

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

**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

1960~2013年我国霾污染的时空变化 ..... 符传博, 唐家翔, 丹利, 何媛 (3237)

太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 ..... 王璐, 温天雪, 苗红妍, 高文康, 王跃思 (3249)

石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征 ..... 刘景云, 刘子锐, 温天雪, 魏俊龙, 黄小娟, 乔宝文, 王莉莉, 杨洋, 徐仲均, 王跃思 (3258)

南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析 ..... 吴丹, 曹双, 汤莉莉, 夏俊荣, 陆建刚, 刘刚, 杨孟, 李凤英, 盖鑫磊 (3268)

南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析 ..... 肖思晗, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺 (3280)

上海崇明地区大气分形态汞污染特征 ..... 李舒, 高伟, 王书肖, 张磊, 李智坚, 王龙, 郝吉明 (3290)

三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量 ..... 王永敏, 赵铮, 孙涛, 王娅, 薛金平, 张成, 王定勇 (3300)

长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析 ..... 吴方堃, 孙杰, 余晔, 唐贵谦, 王跃思 (3308)

铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征 ..... 刘大钧, 汪家权 (3315)

祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究 ..... 贾文雄, 李宗省 (3322)

三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价 ..... 郭威, 殷淑华, 徐建新, 徐东昱, 高丽, 郝红, 高博 (3333)

太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素 ..... 车霏霏, 王大鹏, 甄卓, 颜昌宙, 王灶生 (3340)

太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险 ..... 张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 李昆, 刘巧娜, 任敏, 赵丹丹, 李东佼 (3348)

岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析 ..... 张媚, 孙玉川, 谢正兰, 余琴, 徐昕 (3356)

西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例 ..... 詹兆君, 陈峰, 杨平恒, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 蓝家程, 张宇 (3365)

不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析 ..... 李如忠, 秦如彬, 黄青飞, 耿若楠 (3375)

滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献 ..... 李乐, 王圣瑞, 焦立新, 余佑金, 丁帅, 王跃杰 (3384)

荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源 ..... 黄廷林, 方开凯, 张春华, 周石磊, 曾明正, 刘飞, 夏超, 丛海兵 (3394)

富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析 ..... 张思敏, 李云梅, 王桥, 朱利, 王旭东, 温爽 (3402)

基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例 ..... 安新丽, 陈廷廷, 赵晗, 张又弛, 侯艳伟, 蔡超 (3413)

于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系 ..... 王祖伟, 王玮玮, 侯迎迎, 包姗姗, 王子璐, 王倩倩 (3423)

人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响 ..... 刘佳, 易乃康, 熊永娇, 黄朝峰 (3430)

共生细菌对盐生小球藻富集和转化硝酸盐的影响 ..... 许平平, 刘聪, 王亚, 郑燕恒, 张春华, 葛滢 (3438)

模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响 ..... 王兵, 温春翔, 肖波 (3447)

对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为 ..... 周琦, 蒋煜峰, 孙航, 慕仲锋, 张振国, 展惠英 (3453)

多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究 ..... 尹子华, 盛晓琳, 刘锐, 陈吕军, 张永明 (3460)

某微污染源自来水厂的纳滤深度处理效果研究 ..... 吴玉超, 陈吕军, 兰亚琼, 刘锐 (3466)

Fe<sup>0</sup>-PRB 去除Cr(VI)反应动力学及影响机制 ..... 卢欣, 李森, 唐翠梅, 辛佳, 林朋飞, 刘翔 (3473)

EDTA-nSiO<sub>2</sub> 纳米颗粒对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附 ..... 蒋顺成, 秦睿, 李满林, 李荣华, 张增强, Amjad Ali, 梁文 (3480)

硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征 ..... 沈伟航, 朱能武, 尹富华, 吴平霄, 张彦鸿 (3488)

人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能 ..... 崔蒙蒙, 王殿升, 黄天寅, 刘锋 (3498)

生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能 ..... 牟锐, 沈志强, 周岳溪, 陈学民, 伏小勇, 谭蕾蕾, 瞿畏 (3508)

甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系 ..... 刘东, 张小婷, 张代钧, 曾善文, 卢培利 (3518)

光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制 ..... 胡倩, 阳海, 石妮, 胡乐天, 易兵 (3524)

宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响 ..... 王美娥, 彭驰, 陈卫平 (3532)

北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价 ..... 董捷, 黄莹, 李永霞, 张厚勇, 高甫威 (3540)

红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应 ..... 贾广梅, 马玲玲, 徐殿斗, 成杭新, 周国华, 杨国胜, 罗敏, 路雨楠, 刘志明 (3547)

外源锌刺激水稻对土壤镉的累积效应 ..... 辜娇峰, 杨文骏, 周航, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (3554)

改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应 ..... 杨兰, 李冰, 王昌全, 刘倾城, 张庆冲, 肖瑞, 李一丁 (3562)

生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果 ..... 周普雄, 严颀, 余震, 王跃强, 朱艺, 周顺桂 (3575)

长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响 ..... 赵慧慧, 肖娴, 裴孟, 赵远, 梁玉婷 (3582)

应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响 ..... 曾清苹, 何丙辉 (3590)

三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化 ..... 隋心, 张荣涛, 许楠, 刘赢男, 柴春荣, 王继丰, 付晓玲, 钟海秀, 倪红伟 (3598)

外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 排放的短期影响 ..... 胡敏杰, 任鹏, 黄佳芳, 仝川 (3606)

模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO<sub>2</sub> 通量变化及其影响因素 ..... 杜兰兰, 王志齐, 王蕊, 李如剑, 吴得峰, 赵慢, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (3616)

太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性 ..... 严俊霞, 郝忠, 荆雪雷, 李洪建 (3625)

生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响 ..... 王月玲, 耿增超, 王强, 尚杰, 曹胜磊, 周凤, 李鑫, 刘福义, 张萍 (3634)

氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响 ..... 辛月, 尚博, 陈兴玲, 冯兆忠 (3642)

冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响 ..... 李洪建, 杨艳, 严俊霞 (3650)

堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究 ..... 李丹, 何小松, 席北斗, 高如泰, 张慧, 黄彩红, 党秋玲 (3660)

酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响 ..... 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬 (3670)

《环境科学》征订启事 (3517)      《环境科学》征稿简则 (3561)      信息 (3289, 3321, 3422)

## 酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响

刘寒冰, 杨兵, 薛南冬\*

(中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

**摘要:** 分别用酸溶液( $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ )和碱溶液(NaOH 或  $NH_3 \cdot H_2O$ )浸渍方法对活性炭进行改性, 并对酸改性活性炭进行碱溶液二次改性处理, 通过表征改性前后活性炭 BET 比表面积、孔结构、表面官能团等理化特征和测定其对甲苯蒸气的饱和吸附量, 研究了影响活性炭吸附甲苯蒸气的关键因素。结果表明, 酸改性使 BET 比表面积、微孔面积、微孔容积减少、表面酸性官能团增加, 而碱改性呈现相反的理化特征变化。活性炭理化特征的变化可能与改性溶液的酸碱性和氧化还原性有关, 并且这种相反的变化直接关系到活性炭对甲苯蒸气的吸附。3 种酸改性的活性炭对甲苯蒸气饱和吸附量相对于原活性炭减少 9.6% ~ 20.0%, 而两种碱改性的活性炭则增加 29.2% ~ 39.2%。相关性分析显示甲苯吸附量与 BET 比表面积、微孔面积、微孔容积正相关, 而与表面酸性官能团负相关; 多元回归分析进一步表明微孔容积和酸性官能团数量是影响活性炭甲苯吸附的关键因素。二次改性活性炭甲苯吸附量与表面含氧酸性官能团拟合结果则表明,  $-COOH$ 、 $C=O$  和  $-OH$  都对活性炭甲苯吸附能力有影响, 其中  $-COOH$  影响较大。研究结果表明有效提高活性炭对甲苯吸附能力, 改性宜以提高活性炭微孔容积和减小活性炭表面酸性官能团数量, 特别是  $-COOH$  数量为目标导向。

