林文芳,陈胜,万堃,王春明,林惠荣,于鑫 (3224)
不同氨水平下间作对玉米土壤硝化势和氨氧化微生物数量的影响	吕玉,周龙,龙光强,汤利 (3229)
《环境科学》征订启事(3025) 《环境科学》征稿简则(3057) 信息(3072, 3085, 3143)	

聚羟基铝柱撑硅藻土的制备及其对水溶液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附特性

朱健, 雷明婧, 王平*, 张伟丽, 陈仰

(中南林业科技大学环境科学与工程学院, 长沙 410004)

摘要: 鉴于天然硅藻土因理化构造缺陷而导致的吸附性能局限性和传统物化方法对硅藻土改性效果的有限性, 为了显著改善硅藻土的吸附性能, 采用聚羟基铝对硅藻土实施了柱撑改性. 通过扫描电镜 (SEM)、红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD) 分析了硅藻土柱撑前后理化特性的变化, 并考察了柱撑前后硅藻土表面性能及其对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附特性的差异. 结果表明, 硅藻土最佳柱撑条件为 $n(\text{OH}^-)/n(\text{Al}^{3+}) = 2.2$ 、KCl 浓度 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、Al/土比 $10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 、反应温度 60°C 、反应时间 24 h、老化温度 200°C 、老化时间 0.5 h. 柱撑后, 聚羟基铝被成功置入硅藻壳体内部, 形成了有效柱体, 增大了孔道间距, 拓展了吸附反应界面, 使微孔表面羟基数量增多, 表面活性增强. 柱撑前后硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的等温吸附特性均符合 Langmuir 模型, 吸附动力学特性均符合二级动力学模型. 柱撑后硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附容量分别达到 $7.491 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $11.312 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 较柱撑前分别提高了 32.9%、33.3%, 硅藻土吸附性能得到了极大的改善.

关键词: 硅藻土; 柱撑; 聚羟基铝; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; 吸附

中图分类号: X131; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)08-3177-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.08.045

Preparation of Poly-hydroxy-aluminum Pillared Diatomite and Characteristics of Cu^{2+} , Zn^{2+} Adsorption on the Pillar in Aqueous Solutions

ZHU Jian, LEI Ming-jing, WANG Ping*, ZHANG Wei-li, CHEN Yang

(College of Environmental Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: As an alternative solution to the limitations in adsorption properties of natural diatomite caused by its physicochemical structure defects and modification effects to diatomite using conventional physical/chemical methods, the diatomite was pillared using poly-hydroxy-aluminum to improve its adsorption properties. The change in physicochemical characteristics of the diatomite before and after pillaring were analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier Transform Infrared (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD). The difference in surface properties of diatomite and its adsorption characteristics of Cu^{2+} , Zn^{2+} before and after pillaring were analyzed at the same time. The obtained results showed that the optimal conditions for diatomite pillaring were 2.2 of the $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ molar ratio, $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of potassium chloride, $10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ of the Al/diatomite ratio, 60°C of the pillaring temperature, 24 h of the pillaring time, 200°C of the aging temperature, and 0.5 h of the aging time. After pillaring, the poly-hydroxy-aluminum was successfully exchanged into the diatom shell, forming available pillars, which increased channel spacing, expanded adsorption reaction interface, increased the number of microporous surface hydroxy groups and enhanced the microporous surface activity. The Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorption data obtained both before and after pillaring well fitted the Langmuir isotherm model and the pseudo-second-order kinetics model. After pillaring, the adsorption capacity of Cu^{2+} , Zn^{2+} onto diatomite reached 7.491, 11.312 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, with an increasing percentage of 32.9%, 33.3% respectively, the diatomite adsorption capacity got great improvement.

Key words: diatomite; pillaring; polyglycolic aluminum; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; adsorption

因采矿、冶炼、电镀等行业三废的不科学处理与处置、含铜农药的长期广泛使用和城市污泥的堆肥利用, 导致 Cu、Zn 大量进入环境, 逐步超出环境承载力, 产生明显的生物毒性效应, 造成较大的生态和人体健康风险^[1~7]. 因此, 对水体中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 进行快速有效地深度处理显得尤为必要. 电絮凝、化学沉淀、离子交换、膜分离等传统物化法更适合含有较高浓度 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的工业废水, 且普遍存在投入大、运行成本高、能耗高等问题^[8~11]. 以植物、微生物为主体的生物修复技术时效性较差, 难以在短时间内达到预期治理目标, 且受自然条件约

束大. 而吸附法因投入相对较少、能耗低、易操作、见效快等优势十分适用于浓度较低但潜在生态风险较大的含 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 水体的治理^[12~15].

收稿日期: 2016-01-27; 修订日期: 2016-03-30

基金项目: 湖南省重点研发计划项目 (2015SK20043); 湖南省高校创新平台开放基金项目 (15K147, 13K070); 湖南省优秀博士学位论文获得者科研项目 (YB2015B031); 湖南省环境保护科技计划项目 (湘财建指[2014]287 号); 中南林业科技大学引进高层次人才科研启动基金项目 (0369); 湖南省环境科学重点学科建设基金项目 (2310006)

作者简介: 朱健 (1983~), 男, 博士, 主要研究方向为土水重金属污染控制与修复, E-mail: zhujian198312@163.com

* 通讯联系人, E-mail: csfuwp@163.com

硅藻土作为一种天然吸附材料,因储量丰富、来源广泛、价格便宜被广泛用于水体、土壤的重金属污染控制,并取得了一定的成效,但与活性炭等人工合成的吸附材料相比,吸附能力略显一般^[16~19]。然而,天然硅藻土的吸附性能因自身的理化构造缺陷而受到了极大的限制,存在着很大的改善空间,以清除杂质为主的酸碱活化、焙烧等传统物化方法对硅藻土吸附性能的改性效果有限,而大分子有机物改性存在二次污染问题^[20, 21]。柱撑被证明为一种行之有效的黏土矿物改性技术,但目前的研究表明,柱撑改性基本上限于蒙脱石、蛭石、膨润土等层状黏土矿物,而用于硅藻土改性的相关报道很少^[22, 23]。硅藻土虽不是层状黏土矿物,但众多的孔道仍然为柱撑改性技术提供了广阔的施展空间。

为此,采用聚羟基铝对硅藻土实施了柱撑改性,研究确定了 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比、KCl 浓度、Al/土比、反应温度与时间、老化温度与时间等关键工艺参数,并通过扫描电镜(SEM)、红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)观察了硅藻土柱撑前后理化性状的变化,同时考察了柱撑前后硅藻土表面性能及其对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附特性的差异,以期对硅藻土的深度改性及其在含 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 水体治理中的应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试天然硅藻土购自浙江嵊州,主要化学成分及含量为 SiO_2 83.88%、 Al_2O_3 5.85%、 Fe_2O_3 1.56%、CaO 1.20%、MgO 1.60%、 TiO_2 0.3%。用超纯水多次擦洗,去除壳体表面杂质,置烘箱内于 105°C 烘干,研磨,过 100 目尼龙土壤筛,取筛下土密封、干燥保存以备。

