

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第1期

Vol.34 No.1

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角背景地区秋冬季节大气气态总汞含量特征研究 窦红颖,王书肖,王龙,张磊,郝吉明(1)

厦门城区大气颗粒物 PM₁₀ 中有机酸源谱特征分析 杨冰玉,黄星星,郑桢,刘碧莲,吴水正(8)

兴隆大气气溶胶中水溶性无机离子分析 李杏茹,宋爱利,王英锋,孙颖,刘子锐,王跃思(15)

气相组分对氨吸收同步脱除模拟烟气 SO₂ 和 NO_x 的影响 王鸿,朱天乐,王美艳(21)

麦秸全量还田下太湖地区两种典型水稻土稻季氨挥发特性比较 汪军,王德建,张刚,王远(27)

单光子/光电子在线质谱实时分析聚氯乙烯热分解/燃烧产物 陈文东,侯可勇,陈平,李芳龙,赵无垠,崔华鹏,花磊,谢园园,李海洋(34)

碱性活性炭表面特征及其吸附甲烷的研究 张梦竹,李琳,刘俊新,孙永军,李国滨(39)

夏季黄渤海表层海水中二甲亚砜(DMSO)的浓度分布 王敏,张洪海,杨桂朋(45)

2010年秋季长江口口外海域 CDOM 的三维荧光光谱-平行因子分析 闫丽红,陈学君,苏荣国,韩秀荣,张传松,石晓勇(51)

基于集合均方根滤波的太湖叶绿素 a 浓度估算与预测 李渊,李云梅,王桥,张卓,郭飞,吕恒,毕坤,黄昌春,郭宇龙(61)

基于 HJ1A-CCD 数据的高光谱影像重构研究 郭宇龙,李云梅,朱利,徐德强,李渊,檀静,周莉,刘阁(69)

重庆雪玉洞岩溶地下河地球化学敏感性研究 徐尚全,杨平恒,殷建军,毛海红,王鹏,周小萍(77)

区域点源和非点源磷入河量计算的二元统计模型 陈丁江,孙嗣畅,贾颖娜,陈佳勃,吕军(84)

秦淮河典型河段总氮总磷时空变异特征 李跃飞,夏永秋,李晓波,熊正琴,颜晓元(91)

湘江沉积物镉和汞质量基准的建立及其应用 蒋博峰,桑磊鑫,孙卫玲,郝伟,李丽,邓宝山(98)

丹江口水库迁建区土壤重金属分布及污染评价 张雷,秦延文,郑丙辉,时瑶,韩超男(108)

汾水水库周边土壤重金属含量与空间分布 李晋昌,张红,石伟(116)

黄河下游引黄灌区地下水重金属分布及健康风险评估 张妍,李发东,欧阳竹,赵广帅,李静,柳强(121)

胶州湾、套子湾及四十里湾表层沉积物中有机氯农药的含量和分布特征 刘艺凯,钟广财,唐建辉,潘晓辉,田崇国,陈颖军(129)

基于干扰梯度的钦江流域底栖动物完整性指数候选参数筛选 卢东琪,张勇,蔡德所,刘朔孺,陈燕海,王备新(137)

海洋细菌 *Marinobacter adhaerens* HY-3 分离鉴定及对中肋骨条藻的化感作用 王洪斌,陈文慧,李信书,李士虎,阎斌伦(145)

水稻秸秆浸泡液对铜绿微囊藻生理特性的影响 苏文,孔繁翔,于洋,贾育红,张民(150)

化感物质肉桂酸乙酯对蛋白核小球藻生长及生理特性的影响 高李李,郭沛涌,苏光明,魏燕芳(156)

无负压供水模式下管网水力模拟与安全评价分析 王欢欢,刘书明,姜帅,孟凡琳,白璐(163)

天然有机物的相对分子量分布及亲疏水性对微滤膜组合工艺中膜污染的影响 胡孟柳,林洁,许光红,董秉直(169)

不同基质条件下透性处理对脱硫弧菌硫酸盐还原活性的影响 徐慧伟,张旭,李立明,郑光洁,李广贺(177)

基于零价铁的双金属体系对六氯苯还原脱氯研究 曾宪委,刘建国,聂小琴(182)

负载型 TiO₂ 光电催化降解孔雀石绿的动力学研究 张小娜,周少奇,周晓(188)

污水厂微孔曝气系统工况下充氧性能测试与分析 吴媛媛,周小红,施汉昌,邱勇(194)

微气泡及其产生方式对活性污泥混合液性质的影响 刘春,马锦,张磊,张静,张明,吴根(198)

不同氮浓度冲击对颗粒污泥脱氮过程中 N₂O 产生量的影响 韩雪,高大文(204)

模拟电镀污泥重金属浸出液对氧化亚铁硫杆菌活性的影响 谢鑫源,孙培德,楼菊青,郭茂新,马王钢(209)

嗜麦芽窄食单胞菌对铜镉的吸附特性与离子交换 白洁琼,尹华,叶锦韶,彭辉,唐立栲,何宝燕,李跃鹏(217)

阴离子表面活性剂改性水滑石吸附硝基苯的特性研究 夏燕,朱润良,陶奇,刘汉阳(226)

活性氧化铝对水中磷的去除与回收研究 孟文娜,谢杰,吴德意,张振家,孔海南(231)

北京城区可吸入颗粒物分布与呼吸系统疾病相关分析 杨维,赵文吉,官兆宁,赵文慧,唐涛(237)

北京市市售鸡蛋和鸭蛋中全氟化合物的污染水平研究 齐彦杰,周珍,史亚利,孟昭福(244)

北京市场常见淡水食用鱼体内农药残留水平调查及健康风险评估 千志勇,金芬,孙景芳,原盛广,郑蓓,张文婧,安伟,杨敏(251)

多效应残差法(MERA)表征二甲亚砜-农药二元混合物毒性相互作用 霍向晨,刘树深,张晶,张瑾(257)

利用 DGGE-菌落原位杂交法分离土壤中精喹禾灵降解菌 吕欣,彭霞薇,呼庆,马安周,江泽平,魏远(263)

不同白腐真菌复配方式对产酶的影响 孟瑶,梁红,高大文(271)

不同施肥措施对土壤活性有机碳的影响 张瑞,张贵龙,姬艳艳,李刚,常泓,杨殿林(277)

垦殖对湿地土壤有机碳垂直分布及可溶性有机碳截留的影响 霍莉莉,邹元春,郭佳伟,吕宪国(283)

黄河三角洲碱蓬湿地土壤有机碳及其组分分布特征 董洪芳,于君宝,管博(288)

