

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第3期

Vol.38 No.3

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国人为源挥发性有机物反应性排放清单	梁小明, 张嘉妮, 陈小方, 石田立, 孙西勃, 范丽雅, 叶代启 (845)
上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征	高爽, 张坤, 高松, 修光利, 程娜, 潘研 (855)
京津冀地区主要排放源减排对 PM _{2.5} 污染改善贡献评估	吴文景, 常兴, 邢佳, 王书肖, 郝吉明 (867)
北京冬季 PM _{2.5} 中金属元素浓度特征和来源分析	乔宝文, 刘子锐, 胡波, 刘景云, 逢妮妮, 吴方堃, 徐仲均, 王跃思 (876)
2015 年石家庄市采暖期一次重污染过程细颗粒物在线来源解析	路娜, 李治国, 周静博, 赵鑫, 杨丽丽, 冯媛, 靳伟 (884)
利用 SPAMS 研究南宁市四季细颗粒物的化学成分及污染来源	刘慧琳, 陈志明, 毛敬英, 梁桂云, 黄炯丽, 李宏姣, 杨俊超, 莫招育 (894)
南半球海洋大气气溶胶单颗粒的理化特性分析	迟建伟, 李传金, 孙俊英, 张剑, 王辉, 王瀚韬, 李卫军 (903)
喷泉产生的细菌气溶胶空间分布特性	张崇森, 袁琳, 许鹏程, 刘可欣 (911)
生物滴滤塔净化含硫混合废气	叶杰旭, 缪孝平, 诸葛蕾, 赵翔宇, 江宁馨, 章晶晓, 陈东之, 陈建孟 (918)
西安城市不同功能区街道灰尘磁学特征及环境污染分析	房妮, 张俊辉, 王瑾, 姜珊, 夏敦胜 (924)
城乡交错带典型溪流沟渠沉积物氮污染特征及硝化-反硝化潜力	秦如彬, 李如忠, 高苏蒂, 张瑞钢 (936)
三峡库区小江支流沉积物硝化反硝化速率在蓄水期和泄水期的特征	王静, 刘洪杰, 雷禹, 徐晶, 宋立岩, 李勇 (946)
隔河岩水库二氧化碳通量时空变化及影响因素	赵登忠, 谭德宝, 李翀, 申邵洪 (954)
白洋淀多环芳烃与有机氯农药季节性污染特征及来源分析	王乙震, 张俊, 周绪申, 孔凡青, 徐铭霞 (964)
唐山陡河水库沉积物汞的分布、来源及污染评价	吴婷婷, 王明猛, 陈旭锋, 刘文利, 李太山, 闫海鱼, 何天容, 李仲根 (979)
三峡库区消落带优势草本植物淹水后汞的释放特征	邓晗, 张翔, 张成, 王永敏, 王定勇 (987)
电镀厂周边地表水中重金属分布特征及健康风险评估	余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 黄庭, 尹伊梦, 赵珍丽 (993)
九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险	林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 韩璐 (1002)
厦门筼筮湖表层沉积物金属元素赋存形态及污染评价	杨秋丽, 于瑞莲, 胡恭任, 林承奇, 韩璐 (1010)
龙口市污水灌溉区农田重金属来源、空间分布及污染评价	李春芳, 王菲, 曹文涛, 潘健, 吕建树, 吴泉源 (1018)
碳化稻壳-铁锰氧化菌耦合净化严寒村高铁锰地下水效能与机制	孙楠, 湛燕丽, 张颖, 鲁岩, 宋秋霞, 李春艳, 姜昭 (1028)
高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成势	张赛, 胡学斌, 古励, 李莉, 郭显强 (1038)
预处理对短流程超滤工艺不可逆膜污染影响的中试试验	杨海燕, 邢加建, 王灿, 孙国胜, 赵焱, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1046)
Cu-Al ₂ O ₃ 中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物	徐丹, 张丽丽, 柳丽芬 (1054)
过硫酸钾氧化去除 Cu(CN) ₂ 中的氰污染物	王云飞, 李一兵, 王彦斌, 齐璠静, 赵凯, 田世超, 郭涛, 关伟, 赵旭 (1061)
微生物燃料电池强化去除农药 2,4-二氯苯氧乙酸及同步产电性能	全向春, 全燕苹, 肖竹天 (1067)
桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征	李超, 朱宗强, 曹爽, 朱义年, 谭笑, 丁慧 (1074)
基于 A ² /O 处理工艺的生活污水的成组生物毒性评价	张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1084)
污水氮浓度对粉绿狐尾藻去氮能力的影响	马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭碧玲, 孙学成, 吴金水 (1093)
全海水盐度抑制下厌氧氨氧化工艺的恢复特性	齐泮晴, 于德爽, 李津, 管勇杰, 魏思佳 (1102)
饥饿对硫自养反硝化反应器生物群落结构的影响	李芳芳, 施春红, 李海波, 袁蓉芳, 马方曙 (1109)
快速启动厌氧氨氧化工艺	闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, 程朝阳 (1116)
一种 CANON 工艺处理低氨氮废水的新模式	完颜德卿, 袁怡, 李祥, 毕贞 (1122)
侧流磷回收对低溶解氧 EBPR 系统性能的影响	马娟, 宋璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟 (1130)
厌氧氨氧化污泥群体感应信号分子检测及影响研究	陈舒涵, 李安婕, 王越兴, 吴玲娟 (1137)
有机负荷对醋糟厌氧消化系统启动的影响	戴晓虎, 于春晓, 李宁, 董滨, 戴翎翎 (1144)
过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制	白润英, 陈湛, 张伟军, 王东升 (1151)
不同工况蚯蚓人工湿地表层污泥处理效果	董梦珂, 李怀正, 徐一啸 (1159)
全氟辛酸对大肠杆菌的氧化胁迫和膜损伤	杨蒙, 李伟, 叶锦韶, 龙焰, 秦华明 (1167)
纳米银在环境水样和实验介质中的理化性质和毒性效应	衣俊, 程金平 (1173)
血吸虫病疫区鱼体器官中氯苯化合物的污染特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 张盼伟, 刘巧娜, 赵晓辉, 李东佼, 任敏, 赵丹丹 (1182)
纳米沸石对大白菜生长、抗氧化酶活性及镉形态、含量的影响	秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟苏琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1189)
利用 <i>in vitro</i> 方法研究不同铁矿对土壤砷生物给性的影响	钟松雄, 尹光彩, 黄润林, 何宏飞, 陈志良, 林亲铁, 王文科 (1201)
不锈钢电极对重金属污染土壤的强化电动修复及电极腐蚀结晶现象与机制	温东东, 付融冰, 张卫, 顾莹莹 (1209)
施用无害化污泥影响土壤碳库组分和碳库管理指数的演变	刘晓, 黄林, 郭康莉, 张雪凌, 杨俊诚, 姜慧敏, 张建峰 (1218)
施氮和水分管理对光合碳在土壤-水稻系统间分配的量化研究	王婷婷, 祝贞科, 朱捍华, 汤珍珠, 庞静, 李宝珍, 苏以荣, 葛体达, 吴金水 (1227)
模拟酸雨对次生林土壤呼吸及异养呼吸的影响	陈书涛, 孙鹭, 桑琳, 胡正华 (1235)
土壤硝化和反硝化微生物群落及活性对大气 CO ₂ 浓度和温度升高的响应	刘远, 王光利, 李恋卿, 潘根兴 (1245)
岩性对喀斯特灌丛土壤固氮菌与丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧 (1253)
板栗产区有机堆肥产物磷形态特征及其对叶片磷含量的影响	宋影, 郭素娟, 张丽, 孙慧娟, 谢明明, 武燕奇, 王静 (1262)
酸性物质对猪粪秸秆堆肥过程中氮素转化的影响	姜继超, 尧倩 (1272)
《环境科学》征稿简则 (1092)	
《环境科学》征订启事 (1158)	
信息 (1166, 1261, 1271)	

桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征

李超^{1,2}, 朱宗强^{1,2*}, 曹爽³, 朱义年^{1,2}, 谭笑^{1,2}, 丁慧^{1,2}

(1. 桂林理工大学岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541004; 2. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541004; 3. 河南电力勘测设计院, 郑州 450007)

摘要: 采用自制桉树遗态羟基磷灰石/碳复合材料(PBGC-HAP/C)为吸附剂, 溶液体系 pH 值、Cu(II) 初始浓度和材料粒径为影响因素, 研究了 PBGC-HAP/C 吸附 Cu(II) 的具体特征与机制. 结果表明, 当溶液为弱酸性时(pH = 5), 吸附效果最佳; 增大反应体系初始浓度不利于吸附效果的提升; 减小吸附剂粒径对吸附有促进作用. 准二级动力学可准确描述该吸附过程, 计算获取的吸附容量 0.99、1.93 和 4.03 mg·g⁻¹ 与实验值 0.99、1.93 和 4.05 mg·g⁻¹ 高度接近; Langmuir 模型很好地拟合了吸附过程, 表明吸附是单层吸附, 温度升高有利于吸附进行; 热力学实验结果 $\Delta G^0 < 0$ 、 $\Delta S^0 > 0$ 和 $\Delta H^0 > 0$, 显示该吸附过程是自发的、熵增的吸热过程. SEM、EDS、XRD 和 FTIR 对吸附前后材料表征分析可知 PBGC-HAP/C 表面的含氧官能团与 Cu(II) 发生的化学络合反应为主要净化机制, 同时伴随着物理吸附、静电吸附和离子交换作用.