含 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 标准储备液分别由分析纯的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制。分别称取 (19.0099 ± 0.0005) g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 (22.7474 ± 0.0005) g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于超纯水中,定容至 1 000 mL,制得 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 储备液,保存于干净的试剂瓶中备用。

1.2 试验方法

1.2.1 聚羟基铝柱撑硅藻土制备

制备柱化液:称取适量 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AlCl_3 溶液和 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,于 60°C 下将 NaOH 溶液缓慢滴入 AlCl_3 溶液中,并加以搅拌,使溶液中 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比为一定值(1.0、1.6、2.0、

2.2、2.4、2.8),而后恒温反应 24 h,即得柱化液。柱撑前体(天然硅藻土)钾化:称取适量天然硅藻土放入设定浓度(0.6、1.0、1.4、1.6、1.8、 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) KCl 溶液中,在 60°C 下振荡 2 h,使其充分接触反应,离心,去上清液,清洗,直至无 Cl^- ,而后将洗净的土样于 105°C 烘干,研磨,过筛,得到钾化硅藻土。柱化:称取适量钾化硅藻土放入 500 mL 锥形瓶中,加入适量超纯水,制成 3% (质量浓度)的土样悬浊液,然后缓缓加入柱化液,并加以搅拌,使悬浊液中 Al/土为定值(4.0、6.0、8.0、10.0、12.0、14.0、16.0 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$),滴加完成继续振荡 2 h,而后在设定温度下(20、40、60、80、 90°C)恒温反应一段时间(6、12、24、36、48、72 h),反应完成后弃去上清液,将土样用超纯水反复清洗,离心,直至无 Cl^- ,室温风干,于设定温度下(100、200、300、400、500、 600°C)恒温老化一段时间(0.2、0.5、1、2、4 h),即得聚羟基铝柱撑硅藻土(柱撑硅藻土)。

1.2.2 静态吸附试验

等温吸附:取 100 mL 系列初始浓度(10、20、40、80、100、200、 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)含 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 标准溶液于 250 mL 具塞碘量瓶中,自然初始 pH 值,加入 3.0 g 天然/柱撑硅藻土,而后放入恒温摇床于 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下恒温(30°C)振荡 120 min,经过振荡吸附平衡后进行固液分离,测定水相中重金属离子浓度,计算平衡吸附量,做出 q_e - c_e 的关系曲线,对曲线采用 Freundlich、Langmuir 等温吸附模型进行拟合,根据拟合结果确定柱撑前后硅藻土等温吸附属性及相关参数的变化。试验点均设 3 个平行样,取均值进行分析。

吸附动力学:取 100 mL 初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 标准溶液于 250 mL 具塞碘量瓶中,加入 1.0 g 天然/柱撑硅藻土,在 30°C 下恒温振荡 120 min,在吸附过程中取不同时间点(1、2、5、8、10、20、40、60、120 min)采样,而后进行固液分离,测定水样中重金属离子浓度,计算吸附量,做 q - t 关系曲线,并对曲线采用一级动力学、二级动力学、Elovich 吸附动力学模型拟合,根据拟合结果确定柱撑前后硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 动力学属性的变化。试验点均设 3 个平行样,取均值进行分析。

1.3 分析方法

1.3.1 重金属离子测定

用 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 标准溶液配置系列标样,使待测样品中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度在标样范围内,用 AA-7000 型火焰原子吸收分光光度仪在选定条件下测

定标样吸光度,绘制标准曲线,然后测定待测样品吸光度,用标准曲线计算得待测溶液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度.

1.3.2 硅藻土样品表征

用 JSM-6380LV 型扫描电镜 (SEM) 观察硅藻土的微观形貌; 用 IRAffinity-1 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 测定硅藻土的官能团; 用 XD-2 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定硅藻土物相组成; 用 Pore Master GT60 型孔径分布测定仪测定硅藻土的孔径分布和比表面积; 用阿基米德悬水重法 (Archimedes 法) 测定硅藻土的显气孔率.

1.4 数据处理

平衡吸附试验中所涉及到的重金属离子吸附量计算公式为:

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

式中, c_0 为起始点液相 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_e 为平衡点液相 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为天然硅藻土平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; V 为吸附溶液体积, mL ; m 为硅藻土投加量, g .

2 结果与讨论

2.1 柱撑硅藻土制备工艺参数的确定

2.1.1 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比的确定

不同 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比对柱撑硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响见图 1. 从中可知, 柱撑硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量随 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比的升高而先升高后降低, 当 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比为 2.2 时, 吸附量达到最大值, 分别为 $7.886 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $11.370 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 柱撑效果最好. 在柱化液制备过程中, $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比不同, 反应生成的羟基铝聚合物的形态也不同, 通常会生成单体 $[\text{Al}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{(6-x)}]^{(3-x)+}$ 、二聚体 $[\text{Al}_2(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{(10-x)}]^{(6-x)+}$ 、多聚体 Al_{poly} 和 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{(24+x)}(\text{H}_2\text{O})_{(12-x)}]^{(7-x)+} (\text{Al}_{13})$, 而柱撑反应所需要的羟基铝聚合物为 Al_{13} , Al_{13} 能充分与硅藻土孔道中碱金属阳离子发生交换, 生成半径较大的聚合离子, 增大硅藻土孔间距, 拓展吸附反应界面, 同时携带大量 OH^- , 增加硅藻土的负电性和有效吸附位点, 充分提高硅藻土吸附能力^[24~26]. 当 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比小于 2.0 时, 形成的羟基铝聚合物多为单体、二聚体等无效低聚体, 这些聚合物虽然也能置入硅藻土孔道内, 但不能形成有效柱体, 无法产生柱撑效果, 最终导致柱撑失败. 随

$[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比不断升高, 有效聚体 Al_{13} 数量不断增加, 柱撑效果也越来越明显, 柱撑硅藻土的吸附容量不断攀升. 当比值达到 2.2 时, Al_{13} 聚体数量最多, 柱撑效果达到最佳, 比值继续增大 (大于 2.4), 生成羟基铝聚合物多为 Al_{poly} 中高聚体, 中高聚体体积庞大, 无法顺利进入硅藻土微孔, 最终也无法对硅藻土孔道产生柱撑效应. 当 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比达 2.8 时, 开始产生白色 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 无法形成有效聚体 Al_{13} , 也就无法进行柱化反应. 故柱撑硅藻土制备过程最佳 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比为 2.2.

