

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 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 排放测量 蒋靖坤, 邓建国, 李振, 马子珍, 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)

钛盐混凝剂调理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, 程庆锋 (2259)

微丝菌 (*Microthrix parvicella*) 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 张名蒙, 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, 刘思新, 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 龚丹丹, 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, 李泽烽, 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)

芘胁迫对 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, 李亚闾, 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-C₃N₄/Bi₂S₃ 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)

对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附机制及表面分形研究

王哲^{1,3}, 黄国和^{1*}, 安春江², 陈莉荣³, 张思思³

(1. 华北电力大学环境研究院, 区域能源系统优化教育部重点实验室, 北京 102206; 2. Institute for Energy, Environment and Sustainable Communities, University of Regina, Regina, Saskatchewan S4S 0A2, Canada; 3. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 包头 014010)

摘要: 研究了对硝基苯酚(*p*-NP)在高炉水淬渣(WBFS)上的吸附情况,用电镜扫描(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、红外光谱仪(FTIR)、比表面积测定仪(BET)等对高炉水淬渣的理化性质进行了表征。通过批量平衡实验,从动力学和热力学角度探讨了对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附作用机制。结果表明,吸附等温线能较好地用 Freundlich 模型来描述。 ΔH 和 ΔS 值分别为 $3.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $4.66 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$,表明对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附是属于吸热熵增的过程,无化学键等强作用力。 ΔG 值随着温度的升高而逐渐降低,说明高炉水淬渣对对硝基苯酚吸附的自发性与温度呈正比。高炉水淬渣对对硝基苯酚的吸附可分为快速的表面覆盖和慢速的内部扩散吸附 2 个过程,整个吸附过程符合伪二级动力学模型。运用 Freundlich 吸附分形模型计算了不同温度下高炉水淬渣表面的分形维数 D 分别为 2.78、2.80、2.84 以及 2.87,表明高炉水淬渣的表面确实存在着分形现象,温度越高, D 值越大。

关键词: 高炉水淬渣; 对硝基苯酚; 等温线; 热力学; 动力学; 分形

中图分类号: X753 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)06-2211-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.06.026

Mechanism and Surface Fractal Characteristics for the Adsorption of *p*-nitrophenol on Water-quenched Blast Furnace Slag

WANG Zhe^{1,3}, HUANG Guo-he^{1*}, AN Chun-jiang², CHEN Li-rong³, ZHANG Si-si³

(1. Key Laboratory of Regional Energy and Environmental Systems Optimization, Ministry of Education, Environmental Research Academy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. Institute for Energy, Environment and Sustainable Communities, University of Regina, Regina, Saskatchewan S4S 0A2, Canada; 3. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: In the present study, the removal of *p*-nitrophenol (*p*-NP) from aqueous solution through the adsorption on water-quenched blast furnace slag (WBFS) was investigated. The physicochemical properties of the slag were characterized by SEM, XRD, FTIR and BET. Batch experiments were conducted to investigate the mechanism, kinetics and thermodynamics of adsorption process. The results showed that the experimental data could fit to Freundlich model. The enthalpy change (ΔH) and entropy change (ΔS) were $3.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $4.66 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, respectively. It indicated that the adsorption of *p*-NP on WBFS was an endothermic and entropy-increasing process. The values of ΔG decreased with increasing temperature, indicating the spontaneous adsorption proportional to the temperature. The adsorption could be divided into two parts, one was high-speed surface coverage, and the other was slow-speed internal diffusion adsorption. It was also found that the adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic model. The fractal dimensions of WBFS surface calculated by Freundlich adsorption fractal model were 2.78, 2.80, 2.84 and 2.87 at different temperatures, respectively. It indicated the existence of fractal phenomenon with higher fractal dimension of WBFS at higher temperature.

Key words: water-quenched blast furnace slag; *p*-nitrophenol; isotherms; thermodynamics; kinetics; fractal

在过去的几十年中,公众健康和环境安全越来越受到人们的关注,大量地表水由于化学污染而对人类形成巨大的威胁^[1]。众所周知,对硝基苯酚用作农药、医药、染料等精细化学品的中间体,也用作皮革防霉剂以及酸值指示剂^[2]。它是一种具有富集效应的危险物质,可通过呼吸系统、消化系统以及皮肤吸收侵入人体,破坏 DNA 或者抑制 DNA 的合成,对血液、肝脏和中枢神经系统会造成不良影响^[3],被列为我国水体中优先控制的污染物之

一^[4]。因此去除废水中的对硝基苯酚具有实际意义。目前,从废水中去除对硝基苯酚的主要方法有吸附法、萃取法、生物降解法以及光催化氧化法^[5-8]。吸附法由于操作简单、不引入新的污染物、去除效率高以及可重复利用能实现废物的资源化而

收稿日期: 2015-11-11; 修订日期: 2016-01-11

基金项目: 教育部重点项目(311013)

作者简介: 王哲(1979~),女,博士研究生,副教授,主要研究方向为固体废物资源化利用及水污染治理, E-mail: wz0478@163.com

* 通讯联系人, E-mail: huangge@uregina.ca

受到广泛的重视. 因此,选择合适的吸附材料用于水体中对硝基苯酚的去除是一项很有意义的工作.