**关键词:** 活性炭; 酸碱改性; 二次改性; 吸附; 甲苯

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3670-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.09.051

## Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene

LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong\*

(State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**Abstract:** Activated carbons (ACs) were modified by acidic solutions ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , or  $H_3PO_4$ ) and basic solutions (NaOH or  $NH_3 \cdot H_2O$ ), then  $H_2SO_4$  modified ACs were re-modified by basic solutions, respectively, in order to investigate the key factors of physico-chemical properties that mainly affected the adsorption of ACs. BET surface area, micropore volume, and surface functional groups were characterized and the adsorption capacity of toluene on the modified ACs was measured. Results showed that BET area, micropore area and micropore volume decreased and the acidic functional groups increased by the acidic treatment, while the basic treatment showed the opposite changing trend in the physico-chemical properties of ACs. Such changes might be associated with the acidity/alkaline and oxidizability/reducibility of experimental solutions. The acidic treatment led to a reduce in toluene adsorption capacities by 9.6% - 20.0%, while the capacity increased by 29.2% - 39.2% using the basic treatment, compared to those in original ACs. Correlation analysis revealed that there was a positive relationship between toluene adsorption capacities and BET area, as well as micropore area and micropore volume, and a negative relationship between toluene adsorption capacities and acidic functional groups. Multiple regression analysis showed that micropore volume and acidic functional groups were key factors influencing the toluene adsorption capacity. Furthermore, the adsorption capacity of toluene on re-modified ACs was influenced by the amount of acidic functional groups ( $-COOH$ ,  $C=O$ , and  $-OH$ ), of which  $-COOH$  was the most important factor affecting the adsorption capacity. It is generally suggested that the modification of ACs should focus on an increase in micropore volume and a decrease in surface functional groups, especially the amount of  $-COOH$ , in order to gain the improvement of toluene adsorption capacities.

**Key words:** activated carbon; acidic & basic modification; re-modification; adsorption; toluene

活性炭作为一种优良的吸附剂, 由于其吸附容量大、吸附速度快、易于再生等特点常常被用于处理含挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 的废气处理<sup>[1-3]</sup> 和污染场地中 VOCs 样品收集<sup>[4,5]</sup> 等。已有研究表明, 活性炭的理化性质对其吸附不同种类 VOCs 有不同程度影响<sup>[6,7]</sup>。而活性炭表面官能团可通过其活化化学过程、或者化学后处理等方法调控; 活性炭孔结构可以通过控制活化温

度、活性炭基质或者强酸/碱浸渍来调控<sup>[8-12]</sup>。所以, 通过基于不同目标导向的改性方法改变活性炭表面官能团和孔隙结构, 可以针对性提高活性炭对

收稿日期: 2016-02-25; 修订日期: 2016-04-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41571481); 国家环境保护公益性行业科研专项(20150934)

作者简介: 刘寒冰(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机物污染土壤控制技术, E-mail: liuhb\_craes@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: xuend@craes.org.cn

不同目标物质吸附性能. 在活性炭改性的诸多方法中, 酸碱改性方法由于操作简单且效果较好而被广泛应用, 其常用的改性介质主要有  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等<sup>[10,13,14]</sup>. 而不同的改性方法对活性炭微孔结构和表面化学特性, 如比表面积、表面活性位点等的改变差异较大<sup>[6,9,11]</sup>, 这对活性炭吸附目标物质可能会产生不同程度影响. 因此, 探讨不同改性方法对活性炭各理化性质的改变, 分析其对活性炭吸附目标物质效果的影响, 研究影响活性炭吸附目标物质最关键因素, 对于确定活性炭目标改性方向, 提高活性炭对目标物质吸附效果具有重要意义. 本研究采用不同酸、碱改性方法对活性炭进行改性处理, 比较不同改性方法对活性炭吸附甲苯蒸气能力的效果, 并用碱溶液对酸改性活性炭进行二次改性处理, 进一步分析影响活性炭吸附苯蒸气的因素, 以期为提高活性炭吸附甲苯改性方法提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

采用粒度为 80 ~ 100 目的椰壳基活性炭(国药集团化学试剂有限公司, 北京)作为吸附剂. 活性炭于无水乙醇中超声洗涤 10 min, 浸泡 20 min 后, 用去离子水超声洗涤 20 min, 反复冲洗多次以去除杂质, 放入马弗炉中 105℃ 烘干, 置于干燥器备用.

### 1.2 活性炭改性

#### 1.2.1 活性炭酸、碱改性处理

选取  $\text{HNO}_3$  10 mol·L<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9 mol·L<sup>-1</sup><sup>[10]</sup>,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  7.3 mol·L<sup>-1</sup><sup>[10]</sup>,  $\text{NaOH}$  10 mol·L<sup>-1</sup><sup>[13]</sup>,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  10% (质量分数)<sup>[14]</sup> 作为改性液. 改性后活性炭分别标记为 AC-NA、AC-SA、AC-PA、AC-SH、AC-AH; 未改性活性炭记为 Bare-AC. 操作方法为: 取 15 g 预处理过的活性炭, 放入 200 mL 改性液中, 水浴(70℃)浸泡 4 h, 摇床 35℃ 振荡 24 h, 过滤. 将

改性处理后的活性炭用去离子水清洗至中性, 105℃ 干燥后密封备用.

#### 1.2.2 活性炭二次改性处理

选用硫酸改性活性炭 AC-SA 进行二次改性处理. 分别取 200 mL 浓度为 10、5、2.5、1、0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液和 10 wt%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液于 300 mL 锥形瓶中, 向上述溶液中分别加入 15 g AC-SA, 水浴(70℃)浸泡 4 h, 摇床 35℃ 振荡 24 h, 过滤. 将改性处理后的活性炭用去离子水清洗至中性, 105℃ 干燥后密封备用. 改性后活性炭分别标记为 AC-SA-SH10、AC-SA-SH5、AC-SA-SH2.5、AC-SA-SH1、AC-SA-SH0.5、AC-SA-NH.

### 1.3 活性炭表征

采用比表面积及介孔/微孔分析仪 (Micromeritics, ASAP 2020, 美国) 测定活性炭样品的 BET (Burunauer-Emmett-Teller) 比表面积. 在 -196℃ 下氮气吸附测定, 在氮气吸附前, 需要在 200℃ 下抽真空高温干燥, 以去除样品微孔内残留水分. 用 Barrett-Joymer-Halenda 方法计算孔容和孔径分布<sup>[15]</sup>; 采用扫描电镜 (SEM, Hitachi, SU8010, 日本) 分析测定样品表面形貌特征及表面元素; 采用傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析仪 (PerkinElmer, spectrum100, 英国) 分析活性炭表面化学基团, 扫描波数范围 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>; 采用 Boehm 滴定法<sup>[16]</sup> 测定活性炭表面含氧官能团数量.

