

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第7期

Vol.35 No.7

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

区域污染对本底地区气溶胶光学特性及辐射强迫影响的地基和卫星遥感观测研究 张小玲,夏祥鳌,车慧正,汤洁,唐宜西,孟伟,董璠 (2439)

北京上甸子区域大气本底站甲基氯仿在线观测研究 姚波,周凌晔,刘钊,张根,夏玲君 (2449)

浙江临安大气本底站 CO 浓度及变化特征 方双喜,周凌晔,栾天,马千里,王红阳 (2454)

南京北郊夏季大气颗粒物中有机碳和元素碳的污染特征 段卿,安俊琳,王红磊,缪青 (2460)

西安冬季非灰霾天与灰霾天 PM_{2.5} 中水溶性有机氮污染特征比较 程玉婷,王格慧,孙涛,成春雷,孟静静,任艳芹,李建军 (2468)

沙尘天气对兰州市 PM₁₀ 中主要水溶性离子的影响 王芳,陈强,张文煜,郭勇涛,赵连彪 (2477)

上海大气降水中细菌气溶胶的多样性研究 梁宗敏,杜睿,杜鹏瑞,王亚玲,李梓铭 (2483)

重庆主城区降水中重金属的分布特征及其沉降量 彭玉龙,王永敏,覃蔡清,王定勇 (2490)

宁波人为源 VOC 清单及重点工业行业贡献分析 李璇,王雪松,刘中,吴梁,翁燕波,胡杰 (2497)

包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选 王海林,王俊慧,祝春蕾,聂磊,郝郑平 (2503)

氨水混合吸收剂脱除 CO₂ 实验研究 夏芝香,项群扬,周旭萍,方梦祥 (2508)

焦炉烟气中二噁英类物质排放水平研究 孙鹏程,李晓璐,成钢,陆勇,吴昌敏,罗锦洪 (2515)

2012 年夏季长江口颗粒有机碳、氮分布特征及其来源 邢建伟,钱薇微,绳秀珍 (2520)

千岛湖水体悬浮颗粒物吸收特性及其典型季节差异 王明珠,张运林,施坤,高贇,刘刚,蒋浩 (2528)

千岛湖溶解氧的动态分布特征及其影响因素分析 殷燕,吴志旭,刘明亮,何剑波,虞左明 (2539)

太湖夏季水体中尿素的来源探析 韩晓霞,朱广伟,许海,Steven W. Wilhelm,秦伯强,李兆富 (2547)

鄱阳湖阻隔湖泊浮游植物群落结构演化特征:以军山湖为例 刘霞,钱奎梅,谭国良,邢久生,李梅,陈宇炜 (2557)

不同营养湖泊沉积物中²¹⁰Pb_{ex}和营养盐垂向分布特征及相关性分析 王小雷,杨浩,顾祝军,张明礼 (2565)

地下水硝酸盐污染抽出处理优化方法模拟研究 姜烈,何江涛,姜永海,刘菲 (2572)

预压力混凝沉淀除藻工艺中 DOC 变化规律研究 陈雯婧,丛海兵,徐亚军,王巍,蒋新跃,刘玉娇 (2579)

类水滑石 Mg/Zn/Al 焙烧产物对高氯酸盐的吸附 王红宇,刘艳 (2585)

粉煤灰对阴离子水溶性混合染料的吸附动力学 孙德帅,郑强强,张晓东,方龙 (2590)

SDS 对两性修饰膨润土吸附 Cd²⁺ 的影响 王建涛,孟昭福,杨亚提,杨淑英,李彬,马麟莉,许绍娥 (2596)

老化的生物质炭性质变化及对非吸持的影响 唐伟,郭悦,吴景贵,黄兆琴,代静玉 (2604)

TiO₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究 李明洁,喻泽斌,陈颖,王莉,刘晴,刘钰鑫,何丽丽 (2612)

荧光猝灭法研究洛克沙肿与腐殖酸的相互作用 朱江鹏,梅婷,彭云,葛思怡,李时银,王国祥 (2620)

改性活性炭纤维电芬顿降解苯酚废水性能研究 马楠,田耀金,杨广平,谢鑫源 (2627)

催化铁强化低碳废水生物反硝化过程的探讨 王梦月,马鲁梅 (2633)

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)为反硝化固体碳源的脱氮特性研究 刘佳,沈志强,周岳溪,曹蓉,李元志 (2639)

某造纸厂废水中二噁英含量及其电子束辐照降解 青亮,黄锦琼,余小巍,张素坤,杨艳艳,任明忠,温玉龙 (2645)

嘉兴市规模化养猪场沼液水质调查研究 卫丹,万梅,刘锐,王根荣,张汛达,文晓刚,赵远,陈吕军 (2650)

提高污泥碱性发酵挥发酸积累的新方法 李晓玲,彭永臻,柴同志,朱建平,王淑莹 (2658)

滴水湖及其水体交换区沉积物和土壤中 PAHs 的分布及生态风险评价 郭雪,毕春娟,陈振楼,王薛平 (2664)

舟山近海水体和沉积物中多环芳烃分布特征 江敏,Le Huy Tuan,梅卫平,阮慧慧,吴昊 (2672)

青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析 谢婷,张淑娟,杨瑞强 (2680)

福建鹭峰山脉土壤有机氯农药分布特征及健康风险评估 黄焕芳,祁士华,瞿程凯,李绘,陈文文,张莉,胡婷,石燎 (2691)

不同功能区表层土壤中全氟化合物污染指纹及其来源解析 张鸿,赵亮,何龙,柴之芳,沈金灿,杨波 (2698)

桑沟湾溶解态无机砷的分布、季节变化及影响因素 李磊,任景玲,刘素美,蒋增杰,杜金洲,方建光 (2705)