实用的吸附剂大多数是不光滑和粗糙的,有较大的比表面和适宜的孔结构以及有高分子表面,这些特点对固体的吸附-脱附、晶体生长以及液体分子的扩散等都有重要的意义^[9]. 严格地说,粗糙的固体表面不是二维平面,而是介于二维与三维之间,这种性质称为固体表面的分形性质. 描述吸附剂表面不规则度的分形性质是研究其界面吸附作用的重要参数^[10]. 高炉水淬渣(WBFS)是一种高炉炼铁过程中排出的废渣,当用大量水淬冷后,由于急冷状态阻止了矿物的结晶,因而形成了大量的以无定形活性玻璃结构或网络结构为主的稳定性较好的细粒水渣^[11],这种渣属于细小多孔质硅酸盐材料,对水中的杂质有较好的吸附性能. 近年来,用高炉水淬渣作为廉价吸附材料吸附处理废水中无机磷^[12]、重金属离子^[13]以及氨氮^[14]等已有很多研究成果. 本文将用高炉水淬渣对对硝基苯酚进行吸附等温线、吸附动力学和热力学行为研究,并比较了吸附对硝基苯酚后高炉水淬渣的表面分形特征的变化,该方向的研究尚未有过报道. 本实验对实现高炉水淬渣的工业化应用有一定参考价值,以期为进一步研究奠定一定的基础.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用高炉水淬渣取自内蒙古包头钢铁集团炼铁厂. 实验前首先将渣用去离子水冲洗干净以去除表面的杂质,在 100 ~ 105℃ 下干燥 24 h, 然后将其粉碎,过 100 目分样筛,装入聚乙烯塑料袋自封袋中备用. 高炉水淬渣的化学组成成分 CaO 含量为 33.60%, SiO₂ 含量为 32.99%, Al₂O₃ 含量为 12.46%, MgO 含量为 10.45% 以及 Fe₂O₃ 含量为 0.86%. 密度 2.71 g·cm⁻³, 松散容重为 1 200 ~ 1 400 kg·m⁻³. 实验所需的对硝基苯酚等化学试剂均为分析纯. 实验用水为去离子水.

1.2 实验仪器

电感耦合等离子体质谱分析仪(ICP-MS, P-5000, 日本 Hitachi 公司), 比表面积测定仪(ASAP 2000, 美国 Micromeritics 公司), 电子扫描显微镜(SEM, QUANTA400, 美国 FEI 公司), X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 德国 BRUKER 公司), 红外光谱仪(TENSOR27, 德国 布鲁克公司), 紫外分光光度计(T6, 中国 北京普析通用仪器有限责任公

司), 数显鼓风干燥箱(GZX-9140 MBE 中国 上海博迅实业有限公司), 密封式制样粉碎机(GJ-3 中国 上海雷韵试验仪器制造有限公司), 回旋振荡器(HY-B2 中国 金坛市医疗仪器厂), 水浴恒温振荡器(SHA-BA 中国 金坛市顺华仪器有限公司).

1.3 实验方法

1.3.1 吸附等温实验

准确称取 0.3 g 高炉水淬渣放入带有封口膜的 100 mL 锥形瓶中, 在每个锥形瓶中加入不同浓度(从 10 ~ 200 mg·L⁻¹)的对硝基苯酚溶液 50 mL, 并在不同温度(293、303、313 和 318 K), pH 为 7 的条件下(前期的单因素实验结果表明对硝基苯酚的去除率和吸附量在 pH 值为 1 ~ 7 的范围内迅速增加, 当 pH 值 > 7 以后趋于平缓, 因此选择 pH 值为 7)在恒温水浴振荡器上以 120 r·min⁻¹ 的转速反应 60 min.

1.3.2 吸附热力学实验

将 0.3 g 高炉水淬渣加入 50 mL 浓度为 50 mg·L⁻¹ 的对硝基苯酚溶液中, 在 pH 为 7, 热力学温度 293 ~ 323 K 范围内以 120 r·min⁻¹ 的转速反应 60 min.

1.3.3 吸附动力学实验

将 0.3 g 高炉水淬渣加入 50 mL 不同初始浓度(30、50、70 mg·L⁻¹)的对硝基苯酚溶液中, 在 pH 为 10, 不同温度条件下(298、308 和 318 K), 以 120 r·min⁻¹ 的转速反应 0 ~ 300 min.

所有样品上清液均通过滤纸过滤, 滤液用于测试. 每个实验做 3 个平行样并配备空白实验, 下文中所有实验结果都是除去空白实验之后的数值. 吸附量(Q_t)由下式进行计算:

$$Q_t(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = [(c_0 - c_e)V]/W \quad (1)$$

式中, Q_t 为 t 时刻的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_0 和 c_e 分别为溶液初始浓度和平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 是废水体积(mL); W 为吸附剂质量(g).

1.3.4 对硝基苯酚的测定方法

采用紫外分光光度计测定对硝基苯酚的浓度, 其特征吸收波长为 317 nm, 检测限为 0.05 mg·L⁻¹.

2 结果与分析

2.1 高炉水淬渣的结构特征

电镜扫描(SEM)见图 1, 从中可以看出高炉渣表面具有粗糙、疏松和多孔的特性, 这主要是由于高炉渣在水淬急冷条件下不易使矿物结晶, 因而形成大量的具有较高的潜在活性的无定形活性玻璃结构或网络结构, 无规则的晶体结构存在. 这些特性

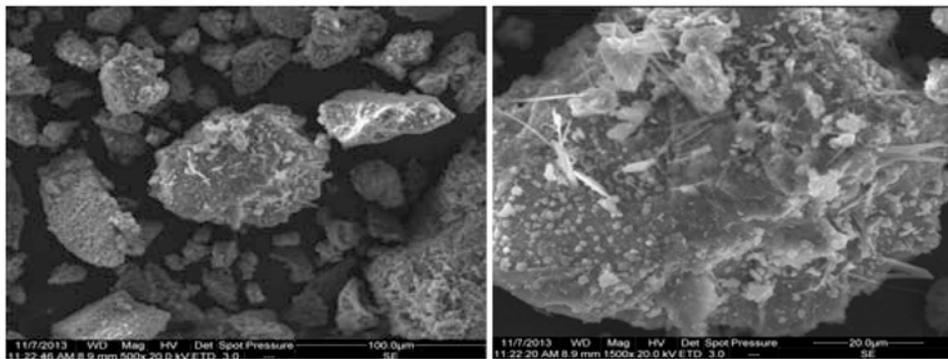


图1 高炉水淬渣的电镜扫描图片

Fig. 1 SEM photographs of WBFS

对高炉水淬渣上吸附对硝基苯酚发挥了重要的作用。

高炉水淬渣的 XRD 分析结果见图 2。分析结果可以观察到高炉水淬渣的矿物组成主要有 $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ 。整个区域曲线较为平滑,衍射峰不尖锐,呈现出弱的结晶性,为典型非晶相玻璃体结构。