### 1.4 甲苯吸附实验

活性炭吸附甲苯蒸气实验装置如图 1 所示. 首先通过分压阀从氮气气瓶向管道中注入氮气作为载气, 当载气气流稳定, 电炉和水浴锅达到设定温度后, 开启微量注射泵按设定的速率将甲苯溶液注入甲苯蒸气发生装置中气化, 蒸气与恒定流量的载气混合, 流经混合瓶保持进气恒温 (恒温水浴锅箱温度设置 30℃), 通过调节微量注射泵和载气气流流速比, 获得特定浓度 (约 8 mg·L<sup>-1</sup>) 的甲苯蒸气.

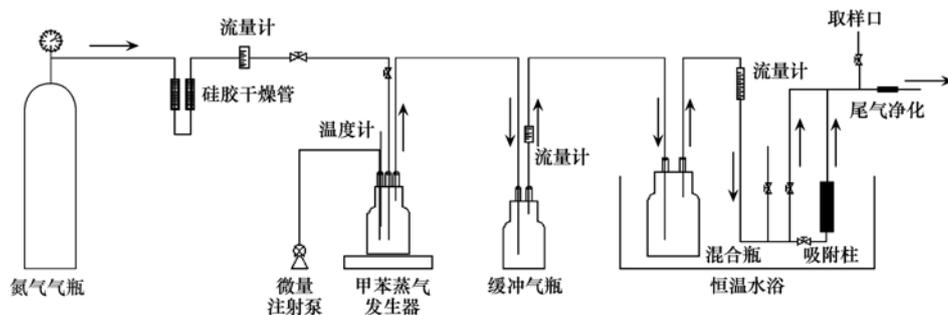


图 1 活性炭吸附甲苯蒸气装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up for investigation of benzene adsorption on activated carbon

甲苯蒸气进入活性炭吸附柱(约 1.5 ~ 2.2 g 活性炭)中被吸附,当吸附柱质量 40 min 内不再变化认为吸附达到平衡. 通过采用灵敏天平(Mettler Toledo, ML 204/02, 瑞士, 精度为 0.1 mg)称量吸附前后活性炭吸附柱质量变化,得到活性炭对苯蒸气的饱和吸附量<sup>[11,13,17]</sup>,计算公式如下:

$$Q_t = \frac{m_t - m_0}{m_{AC}}$$

式中,  $Q_t$  是活性炭甲苯饱和吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $m_0$  是吸附前活性炭吸附柱总质量,  $\text{g}$ ;  $m_t$  是吸附后活性炭吸附柱总质量,  $\text{g}$ ;  $m_{AC}$  是吸附柱内活性炭净重,  $\text{g}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性炭理化性质表征

#### 2.1.1 酸碱改性活性炭理化性质表征

分别用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液对活性炭进行改性,改性前后活性炭表面结构采用扫描电镜分析(图 2). 活性炭表面呈多孔蜂窝状,孔隙结构丰富,小孔分布密集. 与改性

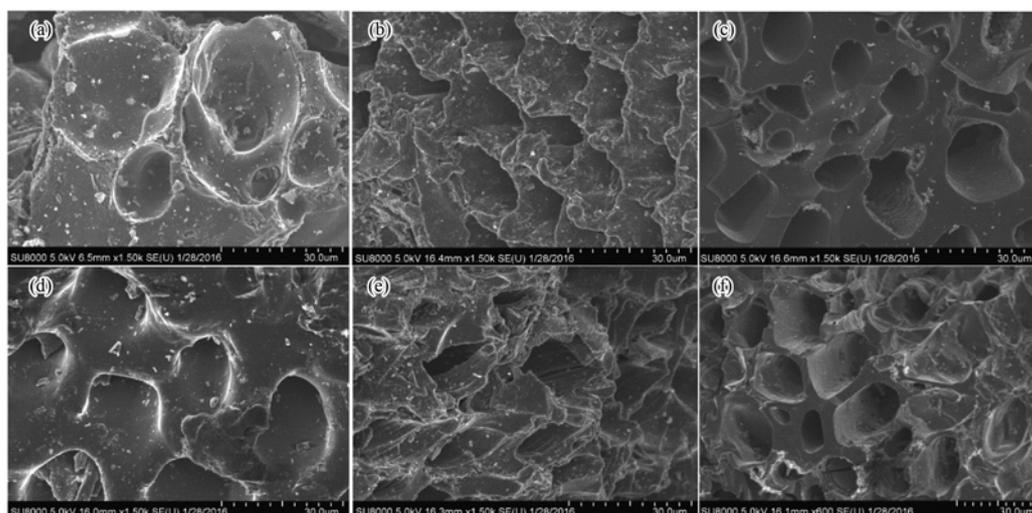
前[图 2(a)]相比,经  $\text{NaOH}$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  改性后活性炭[图 2(b)和 2(c)]微孔增多, BET 比表面积增大; 酸改性后活性炭[图 2(d)、2(e)和 2(f)]表面孔结构有不同程度破坏,特别是  $\text{HNO}_3$  改性后活性炭[图 2(e)]表面微孔孔结构破坏较大,导致其改性后活性炭 BET 比表面大幅减小. 尽管酸碱改性对活性炭表面结构都产生一定程度影响,但改性后活性炭表面形貌特征变化均不明显,结构仍是以微孔分布为主的蜂窝状.

一次改性活性炭表面孔结构分析和表面酸性官能团数量变化列于表 1.

活性炭经过碱改性后,其微孔表面积和微孔容积都有增加,这是由于化学浸渍过程中碱液对活性炭具有一定蚀刻作用,导致炭骨架结构改变,活性炭内部孔道打通形成微孔,使得活性炭微孔表面积及微孔容积有所增加. AC-SH 活性炭 BET 比表面积增加 3.4%, 微孔表面积增加 10.6%, 微孔容积增加 10.1%; AC-AH 活性炭 BET 比表面积略有减小,微孔表面积与微孔容积略有增加,这可能是由于与 10

表 1 活性炭表面孔结构分析和表面酸性官能团数量

Table 1 BET area, micropore area and micropore volume and amount of surface acidic functional groups of both Bare-AC and acid/alkali-treated ACs							
表征类型	项目	Bare-AC	AC-SH	AC-AH	AC-SA	AC-NA	AC-PA
活性炭表面孔结构	BET 比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	1 390	1 438	1 375	1 306	710	1 127
	微孔表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	487.4	546.1	493.9	471.3	362.8	417.7
	微孔容积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.218	0.240	0.221	0.185	0.164	0.188
	平均孔径/ $\text{nm}$	2.23	2.22	2.23	2.22	2.14	2.22
含氧酸性官能团/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	—COOH	0.043	0.009	0.002	0.259	0.250	0.211
	C=O	0.063	0.031	0.107	0.335	0.408	0.238
	—OH	0.112	0.005	0.003	0.243	0.289	0.224
	总计	0.218	0.045	0.112	0.837	0.947	0.673



(a) Bare-AC; (b) AC-SH; (c) AC-AH; (d) AC-SA; (e) AC-NA; (f) AC-PA

图 2 不同酸、碱改性处理活性炭扫描电镜(SEM)分析

Fig. 2 SEM photographs of various acid/alkali-treated ACs

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 相比, 质量分数为 10%  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  碱性较弱, 对活性炭的蚀刻作用弱于 NaOH, 使得活性炭内部微孔结构变化较小。