关键词: 遗态结构; 羟基磷灰石; Cu(II); 动力学; 热力学; 吸附机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)03-1074-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201608093

Adsorption Characteristics of Copper in Water by the Porous Biomorph-Genetic Composite of HAP/C with Eucalyptus Wood Template

LI Chao^{1,2}, ZHU Zong-qiang^{1,2*}, CAO Shuang³, ZHU Yi-nian^{1,2}, TAN Xiao^{1,2}, DING Hui^{1,2}

(1. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 3. Henan Electric Power Survey & Design Institute, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: The specific characteristics and mechanism of adsorption of Cu(II) were studied by using HAP/C composite (PBGC-HAP/C) as adsorbent, and using pH value of the solution system, initial concentration of Cu(II) and particle size of the material as influential factors. The results showed that when the solution was weak acid (pH = 5), the adsorption effect was the best; the increase of the initial concentration of the reaction system was not conducive to the enhancement of the adsorption effect; and the decrease of the particle size of the adsorbent facilitated the adsorption process. The pseudo-second-order kinetic model could accurately describe the adsorption process, and the calculated adsorption capacity (0.99, 1.93, 4.03 mg·g⁻¹) was close to the experimental measured values (0.99, 1.93, 4.05 mg·g⁻¹); Langmuir model could fit the adsorption process very well, which indicated that adsorption was monolayer adsorption and the increase of temperature was conducive to adsorption. The thermodynamics test results of $\Delta G^0 < 0$, $\Delta S^0 > 0$ and $\Delta H^0 > 0$ showed that the adsorption process was endothermic and spontaneous. Through comparative analysis of the SEM, EDS, XRD and FTIR of materials before and after adsorption, the results indicated that the chemical complexation reaction of Cu(II) with the oxygen functional groups on the surface of PBGC-HAP/C was the main purification mechanism, which was accompanied with physical adsorption, electrostatic adsorption and ion exchange.

Key words: relic structure; hydroxyapatite; Cu(II); dynamics; thermodynamics; adsorption mechanism

铜广泛应用于电镀、印染以及电池制造等行业^[1]. 在工业生产过程中会产生不同浓度的含铜废水, 若没有得到有效的处理而进入环境, 将会通过食物链对人们的身体健康产生极大危害^[2]. 目前, 工业上处理含铜废水的方法主要有化学混凝沉淀法^[3]、离子交换法^[4]和反渗透法^[5]等, 但其所需成本较高, 操作复杂, 不宜大规模使用, 而生物质材料吸附法去除水中重金属具有高效快速, 成本较低, 材料来源广泛等优点, 近年来成为重金属净化处理研究的热点^[6,7].

广西速生桉树资源丰富, 其面积和产量都居全国首位, 在桉树的开发和利用过程中会产生较多的

收稿日期: 2016-08-14; 修订日期: 2016-10-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC41263009); 广西自然科学基金项目(2014GXNSFBA118054); 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科攻 14124004-3-3); 广西高校科学技术研究重点项目(KY2015ZD053); 广西矿冶与环境科学实验中心项目(KH2012ZD004); 广西高等学校高水平创新团队及卓越学者计划项目(002401013001); 国家自然科学基金重点项目(51638006)

作者简介: 李超(1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境功能材料制备及其应用, E-mail: 1542598307@qq.com

* 通信作者, E-mail: zhuzongqiang@glut.edu.cn

树枝、锯末等废弃物^[8~12]. 本文以桉树废弃物为植物模板, 羟基磷灰石为修饰材料, 通过遗态转化工艺制备出的新型桉树遗态 HAP/C 复合材料 (PBGC-HAP/C), 以此为吸附剂, 探索其对含铜废水的吸附行为及其机制特征, 以期为桉树高效利用及含铜废水的处理提供技术参考.

1 材料与方法

1.1 实验主要试剂及仪器

主要试剂: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 NaOH 、 HCl 和 HNO_3 等均为优级纯, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、氨水为分析纯, 实验用水为超纯水.

主要仪器: 原子吸收光谱仪 (PE-AAnalyst700, 美国)、水浴恒温振荡器 (SHZ-B, 上海)、X 射线衍射仪 (X'Pert PRO, 荷兰)、傅里叶变换红外光谱仪 (470 FTIR, 美国)、马弗炉 (SX2-5-12, 上海) 等.

1.2 吸附剂制备

桉树废弃物经清洗干燥、抽提、烘干、焙烧、饱和氢氧化钙中浸泡、循环浸泡等工序获取吸附剂 PBGC-HAP/C^[13], 具体制备方法: ①首先将原始木材切割为约 $30\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 尺寸的块体, 然后在 5% 稀氨水中于 100°C 水浴条件下煮 6 h, 以进行抽提预处理, 随后用超纯水洗净, 并于 80°C 条件下干燥 24 h. ②干燥后置于马弗炉中以 400°C 焙烧 4 h. ③焙烧处理后样品在饱和氢氧化钙中浸泡 48 h, 然后在饱和氢氧化钙和 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸氢二铵溶液中循环浸泡 5 次, 每次 2 h, 最后在 60°C 条件下干燥 24 h 后获得成品. ④成品磨碎, 过筛, 即获得不同粒径的桉树遗态 HAP/C 复合材料 (PBGC-HAP/C) 吸附剂.

1.3 实验方法

吸附实验: 配置不同浓度的含铜模拟废水, 用 NaOH 或 HNO_3 调节 pH 值到相应指定值, 然后取 50 mL 加入到 100 mL 的聚乙烯离心管中, 且每个离心管中均投加 0.5 g 的 PBGC-HAP/C 吸附剂, 在恒温水浴锅中振荡 24 h, 振荡频率 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 将样品取出过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜, 用火焰原子吸收分光光度法测定残余的 Cu(II) 浓度.

材料表征: 采用 SEM、EDS、XRD 和 FTIR 分别对吸附前后 PBGC-HAP/C 吸附剂进行对比表征分析.

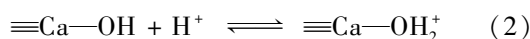
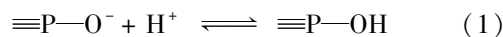
2 结果与讨论

2.1 溶液初始 pH 值对吸附的影响

将 50 mL 初始浓度分别为 10、20、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

的 Cu(II) 溶液加入到 100 mL 的聚乙烯离心管中, pH 值分别调为 1~6. 每个离心管中各加入 0.5 g 粒径小于 100 目的吸附剂, 加盖密封, 在 25°C 、 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下恒温振荡 24 h 后过滤取样, 分别测定水样 Cu(II) 浓度.

溶液体系的 pH 是影响吸附剂吸附性能的主要因素之一^[14]. 在不同 pH 值条件下, PBGC-HAP/C 吸附效果如图 1 所示. 结果显示 pH=1 时, 吸附剂对 Cu(II) 基本没有去除效果, 随着 pH 的增大, PBGC-HAP/C 吸附性能呈现增大趋势, 特别当 pH>3 后, $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的废水去除率保持在较高水平, 达 99% 以上. 这种现象主要是由于溶液体系 pH 不仅影响了吸附剂表面电荷的性状、离子化程度及种类, 还控制了 Cu(II) 在溶液中的存在形态^[15], 从而导致吸附剂在强酸与弱酸条件下吸附性能存在较大差别. 具体来看, 吸附剂上附着有羟基磷灰石, 溶液中存在式 (1)、式 (2) 化学平衡^[16], 当在 pH<3 强酸条件下, $\text{P}=\text{O}^-$ 和 $\text{Ca}-\text{OH}$ 基团消耗 H^+ , 两化学平衡向右进行, 此时吸附剂表面的羟基磷灰石表面的基团主要以 $\text{P}=\text{OH}$ 和 $\text{Ca}-\text{OH}_2^+$ 形式存在, 从而使吸附剂表面带正电, 与 H^+ 产生竞争吸附. 随着 pH 的升高, 化学平衡向右移动的趋势减弱, 此时吸附剂以吸附 Cu(II) 为主. 有研究表明, 当 pH<4 时, Cu^{2+} 为主要存在形态; 当 pH 在 4~5 之间时, 主要形态为 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 和 Cu^{2+} ; 当 pH 在 5~6 之间时, 主要以 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 为主; 当 pH>6 时, 以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀为主^[17,18]. 考虑到 pH>5 会改变复合材料的吸附机制特征, 所以 PBGC-HAP/C 吸附剂对 Cu(II) 吸附的最佳 pH 值为 5, 后续实验 pH 值均为此值.