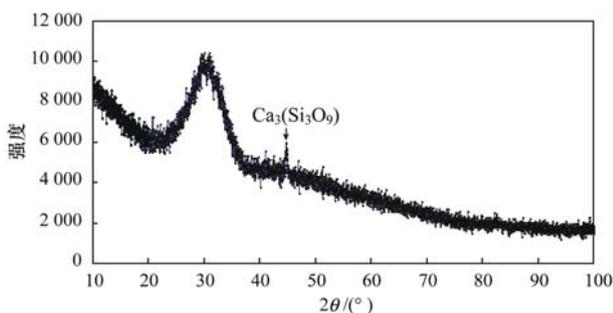


图2 高炉水淬渣的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD spectrum of WBFS

从图 3 高炉水淬渣的傅里叶红外光谱图可以看出, 3429.53 cm^{-1} 处为高炉水淬渣表面附水的羟基吸收峰, 942.64 cm^{-1} 处为硅氧键的吸收峰, 497.11 cm^{-1} 处为硅酸根的吸收峰。

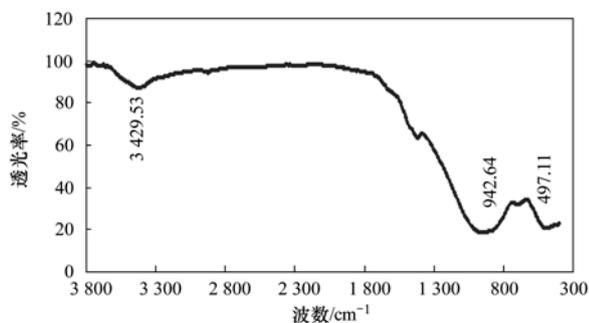


图3 高炉水淬渣的傅里叶红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of WBFS

图 4 为 N_2 在高炉水淬原渣以及吸附完对硝基苯酚的高炉水淬渣上的等温吸附-脱附曲线。从中

可知,根据 Brunauer 的分类^[15],这 2 条等温线属于 III 型和 V 型的混合型等温线,基本属于多孔介质多层吸附的情况。吸附过程中在低压区的吸附量少,曲线没有明显的拐点,在整个压力范围内凸向下,相对压力越高,吸附量越多,表现出有孔充填。在较高的 p/p_0 区,吸附质发生毛细管凝聚,等温线迅速上升。由于发生毛细管凝聚,脱附时得到的等温线与吸附时得到的等温线不重合,脱附等温线在吸附等温线的上方,产生吸附滞后。滞后圈属于 B 类回线,其孔结构是具有平行板结构的狭缝孔。图 5 为使用 BJH 方法计算得到的孔径分布曲线,从中可以看出高炉水淬原渣、吸附完对硝基苯酚的高炉水淬渣中均未出现 2 nm 以下的微孔,占比例较大的是中小尺寸的中孔,说明可以用来吸附较大分子的物质。高炉水淬渣吸附前峰值对应的孔径为 3.9 nm,吸附了浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对硝基苯酚后峰值对应孔径为 3.2 nm,颗粒表面孔径轻微变小,这表明吸附后单位孔径的孔容下降了。

2.2 吸附等温线

吸附等温线是吸附过程设计的重要依据,可以用来描述吸附剂和吸附质之间的平衡关系、亲和力及吸附剂的吸附能力^[16]。因此,为了优化设计吸附系统,建立合适的平衡曲线是非常有必要的。如图 6 所示。根据 Zhu 等^[17]对吸附等温曲线的分类,可将对硝基苯酚在高炉水淬渣上吸附的等温线归类为最常见的“L”型等温线,意味着随着高炉水淬渣中吸附位慢慢被覆盖,对硝基苯酚分子越来越难碰撞到表面吸附位上。从中可以看出随着对硝基苯酚浓度的增加吸附量也相应地增加,这是由于溶液中对硝基苯酚的化学势,因此,浓度增加其化学势也会随之增大,从而有利于对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附。但是当平衡浓度超过 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,由于吸附剂

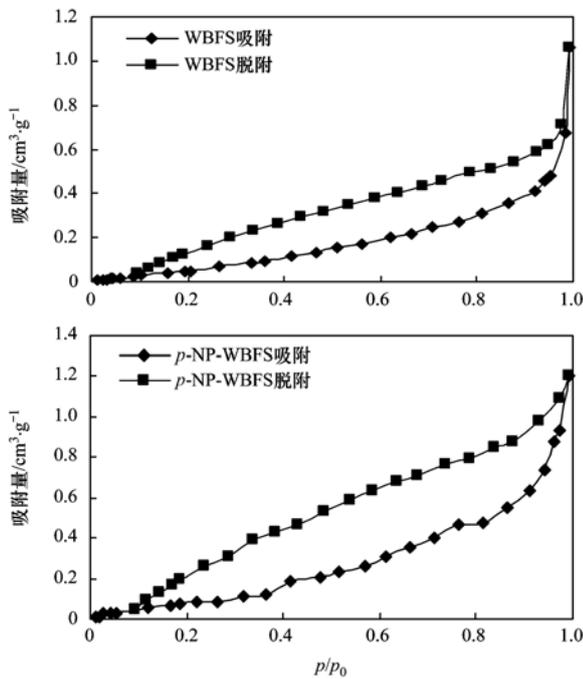


图4 样品对 N₂ 的吸附-脱附等温线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of two kinds of WBFS

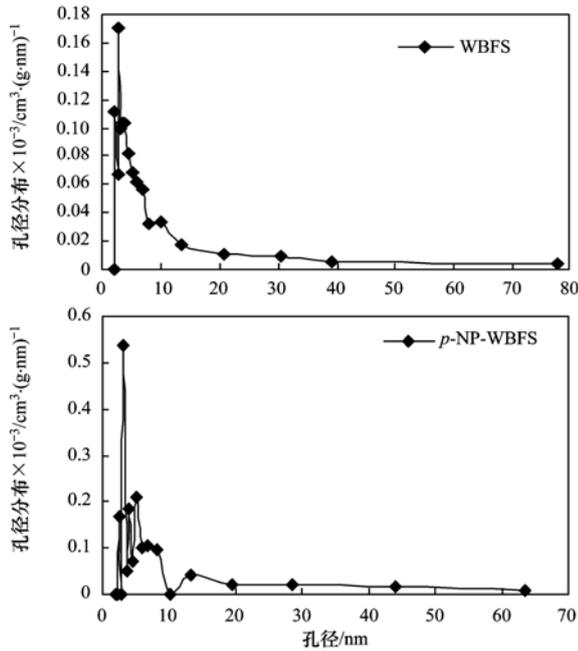


图5 样品颗粒的孔分布曲线(吸附过程)