活性炭经酸改性后, 活性炭微孔表面积和微孔容积都减少。其中 AC-SA 活性炭 BET 比表面积与 Bare-AC 相比减少 6.0%, 微孔面积减少 2.9%, 微孔容积减少了 15.1%, 这是由于硫酸的强酸性对于活性炭具有强烈的蚀刻作用, 导致活性炭内部某些孔道被硫酸蚀, 活性炭内部分微孔被硫酸氧化侵蚀, 小孔连通形成大孔, 导致活性炭微孔面积和容积均有减少<sup>[18]</sup>。AC-NA 活性炭 BET 比表面积减少 48.9%, 微孔面积减少 26.5%, 微孔容积减少 24.8%, 可能是由于  $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  浓硝酸氧化性强于  $9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸, 在浸渍过程中可能将部分炭骨架氧化, 加上对炭骨架的蚀刻作用, 导致其孔结构不佳<sup>[19]</sup>。同时, 与 Bare-AC 相比, 磷酸改性活性炭 AC-PA 比表面积、微孔面积和微孔容积减小, 但其孔结构总体优于硝酸改性活性炭。

活性炭表面通常含有以羧基(—COOH)、酚羟基(—OH)、内酯基(C=O)为主要代表的酸性含氧基团, 实验采用 FT-IR (图 3) 测定了改性前后活性炭表面上述基团的种类变化。从红外图谱可以看出, Bare-AC 在  $3\ 425\text{ cm}^{-1}$  处的谱带振动可归属于活性炭表面酚羟基(—OH)、羧基(—COOH) 和化学吸附水性 O—H 的伸缩振动,  $1\ 594\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰可归属于活性炭骨架中 C=C 键的伸缩振动吸收; 经 NaOH 和  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  改性后, AC-SH 和 AC-AH 在  $3\ 425\text{ cm}^{-1}$  处没有基团振动产生的吸收峰, 说明经碱改性活性炭表面羧基(—COOH) 数量为  $(0.009/0.002)\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 酚羟基(—OH) 含量为  $(0.005/0.003)\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 几乎为零; 经  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  改性后, AC-SA、AC-NA、AC-PA 在  $1\ 725\text{ cm}^{-1}$  处产生吸收峰, 这是羧酸基团及内酯基团中 C=O 的特征伸缩振动峰, 同时在  $3\ 425\text{ cm}^{-1}$  处产生

羧基(—COOH) 和酚羟基(—OH) 的伸缩振动峰, 说明经酸改性后, 活性炭表面含氧官能团增多, 如表 1 所示。而 AC-NA 在  $1\ 215\text{ cm}^{-1}$  处产生是 C—O 的伸缩振动峰, 这可能是由于  $\text{HNO}_3$  本身的氧化性, 将活性炭表面的 C 元素氧化产生。

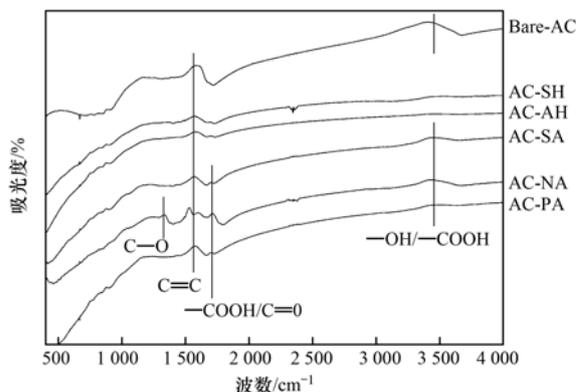


图 3 一次改性活性炭傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析

Fig. 3 FT-IR spectra of Bare-AC and acid/alkali-treated ACs

Boehm 滴定活性炭表面含氧官能团数量结果如表 1。从中可见, 改性前活性炭含氧基团总量为  $0.218\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其中酚羟基(—OH) 占 51.4%, 羧基(—COOH) 占 19.7%, 内酯基(C=O) 为 28.9%; 经碱改性后, 活性炭表面含氧官能团数量减少, AC-SH 为  $0.045\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , AC-AH 为  $0.112\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 碱改性后活性炭表面羧基(—COOH) 和酚羟基(—OH) 数量几乎为零, 与 FT-IR 图吻合; 经酸改性后, 活性炭表面数量官能团数量分别有不同程度增大, 其中 AC-NA 酸性官能团数量增大最多, 为  $0.947\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是 Bare-AC 数量的 4.3 倍, 这可能与  $\text{HNO}_3$  自身氧化性有一定关系<sup>[20]</sup>。

### 2.1.2 二次改性活性炭理化性质表征

为了进一步讨论酸碱改性对活性炭吸附甲苯蒸气的影响因素, 选用硫酸改性活性炭 AC-SA 进行二次改性处理。表 2 所示为 AC-SA 经不同浓度 NaOH 和

表 2 二次改性活性炭表面孔结构分析和表面酸性官能团数量

Table 2 BET area, micropore area and micropore volume and amount of surface acidic functional groups of re-modified AC-SA

表征类型	项目	AC-SA-SH10	AC-SA-SH5	AC-SA-SH2.5	AC-SA-SH1	AC-SA-SH0.5	AC-SA-AH
活性炭表面孔结构	BET 比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	1 404	1 385	1 364	1 349	1 322	1 333
	微孔表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	521.6	515.1	503.9	496.3	490.6	488.3
	微孔容积/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0.204	0.202	0.197	0.193	0.189	0.190
	平均孔径/nm	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22
含氧酸性官能团/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	—COOH	0.013	0.025	0.039	0.063	0.105	0.055
	C=O	0.114	0.159	0.202	0.295	0.311	0.274
	—OH	0.032	0.051	0.073	0.097	0.102	0.094
	总计	0.159	0.235	0.314	0.455	0.518	0.423

10%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液改性后的理化特性. 从中可以看出,随着 NaOH 浸渍溶液浓度升高,二次改性后 AC-SA 比表面积略有增大,但相对变化不显著 ( $P > 0.05$ ); 微孔表面积、微孔容积增大,但相对变化不显著 ( $P > 0.05$ ); 平均孔径变化不显著 ( $P > 0.05$ ). 同时,AC-SA-AH 比表面积、微孔表面积和微孔容积较 AC-SA 略有增大,平均孔径保持不变.

二次改性后,活性炭表面酸性官能团数量大小依次为: AC-SA-SH0.5 > AC-SA-SH1 > AC-SA-AH > AC-SA-SH2.5 > AC-SA-SH5 > AC-SA-SH10. 可见,随 NaOH 浸渍溶液浓度升高,活性炭表面含氧酸性官能团数量减少. 这是因为 AC-SA 表面含氧酸性官能团较多,在碱性溶液 NaOH 浸渍下,AC-SA 表面酸性官能团与 NaOH 溶液反应,导致活性炭表面酸性官能团数量减少. 相同改性条件下,NaOH 浸渍液浓度越高,酸性官能团数量减少越明显. 同时,10%  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  也与 AC-SA 表面酸性官能团反应,使 AC-SA 表面酸性官能团数量减少.

## 2.2 改性活性炭对甲苯蒸气动态吸附

### 2.2.1 酸碱改性活性炭对甲苯蒸气动态吸附

采用动态吸附实验分别测定不同酸、碱改性活性炭对甲苯饱和吸附量,结果如图 4 所示.