引黄灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价:以银川市兴庆区为例 王幼奇,白一茹,王建宇 (2714)

三峡水库消落区土壤、植物汞释放及其在斑马鱼体的富集特征 李楚娴,孙荣国,王定勇,赵铮,张金洋,马明,张成 (2721)

广东典型海水养殖区沉积物及鱼体中磺胺类药物的残留及其对人体的健康风险评估 何秀婷,王奇,聂湘平,杨永涛,程章 (2728)

青岛市区大气降尘重金属对人体健康风险的评价 张春荣,吴正龙,姚春卉,高宗军 (2736)

焦炉排放多环芳烃与人体健康风险评估研究 伯鑫,王刚,温柔,赵春丽,吴铁,李时蓓 (2742)

Cd、Cu 和 Pb 复合污染对蚯蚓抗氧化酶活性的影响 王辉,谢鑫源 (2748)

3 种氯酚对嗜热四膜虫的毒性效应 李雅洁,崔益斌,蒋丽娟,窦静,李梅 (2755)

施硅方式对稻米镉阻隔潜力研究 陈喆,铁柏清,雷鸣,刘孝利,叶长城,罗梅梅,毛懿德 (2762)

保护性耕作对后茬冬小麦土壤 CO₂ 和 N₂O 排放的影响 潘莹,胡正华,吴杨周,孙银银,盛露,陈书涛,肖启涛 (2771)

渭北生草果园土壤有机碳矿化及其与土壤酶活性的关系 贾曼莉,郭宏,李会科 (2777)

蒸汽-空气混合注射修复 TCE 污染的二维土箱实验研究 王宁,彭胜,陈家军 (2785)

铜离子对双室微生物燃料电池电能输出的影响研究 牟姝君,李秀芬,任月萍,王新华 (2791)

连续流强制通风槽式污泥堆肥工艺的温室气体和氨气排放特征 赵晨阳,魏源送,葛振,钟佳,才兴,张媛丽,李洪枚 (2798)

冬季猪粪固体堆放过程中 NH₃、N₂O 和 NO 排放特征研究 丁钢强,韩圣慧,袁玉玲,罗琳,王立刚,李虎,李萍 (2807)

填埋场渗滤液腐殖酸随填埋龄的变化特性及模型研究 黄友福,许心雅,范良鑫,方艺民 (2816)

渗滤液反渗透浓缩液回灌出水水质变化规律的研究 王东梅,刘丹,刘庆梅,陶丽霞,刘颖 (2822)

中国铅流变化的定量分析 马兰,毛建素 (2829)

半短程亚硝化与厌氧氨氧化联合脱氮工艺微生物特征研究进展 赵志瑞,侯彦林 (2834)

《环境科学》征稿简则(2679) 《环境科学》征订启事(2735) 信息(2476,2556,2713,2770)

类水滑石 Mg/Zn/Al 焙烧产物对高氯酸盐的吸附

王红宇, 刘艳

(浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310014)

摘要: 利用类水滑石 Mg/Zn/Al 的焙烧产物对 ClO_4^- 进行吸附性能研究, 通过类水滑石表面结构 X 射线衍射分析并探讨其吸附等温、动力学模型, 并研究了焙烧温度、Mg/Zn/Al 质量比、溶液 pH 值、吸附时间及吸附剂投加量等因素对类水滑石 Mg/Zn/Al 吸附 ClO_4^- 的性能影响。结果表明在 500°C 下焙烧 4 h, Mg/Zn/Al 质量比为 2:1:1 的类水滑石对 ClO_4^- 去除效果较好, 吸附容量最大且对溶液 pH 值有较好的适用范围。经 500°C 焙烧的类水滑石吸附 ClO_4^- 的动力学拟合结果符合二级反应动力学模型, 吸附等温线符合 Langmuir 及 Freundlich 吸附等温模型。

关键词: 类水滑石 Mg/Zn/Al; 焙烧; 吸附; 动力学; 高氯酸盐

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)07-2585-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.07.021

Adsorption of Perchlorate by Calcined Mg/Zn/Al Layered Double Hydroxides

WANG Hong-yu, LIU Yan

(College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The adsorption capacity of perchlorate by Mg/Zn/Al layered double hydroxides was investigated. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and the adsorption isothermal model and dynamic model were discussed. The effect of calcination temperature, Mg/Zn/Al molar ratio, pH value of solution, adsorption time and dosage on the adsorption capacity of samples were studied. The experiment results showed that the removal ratio and adsorption capacity reached the highest and the pH value had good applicability when the molar ratio was Mg/Zn/Al = 2:1:1. The adsorption of perchlorate basically conformed to the pseudo-second kinetics and Langmuir, Freundlich isotherm model.

Key words: Mg/Zn/Al layered double hydroxides; calcined; adsorption; kinetics; perchlorate

高氯酸盐是一种强氧化剂, 目前为止, 除了在智利发现了自然生成的高氯酸盐外, 其余的均为人工合成。在所有的高氯酸盐中, 大约有 90% 以氨盐形式存在, 它们作为氧化添加剂被用在火箭、导弹或者烟花的固体推进器中^[1,2]。另外, 一些硝酸钾肥料中也含有一定量的高氯酸盐^[3]。高氯酸盐易溶于水, 容易在环境中迁移, 污染地下水, 地面水和饮用水源。由于其性质稳定, 不易分解, 可在正常的环境条件下存在数十年。由于高氯酸盐摄入人体后会抑制甲状腺激素的分泌而威胁人体健康^[4], 因此对高氯酸盐的研究引起了环境学家和卫生学家的极大重视, 美国 EPA 将其列入了环境污染物名单 (candidate contaminant list)^[5]。