Fig. 5 Pore size distribution curves of two kinds of WBFS

表面的吸附活性位点数目有限,因此,吸附容量增加变得平缓,吸附趋于饱和.此外,随着温度的升高,高炉水淬渣对对硝基苯酚的吸附量也随之增加,这表明吸附可能是吸热过程,因为根据“溶剂置换”理论^[18],升温加快了对硝基苯酚的迁移速度,也加快了高炉水淬渣外表面吸附水分子的解吸,同时,溶液

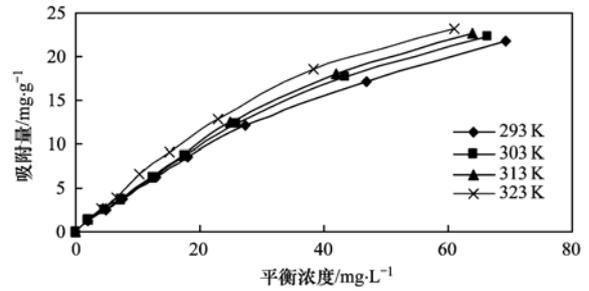


图6 对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附等温曲线

Fig. 6 Sorption isotherm of p-NP on WBFS

黏度下降,速率加快,导致平衡吸附量随温度的增加而增加.

将等温吸附数据用 Langmuir 模型、Freundlich 模型、Dubinin-Radushkevich (D-R) 模型以及 Tempkin 模型进行模拟,用以解释高炉水淬渣对对硝基苯酚的吸附机制.

Langmuir 吸附等温模型:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \quad (2)$$

其中在 Langmuir 吸附等温方程中定义了无量纲的分离因子(R_L):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (3)$$

式中, R_L 可以表示吸附过程的性质,如果 $R_L = 0$,为不可逆吸附;如果 $0 < R_L < 1$,为优惠吸附;如果 $R_L = 1$,为可逆吸附;如果 $R_L > 1$,为非优惠吸附^[19].

Freundlich 吸附等温模型:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln c_e \quad (4)$$

Tempkin 吸附等温模型:

$$Q_e = B \ln A + B \ln c_e \quad (5)$$

Dubinin-Radushkevich (D-R) 吸附等温模型:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - k \varepsilon^2 \quad (6)$$

其中:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad (7)$$

$$E = -\frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (8)$$

式中, Q_e 为对硝基苯酚吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q_m 为对硝基苯酚的最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_0 和 c_e 分别为对硝基苯酚的初始和吸附平衡时的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); K_F 和 n 是 Freundlich 模型常数; A 和 B 均为 Tempkin 吸附模型常数; k 是与吸附能量相关的常数, ε 是 Polanyi 吸附势; R 是气体常数

$[8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$; T 是热力学温度(K); E 是平均自由吸附能, 当 $|E| < 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 属于物理吸附, 当 $8 < |E| < 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 属于离子交换, 当 $|E| > 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 属于化学吸附^[20].

由表 1 可知, Freundlich 模型、D-R 模型均能较好地描述高炉水淬渣对对硝基苯酚的吸附, 但 Freundlich 等温方程拟合效果更好, 说明高炉水淬渣对对硝基苯酚的吸附过程属于多分子层的非均质吸附, 即有些吸附位是高能量的, 与对硝基苯酚结合紧密, 而另一些吸附位是低能量的, 与对硝基苯酚的作用较弱. K_F 值随着温度的升高而增大, 说明随着温度的升高吸附剂的吸附容量增大. Freundlich 等温式常数 $1/n$ 值均小于 1, 表明高炉

水淬渣对对硝基苯酚的吸附为优惠吸附. Langmuir 模型参数 R_L 的值(0.276 2 ~ 0.895 3) 均介于 0 ~ 1 之间, 进一步说明此吸附过程属于优惠吸附. D-R 模型用来评价吸附材料多孔表面的自由能和吸附性能, 可以用来描述均质和异质表面的吸附性能. 虽然 D-R 模型拟合相关系数较高, 但是拟合计算得到的最大吸附容量 Q_m 明显高于实验数据, 这是因为 D-R 模型假定的是一种吸附剂孔隙中完全被溶剂填充的理想状态. 当温度从 293 K 升高到 323 K 时, D-R 模型计算的吸附能量分别为 -8.33 、 -8.28 、 -7.95 以及 $-7.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明高炉水淬渣吸附对硝基苯酚的过程中物理吸附与离子交换均有发生.

表 1 对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附等温参数

Table 1 Adsorption parameters of *p*-NP on WBFS

模型	参数	293 K	303 K	313 K	323 K
Langmuir	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	47.17	51.28	53.48	53.76
	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	0.011 7	0.011 8	0.012 3	0.013 1
	R_L	0.299 4 ~ 0.895 3	0.297 6 ~ 0.894 5	0.289 0 ~ 0.890 5	0.276 2 ~ 0.884 2
	R^2	0.943 0	0.927 9	0.932 6	0.947 1
Freundlich	$K_F/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.74	0.76	0.78	0.83
	$1/n$	0.82	0.83	0.84	0.85
	R^2	0.995 6	0.995 3	0.996 1	0.991 1
D-R	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	278.24	306.06	319.98	375.62
	$k/\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$	0.007 2	0.007 3	0.007 9	0.008 1
	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-8.33	-8.28	-7.95	-7.86
	R^2	0.985 3	0.984 8	0.985 7	0.985 6
Tempkin	$A/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	0.34	0.35	0.36	0.38
	B	5.87	6.08	6.20	6.51
	R^2	0.896 4	0.893 6	0.891 8	0.914 6