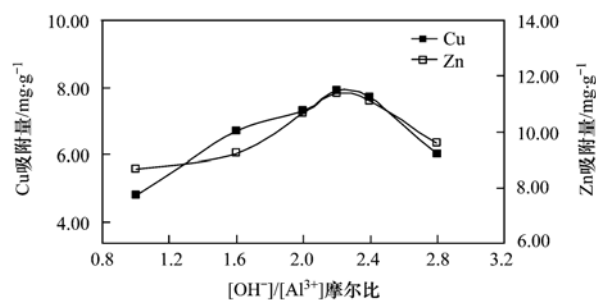


图1 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比对柱撑硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响

Fig. 1 Effect of $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ molar ratio on Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorption onto pillared diatomite

2.1.2 KCl 浓度的确定

天然硅藻土在进行柱化反应之前需用 KCl 溶液对其进行钾化改性以形成均一化的孔道结构, 原因在于, 天然硅藻土孔道内原本携带不同种类的金属阳离子, 如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等, 这些金属阳离子半径不一, 导致孔道间距不一, 而交换进入孔道 Al_{13} 所形成的柱体在未进行老化之前呈现一定的可塑性, 也就意味着最终形成的稳定柱体高度取决于被交换出的金属阳离子半径. 因此, 为了使硅藻土柱撑改性后能够拥有均一化的孔道结构, 需用 KCl 对其进行均一化预处理, 而均一化的孔道结构对于改善硅藻土的吸附性能具有重要意义^[27, 28]. 选用 KCl 的原因在于它可以较为彻底交换出硅藻土孔道原本携带的金属阳离子. KCl 浓度对柱撑硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响见图 2. 从中可知, 通过不同 KCl 浓度钾化后的硅藻土经柱撑对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量随 KCl 浓度的增大而先升高后略微降低. 当 KCl 浓度达到 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附量达到最大值, 分别为 $7.383 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $11.013 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 当 KCl 浓度较低时 (小于 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 溶液中的 K^+ 不能充分交换出硅藻土孔道所携带的金属阳离子, 使最终样品

的孔道均一化程度较低,不利于硅藻土吸附性能的改善. 随着 KCl 浓度的不断提高,孔道内的金属阳离子交换越来越彻底,最终样品孔道均一化程度也不断得到提高. 继续增加 KCl 浓度对孔道均一化贡献不大,原因在于天然硅藻土孔道内的可交换金属阳离子已交换完全,多余的 K^+ 只会滞留在硅藻土表面而影响硅藻土的表面活性和负电性,反而不利于硅藻土吸附能力的提升. 故钾化过程最佳 KCl 浓度为 $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

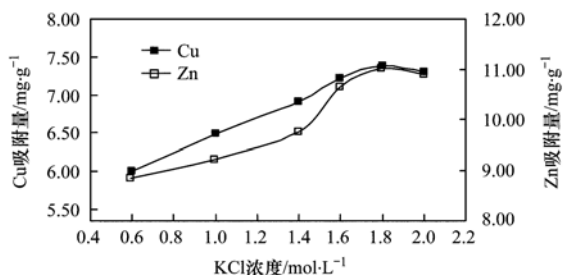


图2 KCl 浓度对柱撑硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响

Fig. 2 Effect of KCl concentration on Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorption onto pillared diatomite

2.1.3 Al/土比的确定

不同 Al/土比对柱撑硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响见图3. 从中可知,随着 Al/土比的增大,柱撑硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量先迅速上升而后不断下降,当 Al/土比为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,柱撑硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量均较高,分别为 $7.665 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $11.397 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Al/土比主要是通过影响进入硅藻土微孔孔道的有效 Al_{13} 数量来影响最终的柱撑效果. 聚羟基铝对硅藻土的柱撑效果与进入硅藻土微孔的 Al_{13} 数量及其形成有效柱体密切相关, Al_{13} 数量过少或过多都不利于最终均一化孔道的形成. 当进入孔道的 Al_{13} 数量较少时,形成的柱体之间间隔较远,孔道部分区域得不到有效柱撑,很容易坍塌,不利于硅藻土吸附能力的提升,而过量的 Al_{13} 不仅会造成孔道的拥堵,多余的 Al_{13} 还会在硅藻壳体表面堆积,切断了吸附质进入硅藻土微孔的通道,不利于吸附反应的发生,最终会导致硅藻土吸附性能严重下降^[27, 29]. 故柱撑过程最佳 Al/土比选为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

2.1.4 反应温度与时间的确定

不同反应温度对柱撑硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响见图4. 从中可以看出,柱撑改性土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量随反应温度的升高而先升高后趋于平衡. 当温度达 60°C 时, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量达到峰值并趋于平衡,此时,柱撑硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量分别为 $7.545 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $10.963 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 这

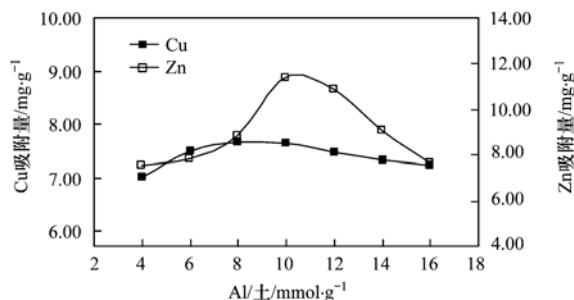


图3 Al/土比对柱撑硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响

Fig. 3 Effect of Al/diatomite ratio on Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorption onto pillared diatomite

表明反应温度在聚羟基铝柱撑硅藻土制备过程中起到非常重要的作用. 反应温度主要是通过影响柱化过程液相羟基铝聚合物的形态来影响最终样品的吸附性能,试验制得的柱化液除了含有柱撑所需的 Al_{13} 外还含有其他羟基铝聚合体,如单体 $[\text{Al}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{(6-x)}]^{(3-x)+}$ 、二聚体 $[\text{Al}_2(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{(10-x)}]^{(6-x)+}$ 和多聚体 Al_{poly} , 而 Al_{13} 只有在温度为 60°C 时才可以稳定存在,当温度高于或低于 60°C 时就会转化成其他形式羟基铝聚合物,而这些形式的聚合物不能产生柱撑效应,反而会破坏硅藻土既有的表面活性及负电性,不利于吸附反应的发生^[27, 30]. 不同反应时间影响见图5. 从中可知,柱撑硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量随反应时间的延长先不断升高,在反应时间为 24 h 时达到最大值,分别为 $7.545 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $11.175 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而后趋于平衡,说明柱化反应时间约为 24 h,反应时间过短,反应无法完成,而继续延长反应时间对于柱撑无任何意义. 故柱撑过程反应温度控制为 60°C ,反应时间控制在 24 h 左右为宜.