由于高氯酸盐的非挥发性和高溶解性, 在水中通常为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 量级, 采用常规处理方法很难去除。目前, 普遍采用活性炭吸附^[6]、膜分离^[7]、离子交换^[8]和生物降解^[9]方法进行去除。

水滑石类化合物 (hydrotalcite like compounds, HTLC), 又称层状双金属氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs), 是一类有广阔应用前景的功能材料。由于其在化学和结构上表现出的特殊性质,

在吸附、电化学、催化、光学、医药等领域具有巨大的应用潜力^[10], 已成为国内外研究的热点。近年来, 以水滑石以焙烧产物作为吸附剂的研究较多, 主要去除水体中的染料^[11,12]、杀虫剂^[13]、Cr(VI)^[14]、硝基苯^[15]及有毒阴离子污染物等。有关水滑石材料吸附水中高氯酸盐的研究, 已经有相关文献报道^[16,17], 但该类文献制备的水滑石多涉及两种金属和以 Mg/Al/Fe 制备类水滑石吸附高氯酸盐^[18]。本研究在前人工作的基础上, 制备出一组由 Mg/Zn/Al 这 3 种金属以不同的质量比组合成的水滑石样品并考察它们对水中高氯酸盐的吸附性能和影响因素, 以期筛选出对高氯酸盐吸附容量高的水滑石材料。

1 材料与方法

1.1 材料

实验所需溶液均由去离子水配制。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、

收稿日期: 2013-11-13; 修订日期: 2014-02-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21376219)

作者简介: 王红宇 (1970~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水质控制技术, E-mail: hywang@zjut.edu.cn

Na_2CO_3 、 KClO_4 均为分析纯。 ClO_4^- 储备液由 KClO_4 配制。溶液的pH值由 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl和NaOH调节。

1.2 水滑石样品制备

本实验制备水滑石样品均采用高过饱和度法。

取Mg:Zn:Al(0:3:1、1:2:1、1.5:1.5:1、2:1:1)硝酸盐溶于去离子水,一定量的NaOH和 Na_2CO_3 配成碱溶液,将盐液与碱液迅速混合在 65°C 水浴下剧烈搅拌,晶华时间为4 h。所得沉淀经抽滤,用去离子水洗涤至中性,所得产物HTLC(根据Mg的含量依次增加命名为HTLC0、HTLC1、HTLC1.5、HTLC2)在 120°C 下干燥至恒重,置干燥皿中备用。

将合成物在马弗炉中以一系列温度(300 、 400 、 500 、 600 、 700°C)下焙烧4 h后得到焙烧态水滑石CHT(CHT0、CHT1、CHT1.5、CHT2),在研钵中研磨成粉状备用。

1.3 类水滑石表面结构X射线衍射分析

采用荷兰PANalytical公司生产的X'Pert PRO型X射线衍射仪(XRD)分析。X射线源为Cu靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$),电压40 kV,电流40 mA。

1.4 吸附实验

取 $100\ \text{mL}\ 10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ClO_4^- 溶液置于 $250\ \text{mL}$ 锥形瓶中,加入不同质量的吸附剂,在 25°C 的恒温振荡器中以 $150\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度振荡。吸附后的 ClO_4^- 溶液经 $0.20\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤测定 ClO_4^- 剩余浓度并计算吸附剂对 ClO_4^- 的吸附容量。

ClO_4^- 测定采用美国戴安离子色谱检测。离子色谱仪(Dionex ICS900),IonPac AS19($250\ \text{mm}\times 4.0\ \text{mm}\times 5.0\ \mu\text{m}$)阴离子分析柱。 $10\ \mu\text{L}$ 定量环进样,流动相采用RFC30淋洗液自动发生系统,等浓度淋洗,流速 $1.0\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,淋洗液KOH浓度为 $40\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 水滑石表面结构X射线衍射分析

所制样品均经 120°C 烘干,其粉末XRD图谱由图1所示。从中可看出,合成的样品均出现与水滑石相类似的特征衍射峰,(003)、(006)、(012)晶面的特征值很明显,且峰形尖锐而对称,表明所合成的水滑石具有理想的层状结构。随着 Mg^{2+} 的增加,样品中微量杂相ZnO含量迅速减少^[19],主晶体衍射峰的强度和对称性均随 Mg^{2+} 的增加而递增,说明其结晶度和结构规整性同时提高。但若 Mg^{2+} 的含量

过高,样品中将会出现新的杂相 $\text{Al}(\text{OH})_3$,反而不利^[19]。

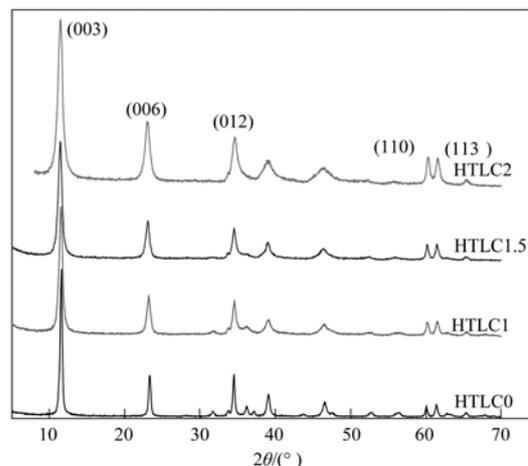


图1 不同Mg/Zn/Al质量比的类水滑石样品的XRD图

Fig. 1 XRD pattern of [Mg]/[Zn]/[Al]