2.3 吸附动力学

由图 7 可以看出, 高炉水淬渣对对硝基苯酚的吸附可以分为 2 个阶段: 快速吸附阶段和缓慢吸附至平衡阶段. 最初的 20 min 是高炉水淬渣对对硝基苯酚的快速吸附阶段, 吸附量为 $3.55 \sim 8.99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 均达到饱和吸附量的 95% 以上, 在随后的时间内, 吸附进入缓慢阶段, 并且逐步趋于平衡, 再延长吸附时间, 吸附量增加并不明显, 这可能是因为对硝基苯酚开始的快速吸附是一种表面作用, 而慢速吸附阶段则是由于对硝基苯酚从高炉水淬渣的表层向内部扩散, 这一过程需要较长的时间, 此后由于不断的吸附和解吸过程, 被吸附到高炉水淬渣上的对硝基苯酚量会达到一个动态平衡. 从图 7 中还可以看出, 当初始浓度较低时, 对硝基苯酚的数量少, 导致单位吸附剂的平衡吸附量不高, 当增加初始浓度时, 对硝基苯酚数量增多, 能够占据绝大多数的活

性吸附位点, 使得平衡吸附量也相应地增加. 图 8 展现了初始浓度分别为 30、50、70 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对硝基苯酚溶液在不同温度(298、308 和 318K) 下的吸附过程. 结果表明, 各浓度条件下, 温度对吸附量影响不是很大, 但细部放大之后可以看出吸附量均呈现出在 318K 时显著高于其它温度的趋势, 这表明吸附程度是随着温度的升高而增加, 表明该过程是吸热的. 为确保吸附达到充分平衡, 后续的吸附实验均以 60 min 作为平衡吸附时间.

为了研究吸附过程的传质和化学反应, 将高炉水淬渣吸附对硝基苯酚动力学实验数据用伪一级动力学(pseudo-first-order)、伪二级动力学(pseudo-second-order) 和内部粒子扩散(intra-particle diffusion) 进行线性拟合, 所得动力学参数值见表 2, 模型表达式如下.

伪一级动力学模型:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (9)$$

伪二级动力学模型:

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{k_2 Q_e^2} \right) + \left(\frac{t}{Q_e} \right) \quad (10)$$

内部粒子扩散模型:

$$Q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (11)$$

式中, k_1 (min^{-1}) 为伪一级速率常数; Q_t 和 Q_e 分别为对硝基苯酚在 t 时刻和平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_2 [$\text{g} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$] 是伪二级速率常数, 此外, 初始吸附速率 h [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$] = $k_2 Q_e^2$; k_i [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-0.5}$] 是颗粒内扩散速率系数; C 表示截距.

拟合结果发现, 伪一级动力学模型计算出的吸附量 $Q_{e, \text{cal}}$ 比实验所得的吸附量 $Q_{e, \text{exp}}$ 偏小, 线性相关系数在 0.928 ~ 0.983 之间, 这表明高炉水淬渣吸附对硝基苯酚不符合伪一级动力学模型, 因此吸附过程颗粒内传质阻力不是唯一的限制因素. 内部粒子扩散模型拟合相关系数在 0.8201 ~ 0.9763 之间, 相关性不是很高, 且截距 C 不等于 0, 说明内扩散并不是唯一的控制步骤^[21], 吸附过程还会受到其它动力学过程的影响. 不同浓度、不同温度下的伪二级动力学模型的线性相关系数 R^2 均很高, 且实验得出的平衡吸附量与模型计算出的结果均很接近, 表明伪二级动力学模型能很好地呈现高炉水淬渣吸附对硝基苯酚的过程. 这是因为伪二级动力学模型包含了吸附的所有过程(外部液膜扩散、吸附和内部颗粒扩散), 能够更为真实反映吸附机制^[22]. 不同温度下, 伪二级反应动力学吸附速率常数 k_2 随溶液初始浓度的升高而降低, 意味着初始浓度越低越容易先达到吸附平衡. 吸附量 $Q_{e, \text{cal}}$ 随着初始浓度的增加