2.2 初始浓度对吸附效果的影响

将 50 mL 初始浓度分别为 5~150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu(II) 溶液加入到 100 mL 的聚乙烯离心管中, pH 值调为 5. 每个离心管中各加入 0.5 g 粒径小于 100 目的吸附剂, 加盖密封, 在 25°C 、 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下恒温振荡 24 h 后过滤取样, 分别测定水样 Cu(II) 浓度.

由图 2 可见, 当温度在 25°C 至 45°C 之间时, 随着 Cu(II) 初始浓度的升高, PBGC-HAP/C 吸附剂对 Cu(II) 的吸附量逐渐增加, 吸附率在 Cu(II) 初始浓度达到 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之前基本保持稳定, 而后才逐渐降低. 由此说明初始浓度大于 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 影响

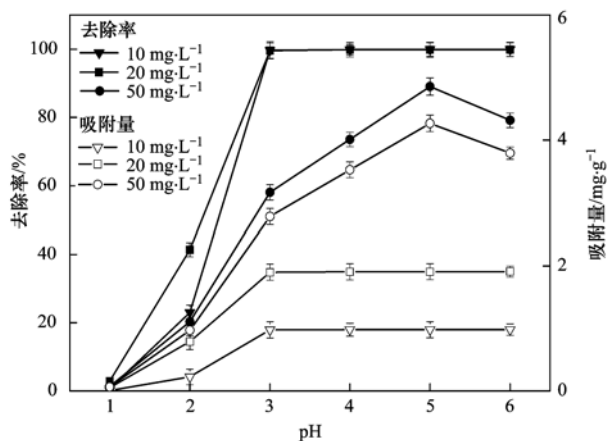


图1 pH对PBGC-HAP/C吸附Cu(II)的影响

Fig. 1 Effect of solution pH on the adsorption of Cu(II) by PBGC-HAP/C

吸附效果的主要因素才是浓度,这可能是由于吸附剂一定量的情况下,金属离子浓度增大时,在复合材料活性点周围聚集更多的金属离子,从而吸附容量增加. 浓度超过一定范围时,表面位点被充分占满,吸附剂已不能再吸附多余的重金属离子,吸附量接近饱和,去除率也就随之降低^[19]. 从图2中还可得知温度变化对复合材料对Cu(II)的吸附影响较大,特别当温度为45℃,Cu(II)浓度为150 mg·L⁻¹时达到最大吸附量9.57 mg·g⁻¹,可能是因为温度的升高使得吸附剂表面活化,使可利用的活性位点增多或者使吸附质的扩散速率增高,从而表现出升温有利于吸附^[20].

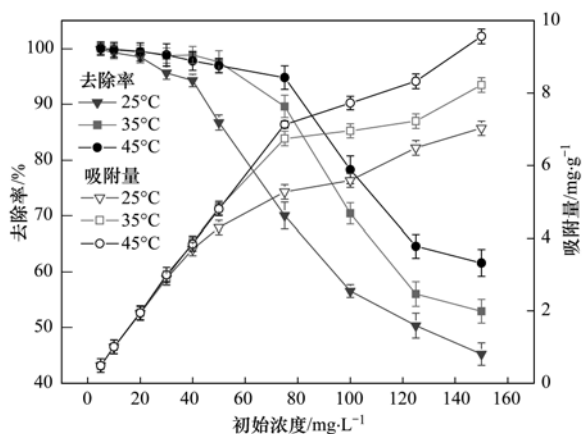


图2 初始浓度对PBGC-HAP/C吸附Cu(II)的影响

Fig. 2 Effect of initial concentration on the Cu(II) adsorption by PBGC-HAP/C

2.3 吸附剂粒径对吸附效果的影响

将50 mL初始浓度分别为10、20、50 mg·L⁻¹的Cu(II)溶液加入到100 mL的聚乙烯离心管中,pH值调为5. 每个离心管中各加入不同粒径目数的吸附剂,加盖密封,在25℃、150 r·min⁻¹下恒温振荡

24 h后过滤取样,分别测定水样Cu(II)浓度.

从图3可以看出,初始浓度为10 mg·L⁻¹时,吸附剂粒径对Cu(II)溶液的去除率无明显影响,对初始浓度为20 mg·L⁻¹、50 mg·L⁻¹的Cu(II)溶液吸附率影响较为显著. 随着吸附剂粒径的减小,10、20和50 mg·L⁻¹ Cu(II)的吸附率分别由97.29%、80.14%和75.29%增加到99.98%、99.59%和92.29%;吸附量由0.96、1.57和3.71 mg·g⁻¹上升到0.98、1.95和4.55 mg·g⁻¹. 表1为不同粒径PBGC-HAP/C的比表面积,可以看出比表面与粒径大小没有明显的线性关系,根据图4得知复合材料自身呈现固有的分级多孔结构,主要以介孔和微孔为主. 因此,适当的研磨可以增大比表面积,但是过度的减小粒径使得吸附剂孔径结构被破坏或堵塞,造成比表面积呈现无规律变化,由此可以推断减小吸附剂粒径,影响吸附剂性能的主要因子不是比表面积. 吸附剂粒径越小,Cu(II)的吸附率和吸附容量呈现增大的趋势,这可能有两种原因:①从分子运动角度来看,相同质量的吸附剂经研磨、碎化、过筛等方式减小粒径,增强了吸附剂在液相中的布朗运动强烈程度^[21],使铜离子与吸附剂接触几率加大,更易被吸附剂所吸附;②粒径较小的粉末状吸附剂,在液体中由于振荡作用较为松散,其固液接触面形成的膜容易更新,更易吸附溶液中的铜离子,而粒径较大块状的吸附剂,其比表面积虽与粉末状相差不多,但是块状材料中的分级多孔部分,其固液接触面形成的膜相对更新慢,从而引起吸附效果较粉末状稍差. 在研磨碎化过程不会改变吸附剂表面化学性质,由此也可推断吸附过程存在物理吸

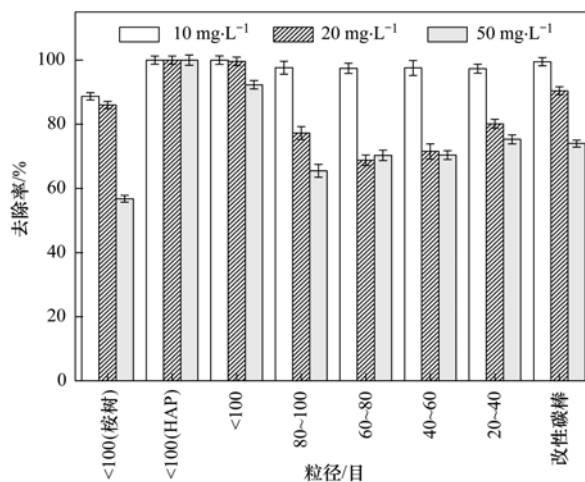


图3 粒径对PBGC-HAP/C吸附Cu(II)的影响

Fig. 3 Effect of particle size on the Cu(II) adsorption of by PBGC-HAP/C

附^[22,23]. 因此实验过程中选取小于 100 目为适宜吸附剂粒径. 同时还对材料改性前后做了对比, 结果发现对含铜废水的处理效果优劣次序为 HAP ≥

PBGC-HAP/C > 炭化桉树粉末, PBGC-HAP/C 的吸附效果与 HAP 相当, 但其成本较低, 具有潜在的使用价值.

表 1 不同粒径 PBGC-HAP/C 的比表面积

Table 1 Specific surface area of PBGC-HAP/C with different particle sizes						
粒径/目	块状	20 ~ 40	40 ~ 60	60 ~ 80	80 ~ 100	< 100
BET 比表面积/m ² ·g ⁻¹	95.488	110.232	101.891	93.420	98.410	93.587

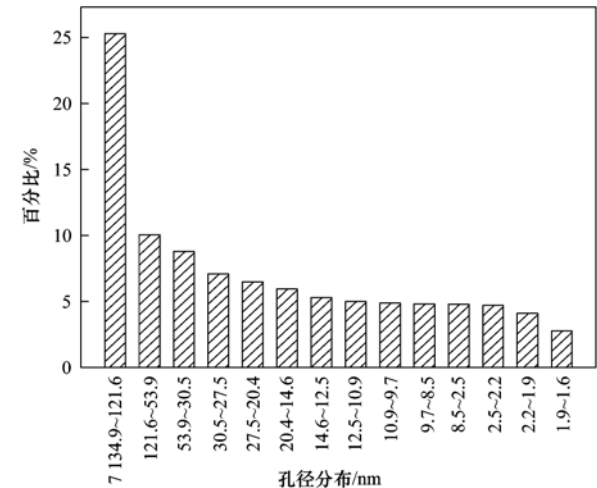


图 4 PBGC-HAP/C 的孔径分布

Fig. 4 Aperture distribution map of PBGC-HAP/C

3 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附机制分析

3.1 吸附动力学模型

在初始浓度分别为 10、20、50 mg·L⁻¹, 投加量为 0.5 g, pH 值为 5 条件下, 分析 PBGC-HAP/C 对水体中 Cu(II) 吸附动力学特征. PBGC-HAP/C 对水体中 Cu(II) 的吸附量随时间的变化如图 5 所示. 从中可看出, 在吸附的初始阶段, Cu(II) 的吸附量随吸附时间的增加而快速上升, 随后吸附速率逐渐减小, 最后吸附量逐渐保持不变而达到平衡. 在 Cu(II) 初始浓度为 10、20、50 mg·L⁻¹ 条件下, 吸附容量随时间的变化分别在 30、60、1 080 min 后逐渐趋于平衡, 与初始浓度为 10 mg·L⁻¹、20 mg·L⁻¹ 相比, 50 mg·L⁻¹ 的溶液则需要更长时间才能达到吸附平衡. 在吸附初始阶段, 吸附过程是以膜扩散为主的快速物理吸附, 吸附剂表面存在大量可利用的吸附点位, 加之吸附点位活性较高, 从而使得吸附速率较快, 随着吸附进行, 吸附点位数量的减少及其活性降低, 故反应速率也随之降低^[24].