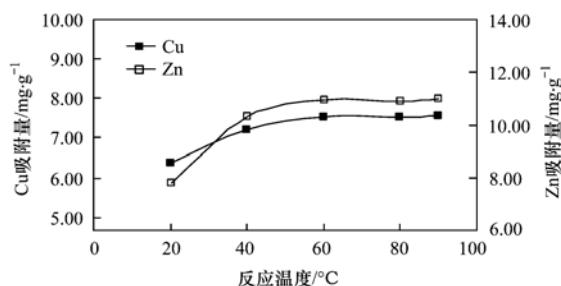


图4 反应温度对柱撑硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorption onto pillared diatomite

2.1.5 老化温度与时间的确定

不同老化温度及时间对柱撑硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响分别见图6和7. 从中可以看出,柱撑硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量随老化温度的升高而

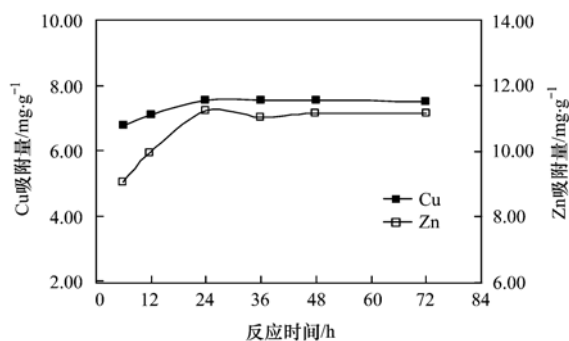
图5 反应时间对柱撑硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorption onto pillared diatomite

先上升后下降,于 200°C 时达到最大值,分别为 $7.773 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $11.313 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,随老化时间的延长先迅速上升而后不断下降,于 0.5 h 时达到最大值,分别为 $432 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $11.310 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.老化的目的是使进入硅藻土微孔孔道的 Al_{13} 脱去自由水,形成稳定牢靠的柱体,以保证经柱撑形成的均一化微孔孔道在吸附应用过程中不至于发生伸缩变化,而老化温度及时间的合理控制对柱体的形成至关重要^[27, 30].老化温度过低、老化时间过短,会使 Al_{13} 自由水脱除不够,所形成的柱体稳定性不够,过高的老化温度和过长的老化时间又会脱除大量的结合水,而结合水则主要来自 Al_{13} 和硅藻土孔道表面所携带的羟基,致使硅藻土微孔表面羟基数量减少,导致吸附能力下降,同时过高的温度和过长的时间还会破坏硅藻壳体物理结构,也会引起吸附能力的下降.故柱撑过程老化温度应控制在 200°C ,老化时间应控制在 0.5 h 左右.

2.2 柱撑前后硅藻土理化特性分析

2.2.1 扫描电镜(SEM)分析

柱撑前后硅藻土的微观形貌见图8.从中可以

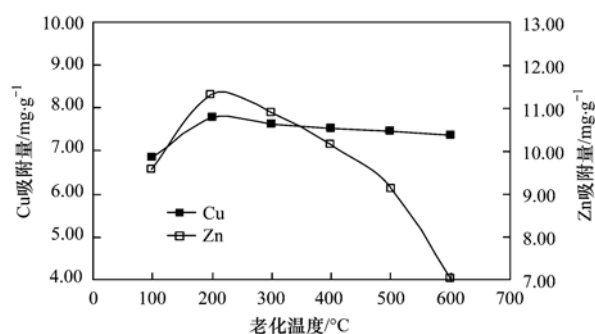
图6 老化温度对柱撑硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响

Fig. 6 Effect of aging temperature on Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorption onto pillared diatomite

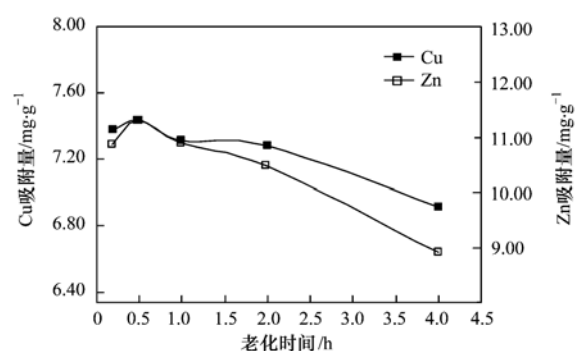
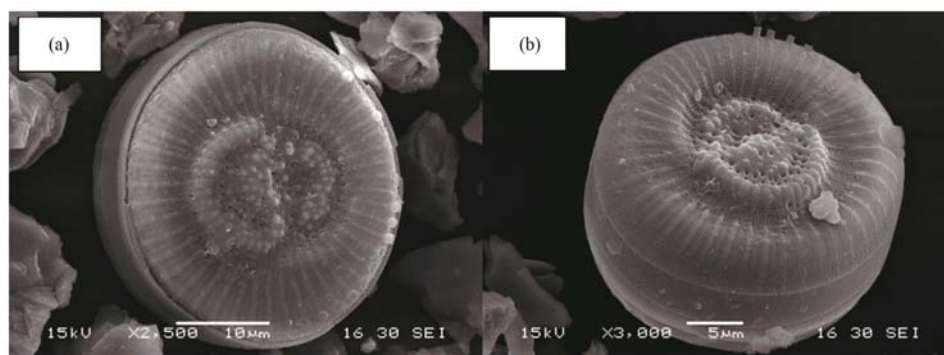
图7 老化时间对柱撑硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的影响

Fig. 7 Effect of aging time on Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorption onto pillared diatomite

看出,柱撑前后硅藻土微观形貌发生的最明显的变化是冠状硅藻壳体的厚度,柱撑前硅藻壳体厚度较小,表面孔隙也不十分明朗,柱撑后,硅藻壳体明显变厚,整个壳体变得十分蓬松,表面孔隙也变得非常明朗.这说明聚羟基铝被充分交换置入硅藻土微孔之中,形成了有效的柱体,使硅藻壳体孔道间距增大,微孔空间得以拓展,这与表1所得结果一致.这些变化十分有利于硅藻土吸附性能改善,因为孔道间距的增大、微孔空间的拓展使微孔内发生吸附反



(a)天然硅藻土; (b)柱撑硅藻土

图8 天然硅藻土与柱撑硅藻土微观形貌

Fig. 8 Morphology of natural and pillared diatomite

应的界面得以极大地增加,同时十分有利于液相重金属离子顺利进入微孔与表面活性基团发生吸附反应,大大加快了反应速度,最终表现为硅藻土吸附性能得到明显改善。

2.2.2 红外光谱(FIR)分析

柱撑前后硅藻土红外光谱分析结果见图9。从中可以看出,谱带470.6、773.5、1028.1、1093.6 cm^{-1} 附近对应无定形 SiO_2 中的Si—O键,其吸收峰尖锐,在谱带694.4 cm^{-1} 附近出现长石Si—O键的吸收峰,表明两种硅藻土的主要成分均为无定形 SiO_2 ,同时含有少量长石。1508.3 cm^{-1} 附近对应为Al—O键的吸收峰,柱撑硅藻土的峰强明显大于天然硅藻土,证明聚羟基铝被成功置入硅藻壳体微孔,导致硅藻土中Al—O键数量升高。1630.1 cm^{-1} 附近为自由水,是单个水分子与单个Si—OH键结合,柱撑硅藻土图谱中吸收峰峰强比天然硅藻土的弱,其原因因为柱撑中的老化过程使硅藻土处于高温状态,去除了硅藻土中的部分自由水。3419.8 cm^{-1} 对应束缚水,是水分子以氢键形成水分子簇,再与孔表面Si—OH基团由氢键键合形成网状结构,两种硅藻土在此处峰强变化不大,表明老化过程的温度并没有将束缚水去除,也就意味着大量表面羟基得以保留。谱带中3570~3750 cm^{-1} 对应为羟基(—OH)的伸缩振动峰,其中3579.8 cm^{-1} 处为双生硅羟基 $[\text{Si}(\text{OH})_2]$,3631.9 cm^{-1} 、3639.6 cm^{-1} 处为连生硅羟基(Si—OH...OH—Si),3749.6 cm^{-1} 处为表面孤立硅羟基(Si—OH),此处柱撑硅藻土的峰强与天然硅藻土相比较强,表明柱撑后的硅藻土中羟基(—OH)数量较天然硅藻土增多。硅藻土的羟基种类和数量与其吸附性能密切相关,从理论上验证了柱撑硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附容量提高的现象。