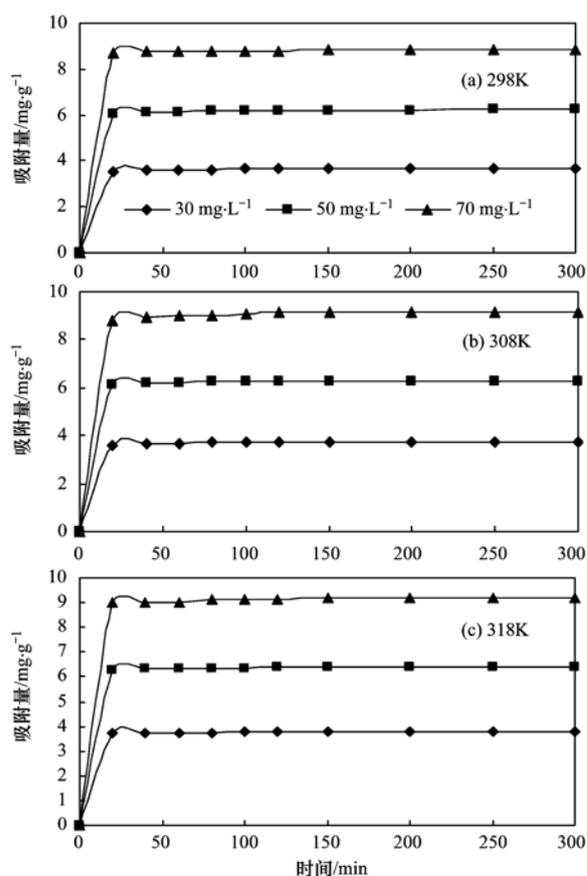


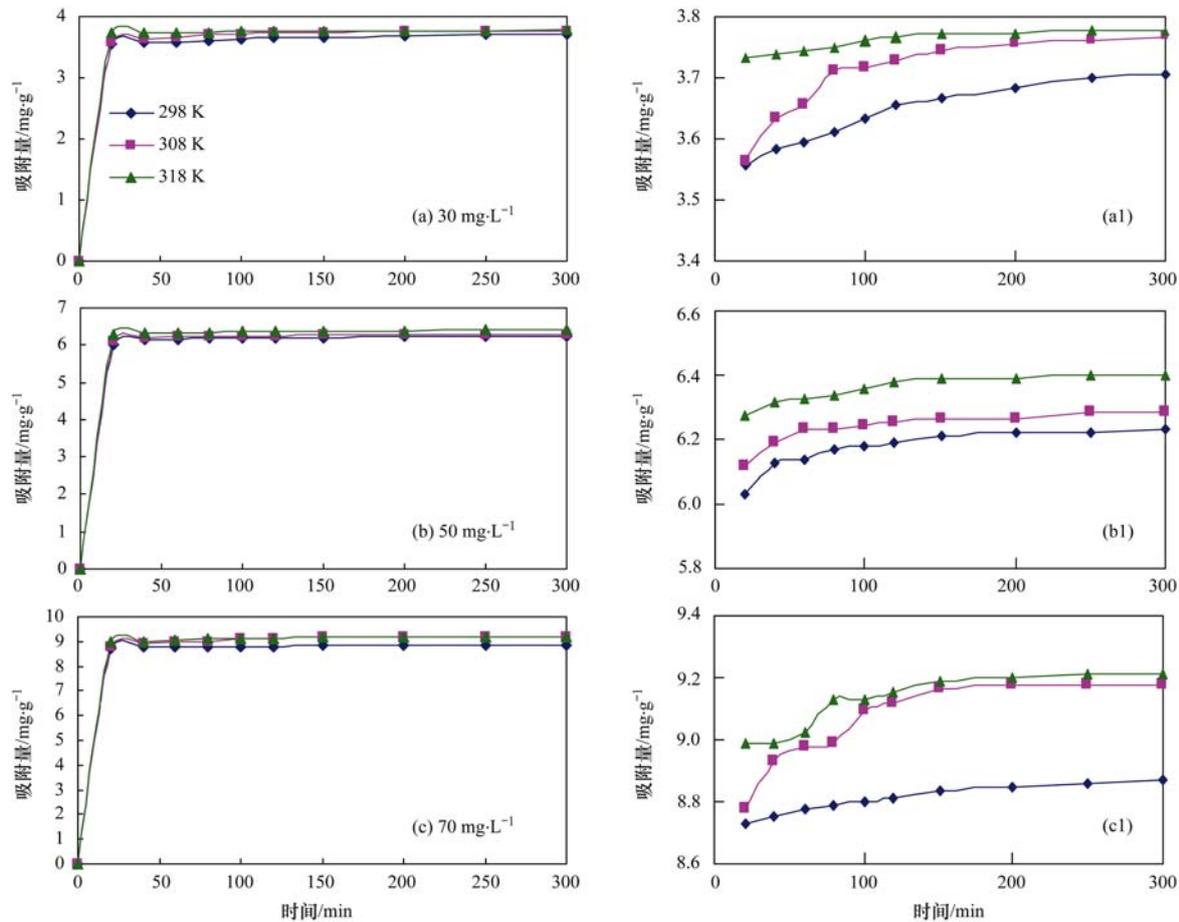
图7 不同初始浓度下, 接触时间对对硝基苯酚在高炉
Fig. 7 Effect of contact time on the adsorption of *p*-NP
onto WBFS under different initial concentrations

而增加, 这是因为随着初始浓度的增加, 将有更强的驱动力来克服固-液之间的传质阻力, 使得对硝基苯酚不仅可以利用高炉水淬渣表面的活性位点, 还可以利用渣体内部那些潜在的位点. 另外传质推动力的增大也将使更多的对硝基苯酚分子在短时间内吸附到高炉水淬渣的表面, 导致初始吸附速率 h 值随

表2 对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for *p*-NP adsorption onto WBFS

动力学模型	参数	298K			308K			318K		
		30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	70 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	70 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	70 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
伪一级动力学模型	$Q_{e, \text{exp}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	3.71	6.24	8.88	3.77	6.30	9.19	3.78	6.40	9.22
	$Q_{e, \text{cal}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.24	0.17	0.18	0.19	0.15	0.45	0.06	0.15	0.33
	k_1 / min^{-1}	0.0123	0.0103	0.0087	0.0098	0.0084	0.0146	0.0099	0.0137	0.0136
	R^2	0.9864	0.9592	0.9834	0.9576	0.9440	0.9282	0.9783	0.9742	0.9801
伪二级动力学模型	$Q_{e, \text{exp}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	3.71	6.24	8.88	3.77	6.30	9.19	3.78	6.40	9.22
	$Q_{e, \text{cal}} / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	3.72	6.25	8.88	3.79	6.30	9.23	3.78	6.41	9.24
	$k_2 / \text{g} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$	0.1709	0.1575	0.1370	0.2016	0.1508	0.0752	0.5169	0.2223	0.1017
	$h / \text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	2.36	6.15	10.80	2.90	5.99	6.41	7.39	8.68	9.13
	R^2	0.9996	0.9991	0.9998	0.9996	0.9997	0.9999	0.9999	0.9995	0.9999
内部粒子扩散模型	C	3.51	6.03	8.69	3.55	6.11	8.73	3.72	6.25	8.91
	$k_i / \text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-0.5}$	0.0124	0.0133	0.0109	0.0145	0.0110	0.0300	0.0036	0.0096	0.0201
	R^2	0.9687	0.8201	0.9763	0.8538	0.8013	0.8445	0.9369	0.8827	0.8655



(a1)、(b1)、(c1)为(a)、(b)、(c)的局部放大

图 8 不同温度下,接触时间对对硝基苯酚在高炉水淬渣水淬渣上吸附的影响

Fig. 8 Effect of contact time on the adsorption of *p*-NP onto WBFS at different temperatures

初始浓度增大而增大^[23].

根据 Arrhenius 公式:

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + c \quad (12)$$

式中, k_2 为伪二级反应速率常数; E_a 为活化能; R 为理想气体常数. 以 $\ln k_2$ 对 $1/RT$ 作图, 由斜率求得吸附过程活化能 E_a 在 $13.39 \sim 43.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 一般物理吸附的活化能为 $5 \sim 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而化学吸附的活化能一般为 $40 \sim 800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[24], 由计算结果可知, 高炉水淬渣吸附对硝基苯酚虽然属于物理吸附与化学吸附同时发生, 但基本以物理吸附为主.