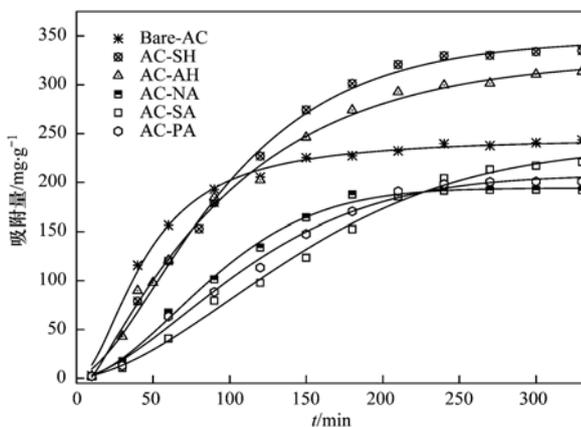


图 4 不同改性活性炭对甲苯蒸气动态吸附穿透曲线

Fig. 4 Adsorption breakthrough curves of Bare-AC and acid/alkali-treated ACs

从图 4 可以看出,当吸附甲苯蒸气浓度恒定时,碱改性活性炭对甲苯吸附量相比 Bare-AC 有所提高,酸改性降低了活性炭对甲苯的吸附能力. 改性后,各活性炭对甲苯吸附能力大小依次为 AC-SH > AC-AH > Bare-AC > AC-SA > AC-PA > AC-NA. Bare-AC 对甲苯吸附量在 100 min 时达到饱和,饱和吸附量为  $240 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . AC-AH 对甲苯吸附量在 220 min 达吸附饱和,饱和吸附量为  $310 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,相比 Bare-

AC,饱和吸附量提高了 29.2%; AC-SH 对甲苯吸附量在 230 min 达饱和,饱和吸附量为  $334 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,相比 Bare-AC 提高了 39.2%,可见 AC-SH 对其吸附能力提高最大. 而经过酸改性活性炭,对甲苯吸附能力均有所降低,AC-SA 对甲苯饱和吸量为  $217 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,AC-PA 对甲苯吸附量为  $201 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,AC-NA 对甲苯饱和吸附能力为  $192 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,相比 Bare-AC 分别减少了 9.6%、16.2% 和 20.0%. 总体来说,酸改性活性炭甲苯吸附量降低,而碱改性活性炭甲苯吸附量增大.

甲苯在活性炭上动态吸附过程,即甲苯分子在吸附柱上的传质过程. 其中传质过程与载气流速、进气浓度和吸附柱填充密度有关. 实验中载气流速和进气浓度均为仪器控制,图 4 中吸附穿透曲线交叉现象可能是由于吸附柱填充密度不同,即吸附剂质量差异造成. Bare-AC 吸附柱填充质量为  $1.9577 \text{ g}$ ,填充密度较大,甲苯气体在吸附柱内停留时间较长,相同时间时 Bare-AC 吸附甲苯质量较大;而 AC-SH、AC-AH 吸附柱填充质量分别为  $1.4972 \text{ g}$  和  $1.4884 \text{ g}$ ,吸附柱填充密度为 Bare-AC 的约 76%,因此在进气稳定的情况下 Bare-AC 可能先达到吸附平衡,但 Bare-AC 饱和吸附量小于 AC-SH、AC-AH,因此在吸附穿透曲线上表现为平衡吸附量低于 AC-SH、AC-AH. 同理,由于吸附柱填充密度不同,甲苯气体在吸附剂内停留时间不同,导致相同进气时间吸附量有差别,AC-SA 和 AC-NA、AC-PA 吸附穿透曲线产生交叉现象.

### 2.2.2 二次改性活性炭对甲苯蒸气动态吸附

AC-SA-SH10 与 AC-SA-AH 对甲苯吸附穿透曲线如图 5(a) 所示. 从中可以看出,AC-SA-SH10 吸附甲苯在 210 min 达到吸附平衡,甲苯平衡吸附量为  $330 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,比 AC-SA 甲苯饱和吸附量增加 52.1%; AC-SA-AH 在 195 min 达到吸附平衡,甲苯平衡吸附量为  $298 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,比 AC-SA 甲苯饱和吸附量增加 37.3%. 说明碱改性方法中,NaOH 溶液较  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液更利于活性炭吸附甲苯. 不同浓度 NaOH 改性活性炭吸附甲苯穿透曲线如图 5(b) 所示. 从中可以看出,活性炭甲苯饱和吸附量大小依次为: AC-SA-SH10 ( $330 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) > AC-SA-SH5 ( $319 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) > AC-SA-SH2.5 ( $300 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) > AC-SA-SH1 ( $280 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) > AC-SA-SH0.5 ( $239 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),相比 AC-SA,改性后活性炭甲苯饱和吸附量分别提高 52.1%、47.0%、38.2%、29.0% 和

10.1%。即随 NaOH 改性液浓度升高, 活性炭甲苯吸附量依次升高, 其中当  $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液改性效果最好。碱改性能提高活性炭对甲苯吸附能力, 主要是因为碱改性提高活性炭表面含氧碱性基

团的数量, 导致表面零电势点的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  升高, 从而增强活性炭表面非极性; 而甲苯分子属于弱极性或非极性分子, 碱改性通过增大活性炭表面  $\pi$ - $\pi$  电子扩散力来提高对甲苯气体的吸附量<sup>[21]</sup>。

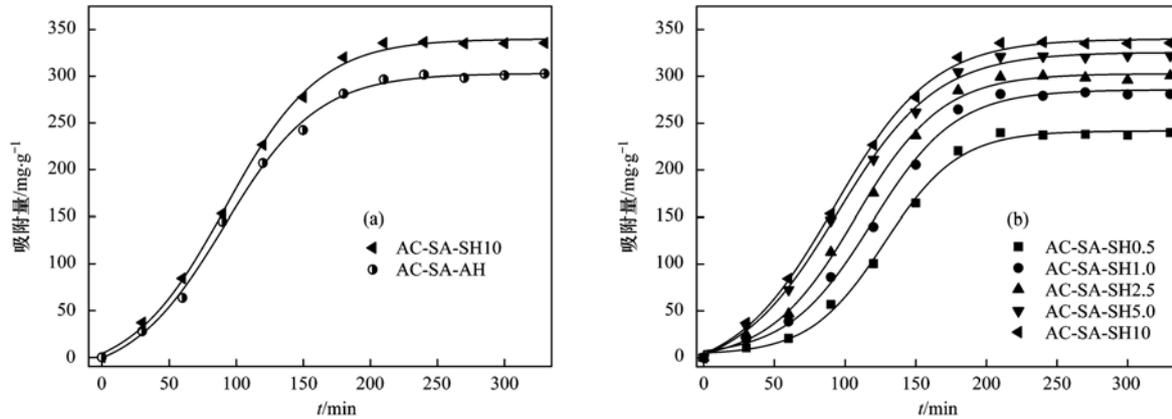


图 5 二次改性活性炭对甲苯蒸气动态吸附穿透曲线

Fig. 5 Adsorption breakthrough curves of re-modified ACs

### 2.3 改性活性炭特征对甲苯蒸气吸附影响分析

#### 2.3.1 酸碱改性活性炭对甲苯蒸气的吸附

活性炭表面理化特征的改变, 对于活性炭吸附甲苯能力产生不同程度影响, 理化特征与活性炭甲

苯吸附量回归关系如图 6 所示。

活性炭表面结构是决定活性炭吸附量的一个重要因素, 活性炭吸附量的大小与活性炭孔结构, 特别是微孔结构特征具有密切关系<sup>[22]</sup>。活性炭 BET 比