丘陵林地土壤酸化改良剂的集中施用-自然扩散修复技术研究 方熊,刘菊秀,尹光彩,赵亮,刘世忠,褚国伟,李义勇(293)

重度滴滴涕污染土壤低温等离子体修复条件优化研究 陈海红,骆永明,滕应,刘五星,潘澄,李振高,黄玉娟(302)

无定形 Fe(OH)₃ 和 Fe₃O₄ 共沉淀态 As 的化学提取 陈义萍,王少锋,贾永锋(308)

铝和锰对外生菌根真菌生长、养分吸收及分泌作用的影响 李华,黄建国,袁玲(315)

污泥和餐厨垃圾联合干法中温厌氧消化性能研究 段妮娜,董滨,李江华,戴翎翎,戴晓虎(321)

高比表面生物质炭的制备、表征及吸附性能 李坤权,李焯,郑正,桑大志(328)

基于情景分析的浙江沿海地区环境污染防治战略研究 田金平,陈吕军,杜鹏飞,钱易(336)

微生物全细胞传感器在重金属生物可利用度监测中的研究进展 侯启会,马安周,庄绪亮,庄国强(347)

2012 城市生态学术研讨会会议论文

北京市城乡环境梯度下街尘中重金属污染特征 何小艳,顾培,李叙勇,赵洪涛(357)

北京市道路灰尘中污染物含量沿城乡梯度、道路密度梯度的变化特征 唐荣莉,马克明,张育新,毛齐正(364)

北京城市典型下垫面降雨径流污染初始冲刷效应分析 任玉芬,王效科,欧阳志云,侯培强(373)

洋河流域张家口段河流水质演化及驱动因子分析 虎博,王铁宇,吕永龙,杜立宇,罗维(379)

低碳交通电动汽车减排潜力及其影响因素分析 施晓清,李笑诺,杨建新(385)

北京市社区生活垃圾分类收集实效调查及其长效管理机制研究 邓俊,徐琬莹,周传斌(395)

人工湿地在应用中存在的问题及解决措施 黄锦楼,陈琴,许连煌(401)

《环境科学》征订启事(26) 《环境科学》征稿简则(68) 信息(76,144,301,400) 专辑征稿通知(394)

高比表面生物质炭的制备、表征及吸附性能

李坤权^{1,2}, 李焯¹, 郑正², 桑大志¹

(1. 南京农业大学工学院, 江苏省智能化农业装备重点实验室, 南京 210031; 2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要: 以废弃生物质互花米草与棉秆为原料, 采用 KOH 活化制备了高比表面积微孔生物质活性炭。研究了原料类别、浸渍比、炭化温度及保温时间对炭组成与吸附性能的影响, 利用氮气吸附、X-射线衍射、红外光谱 FT-IR、扫描电子显微镜 SEM 等技术对活性炭表面物化性质进行了分析, 并通过 BET 方程、DFT 密度函数理论及 Horvath-Kawazoe 方程对比表面积与孔分布进行了表征测定。结果表明, 氢氧化钾活化制备互花米草与棉秆活性炭的适宜条件为浸渍比 3:1、活化温度 800℃、活化时间 1.5 h。在此条件下制得的互花米草活性炭与棉秆活性炭的得率为 16.36% 和 11.22%, BET 比表面积高达 2 825 m²·g⁻¹ 和 2 135 m²·g⁻¹, 孔容积分别为 1.374 mg·g⁻¹ 和 1.038 cm³·g⁻¹; 孔径分布狭窄, 95% 的孔集中在 3 nm 以内。该条件下制备的互花米草与棉秆活性炭吸附性能好, 对碘的吸附值分别为 1 797 mg·g⁻¹ 和 1 251 mg·g⁻¹, 亚甲基蓝吸附值为 495 mg·g⁻¹ 和 478 mg·g⁻¹, 均超过了国家水处理用活性炭一级品标准; 2 种生物质炭样品对水中 2,4-二硝基苯酚的 Langmuir 最大吸附量分别为 932 mg·g⁻¹、747 mg·g⁻¹, 均优于普通活性炭与活性炭纤维。

关键词: 生物质炭; 氢氧化钾活化; 高比表面积; 表征; 吸附

中图分类号: X703; X71 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)01-0328-08

Preparation, Characterization and Adsorption Performance of High Surface Area Biomass-based Activated Carbons

LI Kun-quan^{1,2}, LI Ye¹, ZHENG Zheng², SANG Da-zhi¹

(1. Jiangsu Key Laboratory for Intelligent Agricultural Equipment, College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China; 2. Environmental Science & Engineering Department, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: High surface area activated carbons were prepared with *Spartina alterniflora* and cotton stalk as raw materials and KOH as activating agent. Effects of materials type, impregnation ratio, activation temperature and heat preservation time on the yield, elemental composition and adsorptive capacity of activated carbon were studied. The properties and pore structure of the carbons were characterized with nitrogen adsorption, powder X-ray diffractometry (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). Main pore characteristics of activated carbons were analyzed by BET equation, Horvath-Kawazoe BET method and DFT method. The considerable preparation conditions are obtained as follows: impregnation ratio of 3:1, an activation temperature of 800℃ and an activation time of 1.5 h. The BET surface area of activated carbon prepared from *Spartina alterniflora* reached 2 825 m²·g⁻¹ when its total pore volume, yield, iodine number and methylene blue adsorption were 1.374 cm³·g⁻¹, 16.36%, 1 797 mg·g⁻¹ and 495 mg·g⁻¹ respectively under above conditions. The activated carbon from cotton stalk was prepared with BET surface area of 2 135 m²·g⁻¹, total pore volume of 1.038 cm³·g⁻¹, yield of 11.22%, methylene blue adsorption of 1 251 mg·g⁻¹, and iodine number of 478 mg·g⁻¹, respectively. The methylene blue adsorption and iodine number are much higher than the national first level for activated carbon. The Langmuir maximum adsorption capacities of 2,4-dinitrophenol on the two carbons were 932 mg·g⁻¹ and 747 mg·g⁻¹, respectively, which are superior to ordinary activated carbon and activated carbon fiber.