2.4 吸附热力学

热力学参数可以用来判断吸附过程的热量变化情况, 利用吉布斯方程可求得高炉水淬渣对对硝基苯酚的吸附自由能 (ΔG)、吸附焓 (ΔH) 和吸附熵 (ΔS):

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (13)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (14)$$

$$\ln(K_c) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

式中, K_c 为吸附平衡常数 ($K_c = Q_e/c_e$), R 和 T 的含义同上. 利用 $\ln K_c$ 对 $1/T$ 作图, 从直线的斜率和截距可得 ΔH 和 ΔS 值, 将值代入式 (14) 可求得 ΔG , 结果见表 3.

从表 3 可以看出, 本实验的吸附自由能 ΔG 均为正值, 说明吸附过程均为逆反应自发过程. ΔG 值随着温度的升高而逐渐降低, 说明在 $293 \sim 323 \text{ K}$ 的温度范围内高炉水淬渣对对硝基苯酚的吸附反应的自发性与温度呈正比, 温度越高, 自发性越强, 这与吸附等温线测定的结果是一致的.

表 3 中吸附焓 (ΔH) 为正值, 说明反应属于吸热反应, 升温有利于吸附. 这是因为对硝基苯酚常温下微溶于水, 随着温度的升高其在水溶液中的溶解度也不断增加, 与水分子的亲和力也随之变大^[25],

而高炉水淬渣表面具有较强的亲水性,所以随着温度的升高,对硝基苯酚的吸附量随之增加. 一般来说,吸附焓(ΔH)在 $4 \sim 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内,作用力为范德华力,疏水作用力约为 $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,氢键结合力为 $2 \sim 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,偶极力为 $2 \sim 29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,化学键力大于 $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [26],本实验吸附焓(ΔH)值较小,为 $3.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明吸附过程中没有化学键力等强作用力,主要参与的作用力可能是氢键结合力和偶极键力.

表 3 对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附热力学参数

温度/K	$\ln K_c$	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
293	-0.79	1.92	3.29	4.66
298	-0.76	1.90	3.29	4.66
303	-0.75	1.88	3.29	4.66
308	-0.74	1.85	3.29	4.66
313	-0.69	1.83	3.29	4.66
318	-0.68	1.81	3.29	4.66
323	-0.66	1.78	3.29	4.66

2.5 高炉水淬渣吸附对硝基苯酚分形特征

Mandelbrot 在 20 世纪 60 ~ 70 年代首先提出分形的概念. 所谓的分形就是指在一定的尺度范围内,随机放大任何部分都和整体相似,即自相似性[27]. 这种自相似性用分形维数 D 来表示. 根据 Fick 扩散定律、分形几何理论以及气体扩散理论推导出[28]:

$$\frac{1}{n} = \frac{D}{3.5} \quad (16)$$

在 Freundlich 公式中 $0 \leq 1/n \leq 1$,由此得 $0 \leq D \leq 3.5$,而一般 $2 < D < 3$,故只有令 $1/n = D - 2$ [29],才可满足 $0 \leq 1/n \leq 1$ 时, $2 < D < 3$,此时:

$$D = 2 + \frac{1}{n} \quad (17)$$

根据 Freundlich 吸附等温线,293、303、313 以及 323 K 温度下,高炉水淬渣吸附对硝基苯酚的 $1/n$ 值分别为 0.78、0.80、0.84 以及 0.87,运用公式 (17) 计算求出各温度条件下分形维数分别为 2.78、2.80、2.84 以及 2.87. 一般分形维数越大,孔隙分布的均匀程度就越差,微观结构也就越复杂[30]. 根据计算结果得知,分形都大于 2,说明改性高炉水淬渣表面并不是均匀的表面,而是微观结构复杂、孔隙分布均匀程度较差的表面. 随着温度的升高,分形维数之间差别不大,说明温度对其的影响并不是很大,这与前面吸附等温线和吸附动力学的研究比较一致,但仍然可以看出随温度的升高,表面分形维

ΔS 值为 $4.66 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$,是一个正值,说明该吸附为熵增的吸附. 在固液吸附体系中,同时存在溶质的吸附(熵减)和溶剂的解吸(熵增),吸附过程的熵变是两者的总和,主要取决于溶质和溶剂的分子体积. 水的摩尔体积为 $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$,比对硝基苯酚的 $99.7 \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 小得多,因此,吸附一个对硝基苯酚分子需要解吸较多的水分子,导致解吸过程引起的熵增大于吸附过程引起的熵减,从而使熵变为正值.

数也随之升高,这可能是因为温度较低时,对硝基苯酚主要吸附在高炉水淬渣的表层及浅表层,主要在固液界面运动,随着温度的升高,对硝基苯酚除了覆盖在高炉水淬渣的表面,还有可能运动到高炉水淬渣表面的孔隙中,使得 D 值变大,表面更粗糙,微观结构更精细复杂.

3 结论

(1) 对硝基苯酚在高炉水淬渣上吸附的等温线归类为“L”型等温线,随着对硝基苯酚浓度的增加吸附量也相应的增加. 高炉水淬渣吸附对硝基苯酚的吸附等温线符合 Freundlich 模型,主要为多分子层的非均质吸附. D-R 吸附模型结果表明高炉水淬渣吸附对硝基苯酚的过程中物理吸附与离子交换均有发生.

(2) 随着接触时间的延长,初始浓度越大,反应温度越高,高炉水淬渣对对硝基苯酚的吸附量越大. 吸附动力学符合伪二级动力学模型,反应活化能为 $13.39 \sim 43.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,属于物理吸附与化学吸附同时发生,但基本以物理吸附为主.

(3) 热力学研究显示吸附自由能 ΔG 均为正值,说明高炉水淬渣对对硝基苯酚的吸附过程均为逆反应自发过程. 自发性和温度呈正比,是一个吸热熵增过程,而且 ΔH 为 $3.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明吸附过程中没有化学键力,主要参与的作用力可能是氢键结合力和偶极键力.