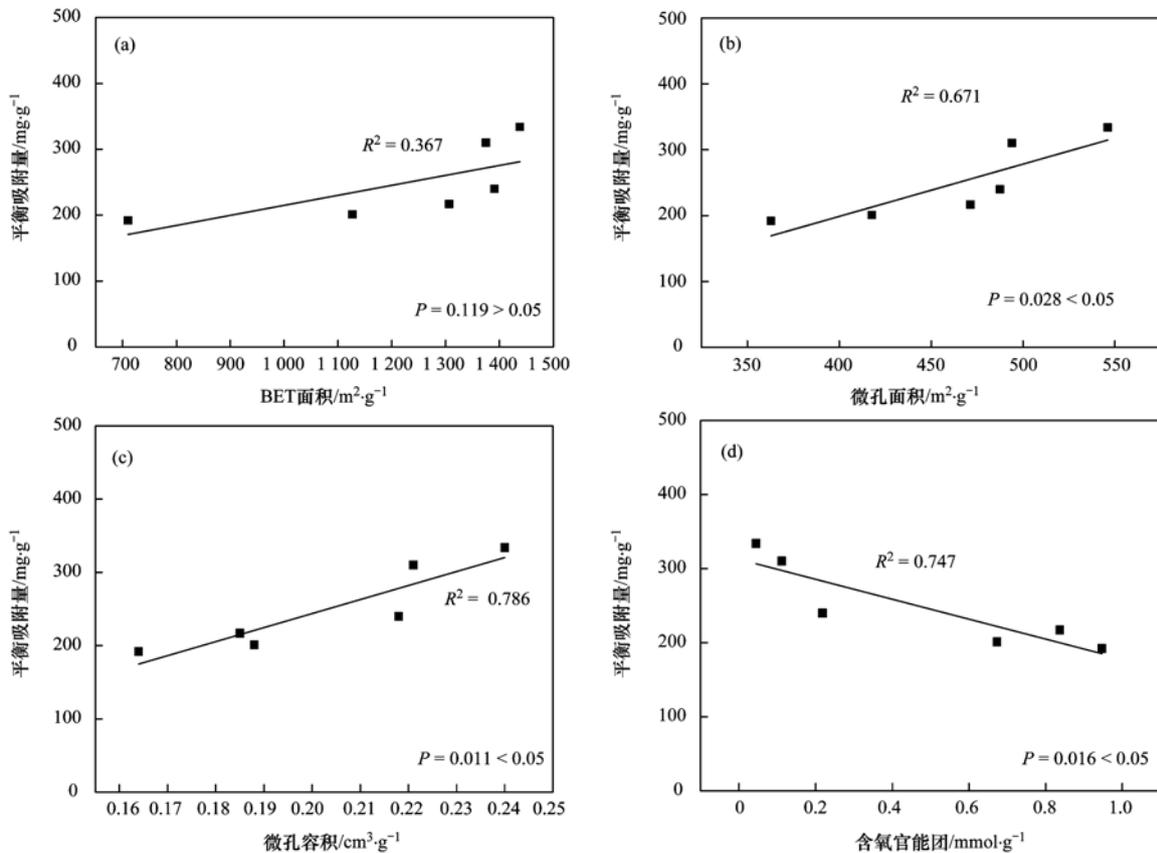


图 6 改性活性炭理化特征与甲苯饱和吸附量关系

Fig. 6 Relationship between physicochemical characteristics and saturated toluene adsorption capacity of modified AC

表面积与甲苯吸附量关系变化如图 6(a) 所示. BET 比表面积与甲苯吸附量呈一定正相关性, 碱改性由于增加活性炭比表面积, 尤其 NaOH 改性活性炭 BET 比表面积最大, 对甲苯饱和和吸附量最大; 酸改性会降低活性炭 BET 表面积, 因此会降低活性炭对甲苯吸附能力. 可见, 活性炭孔结构是影响活性炭对甲苯吸附能力的一个重要因素<sup>[23]</sup>.

吸附过程主要分为外扩散(吸附质从流体主体以对流扩散的形式传递到固体吸附剂的外表面)、内扩散(吸附质从吸附剂的外表面进入吸附剂的微孔内扩散到固体的内表面)和表面吸附(吸附质在吸附剂固体内表面上被吸附剂所吸附). 其中, 内扩散和表面吸附过程主要依靠活性炭内部孔道容积. 孔是吸附质分子在吸附剂中吸附驻留的场所. 吸附质分子能否被吸附, 与吸附质分子大小、吸附剂孔径大小、吸附剂有效孔容有关. 甲苯分子直径 0.6 nm 左右, 主要依靠孔径为 0.8 ~ 2.4 nm 的孔吸附, 即甲苯在活性炭中主要依靠微孔吸附<sup>[24]</sup>. 活性炭微孔面积与甲苯吸附量关系如图 6(b) 所示. 从中可以看出, 经碱改性后活性炭微孔结构更加丰富, 对甲苯吸附能力均有提高, 尤其 NaOH 改性活性炭微孔面积最大, 甲苯吸附量也最大; 酸改性活性炭表面微孔结构与 Bare-AC 相比降低, 甲苯吸附量减少. 与 BET 影响相同, 活性炭微孔面积与甲苯吸附量呈正相关性, 活性炭对甲苯饱和和吸附能力随其表面微孔面积增大而升高. 同时, 微孔面积与甲苯饱和和吸附量拟合曲线回归系数( $R^2 = 0.671$ ) 大于 BET 比表面积与甲苯吸附量拟合曲线回归系数( $R^2 = 0.367$ ). 说明在活性炭甲苯吸附过程中, 活性炭主要依靠其比表面积中的微孔面积吸附甲苯分子, 微孔吸附是活性炭吸附甲苯蒸气的主导因素, 由于碱改性提高了活性炭微孔结构, 因此大大提高 Bare-AC 对甲苯的吸附能力. 活性炭微孔容积与甲苯吸附容量关系如图 6(c) 所示. 从中可以看出, 与微孔面积变化规律相同, 碱改性活性炭微孔容积均高于 Bare-AC, 甲苯饱和和吸附量增大. 微孔容积与甲苯吸附量呈正相关性, 即微孔容积越大, 活性炭对甲苯蒸气吸附容量越大. 根据酸碱改性表征结果, 碱改性提高活性炭 BET 比表面积、微孔表面积和微孔容积, 对活性炭甲苯吸附量提高有正向作用, 而酸改性则相反.

活性炭吸附能力除与其孔结构有关, 还与活性炭表面吸附位点有关. 活性炭表面吸附活性位点与活性炭表面官能团有关, 表面官能团决定活性炭表面一些物化性质, 如极性、亲/疏水性、催化能力、

表面电荷分布和骨架电子云密度等, 对吸附质产生一定的影响<sup>[25]</sup>. 活性炭表面酸性官能团数量与甲苯吸附量关系如图 6(d) 所示, 酸性官能团数量与甲苯吸附量呈负相关性, 酸性官能团数量增加, 活性炭对甲苯吸附能力下降. NaOH 改性活性炭表面酸性位点几乎为零, 而  $H_2SO_4$ 、 $HNO_3$  等改性活性炭表面酸性位点提高 3 ~ 4 倍, 但甲苯吸附能力却大大降低. 这可能是由于活性炭表面酸性官能团具有吸电子的作用, 这使得活性炭自身的  $\pi$  电子密度降低, 进而削弱了活性炭与甲苯间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用<sup>[26]</sup>. 另一方面, 表面含氧官能团的生成使得活性炭的亲水性增加, 而甲苯属于疏水性物质, 从而导致了甲苯吸附性能的下降. 从酸碱改性结果来看, 碱改性后活性炭表面含氧酸性官能团数量减少, 能够增强活性炭表面对甲苯附着力, 提高活性炭甲苯吸附量; 而酸改性后活性炭表面酸性位点增多, 不利于甲苯在活性炭表面附着.