研究吸附动力学特征, 分别应用了准一级、准二级方程的相关拟合计算, 动力学方程式如下^[25]:

ln(q_e - q_t) = lnq_e - k₁t (3)

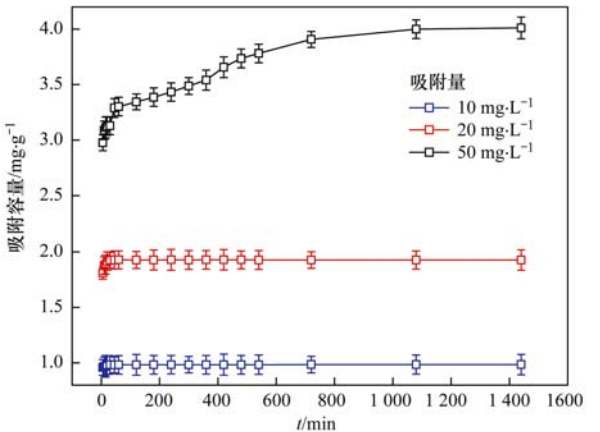


图 5 吸附容量随时间的变化

Fig. 5 Change of adsorption capacity with time

t/q_t = 1/(k₂q_e²) + t/q_e (4)

令: h = k₂q_e²

式中, q_e 和 q_t 分别为平衡时和 t 时刻的吸附量, mg·g⁻¹; k₁ 为准一级动力学速率常数, min⁻¹; k₂ 为准二级动力学速率常数, g·(mg·min)⁻¹; h 为初始吸附速率, mg·(g·min)⁻¹.

不同的动力学拟合参数如表 2 所示. 结果表明准二级动力学拟合所得到的吸附容量 0.99、1.93、4.03 mg·g⁻¹ 和实验测得值 0.99、1.93、4.05 mg·g⁻¹ 高度接近, 其 R² ≥ 0.998, 而准一级动力学方程算出的结果与实验测得值相差太大, 说明准一级动力学存在局限性, 准二级动力学模型能更加准确地描述 PBGC-HAP/C 对 Cu(II) 吸附动力学机制. 化学键的形成是影响准二级动力学吸附作用的主要因素, 由此也可推断该吸附过程以化学吸附为主^[26]. 准二级动力学速率常数 k₂ 和初始吸附速率 h 随初始浓度的升高而降低, 这可能是由于在吸附的初始阶段, 过高的 Cu(II) 浓度, 使得吸附过程中出现吸附点位临时“拥堵”现象, 致使 Cu(II) 在吸附剂表面初始吸附速率较慢.

3.2 等温吸附与热力学特征分析

本文采用 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型对 PBGC-HAP/C 的吸附行为进行描述. 各项参数

表 2 PBGC-HAP/C 吸附动力学模型参数

Table 2 Parameters for adsorption kinetic models of PBGC-HAP/C								
c_0 /mg·L ⁻¹	$q_{e,exp}$ /mg·g ⁻¹	准一级动力学模型			准二级动力学模型			
		q_e /mg·g ⁻¹	k_1 /min ⁻¹	R^2	q_e /mg·g ⁻¹	h /mg·(g·min) ⁻¹	k_2 /g·(mg·min) ⁻¹	R^2
10	0.99	4.00×10^{-3}	0.005	0.904	0.99	6.461	6.663	1.000
20	1.93	0.02	0.005	0.890	1.93	3.593	0.961	1.000
50	4.05	1.75	0.005	0.732	4.03	0.182	0.011	0.998

可根据以下方程计算^[27].

$$c_e/q_e = c_e/q_{max} + 1/(q_{max}b) \tag{5}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \tag{6}$$

式中, q_e 、 q_{max} 分别为平衡吸附容量和理论最大吸附容量,mg·g⁻¹; c_e 为平衡浓度,mg·L⁻¹; b 为吸附系数,L·mg⁻¹; K_F 和 n 为 Freundlich 常数.

结果如表 3 所示. 可以得出,吸附剂对铜离子的吸附更加符合 Langmuir 吸附等温式,其相关性系

数 $R^2 > 0.99$, 高于 Freundlich 方程相关性,同时也表明吸附剂表面是比较均匀的,各处的吸附能力大致相同,其吸附属于单分子层吸附. Freundlich 吸附模型中,一般认为 $0.1 < 1/n < 0.5$ 吸附容易进行, $1/n > 2$ 吸附难以进行^[28]. 从拟合结果可以得出吸附剂在不同温度下对铜离子的吸附均易进行,对吸附常数 K_F , $K_{F,-45^\circ C} > K_{F,-35^\circ C} > K_{F,-25^\circ C}$,表明升高温度有利于吸附,这与实验结果是相一致的.

表 3 PBGC-HAP/C 等温吸附模型参数

Table 3 Isothermal model parameters for adsorption of PBGC-HAP/C						
温度/℃	Langmuir			Freundlich		
	$q_{max}/mg \cdot g^{-1}$	$b/L \cdot mg^{-1}$	R^2	$K_F/mg \cdot g^{-1}$	$1/n$	R^2
25	3.36	1.900	0.995	2.293	0.275	0.965
35	7.65	1.028	0.992	3.317	0.249	0.941
45	10.02	0.866	0.993	3.752	0.240	0.957

无量纲化分离因子 R_L , 其方程为 $R_L = 1/(1 + bc_0)$, 它的大小能够用来表示吸附的性质, 当 $0 < R_L < 1$, 表示优惠吸附; 当 $R_L > 1$ 为非优惠吸附; 当 $R_L = 1$, 为可逆吸附; 当 $R_L = 0$, 为非可逆吸附^[29]. 本文 R_L 与 c_0 的关系如图 6 所示, 所有的特征分离常数 R_L 均小于 1, 表明该吸附为优惠吸附. 同时得出温度升高 R_L 下降, 说明升高温度有利于吸附, 这和 Freundlich 吸附模型所得结果相一致.

为了进一步探究温度变化对 PBGC-HAP/C 的吸附影响, 本文通过计算吉布斯自由能 (ΔG^θ)、吸附焓 (ΔH^θ)、吸附熵 (ΔS^θ) 来确定吸附反应热力学效应, 相应计算式如下^[30]:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln b \tag{7}$$

$$\ln K^\theta = (\Delta S^\theta/R) - (\Delta H^\theta/RT) \tag{8}$$

式中, T 为绝对温度, K; b 为 Langmuir 吸附常数, L·mol⁻¹; R 为气体常数, 8.314 J·(mol·K)⁻¹. 吸附焓和吸附熵可根据 $\ln b$ 和 $1/T$ 的线性关系求出, 相关参数如表 4 所示.

吉布斯自由能为负值, 说明该吸附过程为自发进行的, 且随着温度增加, 自发程度加大. 在吸附过程中吸附焓和吸附熵分别为 31.175 kJ·mol⁻¹、

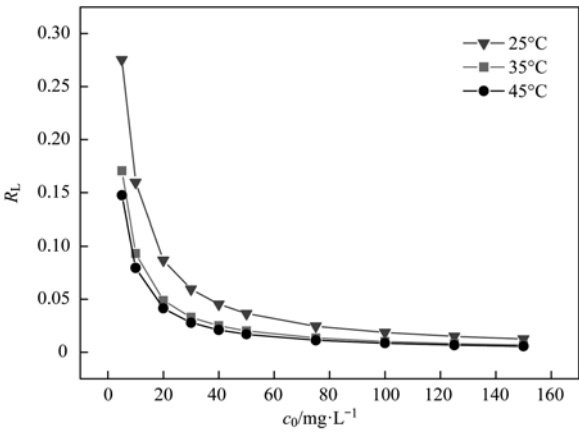


图 6 不同温度下Cu(II)浓度对 R_L 的影响

Fig. 6 Effect of concentration of Cu(II) on R_L at different temperature

表 4 吸附热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for adsorption			
T/K	ΔG^θ /kJ·mol ⁻¹	ΔH^θ /kJ·mol ⁻¹	ΔS^θ /kJ·(mol·K) ⁻¹
298	-25.828	31.175	0.192
308	-28.265	31.175	0.192
318	-29.642	31.175	0.192

$0.192 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, 正的吸附焓表明吸附为吸热过程, 升温有利反应进行. 正的吸附熵 ΔS^θ 表明在吸附过程中混乱度增加, 这应该是较多的水分子在固/液界面发生吸附所致^[31].