(4) 运用 Freundlich 分形吸附模型求出相对应的不同温度下的分形维数 D , 在 293、303、313 以及 323 K 温度下的分形维数分别为 2.78、2.80、2.84 以及 2.87, 表明高炉水淬渣的表面确实存在着分形现象. 温度越高, D 值越大.

参考文献:

- [1] Shen H M, Zhu G Y, Yu W B, *et al.* Fast adsorption of *p*-nitrophenol from aqueous solution using β -cyclodextrin grafted silica gel [J]. *Applied Surface Science*, 2015, **356**: 1155-1167.
- [2] Xue G H, Gao M L, Gu Z, *et al.* The removal of *p*-nitrophenol from aqueous solutions by adsorption using gemini surfactants modified montmorillonites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **218**: 223-231.
- [3] Yang P, Xu A D, Xia J, *et al.* Facile synthesis of highly catalytic activity Ni-Co-Pd-P composite for reduction of the *p*-nitrophenol [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, **470**: 89-96.
- [4] 岳钦艳, 杨晶, 高宝玉, 等. 活性炭纤维对水中酚类化合物的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(10): 2862-2867.
- [5] Sun Y Y, Zhou J B, Cai W Q, *et al.* Hierarchically porous NiAl-LDH nanoparticles as highly efficient adsorbent for *p*-nitrophenol from water [J]. *Applied Surface Science*, 2015, **349**: 897-903.
- [6] Sabio E, Zamora F, Gañan J, *et al.* Adsorption of *p*-nitrophenol on activated carbon fixed-bed [J]. *Water Research*, 2006, **40**(16): 3053-3060.
- [7] Gemini V L, Gallego A, de Oliveira V M. Biodegradation and detoxification of *p*-nitrophenol by *Rhodococcus wratislaviensis* [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2005, **55**(2): 103-108.
- [8] Essam T, Amin M A, El Tayeb O, *et al.* Solar-based detoxification of phenol and *p*-nitrophenol by sequential TiO_2 photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment [J]. *Water Research*, 2007, **41**(8): 1697-1704.
- [9] El Shafei G M S, Philip C A, Moussa N A. Fractal analysis of hydroxyapatite from nitrogen isotherms [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **277**(2): 410-416.
- [10] Dathe A, Eins S, Niemeyer J, *et al.* The surface fractal dimension of the soil-pore interface as measured by image analysis [J]. *Geoderma*, 2001, **103**(1-2): 203-229.
- [11] Frolova L A, Pivovarov A A, Butyrina T E, *et al.* Purification of wastewaters, containing chromium, by a sorbent based on blast furnace slag [J]. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2015, **37**(4): 185-190.
- [12] Oguz E. Thermodynamic and kinetic investigations of PO_4^{3-} adsorption on blast furnace slag [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **281**(1): 62-67.
- [13] El-Dars F M S E, Elngar M A G, Abdel-Rahim S T, *et al.* Kinetic of nickel (II) removal from aqueous solution using different particle size of water-cooled blast furnace slag [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, **54**(3): 769-778.
- [14] 陈莉荣, 贾飞虎, 张连科, 等. 水淬渣在稀土氨氮废水中的应用研究 [J]. *环境工程学报*, 2011, **5**(7): 1513-1517.
- [15] 胡康博, 王毅力, 李春荣, 等. 改性蒙脱土颗粒吸附直接染料的分形特征 [J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(11): 2174-2183.
- [16] Wang L, Xing R E, Liu S, *et al.* Studies on adsorption behavior of Pb(II) onto a thiourea-modified chitosan resin with Pb(II) as template [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, **81**(2): 305-310.
- [17] Zhu X, Tsang D C W, Chen F, *et al.* Ciprofloxacin adsorption on graphene and granular activated carbon: kinetics, isotherms, and effects of solution chemistry [J]. *Environmental Technology*, 2015, **36**(24): 3094-3102.
- [18] Chen H C, Liu S J. Cooperative adsorption based kinetics for dichlorobenzene dechlorination over Pd/Fe bimetal [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, **138**: 510-515.
- [19] Zhang Y, Li Y F, Yang L Q, *et al.* Characterization and adsorption mechanism of Zn^{2+} removal by PVA/EDTA resin in polluted water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **178**(1-3): 1046-1054.
- [20] Xue Y J, Wu S P, Zhou M. Adsorption characterization of Cu(II) from aqueous solution onto basic oxygen furnace slag [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **231**: 355-364.
- [21] 吴光前, 张鑫, 惠慧, 等. 氧等离子体改性竹活性炭对苯胺的吸附特性 [J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(7): 1188-1195.
- [22] 揣小明, 杨柳燕, 程书波, 等. 太湖和呼伦湖沉积物对磷的吸附特征及影响因素 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(3): 951-957.
- [23] 李文文, 李梦蕊, 赵广超. 磁性竹基炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 与 Cu^{2+} 的吸附机理研究 [J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(4): 938-943.
- [24] 郝艳玲, 范福海. 坡缕石黏土吸附 Cu^{2+} 的动力学 [J]. *硅酸盐学报*, 2010, **38**(11): 2138-2142.
- [25] 张继义, 李金涛, 鲁华涛, 等. 小麦秸秆生物碳质吸附剂从水中吸附硝基苯的机理 [J]. *环境科学研究*, 2012, **25**(3): 333-339.
- [26] Chatterjee S, De S. Application of novel, low-cost, laterite-based adsorbent for removal of lead from water; equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2016, **51**(3): 193-203.
- [27] Zhang L H, Duan F, Huang Y J, *et al.* Effect of calcium magnesium acetate on the forming property and fractal dimension of sludge pore structure during combustion [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **197**: 235-243.
- [28] 郑广, 高芒来, 罗忠新, 等. 季铵盐改性蒙脱土的微观结构与表面分形特征 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2011, **24**(1): 6-11.
- [29] Wang M, Xue H T, Tian S S, *et al.* Fractal characteristics of Upper Cretaceous lacustrine shale from the Songliao Basin, NE China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, **67**: 144-153.
- [30] Kutarov V V, Yu L Z, Robens E, *et al.* Langmuir adsorption on fractal surfaces [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2015, **33**(4): 369-378.

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 Floes	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