2.2 焙烧温度对吸附效果的影响

“记忆效应”是指被加入水环境中的一些经焙烧后的类水滑石化合物将发生自发的再水合作用和结构重建的现象^[20]。在此过程中,水中的阴离子可以被卷入类水滑石的层间,从而提高了对阴离子的吸附能力^[21]。从图2可见,CHT对 ClO_4^- 的去除效果因焙烧温度的不同相差较大,在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 范围内,随着焙烧温度的升高 ClO_4^- 的去除率随之升高,CHT2在 500°C 时,投加 $1.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率可达84.8%;但当 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 范围内, ClO_4^- 的去除率却随着温度的上升而下降,可推断CHT的结构和焙烧温度有很大关系。

400°C 下焙烧时,HTLC还没有完全转化为CHT,层间的 CO_3^{2-} 和层板羟基还部分存在^[22],因此CHT层间所能容纳的其他阴离子数减少;而当焙烧温度大于 600°C 时,烧结作用会使焙烧后的产物变为表面积较小的尖晶石,从而影响焙烧产物的结构记忆恢复,导致吸附容量降低^[23]。而 500°C 焙烧足以保证 CO_3^{2-} 分解完全,所以实验选择 500°C 为最佳焙烧温度。

2.3 Mg/Zn/Al质量比对吸附效果的影响

Mg/Zn/Al质量比对去除 ClO_4^- 效果如图3所示,从中可看出。去除 ClO_4^- 效果最佳的吸附剂是CHT2(Mg/Zn/Al = 2:1:1),其次是CHT1.5(Mg/Zn/Al = 1.5:1.5:1),随后是CHT1(Mg/Zn/Al = 1:2:1)和CHT0(Mg/Zn/Al = 0:3:1),4种类水滑石的去除率分别为84.8%、76.9%、50.5%、18.9%。显然,随着 Mg^{2+} 的含量逐渐增加,经过焙烧后的类

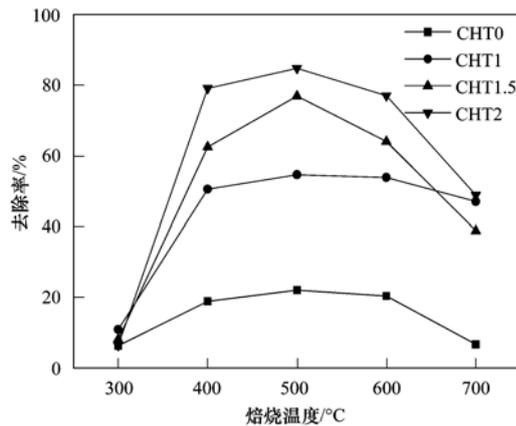


图2 焙烧温度对吸附效果的影响

Fig. 2 Effect of calcinations temperature on the ClO_4^- removal efficiency

水滑石吸附效果显著增强。原因是类水滑石 Mg/Zn/Al-CHT 中由于 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 半径之间的差异而引起的相互阻隔作用使其在焙烧过程中 ZnAl_2O_4 和 MgAl_2O_4 尖晶石相推迟形成,从而提高它的记忆效应^[24]。因此最佳类水滑石制备条件是 500°C 下, Mg/Zn/Al = 2:1:1。

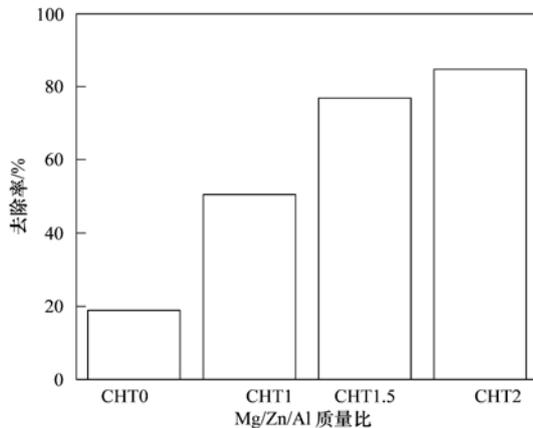


图3 Mg/Zn/Al 质量比对吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of $[\text{Mg}]/[\text{Zn}]/[\text{Al}]$ on the ClO_4^- removal efficiency

2.4 吸附液 pH 值对吸附效果的影响

在 25°C, 溶液的初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 pH 在 2~12 范围内, 吸附剂投加量为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间为 24 h 时, 研究 pH 对 ClO_4^- 去除效果, 如图 4 所示。从中可知, 虽然 4 种吸附剂的去除效果相差较大, 但当初始 pH 在 4~10 范围内, 同一种吸附剂对 ClO_4^- 的吸附效果受 pH 值影响不大, 说明类水滑石 Mg/Zn/Al-CHT 有较好的适用范围。经测试, 吸附平衡时溶液 pH 值保持在 11.2~11.4, 表明焙烧态类水滑石在吸附溶液中 ClO_4^- 重建结构过程中释

放出 OH^- , 增强了溶液碱性, 说明焙烧后的类水滑石对体系的 pH 值具有一定得缓冲作用^[25]。但当溶液的 pH 值超过 10 且继续增大时, 水中的 OH^- 浓度已相当高, 与 ClO_4^- 形成竞争吸附, 导致对 ClO_4^- 去除率下降。

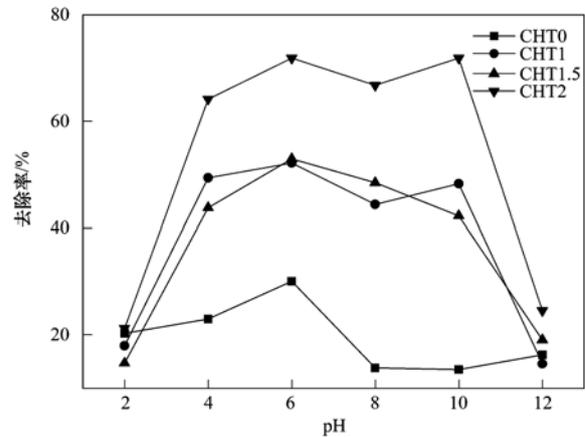


图4 吸附液 pH 值对吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of pH on the ClO_4^- removal efficiency