Key words: biomass-based carbon; KOH activation; high surface area; characterization; adsorption

活性炭的应用领域十分广泛,如化工、石油、纺织、冶金、医药、食品、农业、国防、环境保护等。但是,目前普遍使用的活性炭为普通活性炭,其比表面积一般为 50 ~ 1 200 m²·g⁻¹, 吸附容量有限。高比表面积活性炭(HSAAC)的比表面积在 2 000 m²·g⁻¹ 以上,微孔孔容大,吸附性能优异,除可作液相吸附用活性炭外,还被广泛用于气体分离与储存、双电层电容电极、催化剂载体、混合动力电池等高新技术领域^[1,2]。因此,HSAAC 的制备与调控被广泛关注,并成为材料领域的研究热点。

高比表面积微孔活性炭的制备包括物理与化学活化法。化学活化常用的活化剂有 ZnCl₂、H₃PO₄ 及 KOH 等。目前研究活跃的是 KOH 活化法,它是 20 世纪后期新发展的一种活化方法,由此法制备的活性炭比表面积高,微孔分布集中,孔隙结构可以控制,吸附容量大,因此常用来制备高性能活性炭或超

收稿日期: 2012-04-09; 修订日期: 2012-07-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51102136); 教育部博士点基金项目(20110097120021)

作者简介: 李坤权(1976~),男,博士,副教授,主要研究方向为环境功能纳米材料与污染控制, E-mail: kqlee@njau.edu.cn

级活性炭^[3,4]. 植物类活性炭原料存在天然孔隙, 因而成型的活性炭相对于其他材料活性炭具有孔隙发达、比表面大、吸附性能好^[5,6], 如玉米、烟草秆、甘蔗渣、果核等生物质原料能制备出高性能的活性炭^[7-10]. 然而, 在化学活化过程中, 生物质原料的性质对金属粒子的生长有重要的影响, 因此, 即使在相同的制备条件下, 因原料不同, 活性炭孔结构也会因原料不同出现明显差异^[11,12].

互花米草 (*Spartina alterniflora*) 是我国沿海地区分布最广的盐沼植被, 属 C_4 植物, 具有很高的生产力, 每年干物质产率高达 $3\ 154\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[13]. 我国棉花种植面积超过 $5\ 500$ 万 hm^2 , 副产物棉秆每年就有 $2\ 000$ 万 t. 为更好地利用这 2 种廉价易得的植物基生物质资源, 研究了利用 KOH 活化制备高比表面棉秆和互花米草生物质炭的适合条件, 分析了制备原料与活化条件对生物质活性炭成分、孔结构及吸附性能的影响, 通过 DFT 密度函数理论、Horvath-Kawazoe 方程、扫描电子显微镜 SEM 等技术表征了生物质炭孔结构, 并以碘、亚甲基蓝与 2,4-二硝基苯酚为探讨, 探讨水中典型污染物的吸附性能, 以期为合理利用这 2 种植物秸秆资源制备高表面微孔生物质活性炭提供理论依据与数据支持.

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

高纯氮 (99.999%) 购于信息产业部南京第五十五研究所技术开发总公司; 棉秆由南通炭纤维有限公司提供; 磷酸 (分析纯), 购于上海化学试剂有限公司. 主要仪器包括自动物理吸附仪 (ASAP-2020, 美国麦克公司), 元素分析仪 (德国 Elementar Vario MICRO 型), 紫外分光光度计 (英国 Unicam 公司)、智能温控仪 (AI-708P, 厦门宇电自动化科技有限公司)、高温管式电阻炉 (厦门宇电自动化科技有限公司)、酸度计 (PHS-2C, 上海康仪仪器有限公司) 集热式磁力 (DF-II 型, 金坛市金祥龙电子有限公司) 等.

1.2 高比表面积活性炭的制备及表征

1.2.1 高比表面积活性炭的制备

将成熟的植物茎秆 (棉秆、互花米草秆) 清洗、烘干后用粉碎机粉碎, 过 20 目筛, 在 $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氮气流保护下, 以 $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至炭化温度 $450\ \text{C}$, 恒温炭化 1 h. 然后按照 1:1~3:1 (氢氧化钾: 碳化料) 的浸渍比将样品浸渍在氢氧化钾溶液中

12 h, 将上述浸渍后的碳化料混合物在 $105\ \text{C}$ 下烘干, 而后置于管式炉中, 在 $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氮气流保护下, 以 $10\ \text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至活化温度 $600\sim 800\ \text{C}$, 并恒温活化 $0.5\sim 1.5$ h. 将上述活化后的样品首先用 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸粗洗 12 h 以上, 再用热的蒸馏水清洗到 pH 为 7.0, 烘干即得活性炭.

1.2.2 性质表征

样品孔结构利用美国麦克公司 ASAP-2020 自动物理吸附仪自动吸附仪测定, 以氮气为吸附介质、在 77 K 下和相对压力 (P/P_0) 为 $10^{-6}\sim 1.0$ 的范围内进行氮吸附测定. 测试前样品在 $300\ \text{C}$ 下脱气 12 h. 采用 BET 法计算活性炭总比表面, 按照 Horvath-Kawazoe (H-K) 方程、BJH 方程分别计算活性炭微孔 ($V_{\text{H-K}}$) 与中孔容积 (V_{BJH}), 以上 2 者之和计为总孔 (V_{total}), 用 DFT 方程表征活性炭全孔孔径分布.

利用美国 NICOLET 公司 Nexus 870 FT-IR 型红外光谱仪扫描 60 次, 作红外谱图; 活性炭的微观形貌采用德国 LEO 公司 1530VP 型场发射扫描电子显微镜进行观察; 以瑞士 ARL 公司 XTRA 型 X 射线衍射仪上测定活性炭中的微晶结构.

1.2.3 吸附性能

碘与亚甲基蓝碘吸附值: 吸附值按照 GB/T 12496.8-1999 的标准方法测定; 亚甲基蓝吸附值按照 GB/T 12496.10-1999 的标准方法测定.

2,4-二硝基苯酚 (DNP) 的吸附: 称取 $0.01\sim 0.15\ \text{g}$ 活性炭样品分别放入 $150\ \text{mL}$ 锥形瓶中, 准确加入 $200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ DNP 溶液 $100\ \text{mL}$, 立即塞上瓶塞, 置于振荡机上, 以 $150\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h, 测定滤液吸光度, 根据标准曲线计算相应的滤液中 DNP 的平衡浓度作一组平行样.

平衡吸附量 (q_e) 根据式 (1) 计算:

$$q_e = V(c_0 - c_e)/m \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为溶液中吸附质的初始浓度和吸附平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为溶液体积 (mL), m 为活性炭的质量 (g).