3.3 吸附材料表征分析

3.3.1 SEM/EDS 分析

采用电子显微镜-能谱仪对材料吸附Cu(II) 前后进行了扫描(如图7). 吸附前后 SEM 表征显示, 吸附Cu(II) 后没有出现明显的皱缩痕迹、形态畸变及结构坍塌现象, 保留了对应植物模板天然的多孔结构, 说明在吸附过程中 PBGC-HAP/C 复合材料能够抵挡水流冲刷负荷, 拥有稳定的遗态结构. EDS 分析显示, 在吸附前的材料上检测出了大

量的 C、O、Ca、P 元素和少量的原始桉树木材含有的 Al 元素, 其中 Ca/P 质量比值约为 2.49, 与羟基磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ 中的 Ca/P 质量比值 2.15 接近, 这表明羟基磷灰石成功附着在桉树遗态结构上. 在吸附后材料上检测出了 Cu 元素, 结合 SEM 扫描结果, 所制备的材料呈现出不同规则的多孔空隙, 且表面负载了羟基磷灰石, 由此可得出铜元素主要吸附在材料孔隙且具有羟基磷灰石的周围. 同时根据测试, 材料主要由碳和羟基磷灰石组成, 其中羟基磷灰石占复合材料的质量分数为 4.27%, 因此可推断 PBGC-HAP/C 吸附Cu(II) 是由于碳和羟基磷灰石共同作用, 其主要途径为吸附作用.

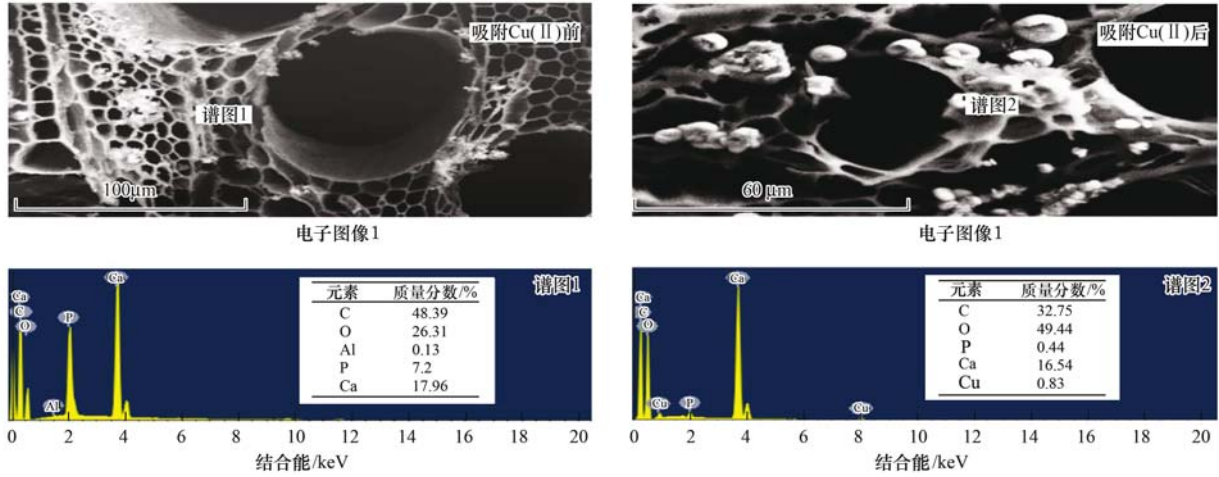


图7 PBGC-HAP/C 吸附Cu(II) 前后的 SEM/EDS 图

Fig. 7 SEM/EDS photographs of the PBGC-HAP/C before and after Cu(II) adsorption

3.3.2 XRD 分析

对吸附后的材料的 X 射衍射图进行分析(如图8). 从图8中可知 PBGC-HAP/C 无明显的晶体结构, 表明其为无定形, 吸附前材料在 2θ 为 25.80° 、 31.87° 、 39.57° 、 72.66° 和 88.26° 等平面上的衍射峰为 HAP 的特征, 再次证明在桉树遗态结构上已成功合成了 HAP^[32]. 吸附后其主峰未见明显偏移, 但峰的强度出现明显增强, 这表明是钙羟基磷灰石与铜发生化学反应, 部分目标元素 Cu 替代了 PBGC-HAP/C 中的 Ca 元素位置, 吸附过程中生成了新的物质.

3.3.3 FTIR 分析

对吸附后的材料进行 FTIR 分析, 结果如图9所示. 3449.06 、 1575.56 和 1287.73 cm^{-1} 处的峰分别偏移减弱, Cu(II) 吸附在 O—H、C=O 基团上影响了基团伸缩振动位置, 表明在吸附过程中发生了化学反应; 1050.53 cm^{-1} 处的 H_2PO_4^- 、 PO_4^{3-} 的吸

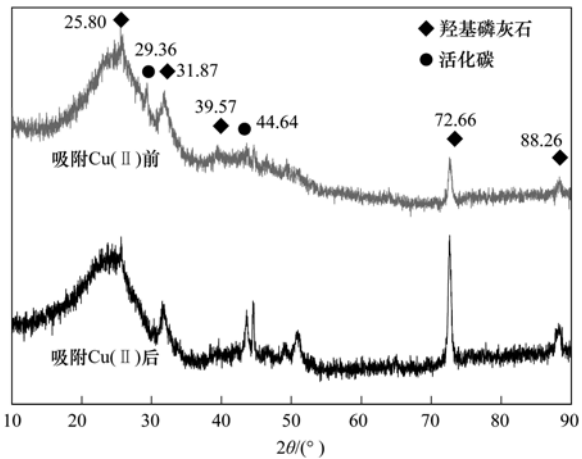


图8 PBGC-HAP/C 吸附Cu(II) 前后的 XRD 图

Fig. 8 XRD photographs of the PBGC-HAP/C before and after Cu(II) adsorption

收峰减弱, 说明磷灰石的结构发生了改变, H_2PO_4^- 、 PO_4^{3-} 参与了吸附过程, 878.28 cm^{-1} 处新出现的应为 C—C 键, 表明吸附过程有旧含氧和含碳主要特

征官能团的化学键断裂和新的化学键生成. 由此表明吸附剂表面的官能团在一定程度上决定了其吸附的性质, 改性后的吸附剂表面官能团数量增加, 在一定程度上可以提高了其吸附能力.

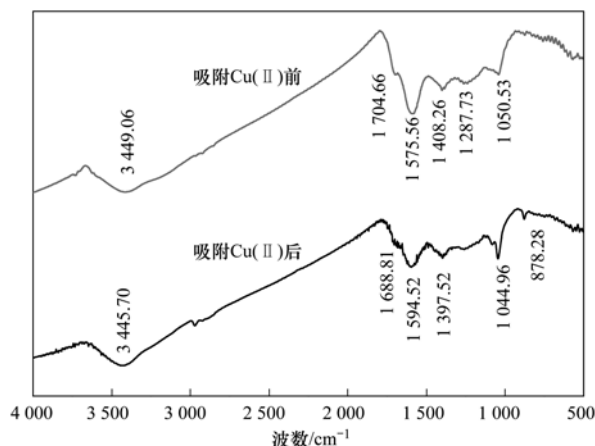


图9 PBGC-HAP/C 吸附Cu(II)前后的 FTIR 图

Fig. 9 FTIR photographs of the PBGC-HAP/C before and after Cu(II) adsorption

3.4 吸附机制特征分析

通过以上分析得知 PBGC-HAP/C 的吸附 Cu(II) 主要是以化学吸附为主, 而吸附体系不同的 pH 值会影响吸附的机制^[33]. 在溶液体系 pH < 3 时, 溶液体系中 H⁺ 浓度较大, PBGC-HAP/C 吸附剂上的官能团易与带正电的氢离子结合而被质子化带正电^[34], 同时铜离子又是溶液主要的离子形态, 从而可能会与铜离子发生静电排斥, 使铜离子的吸附处于劣势. 有研究表明在溶液中 pH < 1 时 HAP 完全溶解, HAP 对溶液的金属离子固定明显降低^[35], 所以才导致当 pH = 1 时吸附剂对铜去除效果不明显. 当 pH 值在较低范围时, 吸附作用对铜离子浓度降低影响甚微, 主要原因是 HAP 在 pH 较低时溶解产生大量的 PO₄³⁻, 重金属离子和 PO₄³⁻ 作用形成磷酸盐沉淀^[36], 这与 FTIR 表征结果是相一致的. 随着 pH 升高后, 吸附剂质子化程度逐渐减小, H⁺ 吸附竞争力下降, 此时溶液主要以吸附铜离子为主, 带负电的 PBGC-HAP/C 与带正电的 Cu(II) 发生静电吸引, 致使吸附剂与铜发生了离子交换与表面络合作用. 因此本文归纳了吸附过程中可能存在机制 (如图 10): ①物理作用. HAP/C 复合材料依靠比表面积和孔隙结构特点, 为 Cu(II) 提供吸附点位, 正如 2.3 节中所述通过研磨碎化减小吸附剂的粒径可以提高吸附效果. ②化学络合作用. 桉树碳为纤维素、木质素、半纤维素等天然聚合物交联聚合而成^[37], 因此含有大量的羟基, 加之负载羟基磷灰石,