2.5 吸附时间对吸附效果的影响

评价吸附剂应用性能的一个重要指标是吸附速率。在 25°C, pH = 7, 溶液的初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附剂 CHT2 投加量为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 研究不同时间吸附剂对 ClO_4^- 去除效果, 如图 5 所示。从中看出 120 min 内吸附速度较快, 去除效果可达 68.4%; 随着吸附时间延长, 吸附速度减缓, 最终去除率达到 84.8%, 并于 24 h 达到平衡。根据实验结果确定类水滑石对 ClO_4^- 的吸附平衡时间为 24 h。

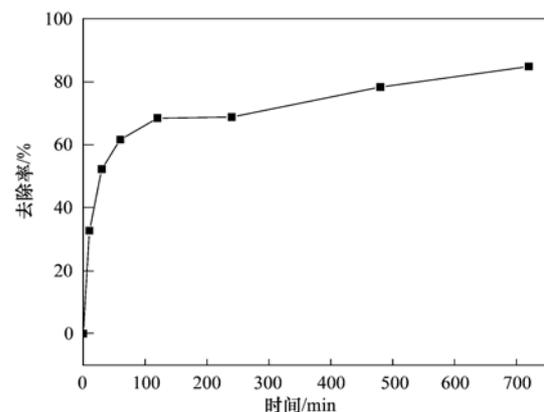


图5 吸附时间对吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of contact time on the ClO_4^- removal efficiency

用一级、二级反应动力学模型对类水滑石吸附 ClO_4^- 的动力学进行拟合。一级反应动力学方程表达式:

$$\lg(q_e - q_t) - \lg(q_e) = -K_1 t / 2.303 \quad (1)$$

二级反应动力学方程表达式:

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \quad (2)$$

式中, q_t 为 t 时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_1 为二级反应速率常数, h^{-1} ; K_2 为二级反应速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$; t 为吸附时间, h .

对实验数据分别用 $\lg(q_e - q_t) - t$ 和 $t/q_t - t$ 作图, 由图 6、7 知, 相关系数 R_2^2 优于 R_1^2 , 故类水滑石 CHT2 吸附 ClO_4^- 的动力学行为遵守二级反应动力学模型.

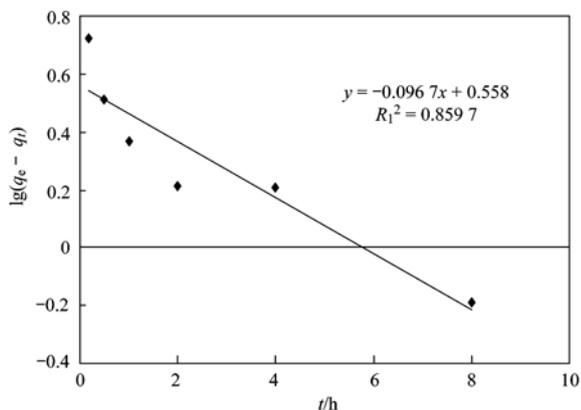


图 6 CHT2 吸附 ClO_4^- 的一级反应动力学拟合

Fig. 6 First-order kinetics model

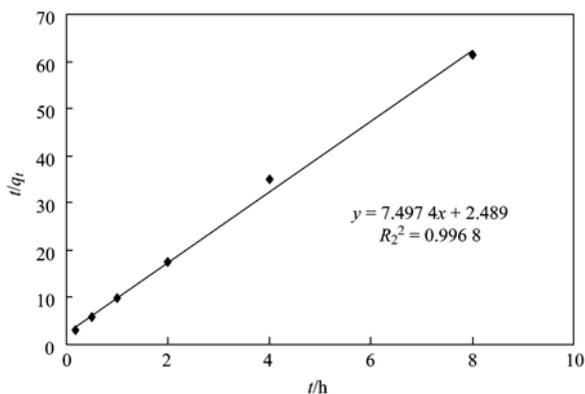


图 7 CHT2 吸附 ClO_4^- 的二级反应动力学拟合

Fig. 7 Pseudo-second-order kinetics model

2.6 吸附剂量对吸附效果的影响

在 25°C 下, $\text{pH} = 7$, 溶液的初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附时间 24 h, 吸附剂投加量分别为 0.05、0.1、0.2、0.5、0.8、1.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 对 ClO_4^- 去除效果和吸附容量如图 8 所示. 从中可以看出, 吸附容量随着吸附剂投加量的增加而逐渐减小, 由此可知加入量较低时吸附剂利用率较高. 随着吸附剂量从 0.05 ~ 1.0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率分别从 11.0% ~ 84.8% (CHT2)、12.4% ~ 76.9% (CHT1.5)、13.2% ~ 55.4% (CHT1). 随着 Mg^{2+} 的含量减少, 去除效果变差, 这和前面实验数据相吻合.