2 结果与分析

2.1 成分分析与产率

不同制备条件下, 2 种生物质活性炭的成分组成见表 1. 从中数据可以看出, 活性炭的元素组成与含量因生物质原料、活化温度、活化时间、浸渍比不同而有较大的差异. 以互花米草为原料制得的生物质活性炭, 除 SA-K31-615 外的样品, 含碳量均超过 80%, 氢元素含量低于 4%; 样品 SA-K31-615 含

碳量为 55.9%, 氧元素含量超过 30%, 这主要是由于活化温度较低, 样品未能充分活化所造成的. 在制备的棉秆基生物质炭样品中, 碳含量超过 80% 的有 CS-K11-815、CS-K21-815、CS-K31-815, 这 3 个样品在制得的 7 个棉基生物质炭样品中的活化温度最高, 活化时间也最长; 其余 4 个棉秆基生物质炭样品碳元素含量均低于 76%, 样品 CS-K31-615 碳元素含量只有 54%, 氢元素含量超过 4%, 也是由于活化温度较低活化不充分导致的. 上述结果表明, 温度在生物质炭活化过程中起到了重要作用.

活性炭产率因炭原料种类、活化条件变化而变

表 1 不同条件下所得活性炭样品元素组成、产率及其吸附性能

Table 1 Yield, elemental composition and adsorption capacity of samples under different conditions

样品编号	浸渍比	活化时间 /min	活化温度 /°C	元素组成/%				产率 /%	碘吸附值 /mg·g ⁻¹	亚甲基蓝吸附量 /mg·g ⁻¹
				C	H	N	O			
SA-K31-805	3:1	30	800	84.72	1.13	1.52	8.77	19.39	1371	306
SA-K31-810	3:1	60	800	82.32	1.02	1.57	15.09	17.51	1657	321
SA-K31-815	3:1	90	800	80.85	0.99	1.52	11.03	16.36	1797	495
SA-K21-815	2:1	90	800	87.77	1.21	2.52	4.51	18.62	1438	312
SA-K11-815	1:1	90	800	86.42	1.12	2.92	5.55	17.11	1359	298
SA-K31-715	3:1	90	700	84.71	1.74	2.41	7.15	19.96	1396	311
SA-K31-615	3:1	90	600	55.90	3.46	3.06	33.59	17.56	1209	211
CS-K11-815	1:1	90	800	85.71	1.79	2.75	9.75	16.73	1030	311
CS-K21-815	2:1	90	800	92.77	1.28	2.33	3.62	15.87	1083	235
CS-K31-815	3:1	90	800	82.74	1.42	1.18	13.56	11.22	1251	478
CS-K31-805	3:1	30	800	68.86	4.27	1.33	25.54	15.31	1228	401
CS-K31-810	3:1	60	800	75.29	3.48	2.77	18.46	12.68	1246	455
CS-K31-615	3:1	90	600	54.86	4.47	1.39	39.28	16.10	1118	287
CS-K31-715	3:1	90	700	71.29	3.99	2.36	22.36	14.68	1124	338

2.2 比表面积与孔结构表征

2.2.1 活性炭的氮吸附脱附等温线

依据不同尺寸孔隙中分子吸附的不同, 国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 将吸附细孔分为以下三类: 孔径 (Pore Width) > 50 nm 的大孔, 2 ~ 50 nm 的中孔及 < 2 nm 的微孔. 图 1 为互花米草基活性炭 SA-K31-815、SA-K21-810 和棉秆基活性炭 CS-K31-815、CS-K21-810 的低温氮吸附脱附等温线. 从中可以看出, 4 个活性炭样品的低温氮吸附等温线在低相对压力下 ($P/P_0 \leq 0.01$) 迅速上升, 在 $P/P_0 \leq 0.20$ 时已经达到饱和吸附量的 95%, 而后出现吸附平台, 吸附与脱附分支基本重合, 没有滞后回线, 均符合 IUPAC 分类的 (I) 型等温线特征, 说明测定的 4 个生物质炭样品的孔结构主要由微孔组成, 中孔与大孔很少^[14,15].

采用 BET、H-K、BJH 方程计算得到的样品比表面积、微孔容等孔结构参数见表 2. 从中可以看出, KOH 活化制备的 4 个生物质炭样品均具

化 (如表 1). 在实验条件下, 互花米草基活性炭的产率在 16% ~ 20% 之间, 而棉秆基活性炭的产率在 11% ~ 16% 间. 产率最高的互花米草基生物质炭样品是 SA-K31-715, 产率高达 19.96%, 最低的样品为 SA-K31-815, 产率为 16.36%. 棉秆基生物质炭产率最高的样品为 CS-K11-815, 产率为 16.73%, 最低的样品是 CS-K31-815, 产率为 11%. 总的来说, 当活化温度、时间与浸渍比相同时, 互花米草基生物质炭的得率略高于棉秆基生物质炭. 在原料相同时, 生物质活性炭的产率随浸渍比增大, 活化温度升高, 活化时间延长而降低.

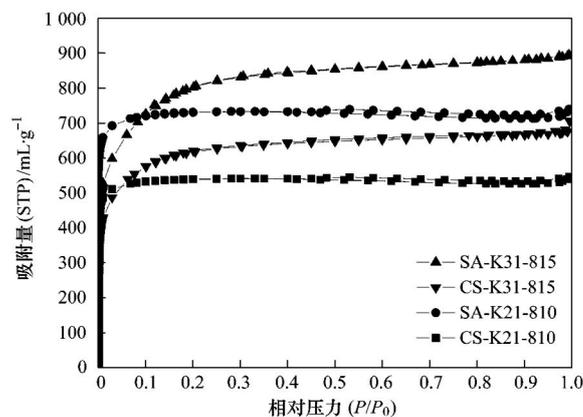


图 1 生物质活性炭的低温氮吸附脱附等温线

Fig. 1 N₂ adsorption isotherms for biomass-based activated carbons

有超高的比表面积与发达的孔隙结构, 其中互花米草基活性炭 SA-K31-815 和棉秆基活性炭 CS-K31-815 的 2 个样品的比表面积高达 2 825 m²·g⁻¹、2 135 m²·g⁻¹, 孔容高达 1.374 cm³·g⁻¹、1.038 cm³·g⁻¹, 而且它们的微孔均占

总孔的 79% 以上, 平均孔径 $D_p < 2$ nm, 说明上述以互花米草与棉秆为原料制备的 4 个生物质活性炭均为微孔活性炭, 该结果与氮吸附脱附等温线观测的结果一致. 生物质活性炭 SA-K31-815

与 CS-K31-815 的制备条件一致, 但样品 SA-K31-815 的比表面积与总孔容均远大于 CS-K31-815, 说明植物基原料性质对生物质活性炭产品的孔结构参数有较大的影响.