因此, 对于活性炭吸附甲苯, NaOH 和  $NH_3 \cdot H_2O$  改性活性炭吸附能力提高, 是由于改性过程中碱性改性介质一方面使活性炭微孔结构更加丰富, 另一方面降低活性炭表面酸性位点, 使甲苯更易附着在活性炭表面, 从而提高活性炭甲苯吸附能力.

### 2.3.2 改性活性炭表面理化特性与甲苯吸附量的多元回归分析

活性炭表面理化特性(如活性炭表面 BET 比表面积、微孔表面积、微孔容积、表面酸性官能团等)对活性炭吸附甲苯蒸气都有不同程度影响. 在使用酸、碱方法对活性炭进行改性后, 这些活性炭表面理化特性均会发生不同程度变化. 为了探究这些因素变化对活性炭吸附甲苯蒸气影响大小, 采用多元线性回归方法, 以甲苯饱和和吸附量为因变量, 以这些活性炭表面理化特性为自变量做逐步线性回归, 回归方程为:

$$Q = 1912.8V - 0.638C - 138.7$$

式中,  $Q$ : 甲苯饱和和吸附量,  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $V$ : 微孔容积,  $cm^3 \cdot g^{-1}$ ;  $C$ : 酸性官能团数量,  $mmol \cdot g^{-1}$ .

分析各因素在回归模型中标准化系数见表 3.

多元回归分析发现, 微孔容积和酸性官能团数量对活性炭吸附甲苯蒸气影响显著, 而 BET 比表面积和微孔表面积在模型拟合中不显著. 根据多元回归线性方程可以用于活性炭甲苯吸附量预测, 即根据微孔容积和酸性官能团数量预测活性炭对甲苯吸附量. 因此, 为提高活性炭对目标物质吸附量, 应针对活性炭微孔容积和表面官能团的变化进行改性.

表 3 活性炭表面理化特性与甲苯吸附量的多元回归分析

Table 3 Multiple regressions among the surface physico-chemical properties of AC and the adsorption capacity of toluene

回归结果	非标准化系数	标准化系数	P	R <sup>2</sup>	
进入变量	常量	-138.7	—	0.194	0.942
	酸性官能团数量	-0.638	-0.119	0.048	0.942
	微孔容积	1 912.8	0.910	0.012	0.942
排除变量	BET 比表面积	—	—	0.134	0.942
	微孔表面积	—	—	0.268	0.942

### 2.3.3 活性炭表面含氧酸性官能团对甲苯吸附的影响

酸碱改性结果可以看出,碱改性一方面能够丰富活性炭微孔结构,一方面减少活性炭表面含氧酸性官能团数量,从而提高活性炭对甲苯吸附能力;二次改性结果显示,活性炭孔结构变化不显著,表面

含氧酸性官能团显著变化,活性炭对甲苯吸附能力依然有不同程度提高. 因此,活性炭表面含氧酸性官能团对甲苯吸附量有一定影响. 为了进一步研究含氧酸性官能团对活性炭甲苯饱和吸附量的影响,对二次改性活性炭甲苯饱和吸附量和表面酸性官能团数量做回归拟合,结果如图 7 所示.

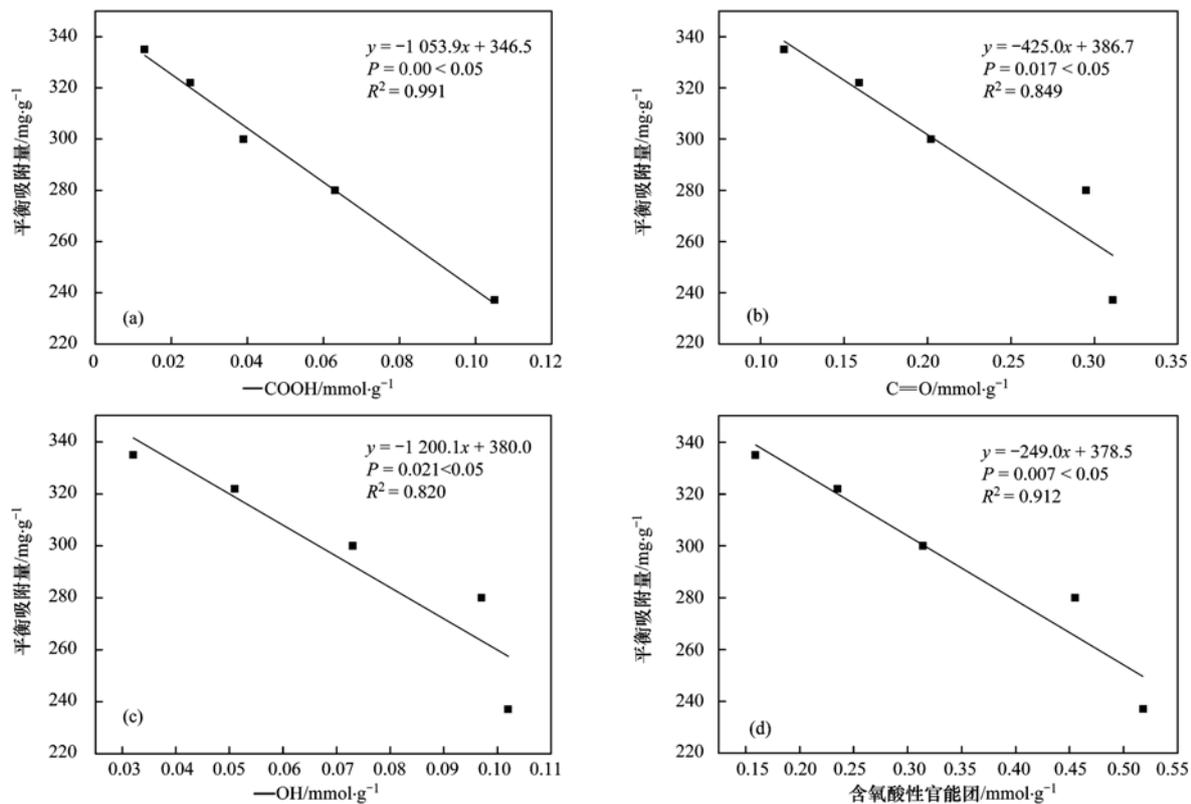


图 7 活性炭表面酸性官能团数量与甲苯饱和吸附量关系

Fig. 7 Relationship between amount of acidic functional groups and toluene adsorption capacity

从图 7 可以看出,酸性官能团数量与活性炭甲苯吸附量呈线性负相关,且线性模型拟合结果均显著( $P < 0.05$ ). 其中, $-\text{COOH}$  数量与甲苯饱和吸附量线性相关系数为 0.991,说明 $-\text{COOH}$  数量对活性炭表面吸附甲苯影响较大.  $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$  数量与甲苯饱和吸附量线性拟合较好,说明 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 对活性炭吸附甲苯过程均影响较大. 可见,活性炭表面由 $-\text{COOH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 对其吸附甲苯均有