所以新型的 HAP/C 复合材料具有大量的含氧官能团 (主要为 O—H), O 有孤对电子, 而 Cu(II) 提供空轨道, 所以吸附剂与 Cu(II) 发生表面络合作用 [式(9)、式(10)], 这在整个吸附过程中起到最重要的作用. ③静电作用. 吸附体系的 pH 值影响吸附剂表面的电性. 在弱酸条件下, 吸附剂表面带负电, 即 Cu(II) 与复合材料结构负电荷位 (HAP/C⁻) 和表面荷负电基团 (—O⁻ 基团) 产生静电吸附作用^[38] [式(11)、式(12)]. ④离子交换作用. 在酸性溶液中羟基磷灰石存在溶解平衡^[39] [式(13)], 生成的 Ca(II) 可与 Cu(II) 发生等电荷离子交换^[40] [式(14)], 使溶液的铜离子减少, 同时也印证了 H₂PO₄⁻ 参与了吸附过程.

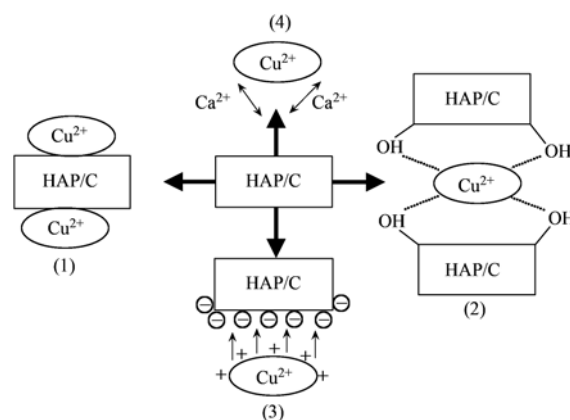
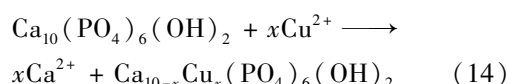
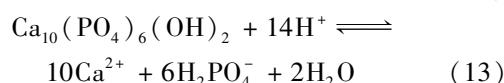
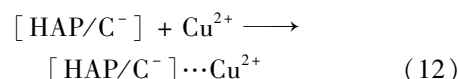
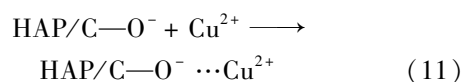
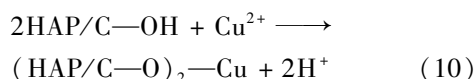
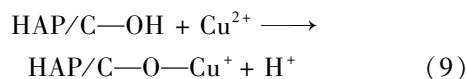


图10 吸附机制示意

Fig. 10 Schematic diagram of adsorption mechanism

3.5 PBGC-HAP/C 与其他吸附剂的比较

PBGC-HAP/C 对 Cu(II) 的吸附情况与近年来报道的其他同类吸附剂材料做对比 (如表 5), 可以看出溶液 pH 为 5 时, PBGC-HAP/C 的吸附能力要好于其中大部分改性吸附剂, 稍逊于微波辅助 NaOH 改性的竹炭, 但是相对 PBGC-HAP/C 复合材

料而言,其桉树原材料来源丰富、成本较低、制备工艺简单且拥有稳定的遗态结构,可以成为一种很好的吸附材料. 此外,吸附剂对Cu(II) 的吸附大部分都符合 Langmuir 等温吸附模型,但是它们的主要吸附机制却不一致,由前面分析可知 PBGC-HAP/C 对Cu(II) 吸附机制主要为化学络合作用.

表 5 不同吸附材料对Cu(II) 的吸附能力

吸附原材料 处理方法		吸附条件		等温吸附模型	主要吸附机制	$q_{\max}$ /mg·g ⁻¹	文献
		初始 pH	投加量/g·L				
竹锯末	酸碱改性	5	20	Langmuir	离子交换作用	2.06	[41]
废麻	KOH 活化	7.0	10	Freundlich	化学络合作用	5.01	[42]
木薯渣	去离子水清洗	6.5	10	Langmuir	物理化学吸附	5.44	[43]
硅藻土	聚羟基铝柱撑	不调 pH	30	Langmuir	化学吸附	7.49	[44]
桉树	羟基磷灰石改性	5	10	Langmuir	化学络合作用	10.02	本研究
竹炭	微波辅助 NaOH 改性	5	2	Langmuir	静电作用	11.33	[45]

4 结论

(1)初始溶液体系 pH 和浓度对 PBGC-HAP/C 吸附Cu(II) 的性能影响较大. 当 pH =5 左右,吸附效果最佳,升高浓度吸附效率呈下降趋势;通过研磨碎化减小粒径,可以提高吸附剂吸附性能.

(2)吸附初始阶段,吸附速率较快,随时间延长吸附量逐渐趋于平衡,与初始浓度为 10 mg·L⁻¹、20 mg·L⁻¹相比,50 mg·L⁻¹ 的初始浓度需要更长时间才能达到吸附平衡,通过动力学模型拟合,准二级动力学更能准确地描述吸附过程,其相关性系数 R^2 均大于 0.998,表明吸附过程主要是以化学吸附为主.

(3)根据吸附热力学计算, ΔG^0 为负值, ΔS^0 和 ΔH^0 都为正值,表明 PBGC-HAP/C 吸附Cu(II) 是一个自发、熵增的吸热过程,温度升高有利于吸附的进行. Langmuir 等温模型更符合其吸附过程,表明该过程主要是单分子层吸附.

(4)PBGC-HAP/C 对Cu(II) 吸附机制存在多种情况,包括物理吸附、化学吸附、静电吸附、离子交换作用,但其主要的机制为 PBGC-HAP/C 表面大量的含氧官能团与Cu(II) 发生化学络合反应使得 Cu(II) 被去除,且此反应伴随整个吸附过程.

参考文献:

[1] 胡晓婧, 藏婷婷, 顾海东, 等. 平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能[J]. 环境科学, 2014, **35**(2): 669-677.
Hu X J, Zang T T, Gu H D, *et al.* Biosorption characteristics of Cu²⁺ by spent substrate of pleurotus oyster[J]. Environmental Science, 2014, **35**(2): 669-677.

[2] 李秋梅, 陈静, 李海宁, 等. 铜在壳核结构磁性颗粒上的吸附: 效能与表面性质的关系[J]. 环境科学, 2015, **36**(12): 4531-4538.
Li Q M, Chen J, Li H N, *et al.* Adsorption of Cu on core-shell structured magnetic particles: relationship between adsorption performance and surface properties[J]. Environmental Science, 2015, **36**(12): 4531-4538.

[3] Do M H, Phan N H, Nguyen T D, *et al.* Activated carbon/Fe₃O₄ nanoparticle composite: fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide [J]. Chemosphere, 2011, **85**(8): 1269-1276.

[4] 成四喜, 黄铮铮, 雷筱娉, 等. 离子交换树脂法处理含铜废水的研究进展[J]. 化工环保, 2014, **34**(3): 230-234.
Cheng S X, Huang Z Z, Lei X Y, *et al.* Research progresses in treatment of copper-containing wastewater by Ion exchange resin process [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2014, **34**(3): 230-234.

[5] 沈王庆, 李小雪, 黄佳. 改性柠檬渣的结构特征及其对 Cu²⁺ 的吸附性能[J]. 环境科学研究, 2016, **29**(1): 146-154.
Shen W Q, Li X X, Huang J. Structural characteristics and Cu²⁺ adsorption properties of modified lemon residues [J]. Research of Environmental Sciences, 2016, **29**(1): 146-154.

[6] 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.

[7] 唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 等. 改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2195-2201.
Tang D Y, Huang Y, Xu R C, *et al.* Adsorption behavior of low concentration phosphorus from water onto modified Reed biochar [J]. Environmental Science, 2016, **37**(6): 2195-2201.

[8] 黄国勤, 赵其国. 广西桉树种植的历史、现状、生态问题及应对策略[J]. 生态学报, 2014, **34**(18): 5142-5152.
Huang G Q, Zhao Q G. The history, status quo, ecological problems and countermeasures of Eucalyptus plantations in Guangxi [J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, **34**(18): 5142-5152.

[9] 赵筱青, 和春兰. 外来树种桉树引种的景观生态安全格局[J]. 生态学报, 2013, **33**(6): 1860-1871.
Zhao X Q, He C L. Landscape ecological security pattern associated with the introduction of exotic tree species *Eucalyptus* [J]. Acta Ecologica Sinica, 2013, **33**(6): 1860-1871.

[10] Jurskis V. Eucalypt decline in Australia, and a general concept of tree decline and dieback [J]. Forest Ecology and Management, 2005, **215**(1-3): 1-20.