表 2 生物质活性炭的比表面积与孔容参数

炭性质	CS-K21-810	CS-K31-815	SA-K21-810	SA-K31-815
比表面 $S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	1 889	2 135	2 415	2 825
总孔容 $V_{\text{total}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.911	1.038	1.183	1.374
中孔容 $V_{\text{BJH}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.037	0.027	0.021	0.112
微孔容 $V_{\text{H-K}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.902	1.011	1.141	1.192
孔径 D_p/nm	1.93	1.95	1.89	1.95

2.2.2 DFT 表征的全孔分布

用密度函数理论 (DFT) 研究多孔炭质吸附剂的孔分布的方法是用密度函数理论计算吸附质在吸附剂的狭缝型孔隙中的吸附填充程度, 并应用到吸附容量的积分表达式中^[16]:

$$V(P) = V_i \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} J(H) q_t(D, P) dD \quad (2)$$

式中, $V(P)$ 是平衡压力为 P 时的吸附容积; V_i 为最大吸附量; $J(H)$ 是孔径从 $D_{\min} \sim D_{\max}$ 的孔容分布函数; 孔径为 D 的均一孔吸附填充程度用 $\theta_i(D, P)$ 表示.

图 2 为 KOH 活化制备的互花米草活性炭 SA-K31-815 棉秆活性炭 CS-K31-815 的 DFT 全孔分布图. 从中可以看出, 活性炭 SA-K31-815 的孔径呈现多峰分布, 含有微孔、中孔及大孔, 并主要由微孔与中孔构成, 分别占总孔孔容积的 78.90% 与 20.93%, 且 90% 以上的中孔集中在 3 nm 以内; 大孔很少, 只占总孔孔容积的 0.17%. 活性炭 CS-K31-815 与活性炭 SA-K31-815 的孔径分布规律相似, 主要由微孔与中孔构成, 分别占总孔孔容积的 80.74% 和 10.58%, 且 90% 以上的中孔集中在 3 nm

以内. 以上结果表明, 以棉秆及互花米草为原料, 以 KOH 为活化剂制备的植物基活性炭以微孔为主, 并有少量中孔存在, 大孔极少, 这一结果与上述通过 H-K、BJH 方程表征的结果一致.

2.2.3 H-K 法表征的微孔分布

炭质吸附剂中的微孔通常被看作是在两平行的石墨层片之间以及微晶石墨之间的间隙, 由此炭质吸附剂中的孔隙可以看作是狭缝形的. 因此, 微孔可由 H-K 方程^[17]进行表征:

$$RT \ln(P/P_0) = K \frac{N_a A_a + N_s A_s}{\sigma^4 (D L)} \left[\frac{\sigma^4}{3(D L/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(D L/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(L/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(D L/2)^9} \right] \quad (2)$$

式中, K 为阿佛加德罗常数 (6.02×10^{23}); R 为气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为实验温度 (K); σ 为气固原子在相互作用能为 0 时的距离 (nm); $L = L_a + L_s$, d_s 为吸附剂原子直径 (nm), d_a 为吸附质原子直径 (nm); D 为孔径 (nm); P 为平衡压力; P_0 为饱和压力; N_s 为单位面积所吸附的吸附质原子数; N_a 为单位面积上的碳原子数; A_s 和 A_a 为 Kirkwood-

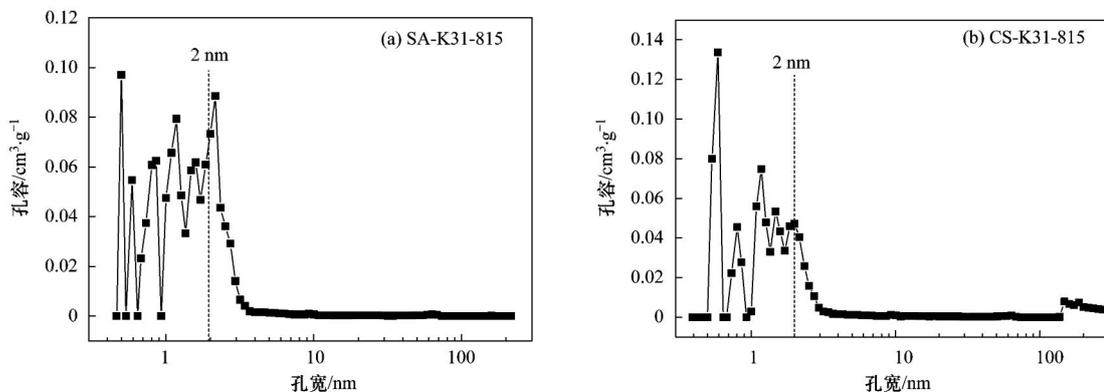


图 2 生物质炭的 DFT 全孔孔径分布

Fig. 2 Pore size distributions of biomass-based activated carbon SA-K31-815 and CS-K31-815

Moller 系数。

H-K 方程是基于热力学理论推导而得,考虑了吸附质与吸附剂之间的相互作用,是一种较为新颖的分析微孔隙的方法,在理论与实践上都较严格和准确^[17]。

图3是由 H-K 方程计算表征的生物质活性炭 SA-K31-815、CS-K31-815 微孔微分布曲线。从中可见,样品 SA-K31-815、CS-K31-815 微孔呈单峰分布,峰值孔径在 0.60 nm 附近,暗示这 2 个样品微孔大都分布在 0.60 nm 附近。生物质活性炭 SA-K31-815、CS-K31-815 在 0.4 ~ 1.0 nm 范围内微孔容积分别为 $0.805 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.657 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 占其总微孔容积的 67% 和 71%, 进一步表明样品 SA-K31-815、CS-K31-815 含有较丰富的极微孔,具有一定的吸附选择性和分子筛效应^[18,19]。

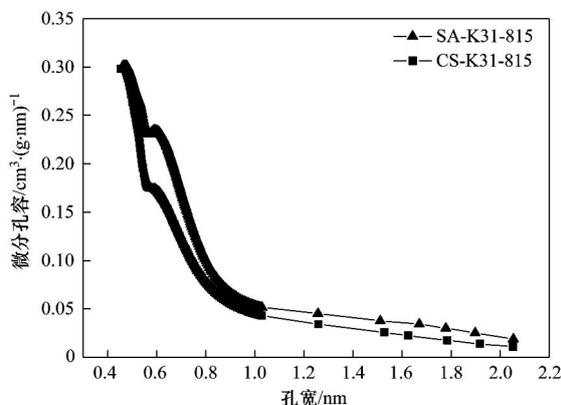


图3 生物质活性炭 SA-K31-815 与 CS-K31-815 的微孔孔径分布
Fig. 3 H-K micropore size distribution of biomass-based activated carbon SA-K31-815 and CS-K31-815