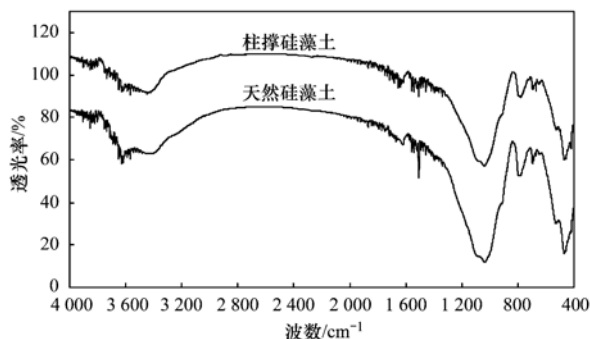


图9 天然硅藻土与柱撑硅藻土红外吸收光谱图

Fig. 9 FTIR spectra of natural and pillared diatomite

2.2.3 X射线衍射(XRD)分析

柱撑前后硅藻土X射线衍射分析见图10。从

中可以看出,天然硅藻土与柱撑硅藻土在 2θ 为 19.9° 、 25.7° 、 35.6° 处,出现明显峰强,此峰为石英衍射峰,在 2θ 为 $21.0^\circ \sim 25.0^\circ$ 处,出现无定形 SiO_2 的弥散峰,表明两种硅藻土均以石英为主晶相,同时含有无定形 SiO_2 。柱撑硅藻土的石英衍射峰峰强明显强于天然硅藻土,而无定形 SiO_2 的弥散峰峰强弱于天然硅藻土,说明在柱撑过程中,无定形 SiO_2 经老化过程的高温处理逐渐转化为石英晶体。在 2θ 为 35.5° 、 49.1° 、 58.8° 处,为 Al_2O_3 的特征吸收峰,柱撑硅藻土的峰强高于天然硅藻土,表明聚羟基铝成功置入硅藻壳体内部,老化后形成有效铝柱,使硅藻土中 Al_2O_3 含量上升。

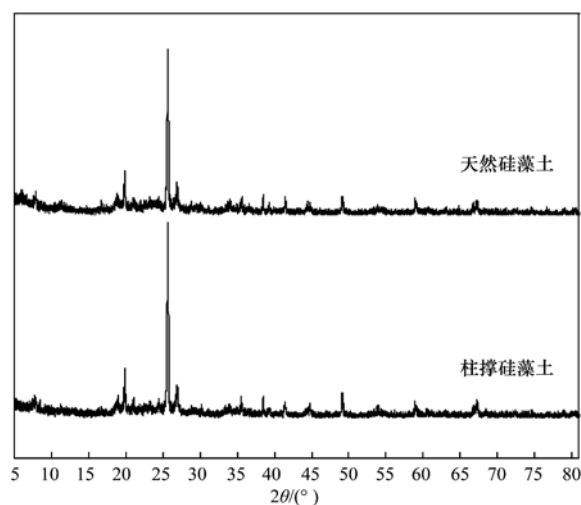


图10 天然硅藻土与柱撑硅藻土X射线衍射图谱

Fig. 10 XRD spectra of natural and pillared diatomite

2.2.4 表面性能分析

比表面积、平均孔径和显气孔率是衡量吸附材料表面性能重要指标,柱撑前后硅藻土比表面积、平均孔径和显气孔率的变化见表1。从中可以看出,柱撑后硅藻土的平均孔径有所增大,由原来的2.143 μm 增加至2.432 μm ,增加了13.5%。显气孔率和比表面积均明显增大,显气孔率由原来的63.57%增加至81.34%,增加了27.9%,比表面积由原来的58.00 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至70.23 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,增加了21.1%。一般情况下,多孔材料的比表面积与显气孔率成正比,与平均孔径成反比,也就是说平均孔径越小,显气孔率越大,比表面积越大。而本研究却得出了不一样的规律,即平均孔径增大情况下却同时得到了较大的比表面积,这主要是因为柱撑充分提高了硅藻土的显气孔率,显气孔率增大所增加的比表面积超过了平均孔径减小所引起的比表面积损失。平均孔径的增大利于 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 顺利进入孔

道,进而与活性基团发生吸附反应,而比表面积的增加则增加了表面活性基团与吸附点位的数量,这些均十分有利于硅藻土吸附容量的提升.

表 1 天然硅藻土与柱撑硅藻土表面性能

Table 1 Surface properties of natural and pillared diatomite			
处理	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/ μm	显气孔率/%
天然硅藻土	58.00	2.143	63.57
柱撑硅藻土	70.23	2.432	81.34

为了进一步说明聚羟基铝柱撑对硅藻土表面性能的改善效果,比较分析了不同改性方法对硅藻土比表面积的影响. 结果见图 11. 从中可以看出,常规物化改性方法,如焙烧、酸洗、钠化、钡盐沉积,均能在一定程度增加硅藻土的比表面积,但增加的幅度有限,分别增加了 5.8%、6.2%、1.9%、4.9%. 说明常规物化改性方法对硅藻土的表面性能改善的空间有限,不能有效提高硅藻土的吸附能力. 而柱撑则明显增加了硅藻土的比表面积,增加率达到 21.1%,明显改善了硅藻土的吸附性能.