[11] Yu J X, Tong M, Sun X M, *et al.* Enhanced and selective adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ by EDTAD-modified biomass of baker's yeast[J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(7): 2588-2593.

- [12] 杨尚东, 吴俊, 谭宏伟, 等. 红壤区桉树人工林炼山后土壤肥力变化及其生态评价[J]. 生态学报, 2013, **33**(24): 7788-7797.
Yang S D, Wu J, Tan H W, *et al.* Variation of soil fertility in Eucalyptus robusta plantations after controlled burning in the red soil region and its ecological evaluation [J]. Acta Ecologica Sinica, 2013, **33**(24): 7788-7797.
- [13] 朱义年, 朱宗强, 曹爽, 等. 羟基磷灰石改性桉木结构复合重金属吸附剂的制备方法[P]. 中国专利: CN 104667874A, 2015-06-03.
- [14] 常青, 江国栋, 胡梦璇, 等. 石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1804-1809.
Chang Q, Jiang G D, Hu M X, *et al.* Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto magnetic Fe₃O₄/graphene oxide nanoparticles[J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1804-1809.
- [15] 张金利, 张林林. 重金属 Pb(II) 在黏土上吸附特性研究[J]. 岩土工程学报, 2012, **34**(9): 1584-1589.
Zhang J L, Zhang L L. Adsorption behaviors of heavy metal Pb(II) on clay [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2012, **34**(9): 1584-1589.
- [16] Zhu R H, Yu R B, Yao J X, *et al.* Removal of Cd²⁺ from aqueous solutions by hydroxyapatite[J]. Catalysis Today, 2008, **139**(1-2): 94-99.
- [17] Tong X J, Li J Y, Yuan J H, *et al.* Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **172**(2-3): 828-834.
- [18] Ren Y M, Li N, Feng J, *et al.* Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosinzel MnFe₂O₄[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, **367**(1): 415-421.
- [19] 曹玉娟, 张扬, 夏军, 等. ε-聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(2): 499-504.
Cao Y J, Zhang Y, Xia J, *et al.* Biosorption of chromium(VI) by waste biomass of ε-Poly-L-lysine fermentation [J]. Environmental Science, 2012, **33**(2): 499-504.
- [20] 刘伟, 杨琦, 李博, 等. 磁性石墨烯吸附水中Cr(VI)研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 537-544.
Liu W, Yang Q, Li B, *et al.* Adsorption of Cr(VI) on magnetic graphene from aqueous solution [J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 537-544.
- [21] 徐建林, 淡小敏, 王程程, 等. 不同粒径的锡纳米颗粒在润滑油中的分散性与摩擦性能[J]. 材料热处理学报, 2016, **37**(8): 209-214, 240.
Xu J L, Dan X M, Wang C C, *et al.* Dispersion and their tribological properties of antimony nanoparticles with different particle sizes as additive in lubricating oil[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, **37**(8): 209-214, 240.
- [22] 林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 等. 不同粒径铁铝泥对砷(III)的吸附效果[J]. 环境科学, 2013, **34**(7): 2758-2765.
Lin L, Xu J R, Wu H, *et al.* Effectiveness of arsenite adsorption by ferric and alum water treatment residuals with different grain sizes[J]. Environmental Science, 2013, **34**(7): 2758-2765.
- [23] 李政剑, 石宝友, 苏宇, 等. 粉末活性炭粒径对水中非吸附动力学的影响效应研究[J]. 环境科学学报, 2013, **34**(7): 67-72.
Li Z J, Shi B Y, Su Y, *et al.* Effect of particle size on adsorption kinetics of phenanthrene in water by powered activated carbon [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(1): 67-72.
- [24] Pavagadhi S, Tang A L L, Sathishkumar M, *et al.* Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: adsorption and kinetic experiments[J]. Water Research, 2013, **47**(13): 4621-4629.
- [25] Singh R, Misra V, Singh R P. Removal of hexavalent chromium from contaminated ground water using zero-valent iron nanoparticles [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, **184**(6): 3643-3651.
- [26] Alshameri A, Yan C J, Al-Ani Y, *et al.* An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: kinetics, isotherms, and thermodynamics[J]. Journal of the Taiwan Institute of chemical Engineers, 2014, **45**(2): 554-564.
- [27] Chung H K, Kim W H, Park J, *et al.* Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, **28**: 241-246.
- [28] Zhu J, Baig S A, Sheng T T, *et al.* Fe₃O₄ and MnO₂ assembled on honeycomb briquette cinders (HBC) for arsenic removal from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **286**: 220-228.
- [29] Chen H, Zhao J, Dai C L, *et al.* Adsorption characteristics of Pb(II) from aqueous solution onto a natural biosorbent, fallen Cinnamomum camphora leaves[J]. Desalination, 2010, **262**(1-3): 174-182.
- [30] Kong J J, Yue Q Y, Sun S L, *et al.* Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using keratin waste-hide waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **241**: 393-400.
- [31] Chang Q, Zhu L H, Luo Z H, *et al.* Sono-assisted preparation of magnetic magnesium-aluminum layered double hydroxides and their application for removing fluoride [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011, **18**(2): 553-561.
- [32] Huang Y, Chen L, Wang H L. Removal of Co(II) from aqueous solution by using hydroxyapatite [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012, **291**(3): 777-785.
- [33] Liao D X, Zheng W, Li X M, *et al.* Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **177**(1-3): 126-130.
- [34] 万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 等. 茶叶基水合氧化铁吸附水体中Pb(II)的性能[J]. 环境科学, 2014, **35**(10): 3782-3788.
Wan S L, Xue Y, Ma Z Z, *et al.* Sorption characteristics of tea waste modified by hydrated ferric oxide toward Pb(II) in water [J]. Environmental Science, 2014, **35**(10): 3782-3788.
- [35] 胥焕岩, 彭明生, 刘羽. pH值对羟基磷灰石除镉行为的影响[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, **23**(4): 305-309.
Xu H Y, Peng M S, Liu Y. Impact of pH on the removal of aqueous cadmium Ion by hydroxyapatite [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2004, **23**(4): 305-309.
- [36] Ge Z G, Baguenard S, Lim L Y, *et al.* Hydroxyapatite-chitin materials as potential tissue engineered bone substitutes [J].

- Biomaterials, 2004, **25**(6): 1049-1058.
- [37] 沈莹, 胡天觉, 曾光明, 等. 简青霉 (*Penicillium simplicissimum*) 对木质纤维素的降解及相关酶活性特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(2): 781-788.
- Shen Y, Hu T J, Zeng G M, *et al.* Biodegradation of lignocellulose by *Penicillium simplicissimum* and characters of lignocellulolytic enzymes[J]. Environmental Science, 2013, **34**(2): 781-788.
- [38] 臧运波, 侯万国, 刘瑛. 皂土对 CuCl₂ 的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2012, **6**(6): 1785-1789.
- Zang Y B, Hou W G, Liu Y. Adsorption behavior of CuCl₂ on bentonite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, **6**(6): 1785-1789.
- [39] 张金利, 李宇. 碳纳米管-羟磷灰石对铅的吸附特性研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(7): 2554-2563.
- Zhang J L, Li Y. Adsorption behaviors of lead on multi-walled carbon nanotube-hydroxyapatite Composites [J]. Environmental Science, 2015, **36**(7): 2554-2563.
- [40] Jang S H, Jeong Y G, Min B G, *et al.* Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **159**(2-3): 294-299.
- [41] 赵雪涛, 郜洪文. 锯末对 Cu²⁺ 的吸附特性研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(1): 217-222.
- Zhao X T, Gao H W. Characteristics of Cu²⁺ adsorption by sawdust [J]. Environmental Science, 2010, **31**(1): 217-222.
- [42] 牛耀岚, 李登新, 马承愚, 等. 麻质活性炭的制备及其对 Cu²⁺ 的吸附研究[J]. 环境工程学报, 2010, **4**(12): 2848-2852.
- Niu Y L, Li D X, Ma C Y, *et al.* Preparation of activated carbon from hemps and their adsorption on Cu²⁺ [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, **4**(12): 2848-2852.
- [43] 肖瑶, 葛成军, 张丽, 等. 木薯渣基生物质炭对水中 Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, **35**(8): 1587-1594.
- Xiao Y, Ge C J, Zhang L, *et al.* Adsorption performance of Cd²⁺ and Cu²⁺ in aqueous solution by biochars prepared from manioc wastes[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, **35**(8): 1587-1594.
- [44] 朱健, 雷明婧, 王平, 等. 聚羟基铝柱撑硅藻土的制备及其对水溶液中 Cu²⁺、Zn²⁺ 的吸附特性[J]. 环境科学, 2016, **37**(8): 3177-3185.
- Zhu J, Lei M J, Wang P, *et al.* Preparation of poly-hydroxy-aluminum pillared diatomite and characteristics of Cu²⁺, Zn²⁺ adsorption on the pillar in aqueous solutions[J]. Environmental Science, 2016, **37**(8): 3177-3185.
- [45] 吴真, 梁霞, 杨连珍, 等. 微波辅助氢氧化钠改性竹炭对水溶液中铜离子的吸附[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(2): 424-430.
- Wu Z, Liang X, Yang L Z, *et al.* Adsorption of Copper(II) from aqueous solution onto bamboo-carbons modified by microwave-induced sodium hydroxide [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(2): 424-430.