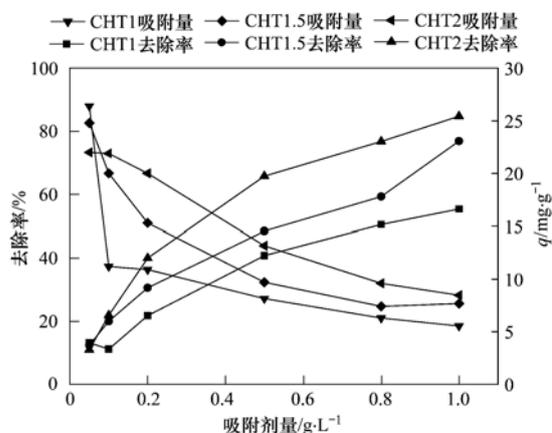


图 8 吸附剂量对吸附效果的影响

Fig. 8 Effect of dosage on the ClO_4^- removal efficiency

对所得数据用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对进行线性拟合, 如表 1 所示. 从中可以看出两种等温线模型对实验数据的线性拟合情况, 相关系数 (R^2) 直接反映着处理结果的线性程度, Langmuir 吸附公式和 Freundlich 吸附公式拟合结果则均呈较好的线性, R^2 均大于 0.98. 利用 Langmuir 吸附公式拟合可得出类水滑石 CHT2 对 ClO_4^- 的单分子层吸附量为 $33.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 利用 Freundlich 吸附公式拟合可得出常数 $1/n$ 为 0.588, 而 $0 < 1/n < 1$ 之间有利于吸附^[26], 表明 ClO_4^- 易于被类水滑石 CHT2 吸附. 类水滑石制备成本不高, 吸附容量较

表 1 吸附等温模型拟合参数

Table 1 Parameters of adsorption isotherm models

吸附等温线模型	方程式	相关参数	R^2
Langmuir	$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_0} + \frac{1}{bq_0}$	$q_0 = 33.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ $b = 1.0 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$	0.986 0
Freundlich	$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln c_e$	$K_F = 6.44 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ $n = 1.70$	0.983 8

大, 去除效果明显, 易于固液分离去除, 不会引起二次污染, 这对高氯酸根的治理有重要的应用价值。

3 结论

(1) 金属比例的不同, 导致吸附容量不同, 对 ClO_4^- 的去除效果有很大影响。在 500°C 下焙烧 4 h, Mg/Zn/Al 质量比为 2:1:1 的类水滑石 CHT2 吸附容量最大, 去除效果较好。

(2) 焙烧态水滑石对溶液的 pH 值有较好的适用范围。

(3) 动力学研究表明, CHT2 吸附 ClO_4^- 的反应过程符合二级反应动力学模型, 吸附等温线符合 Langmuir 及 Freundlich 吸附等温模型。

参考文献:

- [1] Motzer W E. Perchlorate: problems, detection, and solutions [J]. *Environmental Forensics*, 2001, **2**(4): 301-311.
- [2] Sorial G A. The perchlorate dilemma in drinking water [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, **130**(1): 1-2.
- [3] Lopez-Avila V, Liu Y, Charan C. Determination of haloacetic acids in water by ion chromatography-method development [J]. *Journal of AOAC International*, 1999, **82**(3): 689-704.
- [4] 彭银仙, 夏远, 陈传祥, 等. 环境中高氯酸盐分析方法研究 [J]. *江苏科技大学学报(自然科学版)*, 2009, **23**(6): 548-552.
- [5] Logan B E, Zhang H, Mulvaney P, *et al.* Kinetics of perchlorate and chlorate-respiring bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, **67**(6): 2499-2506.
- [6] Parette R, Cannon F S. The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants [J]. *Water Research*, 2005, **39**(16): 4020-4028.
- [7] Huq H P, Yang J S, Yang J W. Removal of perchlorate from groundwater by the polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration process [J]. *Desalination*, 2007, **204**(1-3): 335-343.
- [8] Gu B H, Brown G M, Chiang C C. Treatment of perchlorate-contaminated groundwater using highly selective, regenerable ion-exchange technologies [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(17): 6277-6282.
- [9] 钱慧静, 奚胜兰, 何平, 等. 生物法降解高氯酸盐及其优化研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(5): 1402-1407.
- [10] Guo X X, Zhang F Z, Evans D G, *et al.* Layered double hydroxide films: synthesis, properties and applications [J]. *Chemical Communications*, 2010, **46**(29): 5197-5210.
- [11] 朱茂旭, 王征, 李艳苹, 等. 水滑石及其焙烧产物对阴离子染料酸性蓝-80 的吸附 [J]. *环境化学*, 2007, **26**(3): 371-375.
- [12] 薛继龙, 曹根庭, 倪哲明. AB24 在 MgAl-LDO 上的吸附性能及机理研究 [J]. *无机化学学报*, 2012, **28**(6): 1117-1124.
- [13] Inacio J, Gueho C T, Forano C, *et al.* Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides [J]. *Applied Clay Science*, 2001, **18**(5-6): 255-264.
- [14] Das N N, Konar J, Mohanta M K, *et al.* Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr_4^+ -substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr_4^+ substitution in the layer [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **270**(1): 1-8.
- [15] 夏燕, 朱润良, 陶奇, 等. 阴离子表面活性剂改性水滑石吸附硝基苯的特性研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 226-230.
- [16] Yang Y Q, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Adsorption of perchlorate from water using calcined iron-based layered double hydroxides [J]. *Applied Clay Science*, 2012, **65-66**: 80-86.
- [17] Wu X M, Wang Y L, Xu L L, *et al.* Removal of perchlorate contaminants by calcined Zn/Al layered double hydroxides: equilibrium, kinetics, and column studies [J]. *Desalination*, 2010, **256**(1-3): 136-140.
- [18] Yang Y Q, Gao N Y, Chu W H, *et al.* Adsorption of perchlorate from aqueous solution by the calcinations product of Mg/(Al-Fe) hydrotalcite-like compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **209-210**: 318-325.
- [19] 姜鹏, 侯万国, 韩书华, 等. Zn-Mg-Al 型类水滑石纳米颗粒制备及晶体结构 [J]. *高等学校化学学报*, 2002, **23**(1): 78-82.
- [20] Odair F P, Oswaldo A L, Daniel G X, *et al.* Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**(9): 3058-3069.
- [21] Chatelet L, Bottero J Y, Yvon J, *et al.* Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, **111**(3): 167-175.
- [22] 李蕾, 张春英, 矫庆泽, 等. Mg-Al- CO_3 与 Zn-Al- CO_3 水滑石热稳定性差异的研究 [J]. *无机化学学报*, 2001, **17**(1): 113-118.
- [23] Xu J H, Gao N Y, Tang Y L, *et al.* Perchlorate removal using granular activated carbon supported iron compounds: synthesis, characterization and reactivity [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(11): 1807-1813.
- [24] 张波, 郑遗凡, 廖江芬, 等. Mg/Zn/Al 类水滑石的热分解和水化性能研究 [J]. *化学通报*, 2006, **69**(5): 351-354.
- [25] 杨一琼, 高乃云, 郭洪光, 等. 焙烧态 MgAl- CO_3 双羟基层状金属化合物去除水中痕量高氯酸盐 [J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2012, **44**(1): 159-165.
- [26] Arfaoui S, Frini-Srasra N, Srasra E. Modeling of the adsorption of the chromium ion by modified clays [J]. *Desalination*, 2008, **222**(1-3): 474-481.