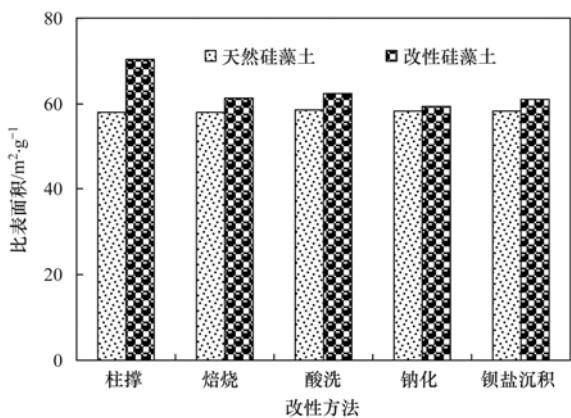


图 11 不同改性方法对硅藻土比表面积的影响

Fig. 11 Effects of different modification methods on diatomite specific surface area

表 2 柱撑前后硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的 Langmuir 与 Freundlich 等温吸附模型参数¹⁾

Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich isothermal models for description of Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorption onto natural and pillared diatomite							
处理	离子种类	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
		$\lg q_e = \lg k_F + 1/n \cdot \lg c_e$			$1/q_e = 1/k_L \cdot 1/q_m \cdot 1/c_e + 1/q_m$		
		R^2	k_F	n	R^2	K_L	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
天然硅藻土	Cu^{2+}	0.844	1.392	3.987	0.958	13.542	5.637
	Zn^{2+}	0.853	1.167	2.672	0.916	0.630	8.489
柱撑硅藻土	Cu^{2+}	0.962	0.334	1.484	0.994	0.042	7.491
	Zn^{2+}	0.936	0.882	1.490	0.984	0.099	11.312

1) c_e 为平衡时 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为平衡时硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_F 、 k_L 、 n 、 q_m 均为吸附常数

2.3 柱撑前后硅藻土吸附特性分析

2.3.1 等温吸附

为了分析柱撑前后硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的等温吸附属性的变化,采用 Freundlich 和 Langmuir 模型对等温吸附数据进行了拟合,结果见表 2. 由拟合相关系数 R^2 值可知,柱撑前后硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的等温吸附均符合 Langmuir 模型,说明柱撑前后硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附均是以非均匀孔隙与表面为主要吸附位点的均匀单层吸附^[31]. 通过 Langmuir 模型拟合常数 q_m (最大吸附量,也称为吸附容量,为衡量吸附剂吸附能力的重要参数)的大小可知,天然硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附容量分别为 $5.637 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $8.489 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,柱撑后吸附容量分别提升至 $7.491 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $11.312 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,较柱撑前分别提高了 32.9%、33.3%. 由此可见,柱撑可以有效改善硅藻土的吸附性能,但不会改变硅藻土等温吸附属性.

2.3.2 吸附动力学

为了分析柱撑前后硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附动力学属性变化,采用一级动力学、二级动力学和 Elovich 方程对柱撑前后硅藻土吸附 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 动力学数据进行了拟合,结果见表 3. 由 R^2 值大小可知,柱撑前后硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附均符合准二级动力学模型,说明柱撑没有改变硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附过程特性,柱撑前后硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附均包含了外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等过程^[32]. 从准二级动力学方程拟合参数 q_e (平衡吸附量)的大小可以发现,柱撑后硅藻土的平衡吸附量得到了较大幅度的提升,而通过 Elovich 方程拟合参数 b (吸附速率常数)的大小则可发现,经柱撑改性后,硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附速率明显加快,说明柱撑有效地改善了硅藻土的理化构造,充分提高了硅藻土对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附能力与效率.

表 3 柱撑前后硅藻土对 Cu²⁺、Zn²⁺ 的的吸附动力学参数¹⁾

Table 3 Parameters of kinetic models for description of Cu ²⁺ , Zn ²⁺ adsorption onto nature and pillared diatomite										
处理	离子种类	准一级动力学方程			准二级动力学方程			Elovich 方程		
		$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			$t/q_t = 1/k_2 \cdot 1/q_e^2 + t/q_e$			$q_t = a + b \ln t$		
		R^2	k_1	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	k_2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	a	b
天然硅藻土	Cu ²⁺	0.942	0.039	0.676	0.999	0.270	3.911	0.782	0.247	2.864
	Zn ²⁺	0.892	0.022	0.612	0.999	0.279	7.752	0.844	0.197	6.880
柱撑硅藻土	Cu ²⁺	0.859	0.038	0.679	1.000	0.291	6.812	0.640	0.401	5.265
	Zn ²⁺	0.767	0.028	1.196	1.000	0.157	11.468	0.738	0.658	8.891

1) q_e 为平衡时硅藻土对 Cu²⁺、Zn²⁺ 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, min ; q_t 为 t 时刻时吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 、 k_2 、 a 、 b 为吸附常数

3 结论

(1) $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比、KCl 浓度、Al/土比、反应温度与时间、老化温度与时间均从不同方面对硅藻土柱撑过程产生影响,并最终影响硅藻土的吸附性能. 硅藻土最佳柱撑条件为 $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ 摩尔比 2.2、KCl 浓度 $1.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Al/土比 $10\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、反应温度 60°C 、反应时间 24 h、老化温度 200°C 、老化时间 0.5 h.

(2) 柱撑使聚羟基铝成功置入硅藻土壳体内部,形成了有效柱体,增大了孔道间距,拓展了吸附反应界面,使微孔表面羟基数量增多,表面活性增强,部分无定形 SiO_2 转化为石英晶体, Al_2O_3 含量明显上升,这些均十分有利于硅藻土吸附性能的改善.

(3) 柱撑前后硅藻土对 Cu²⁺、Zn²⁺ 的等温吸附特性均符合 Langmuir 模型,吸附动力学特性均符合二级动力学模型. 柱撑后,硅藻土对 Cu²⁺、Zn²⁺ 的吸附容量分别达到 $7.491\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $11.312\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,较柱撑前分别提高了 32.9%、33.3%,硅藻土吸附性能得到了极大改善.

参考文献:

[1] 徐冬梅,王彦华,王楠,等. 铜、毒死蜱单一与复合暴露对蚯蚓的毒性作用[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 281-285.

[2] 王淑玲,张玉喜,刘汉柱,等. 氧化铜纳米颗粒对水稻幼苗根系代谢毒性的研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1968-1973.

[3] 王万宾,陈莎,吴敏,等. 铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型[J]. 环境科学, 2014, **35**(10): 3947-3951.

[4] 刘平,周益奇,臧利杰. 北京农贸市场 4 种鱼类体内重金属污染调查[J]. 环境科学, 2011, **32**(7): 2062-2068.

[5] Cherfi A, Abdoun S, Gaci O. Food survey: levels and potential health risks of chromium, lead, zinc and copper content in fruits and vegetables consumed in Algeria[J]. Food and Chemical Toxicology, 2014, **70**(2): 48-53.

[6] Shi G L, Lou L Q, Zhang S, *et al.* Arsenic, copper, and zinc contamination in soil and wheat during coal mining, with assessment of health risks for the inhabitants of HuaiBei, China

[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(12): 8435-8445.

[7] Schuler L J, Hoang T C, Rand G M. Aquatic risk assessment of copper in freshwater and saltwater ecosystems of South Florida [J]. Ecotoxicology, 2008, **17**(7): 642-659.

[8] Amouei A, Borqhei M, Mohseni M, *et al.* Removal of chromium, nickel, zinc and turbidity from industrial wastewater by electrocoagulation technology (case study: electroplating and galvanized wastewater of industrial Zone in boomhen) [J]. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences, 2015, **24**(120): 209-219.