影响. 由于活性炭表面含氧酸性官能团与活性炭表面亲/疏水性、表面电荷、催化性质等特性有关,因此,表面酸性官能团对活性炭吸附甲苯的影响是一个综合过程,活性炭吸附不同吸附质,酸性官能团影响也不相同,例如 Vega 等<sup>[25]</sup>采用 COSMO-RS 模型预测了活性炭表面 $-\text{OH}$ 对挥发性硫化物的吸附影响显著. 针对活性炭吸附甲苯过程研究,为了提高活性炭对甲苯吸附能力,可以优先考虑活性炭表面

官能团的目标导向性改性,通过减少活性炭表面含氧酸性官能团,特别是一COOH 数量,以提高活性炭对甲苯吸附能力。

### 3 结论

(1)活性炭 BET 比表面积、微孔表面积和微孔容积与活性炭吸附甲苯能力呈正相关,活性炭表面酸性官能团数量与活性炭吸附甲苯能力呈负相关。碱改性提高活性炭吸附甲苯能力,是由于改性过程中提高活性炭微孔容积、降低其表面酸性官能团数量,增大活性炭表面  $\pi$ - $\pi$  电子扩散,从物理吸附和化学吸附两方面提高活性炭甲苯吸附量。微孔容积与表面酸性官能团数量对活性炭对甲苯吸附能力影响显著,为有效提高改性活性炭对甲苯吸附能力,改性应以活性炭微孔容积和表面官能团变化为目标导向。

(2)活性炭酸碱二次改性,通过  $H_2SO_4$  改性后再经 NaOH 改性,减少活性炭表面含氧酸性官能团数量,特别是一COOH 数量,能显著提高活性炭对甲苯饱和吸附量,提高对甲苯吸附能力。为了提高活性炭对甲苯吸附能力,可以优先考虑活性炭表面官能团的目标导向性改性,通过减少活性炭表面含氧酸性官能团,特别是一COOH 数量,以提高活性炭对甲苯吸附能力。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 莫梓伟,牛贺,陆思华,等. 长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 1944-1951.
- [ 2 ] 蔡道飞,黄维秋,王丹莉,等. 活性炭吸附有机蒸气性能的研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4694-4700.
- [ 3 ] Romero-Anaya A J, Lillo-Ródenas M A, Linares-Solano A. Activation of a spherical carbon for toluene adsorption at low concentration[J]. Carbon, 2014, **77**: 616-626.
- [ 4 ] Wang H, Jahandar Lashaki M, Fayaz M, *et al.* Adsorption and desorption of mixtures of organic vapors on beaded activated carbon[J]. Environmental Science and Technology, 2012, **46**(15): 8341-8350.
- [ 5 ] Bhuyan S J, Latin M R. BTEX remediation under challenging site conditions using in-situ ozone injection and soil vapor extraction technologies: a case study[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2012, **21**(4): 545-556.
- [ 6 ] 曹晓强,张浩,黄学敏. 微波解吸-催化燃烧净化甲苯研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(7): 2546-2551.
- [ 7 ] Vivo-Vilches J F, Bailón-García E, Pérez-Cadenas A F, *et al.* Tailoring the surface chemistry and porosity of activated carbons: evidence of reorganization and mobility of oxygenated surface groups[J]. Carbon, 2014, **68**: 520-530.
- [ 8 ] 马楠,田耀金,杨广平,等. 改性活性炭纤维电芬顿降解苯酚废水性能研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2627-2632.
- [ 9 ] Shim J W, Park S J, Ryu S K. Effect of modification with  $HNO_3$  and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers[J]. Carbon, 2001, **39**(11): 1635-1642.
- [ 10 ] Li L, Liu S Q, Liu J X. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **192**(2): 683-690.
- [ 11 ] Wen H C, Yang K, Ou K L, *et al.* Effects of ammonia plasma treatment on the surface characteristics of carbon fibers [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, **200**(10): 3166-3169.
- [ 12 ] Martínez F, Pariente I, Brebou C, *et al.* Chemical surface modified-activated carbon cloth for catalytic wet peroxide oxidation of phenol [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, **89**(8): 1182-1188.
- [ 13 ] 张梦竹,李琳,刘俊新,等. 碱改性活性炭表面特征及其吸附甲烷的研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(1): 39-44.
- [ 14 ] Shaarani F W, Hameed B H. Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2, 4-dichlorophenol [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **169**(1-3): 180-185.
- [ 15 ] Tsai J H, Chiang H M, Huang G Y, *et al.* Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **154**(1-3): 1183-1191.
- [ 16 ] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. Carbon, 1994, **32**(5): 759-769.
- [ 17 ] Sun H, Li A, Zhu Z, *et al.* Superhydrophobic activated carbon-coated sponges for separation and absorption [J]. ChemSusChem, 2013, **6**(6): 1057-1062.
- [ 18 ] Domingo-García M, López-Garzón F J, Pérez-Mendoza M. Effect of some oxidation treatments on the textural characteristics and surface chemical nature of an activated carbon [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, **222**(2): 233-240.
- [ 19 ] Haydar S, Ferro-García M A, Rivera-Utrilla J, *et al.* Adsorption of *p*-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations [J]. Carbon, 2003, **41**(3): 387-395.
- [ 20 ] Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, *et al.* Modification of the surface chemistry of activated carbons [J]. Carbon, 1999, **37**(9): 1379-1389.
- [ 21 ] 范延臻,王宝贞,王琳,等. 改性活性炭对有机物的吸附性能[J]. 环境化学, 2001, **20**(5): 444-448.
- [ 22 ] Stavropoulos G G, Samaras P, Sakellariopoulos G P. Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **151**(2-3): 414-421.
- [ 23 ] László K, Josepovits K, Tombácz E. Analysis of active sites on synthetic carbon surfaces by various methods [J]. Analytical Sciences, 2001, **17**(S1): i1741-i1744.
- [ 24 ] 刘伟,李立清,姚小龙,等. 活性炭孔隙结构在其甲苯吸附中的作用[J]. 环境工程学报, 2012, **6**(9): 3210-3218.
- [ 25 ] Vega E, Lemus J, Anfruns A, *et al.* Adsorption of volatile sulphur compounds onto modified activated carbons: Effect of oxygen functional groups [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **258-259**: 77-83.
- [ 26 ] Coughlin R W, Ezra F S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon [J]. Environmental Science and Technology, 1968, **2**(4): 291-297.

## CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013 .....	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi .....	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang .....	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing .....	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing .....	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai .....	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir .....	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station .....	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter .....	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains .....	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section) .....	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors .....	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake .....	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System .....	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing .....	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply .....	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release .....	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC .....	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water .....	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI) .....	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir .....	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater .....	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i> .....	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment .....	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou .....	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process .....	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource .....	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe <sup>0</sup> -PRB Systems .....	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd <sup>2+</sup> from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles .....	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPy/AQDS in Microbial Fuel Cells .....	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrate .....	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yin, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment .....	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR) .....	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin .....	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils .....	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China .....	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile .....	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice .....	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination .....	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil .....	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils .....	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing .....	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain .....	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH <sub>4</sub> and CO <sub>2</sub> Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary .....	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO <sub>2</sub> Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment .....	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jimci Region of Taiyuan City .....	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil .....	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i> .....	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin .....	LI Hong-juan, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process .....	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene .....	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

# 《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9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 15, 2016

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行