2.3 红外光谱 (FTIR) 分析

互花米草活性炭 SA-K31-815 和棉秆活性炭 CS-K31-815 的红外光谱如图 4 所示,其中直线为各曲线峰值对应的光波数。从中可知,以 KOH 为活化剂,互花米草活性炭 SA-K31-815 在 1152 cm^{-1} 、 1570 cm^{-1} 及 3445 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,而棉秆活性炭 CS-K31-815 的红外光谱吸收峰仅出现在 1570 cm^{-1} 。前述 2.1 节中元素分析结果表明,制备的两种生物质活性炭样品的元素成分主要包括碳、氢、氮及氧。综合分析元素组成与红外光谱吸收峰,上述生物质炭样品 1152 cm^{-1} 处吸收峰是由官能团 C—O—C 振动或 C—OH (stretching) 键伸长引起^[20], 1570 cm^{-1} 处吸收峰是由 C=O、C=N 或 C=C 官能团键伸长引起^[21], 而 3445 cm^{-1} 处吸收峰由 C—N、C—OH 官能团键伸长引起^[22]。以上分析

表明,互花米草活性炭 SA-K31-815 表面可能含有羰基、脂基等含氧酸基团及仲胺等含氮基团^[20,21], 棉秆活性炭 CS-K31-815 表面可能含有羰基含氧酸基团或仲胺含氮基团^[22]。

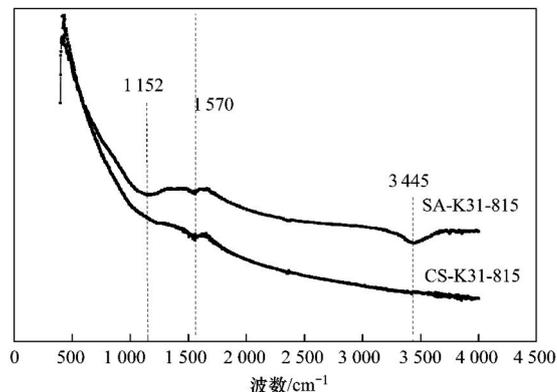


图4 生物质活性炭 SA-K31-815 与 CS-K31-815 的红外光谱 FTIR 图

Fig. 4 FTIR spectra of biomass-based activated carbon SA-K31-815 and CS-K31-815

2.4 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 5 为互花米草活性炭 SA-K31-815 和棉秆活性炭 CS-K31-815 的 XRD 图谱。从中可见,两者在 $2\theta = 22^\circ$ 和 $2\theta = 43^\circ$ 附近都出现了类石墨微晶的特征衍射峰,这 2 个峰分别代表乱层石墨的 (002) 平面和 (100) 平面^[23,24]。互花米草基生物质活性炭 SA-K31-815 的 002 峰 ($21^\circ \sim 23^\circ$) 和 100 峰 ($42^\circ \sim 44^\circ$) 较为明显,表明该样品乱层程度大,类石墨微晶细化,结构中存在由数层芳环层片所叠成的类石墨结晶的微晶物质,表面原子的活泼性增强,有利于其吸附性能的提高^[25]。相比与互花米草基生物质炭 SA-K31-815,棉秆基生物质活性炭 CS-K31-815 的 100 峰 ($42^\circ \sim 44^\circ$) 较为明显,而 002 峰不明显,呈弥散状,表明该样品相对于生物质炭 SA-K31-815 活化程度较高,无定形成分高,构成活性炭的微晶层数相对较少,更易形成微孔^[26,27],这也是该样品 CS-K31-815 的微孔比例大于样品 SA-K31-815 的原因。

2.5 扫描电镜 (SEM) 分析

图 6 为互花米草活性炭 SA-K31-815 和棉秆活性炭 CS-K31-815 的 SEM 图。从中可以看出,上述 2 种植物基生物质活性炭表面孔结构是主要是由强交联排列的微晶炭粒形成的,孔尺寸分布集中且均匀,主要为微孔。与互花米草活性炭 SA-K31-815 相比,棉秆活性炭 CS-K31-815 孔尺寸更加均匀。此外,从图 6 还表明,上述 2 种生物质活性炭孔结构呈毛细管状和扁平状,该结果与 Jankowska 等^[28] 的研究结

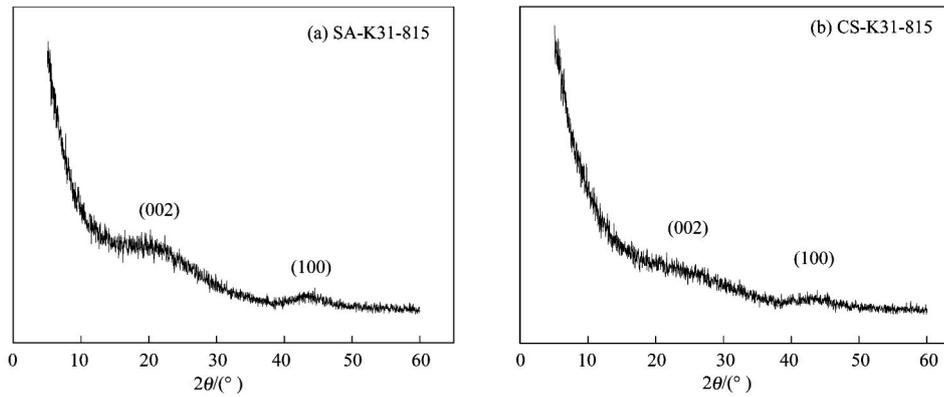


图5 生物质活性炭 SA-K31-815 与 CS-K31-815 的 X 射线衍射图

Fig. 5 XRD spectra of biomass-based carbon SA-K31-815 and CS-K31-815

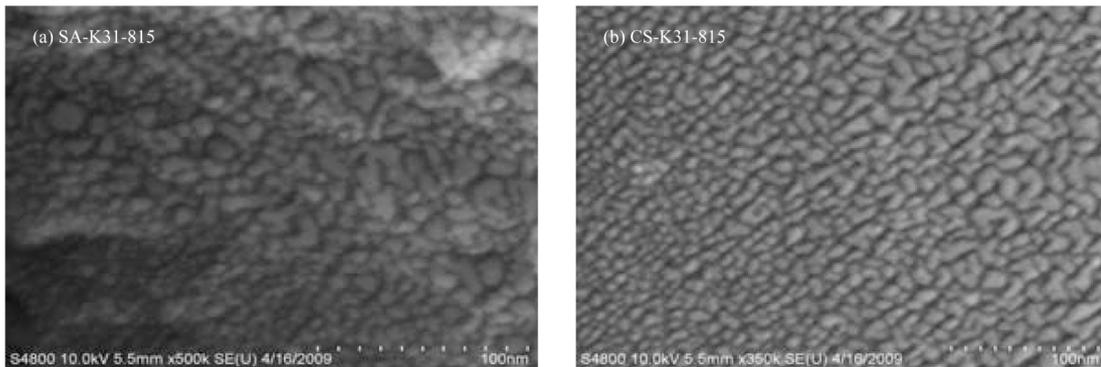


图6 氢氧化钾活化制备的植物基活性炭的 SEM 图

Fig. 6 SEM photograph of biomass-based activated carbon SA-K31-815 and CS-K31-815

果一致.