[9] Hu C Z, Liu F Y, Lan H C, *et al.* Preparation of a manganese dioxide/carbon fiber electrode for electrosorptive removal of copper ions from water [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, **446**: 359-365.

[10] Wang T Q, Zhang P, Wu D S, *et al.* Effective removal of zinc (II) from aqueous solutions by tricalcium aluminate (C_3A) [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, **443**: 65-71.

[11] Stoica L, Stanescu A M, Constantin C, *et al.* Removal of copper (II) from aqueous solutions by biosorption-flotation [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2015, **226**(8): 274.

[12] Hojati S, Landi A. Kinetics and thermodynamics of zinc removal from a metal-plating wastewater by adsorption onto an Iranian sepiolite [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, **12**(1): 203-210.

[13] Najafi F. Removal of zinc (II) ion by graphene oxide (GO) and functionalized graphene oxide-glycine (GO-G) as adsorbents from aqueous solution: kinetics studies [J]. International Nano Letters, 2015, **5**(3): 171-178.

[14] Kyzas G Z, Sifaka P I, Pavlidou E G, *et al.* Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **259**: 438-448.

[15] Castaldi P, Silvetti M, Garau G, *et al.* Copper (II) and lead (II) removal from aqueous solution by water treatment residues [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **283**: 140-147.

[16] Yuan P, Liu D, Tan D Y, *et al.* Surface silylation of mesoporous/macroporous diatomite (diatomaceous earth) and its function in Cu (II) adsorption: the effects of heating

- pretreatment[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **170**: 9-19.
- [17] Flores-Cano J V, Leyva-Ramos R, Padilla-Ortega E, *et al.* Adsorption of heavy metals on diatomite: mechanism and effect of operating variables [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2013, **31**(2-3): 275-291.
- [18] Caliskan N, Kul A R, Alkan S, *et al.* Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite; a kinetic and equilibrium study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **193**: 27-36.
- [19] Pan Y F, Chiou C T, Lin T F. Adsorption of arsenic (V) by iron-oxide-coated diatomite (IOCD) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, **17**(8): 1401-1410.
- [20] 朱健, 王平, 雷明婧, 等. 硅藻土常规物化改性机制及存在问题研究 [A]. 见: 中国环境科学学会 2013 年学术年会论文集 (第八卷) [C]. 昆明: 中国环境科学学会, 2013. 6495-6505.
- [21] Zhu J, Wang P, Wu X F, *et al.* Adsorption of Pb^{2+} ions on diatomite modified by polypropylene acetamide and barium chloride in aqueous solution [J]. *African Journal of Agricultural Research*, 2012, **7**(24): 3614-3620.
- [22] Kon'kova T V, Alekhina M B, Mikhailichenko A I, *et al.* Adsorption properties of pillared clays [J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2014, **50**(3): 326-330.
- [23] Yang Z Q, Xiao O, Chen B, *et al.* Perchlorate adsorption from aqueous solution on inorganic-pillared bentonites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **223**: 31-39.
- [24] Khraisheh M A M, Al-degs Y S, Mcminn W A M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, **99**(2): 177-184.
- [25] Zhu J, Wang P, Lei M J, *et al.* Polyhydroxyl-aluminum pillaring improved adsorption capacities of Pb^{2+} and Cd^{2+} onto diatomite [J]. *Journal of Central South University*, 2014, **21**(6): 2359-2365.
- [26] Zhu J, Wang P, Lei M J, *et al.* Analysis of the Adsorption behaviour of cadmium on aluminium-pillared diatomite in a solid/liquid system using classical adsorption theory [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2013, **31**(8): 659-670.
- [27] Cool P, Vansant E F. Pillared clays: preparation, characterization and applications [J]. *Molecular Sieves*, 1998, **1**: 265-288.
- [28] Valverde J L, Sánchez P, Dorado F, *et al.* Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, **54**(1-2): 155-165.
- [29] Jalil M E R, Baschini M, Rodríguez-Castellón E, *et al.* Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays [J]. *Applied Clay Science*, 2014, **87**: 245-253.
- [30] Yamaguchi T, Kitajima K. Synthesis of Ga_2O_3 -pillared fluorine micas [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, **35**(15): 3753-3758.
- [31] 朱健, 吴庆定, 王平, 等. 经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4341-4348.
- [32] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2004, **278**(1): 18-25.