CONTENTS

Reactivity-based Anthropogenic VOCs Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (845)
Characteristics of Reactive VOCs Species During High Haze-Pollution Events in Suburban Area of Shanghai in Winter	GAO Shuang, ZHANG Kun, GAO Song, <i>et al.</i> (855)
Assessment of PM _{2.5} Pollution Mitigation due to Emission Reduction from Main Emission Sources in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Wen-jing, CHANG Xing, XING Jia, <i>et al.</i> (867)
Concentration Characteristics and Sources of Trace Metals in PM _{2.5} During Wintertime in Beijing	QIAO Bao-wen, LIU Zi-rui, HU Bo, <i>et al.</i> (876)
Online Source Analysis of Particulate Matter (PM _{2.5}) in a Heavy Pollution Process of Shijiazhuang City During Heating Period in 2015	LU Na, LI Zhi-guo, ZHOU Jing-bo, <i>et al.</i> (884)
Analysis of Chemical Composition and Pollution Source of the Fine Particulate Matter by the SPAMS in the Four Seasons in Nanning	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, MAO Jing-ying, <i>et al.</i> (894)
Physico-chemical Characteristics of Individual Aerosol Particles in Marine Atmosphere on South Hemisphere	CHI Jian-wei, LI Chuan-jin, SUN Jun-ying, <i>et al.</i> (903)
Characteristics of Spatial Distribution of Bacterial Aerosols Produced by Fountain	ZHANG Chong-miao, YUAN Lin, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (911)
Removal of Volatile Sulfur Odor by the Biotrickling Filter	YE Jie-xu, MIAO Xiao-ping, ZHUGE Lei, <i>et al.</i> (918)
Magnetic Characteristics and Environmental Pollution Analysis of Street Dust in Different Functional Zones of Xi'an City	FANG Ni, ZHANG Jun-hui, WANG Jin, <i>et al.</i> (924)
Pollution Characteristics and Nitrification and Denitrification Potential of Superficial Sediments from Streams in an Urban-Rural Fringe	QIN Ru-bin, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> (936)
Nitrification and Denitrification Rates in a Small Tributary, Nanhe River, of Three Gorge Dam Reservoir During Water Collection and Release Events	WANG Jing, LIU Hong-jie, LEI Yu, <i>et al.</i> (946)
Tempo-spatial Variations and Influential Factors of Carbon Dioxide Emissions from the Geheyan Reservoir over the Qingjiang River Basin, China	ZHAO Deng-zhong, TAN De-bao, LI Chong, <i>et al.</i> (954)
Seasonal Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Surface Water of Baiyangdian Lake	WANG Yi-zhen, ZHANG Jun, ZHOU Xu-shen, <i>et al.</i> (964)
Distributions, Sources and Pollution Assessment of Hg in Sediment of Douhe Reservoir in Tangshan City	WU Ting-ting, WANG Ming-meng, CHEN Xu-feng, <i>et al.</i> (979)
Release Characteristics of Mercury from Submersed Typical Herbaceous Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area	DENG Han, ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (987)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water Around Electroplating Factories	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (993)
Speciation and Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments from Jiulong River	LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (1002)
Fractionation and Contamination Assessment of Metal Elements in the Surface Sediments of Yundang Lagoon in Xiamen	YANG Qiu-li, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1010)
Source Analysis, Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sewage Irrigation Area Farmland Soils of Longkou City	LI Chun-fang, WANG Fei, CAO Wen-tao, <i>et al.</i> (1018)
Efficiency and Mechanism of Purifying High Iron-Manganese from Ground Water in the Cold Villages and Towns Based on The Coupling of Rice Husk and Iron-Manganese Oxidizing Bacteria	SUN Nan, CHEN Yan-li, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1028)
Peroxidation of High Algae-laden Water by Ozone; Algae Organic Matter Transformation and Disinfection By-products Formation	ZHANG Sai, HU Xue-bin, GU Li, <i>et al.</i> (1038)
Effects of Pretreatment on Hydraulic Irreversible Membrane Fouling During Ultrafiltration Short Process: A Pilot Study	YANG Hai-yan, XING Jia-jian, WANG Can, <i>et al.</i> (1046)
Fenton-like Catalytic Removal of Organic Pollutants in Water by Framework Cu in Cu-Al ₂ O ₃	XU Dan, ZHANG Li-li, LIU Li-fen (1054)
Oxidation Destruction of Cu(CN) ₃ ²⁻ by Persulfate	WANG Yun-fei, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (1061)
Enhanced Removal of Herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid and Simultaneous Power Generation in Microbial Fuel Cells	QUAN Xiang-chun, QUAN Yan-ping, XIAO Zhu-tian (1067)
Adsorption Characteristics of Copper in Water by the Porous Biomorph-Genetic Composite of HAP/C with Eucalyptus Wood Template	LI Chao, ZHU Zong-qiang, CAO Shuang, <i>et al.</i> (1074)
Biological Toxicity Evaluation of Domestic Wastewater Based on A ² /O Treatment Processes Using a Battery of Bioassays	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1084)
Effect of Wastewater Nitrogen Concentrations on Nitrogen Removal Ability of <i>Myriophyllum aquaticum</i>	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> (1093)
Recovery Performance of ANAMMOX Process after Inhibition Resulting from Seawater	QI Pan-qing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1102)
Impact of Starvation Conditions on Biological Community Structure in Sulfur Autotrophic Denitrification Reactor	LI Fang-fang, SHI Chun-hong, LI Hai-bo, <i>et al.</i> (1109)
Quick Start-up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1116)
A New Model for the Treatment of Low Ammonia Nitrogen Wastewater by CANON Process	WANYAN De-qing, YUAN Yi, LI Xiang, <i>et al.</i> (1122)
Effects of Side-stream Phosphorus Recovery on the Performance of EBPR System Under Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (1130)
Identification and Influence of Quorum Sensing on Anaerobic Ammonium Oxidation Process	CHEN Shu-han, LI An-jie, WANG Yue-xing, <i>et al.</i> (1137)
Effects of Organic Loading Rate on Startup Performance of Anaerobic Digestion with Vinegar Residues	DAI Xiao-hu, YU Chun-xiao, LI Ning, <i>et al.</i> (1144)
Influencing Mechanism of Calcium Peroxide Pre-treatment on Dewatering Performance of Waste Activated Sludge	BAI Run-ying, CHEN Zhan, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1151)
Treatment Effects of Earthworm Constructed Wetlands in Different Working Conditions	DONG Meng-ke, LI Huai-zheng, XU Yi-xiao (1159)
Effect of PFOA on Oxidative Stress and Membrane Damage of <i>Escherichia coli</i>	YANG Meng, LI Yi, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1167)
Physicochemical Properties and Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles; A Comparison of Environmental and Laboratorial Conditions	YI Jun, CHENG Jin-ping (1173)
Pollution Characteristics of Chlorobenzenes in Organs of Fish from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (1182)
Effect of Nano Zeolite on Growth, Activity of Antioxidant Enzyme, and Chemical Fractions and Concentration of Cd in Chinese Cabbage	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (1189)
Effect of Different Iron Minerals on Bioaccessibility of Soil Arsenic Using <i>in vitro</i> Methods	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, HUANG Run-lin, <i>et al.</i> (1201)
Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals Contaminated Soils by Stainless Steel Electrodes as well as the Phenomenon and Mechanism of Electrode Corrosion and Crystallization	WEN Dong-dong, FU Rong-bing, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (1209)
Influence of the Application of Non-Hazardous Sewage Sludge on the Evolution of Soil Carbon Pool and Carbon Pool Management Index	LIU Xiao, HUANG Lin, GUO Kang-li, <i>et al.</i> (1218)
Input and Distribution of Photosynthesized Carbon in Soil-Rice System Affected by Water Management and Nitrogen Fertilization	WANG Ting-ting, ZHU Zhen-ke, ZHU Han-hua, <i>et al.</i> (1227)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Respiration and Heterotrophic Respiration in a Secondary Forest	CHEN Shu-tao, SUN Lu, SANG Lin, <i>et al.</i> (1235)
Response of Soil Nitrifier and Denitrifier Community and Activity to Elevated Atmospheric CO ₂ Concentration and Temperature	LIU Yuan, WANG Guang-li, LI Lian-qing, <i>et al.</i> (1245)
Effects of Lithology on the Abundance and Composition of Soil Nitrogen-fixing Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Karst Shrub Ecosystem	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1253)
Characterization of Phosphorus Forms in Organic Composts and Their Effects on Leaf Phosphorus Content of <i>Castanea mollissima</i> in Chinese Chestnut Producing Area	SONG Ying, GUO Su-juan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (1262)
Effects of Acidic Materials on the N Transformations During the Composting of Pig Manure and Wheat Straw	JIANG Ji-shao, YAO Qian (1272)