CONTENTS

Observation Study on Aerosol Optical Properties and Radiative Forcing Using the Ground-based and Satellite Remote Sensing at Background Station During the Regional Pollution Episodes	ZHANG Xiao-ling, XIA Xiang-ao, CHE Hui-zheng, <i>et al.</i>	(2439)
<i>In-situ</i> Measurement of Atmospheric Methyl Chloroform at the Shangdianzi GAW Regional Background Station	YAO Bo, ZHOU Ling-xi, LIU Zhao, <i>et al.</i>	(2449)
Distribution of CO at Lin'an Station in Zhejiang Province	FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, LUAN Tian, <i>et al.</i>	(2454)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Particles in Nanjing Northern Suburb in Summer	DUAN Qing, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(2460)
Characteristics of Water-soluble Organic Nitrogen of PM _{2.5} in Xi'an During Wintertime Non-haze and Haze Periods	CHENG Yu-ting, WANG Ge-hui, SUN Tao, <i>et al.</i>	(2468)
Effect of Sand Dust Weather on Major Water-soluble Ions in PM ₁₀ in Lanzhou, China	WANG Fang, CHEN Qiang, ZHANG Wen-yu, <i>et al.</i>	(2477)
Diversity of Bacterial Areasols in Precipitation of Shanghai Area	LIANG Zong-min, DU Rui, DU Peng-rui, <i>et al.</i>	(2483)
Concentrations and Deposition Fluxes of Heavy Metals in Precipitation in Core Urban Areas, Chongqing	PENG Yu-long, WANG Yong-min, QIN Cai-qing, <i>et al.</i>	(2490)
Anthropogenic VOC Emission Inventory and Contribution from Industrial Sources in Ningbo	LI Xuan, WANG Xue-song, LIU Zhong, <i>et al.</i>	(2497)
Evaluation and Selection of VOCs Treatment Technologies in Packaging and Printing Industry	WANG Hai-lin, WANG Jun-hui, ZHU Chun-lei, <i>et al.</i>	(2503)
Experimental Study on CO ₂ Absorption by Aqueous Ammonia-based Blended Absorbent	XIA Zhi-xiang, XIANG Qun-yang, ZHOU Xu-ping, <i>et al.</i>	(2508)
Preliminary Investigation on Emission of PCDD/Fs and DL-PCBs Through Flue Gas from Coke Plants in China	SUN Peng-cheng, LI Xiao-lu, CHENG Gang, <i>et al.</i>	(2515)
Distribution and Source of Particulate Organic Carbon and Particulate Nitrogen in the Yangtze River Estuary in Summer 2012	XING Jian-wei, XIAN Wei-wei, SHENG Xiu-zhen	(2520)
Characteristics of Optical Absorption Coefficients and Their Differences in Typical Seasons in Lake Qiandaohu	WANG Ming-zhu, ZHANG Yun-lin, SHI Kun, <i>et al.</i>	(2528)
Dynamic Distributions of Dissolved Oxygen in Lake Qiandaohu and Its Environmental Influence Factors	YIN Yan, WU Zhi-xu, LIU Ming-liang, <i>et al.</i>	(2539)
Source Analysis of Urea-N in Lake Taihu During Summer	HAN Xiao-xia, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i>	(2547)
Phytoplankton Community Structure and Its Succession in Isolated Lakes of Poyang-Junshan Lake	LIU Xia, QIAN Kui-mei, TAN Guo-liang, <i>et al.</i>	(2557)
Vertical Distribution and Relationship Between ²¹⁰ Pb _{ex} Activities and Nutrients in Sediment Cores of Two Different Eutrophication Level Lakes	WANG Xiao-lei, YANG Hao, GU Zhu-jun, <i>et al.</i>	(2565)
Simulation of Nitrate Pollution in Groundwater Using Pump-and-treat Optimization Method	JIANG Lie, HE Jiang-tao, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i>	(2572)
Variation of Water DOC During the Process of Pre-pressure and Coagulation Sedimentation Treatment	CHEN Wen-jing, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i>	(2579)
Adsorption of Perchlorate by Calcined Mg/Zn/Al Layered Double Hydroxides	WANG Hong-yu, LIU Yan	(2585)
Adsorption Kinetic Mechanism of Ionic Soluble Dye Mixture on Fly Ash	SUN De-shuai, ZHENG Qiang-qiang, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i>	(2590)
Effect of SDS on the Adsorption of Cd ²⁺ onto Amphoteric Modified Bentonites	WANG Jian-tao, MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, <i>et al.</i>	(2596)
Structural Changes of Aged Biochar and the Influence on Phenanthrene Adsorption	TANG Wei, GUO Yue, WU Jing-gui, <i>et al.</i>	(2604)
Photocatalytic Degradation Kinetics of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in TiO ₂ Dispersion and Its Mechanism	LI Ming-jie, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i>	(2612)
Characterizing the Interaction Between Roxarsone and Humic Acid by Fluorescence Quenching Experiment	ZHU Jiang-peng, MEI Ting, PENG Yun, <i>et al.</i>	(2620)
Modification of Activated Carbon Fiber for Electro-Fenton Degradation of Phenol	MA Nan, TIAN Yao-jin, YANG Guang-ping, <i>et al.</i>	(2627)
Investigation of Enhanced Low Carbon Wastewater Denitrification by Catalytic Iron	WANG Meng-yue, MA Lu-ming	(2633)
Denitrification Performance of PBS as a Solid Carbon Source of Denitrification	LIU Jia, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i>	(2639)