CONTENTS

Spatiotemporal Distribution and Source Attribution of SOA in China	CHEN Zhuo, LIU Jun-feng, TAO Wei, <i>et al.</i> (2815)
Emission Inventory of Heavy Metals in Fine Particles Emitted from Residential Coal Burning in China	LIU Hai-biao, KONG Shao-fei, WANG Wei, <i>et al.</i> (2823)
Diurnal Variation of PM _{2.5} Mass Concentration in Beijing and Influence of Meteorological Factors Based on Long Term Date	MIAO Lei, LIAO Xiao-nong, WANG Ying-chun (2836)
Characteristics of Ozone Background Concentration in Beijing from 2004 to 2015	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2847)
Online Sources about Atmospheric Fine Particles During the 70th Anniversary of Victory Parade in Shijiazhuang	ZHOU Jing-bo, LI Zhi-guo, LU Na, <i>et al.</i> (2855)
Pollution Characteristics of Inorganic Water-soluble Ions in Atmospheric Particulate Matter in Chengdu Plain	JIANG Yan, HE Guang-yan, LUO Bin, <i>et al.</i> (2863)
Observation Analysis on the Characteristics of Meteorological Elements and Pollutants During a Continuous Fog and Haze Episode in Spring in Jiaying City	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LI Li, <i>et al.</i> (2871)
Characteristics and Source Apportionment of Metals in the Dustfall of Quanzhou City	ZHANG Zong-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2881)
Level and the Courses of Heavy Metals and Its Risk Assessment in Indoor Dust of City: Take Guiyang as a Case	LI Xiao-yan, WANG Lang, ZHANG Shu-ting (2889)
Chemical Characteristics and Source of Acid Precipitation in Guilin	GUO Ya-si, YU Shi, LI Yong-shan, <i>et al.</i> (2897)
Assessment of Gaseous Nitrogen (NH ₃ and N ₂ O) Mitigation After the Application of a Range of New Nitrogen Fertilizers in Summer Maize Cultivation	FAN Hui, JIANG Shan-shan, WEI Ying, <i>et al.</i> (2906)
Soil CO ₂ , CH ₄ and N ₂ O Fluxes from Alpine Meadows on the Plateau of Southern Qinghai Province During Snow Cover Period and Growing Seasons	WU Jian-guo, ZHOU Qiao-fu (2914)
Partial Pressure of Carbon Dioxide and Methane from Autumn to Winter in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	ZHANG Jun-wei, LEI Dan, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2924)
Potential Impacts of Climate Change on Phosphorus and DO in Yuqiao Reservoir	ZHANG Chen, LIU Han-an, GAO Xue-ping, <i>et al.</i> (2932)
Land Use Structure Change and Its Control Effect of Nitrogen Output in a Small Watershed of Three Gorges Reservoir Area: A Case Study of Lanlingxi Watershed	WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (2940)
Response of Inflow Water Quality to Land Use Pattern in Northern Watershed of Lake Erhai	XIANG Song, PANG Yan, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (2947)
Effect of Nutrient Cycles in Tributaries on the Transport of Nutrient in the Three Gorge Reservoirs: A Case Study of Caotang River	WANG Xiao-tong, LUO Guang-fu, CAO Man, <i>et al.</i> (2957)
Transient Storage Characteristics of Artificial Pool Geomorphic Structure in an Agricultural Headwater Stream	LI Ru-zhong, HUANG Qing-fei, QIAN Jing, <i>et al.</i> (2964)
Distribution Characteristics of Solute Nitrogen in the Water-Sediment of Farmland Drainage Ditch	LI Qiang-kun, HU Ya-wei, SONG Chang-ji, <i>et al.</i> (2973)
Characteristics and Influencing Factors of Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir	CHAI Xue-si, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2979)
Response Behaviors of Heavy Metals at Tidal Currents Interface and Salinity Interface in the Estuary Area	LIU Jing, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (2989)
Simulation of Multimedia Transfer and Fate of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Shenzhen Region	CUI Xiao-yu, ZHANG Hong, LUO Ji, <i>et al.</i> (3001)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Sediments of Zhelin Bay in Guangdong Province, China	WEI Ya-ning, PAN Jia-chuan, SONG Yu-mei, <i>et al.</i> (3007)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Dissolved Organic Matter in Beiyun River	CHEN Yong-juan, HU Wei-xuan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (3017)
Distribution and Environmental Significances of Radionuclides in the Sediment of the Changyi Coastal Wetland	WANG Qi-dong, SONG Jin-ning, LI Xue-gang, <i>et al.</i> (3026)
Fecal Contamination in Laolongdong Underground River as Measured by the Sterol Biomarkers	LIAO Yu, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3034)
Distribution Characteristics and Pollution Status of Phthalate Esters in the Groundwater of Hutuo River Pluvial Fan	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, LIU Yan, <i>et al.</i> (3041)
Impacts of Land Use on the Source of Dissolved Fatty Acids in Epikarst Spring During Rainy Season	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3049)
Mechanisms of Phosphorus Removal by Modified Zeolites Substrates Coated with Zn-LDHs in Laboratory-scale Vertical-flow Constructed Wetlands	ZHANG Xiang-ling, HUANG Hua-ling, GUO Lu, <i>et al.</i> (3058)
Synergistic Enhancement on Oxidation of Phenol by Fenton Processes by Adding Ce ³⁺ and Cu ²⁺ Ions	ZHANG Jian-qiao, CHI Hui-zhong, SONG Yang, <i>et al.</i> (3067)
Removal of Humic Acid from Water Using Pt/biochar Electrode Reactor	DING Wen-chuan, XIANG Xing-guang, ZENG Xiao-lan, <i>et al.</i> (3073)
Generation of Graphene-titanium Dioxide Nanotubes Catalytic Board and Its Photocatalysis Capability to Degrade Pentachlorophenol	XU Qi, ZHOU Ze-yu, WANG Hong-tao (3079)
Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Monoazo Dye Acid Yellow 17 by UV/TiO ₂ in Aqueous Solution	YANG Hai, WEI Hong-qin, HU Le-tian, <i>et al.</i> (3086)
Feasibility of Sulfur-based Autotrophic Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (3094)
Operation Performance of a Bioaugmented Membrane-aerated Biofilm Reactor Treating Atrazine Wastewater	LIU Chun, YU Chang-fu, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3101)
Nitrogen Removal of Municipal Wastewater by ANAMMOX Coupled Shortcut Nitrification in Anaerobic Baffled Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (3108)
Simultaneous Ferric Reduction with Ammonia Oxidation Phenomena in Activated Sludge in Anaerobic Environment	LI Xiang, LIN Xing, YANG Peng-bing, <i>et al.</i> (3114)
Rapid Start-up of One-stage Autotrophic Nitrogen Removal Process in EGSB Reactor for Wastewater with Low Concentration of Ammonia	GU Shu-jun, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (3120)
Phosphorus Removal Performance in EBPR System under Extra-low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3128)
Influence of Activated Sludge Surface Properties on Flocculating Settling and Effluent Suspend Solid	HE Zhi-jiang, ZHAO Yuan, ZHANG Yuan-kai, <i>et al.</i> (3135)
Spatial Characteristics and Environmental Risk of Heavy Metals in Typical Gold Mining Area of Shandong Province	WANG Fei, WU Quan-yuan, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (3144)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in an E-waste Dismantling Area and Their Distribution Characteristics	ZHAO Ke-li, FU Wei-jun, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (3151)
Selenate Adsorption and Desorption in 18 Kinds of Chinese Soil with Their Physicochemical Properties	FENG Pu-yang, LI Zhe, ZHE Yu-yun, <i>et al.</i> (3160)
Adsorption Characteristics of Arsenite on Goethite by Flow Stirring Method	LI Xin, YANG Jun, RAO Wei, <i>et al.</i> (3169)
Preparation of Poly-hydroxy-aluminum Pillared Diatomite and Characteristics of Cu ²⁺ , Zn ²⁺ Adsorption on the Pillar in Aqueous Solutions	ZHU Jian, LEI Ming-jing, WANG Ping, <i>et al.</i> (3177)
Preparation and NH ₄ ⁺ -N Removal Performance of a Novel Filter Substrate Made from Sludges	WANG Wen-dong, LIU Hui, ZHANG Yin-ting, <i>et al.</i> (3186)
Preparation of Nanocomposite Hydrogel and Its Adsorption of Heavy Metal Ions	ZHU Qian, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (3192)
Prediction of PAHs Bioavailability in Spiked Soil by Composite Extraction with Hydroxypropyl-β-cyclodextrin and Rhamnolipid	ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (3201)
Biological Effects of ZnO Nanoparticles as Influenced by Arbuscular Mycorrhizal Inoculation and Phosphorus Fertilization	JING Xin-xin, SU Zhi-zhong, XING Hong-en, <i>et al.</i> (3208)
Difference of Species Sensitivities for Aquatic Life Criteria in China and the USA	WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, YU Ruo-zhen, <i>et al.</i> (3216)
Effects of Low-level Nutrition and Trace Antibiotics on the Fitness Cost of Plasmids Bearing Antibiotic Resistance	LIN Wen-fang, CHEN Sheng, WAN Kun, <i>et al.</i> (3224)
Effect of Different Nitrogen Rates on the Nitrification Potential and Abundance of Ammonia-oxidizer in Intercropping Maize Soils	LÜ Yu, ZHOU Long, LONG Guang-qiang, <i>et al.</i> (3229)

《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8月15日 第37卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 8 Aug. 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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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