Concentrations, Distribution Characteristics and Electron Beam Radiolysis Degradation of PCDD/Fs in Waste Water from a Paper Mill	QING Xian, HUANG Jin-qiong, YU Xiao-wei, <i>et al.</i>	(2645)
Study on the Quality of Digested Piggery Wastewater in Large-Scale Farms in Jiaying	WEI Dan, WAN Mei, LIU Rui, <i>et al.</i>	(2650)
New Ways to Improve Volatile Fatty Acids Accumulation in Sludge Alkaline Fermentation System	LI Xiao-ling, PENG Yong-zhen, CHAI Tong-zhi, <i>et al.</i>	(2658)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Soils from Dishui Lake and Its Water Exchange Areas	GUO Xue, BI Chun-tuan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i>	(2664)
Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment from Zhoushan Coastal Area, China	JIANG Min, Le Huy Tuan, MEI Wei-ping, <i>et al.</i>	(2672)
Contamination Levels and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Soils and Grasses from Lake Catchments in the Tibetan Plateau	XIE Ting, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang	(2680)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Soil from Jiufeng Mountain Range in Fujian, China	HUANG Huan-fang, QI Shi-hua, QU Cheng-kai, <i>et al.</i>	(2691)
Pollution Fingerprints and Sources of Perfluorinated Compounds in Surface Soil of Different Functional Areas	ZHANG Hong, ZHAO Liang, HE Long, <i>et al.</i>	(2698)
Distribution, Seasonal Variation and Influence Factors of Dissolved Inorganic Arsenic in the Sanggou Bay	LI Lei, REN Jing-ling, LIU Su-mei, <i>et al.</i>	(2705)
Distribution of Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation on the Different Sampling Scales in Farmland on Yellow River Irrigation Area of Ningxia; A Case Study in Xingqing County of Yinchuan City	WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu	(2714)
Release of Mercury from Soil and Plant in Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area and Its Accumulation in Zebrafish	LI Chu-xian, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i>	(2721)
Residues and Health Risk Assessment of Sulfonamides in Sediment and Fish from Typical Marine Aquaculture Regions of Guangdong Province, China	HE Xiu-ting, WANG Qi, NIE Xiang-ping, <i>et al.</i>	(2728)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Dust of Qingdao City	ZHANG Chun-rong, WU Zheng-long, YAO Chun-hui, <i>et al.</i>	(2736)
Health Risk Assessment of Coke Oven PAHs Emissions	BO Xin, WANG Gang, WEN Rou, <i>et al.</i>	(2742)
Effects of Combined Pollution of Cd, Cu and Pb on Antioxidant Enzyme Activities of Earthworm in Soils	WANG Hui, XIE Xin-yuan	(2748)
Toxicity of Three Chlorophenols to Protozoa <i>Tetrahymena thermophila</i>	LI Ya-jie, CUI Yi-Bin, JIANG Li-juan, <i>et al.</i>	(2755)
Phytoexclusion Potential Studies of Si Fertilization Modes on Rice Cadmium	CHEN Zhe, TIE Bo-qing, LEI Ming, <i>et al.</i>	(2762)
Effects of Conservation Tillage on Soil CO ₂ and N ₂ O Emission During the Following Winter-Wheat Season	PAN Ying, HU Zheng-hua, WU Yang-zhou, <i>et al.</i>	(2771)
Mineralization of Soil Organic Carbon and Its Relationship with Soil Enzyme Activities in Apple Orchard in Weibei	JIA Man-li, GUO Hong, LI Hui-ke	(2777)
Steam and Air Co-injection in Removing TCE in 2D-Sand Box	WANG Ning, PENG Sheng, CHEN Jia-jun	(2785)
Effect of Cu ²⁺ on the Power Output of Dual-chamber Microbial Fuel Cell	MU Shu-jun, LI Xin-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i>	(2791)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from Sewage Sludge Composting by Continuous Aerated Turning Pile	ZHAO Chen-yang, WEI Yuan-song, GE Zhen, <i>et al.</i>	(2798)
Emissions of NH ₃ , N ₂ O, and NO from Swine Manure Solid Storage in Winter	DING Gang-qiang, HAN Sheng-hui, YUAN Yu-ling, <i>et al.</i>	(2807)
Variation Characteristics and Mathematical Model of Humic Substances in Landfill Leachates with Different Landfill Ages	HUANG You-fu, XU Xin-ya, FAN Liang-xin, <i>et al.</i>	(2816)
Research on the Variation Regularity of Effluent from the Leachate Reverse Osmosis Concentrate Recirculation	WANG Dong-mei, LIU Dan, LIU Qing-mei, <i>et al.</i>	(2822)
Quantitative Analysis on the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su	(2829)
Research Progress in Microbiological Characteristics in Combined N ₂ Removal Process by Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation	ZHAO Zhi-ru, HOU Yan-lin	(2834)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年7月15日 第35卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 7 Jul. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行