2.6 吸附性能

2.6.1 碘与亚甲基蓝吸附值

不同制备条件下,实验条件下制备的 14 个互花米草与棉秆基生物质炭样品对碘与亚甲基蓝的吸附量见表 1. 从中数据可以看出,上述生物质活性炭样品对碘对碘与亚甲基蓝的吸附值均较大,碘吸附值在 $1\ 100 \sim 1\ 700\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 间,亚甲基蓝吸附量在 $200 \sim 500\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 间,均超过了国家一级品标准. 其中,互花米草基生物质活性炭 SA-K31-815 的吸附能力最强,亚甲基蓝吸附值为 $495\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是国家一级品标准(GB/T 13 803. 2-1999) $135\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 3.6 倍,碘吸附值为 $1\ 797\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是国家一级品标准(GB/T 13803. 1-1999) $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 1.7 倍. 表 1 数据还表明,在相同条件下制备的互花米草基活性炭对碘的吸附量较棉秆基活性炭的吸附量大,而棉秆基活性炭对亚甲基蓝的吸附量较互花米草基活性炭大.

2.6.2 对 2,4-二硝基苯酚(DNP)的吸附性能

为进一步分析上述植物基生物质活性炭的吸附性能,通过静态实验法测定了样品 SA-K31-815 和 CS-K31-815 对水中 2,4-二硝基苯酚(DNP)的吸附性能. DNP 是一种重要的有机合成中间体,对人体及生态系统有毒害作用,是美国环保局规定优先测定的酚类有机水体污染物. 表 3 为 25°C 下 DNP 在生物质活性炭 SA-K31-815 和 CS-K31-815 上的 Langmuir、Freundlich 及 Redlich-Peterson 等温吸附方程拟合参数. 从中可以看出,上述 2 个样品对 DNP 的 Langmuir 最大吸附量分别为 932 和 $747\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,优于现有研究中吸附树脂、普通活性炭及活性炭纤维对水中 DNP 吸附性能^[29-31]. Langmuir、Redlich-Peterson 方程拟合相关系数 R^2 高于 Freundlich 等温方程,表明 Langmuir、Redlich-Peterson 能更好地描述水中 DNP 在活性炭上的吸附行为,这表明活上述活性炭孔吸附位活性均一,水中 DNP 在该活性炭上的吸附以单层吸附为主^[13,31]. 等温吸附 Freundlich 常数 n 拟合结果均大于 1,表明上述 2 种活性炭对水中 DNP 的吸附为优惠吸附过程^[22]. 以上结果表

表 3 2,4-二硝基苯酚在制备活性炭上的等温吸附拟合参数

Table 3 Isotherm parameters for DNP adsorption onto prepared activated carbons

等温线方程	参数	SA-K31-815	CS-K31-815	CS-K21-815
Langmuir $q_e = bq^0 c_e / (1 + bc_e)$	$q^0 / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	932	747	546
	$b / \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	0.034 7	0.039 8	0.047 5
	R^2	0.992	0.970	0.988
Freundlich $q_e = K_F c_e^{1/n}$	$K_F / \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	78	84	74
	n	2.071	2.388	2.609
	R^2	0.962	0.885	0.914
Redlich-Peterson $q_e = K_R c_e / (1 + ac_e^\beta)$	$K_R / \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	32	23	19
	$a / \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	0.034 43	0.005 66	0.014 2
	β	1.002	1.347	1.175
	R^2	0.991	0.988	0.996

明,以互花米草与棉秆为原料制备的高比表面微孔生物质活性炭是吸附去除水中芳香有机物的一种良好吸附剂。

3 结论

(1)以互花米草与棉秆为原料,通过氢氧化钾活化能制备出富含微孔的超高比表面生物质炭。研究表明,在浸渍比为 3:1,活化温度为 800℃,活化时间为 90 min 条件下制得的生物质炭 SA-K31-815 和 CS-K31-815 的 BET 比表面积高达 2 825 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 2 135 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,总孔容积分别为 1.374 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 1.038 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,微孔占有率均超过 78%,并主要集中在 0.4 ~ 1.0 nm 的超微孔范围内。

(2)生物质活性炭孔结构因制备原料、活化条件存在较大差异。原料性质、活化温度、浸渍比及活化时间等活化工艺对生物质炭的比表面积与孔结构的形成均有较大影响。相比于棉秆,互花米草更适宜通过 KOH 活化制备超高比表面积微孔生物质活性炭。

(3)制备的超高比表面互花米草与棉秆基生物质炭对水中碘、亚甲基蓝及 2,4-二硝基苯酚均有良好的吸附性能。研究表明,制备的超高比面积生物质炭 SA-K31-815 对水中碘与亚甲基蓝的吸附值高达 1 797 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 与 495 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是国家水处理用活性炭一级品标准的 3.6 倍与 1.7 倍;生物质炭样品 SA-K31-815 和 CS-K31-815 对水中 2,4-二硝基苯酚的 Langmuir 最大吸附量高达 932 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 与 747 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 崔丹丹,蒋剑春,孙康,等.高比表面积竹质活性炭的制备与性能研究[J].林产化学与工业,2010,30(5):57-60.
- [2] Yang K B, Peng J H, Srinivasakannan C, et al. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(15): 6163-6169.
- [3] 易四勇,王先友,李娜,等.活性炭活化处理技术的研究进展[J].材料导报,2008,22(3):72-75.
- [4] El-Hendawy A N A. An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb^{2+} cations [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(6): 3723-3730.
- [5] 李坤权,郑正,罗兴章.高比表面植物基活性炭吸附水中对硝基苯胺的性能及影响因素[J].环境科学,2010,31(8):1877-1883.
- [6] Kobya M, Demirbas E, Senturk E. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(13): 1518-1521.
- [7] Elmouwahidi A, Zapata-Benabith Z, Carrasco-Marín F, et al. Activated carbons from KOH-activation of argan (Argania spinosa) seed shells as supercapacitor electrodes [J]. Bioresource Technology, 2012, 111(1): 185-190.
- [8] Guo Y P, Rockstraw D A. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation [J]. Bioresource Technology, 2007, 98(8): 1513-1521.
- [9] 张辉,郭玉鹏,刘艳华,等.碳酸盐活化稻壳制备高比表面积多孔炭[J].化学通报,2007,70(8):637-640.
- [10] Qiu Y P, Cheng H Y, Xua C, et al. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead (II) adsorption [J]. Water Research, 2008, 42(3): 567-574.
- [11] Tan I A W, Hameed B H, Ahmad A L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 127(1-3): 111-119.
- [12] Basta A H, Fierro V, El-Saied H, et al. 2-Steps KOH activation of rice straw: an efficient method for preparing high-performance activated carbons [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(17): 3941-3947.
- [13] Li K Q, Wang X H. Adsorptive removal of $\text{Pb}(\text{II})$ by activated carbon prepared from *Spartina alterniflora*: Equilibrium, kinetics and thermodynamics [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(11): 2810-2815.
- [14] Arami-Niya A, Daud W M A W, Mjalli F S. Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane

- adsorption [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, **89**(6): 657-664.
- [15] Yang H P, Yan R, Chen H P, *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. *Fuel*, 2007, **86**(12-13): 1781-1788.
- [16] Llorens J, Pera-Titus M. Influence of surface heterogeneity on hydrogen adsorption on activated carbons [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, **350**(1-3): 63-72.
- [17] Lillo-Ródenas M A, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations [J]. *Carbon*, 2005, **43**(8): 1758-1767.
- [18] 邓国民, 王垒, 赖亦坚, 等. 活性炭处理酸性污染气体的研究进展[J]. *材料导报*, 2010, **24**(S2): 225-229.
- [19] 卢辛成, 蒋剑春. 挥发性有机物的治理以及活性炭的应用研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2009, **43**(1): 45-51.
- [20] Reznik S G, Katz I, Dosoretz C G. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents [J]. *Water Research*, 2008, **42**(6-7): 1595-1605.
- [21] Singh N. Sorption behavior of triazole fungicides in Indian soils and its correlation with soil properties [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, **50**(22): 6434-6439.
- [22] Jibril B Y, Al-Maamari R S, Hegde G, *et al.* Effects of feedstock pre-drying on carbonization of KOH-mixed bituminous coal in preparation of activated carbon [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, **80**(2): 277-282.
- [23] Jiang B C, Zhang Y C, Zhou J X, *et al.* Effects of chemical modification of petroleum cokes on the properties of the resulting activated carbon [J]. *Fuel*, 2008, **87**(10-11): 1844-1848.
- [24] 丁春生, 邹邦文, 缪佳, 等. 高锰酸钾改性活性炭的表征及其吸附 Cu^{2+} 的性能 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, **43**(5): 2016-2022.
- [25] 李园园, 陈少华, 张召基, 等. KOH 活化丝瓜络制备高比表面积活性炭 [J]. *化工进展*, 2012, **31**(6): 1274-1279.
- [26] 王红强, 熊义梅, 李庆余, 等. 球形活性炭与球形石墨材料在非对称电容器中的应用 [J]. *化工新型材料*, 2012, **40**(5): 113-115.
- [27] Tang Y B, Liu Q, Chen F Y. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **203**: 19-24.
- [28] Jankowska H, Swiatkowski A, Choma J. *Active Carbon* [M]. New York: Ellis Horwood, 1991.
- [29] 唐树和, 董庆华, 王京平, 等. 复合功能吸附树脂对 2,4-二硝基苯酚的吸附特性 [J]. *离子交换与吸附*, 2009, **25**(5): 419-424.
- [30] Lazo-Cannata J C, Nieto-Máquez A, Jacoby A, *et al.* Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, **80**(2): 217-224.
- [31] Liu Q S, Zheng T, Wang P, *et al.* Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **157**(2-3): 348-356.

CONTENTS

Characteristics of Total Gaseous Mercury Concentrations at a Rural Site of Yangtze Delta, China	DOU Hong-ying, WANG Shu-xiao, WANG Long, <i>et al.</i> (1)
Compositions of Organic Acids in PM ₁₀ Emission Sources in Xiamen Urban Atmosphere	YANG Bing-yu, HUANG Xing-xing, ZHENG An, <i>et al.</i> (8)
Analysis on Water-soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol of Xinglong	LI Xing-ru, SONG Ai-li, WANG Ying-feng, <i>et al.</i> (15)
Effects of Gaseous Compositions the on Simultaneous Removal of NO _x and SO ₂ from Simulated Flue Gas by Ammonia Absorption	WANG Hong, ZHU Tian-le, WANG Mei-yan (21)
Comparing the Ammonia Volatilization Characteristic of Two Typical Paddy Soil with Total Wheat Straw Returning in Taihu Lake Region	WANG Jun, WANG De-jian, ZHANG Gang, <i>et al.</i> (27)
Real-Time Analysis of Polyvinyl Chloride Thermal Decomposition/Combustion Products with Single Photon Ionization/Photoelectron Ionization Online Mass Spectrometer	CHEN Wen-dong, HOU Ke-yong, CHEN Ping, <i>et al.</i> (34)
Surface Characteristics of Alkali Modified Activated Carbon and the Adsorption Capacity of Methane	ZHANG Meng-zhu, LI Lin, LIU Jun-xin, <i>et al.</i> (39)
Distribution of Dimethylsulfoxide(DMSO) in the Surface Water of the Yellow Sea and the Bohai Sea	WANG Min, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (45)
Resolving Characteristic of CDOM by Excitation-Emission Matrix Spectroscopy Combined with Parallel Factor Analysis in the Seawater of Outer Yangtze Estuary in Autumn in 2010	YAN Li-hong, CHEN Xue-jun, SU Rong-guo, <i>et al.</i> (51)
Estimation and Forecast of Chlorophyll a Concentration in Taihu Lake Based on Ensemble Square Root Filters	LI Yuan, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (61)
Research of Hyperspectral Reconstruction Based on HJ1A-CCD Data	GUO Yu-long, LI Yun-mei, ZHU Li, <i>et al.</i> (69)
Research on the Sensitivity of Geochemical of Underground River in Chongqing Xueyu Cave	XU Shang-quan, YANG Ping-heng, YIN Jian-jun, <i>et al.</i> (77)
Bivariate Statistical Model for Calculating Phosphorus Input Loads to the River from Point and Nonpoint Sources	CHEN Ding-jiang, SUN Si-yang, JIA Ying-na, <i>et al.</i> (84)
Temporal and Spatial Variations of Total Nitrogen and Total Phosphorus in the Typical Reaches of Qinhuai River	LI Yue-fei, XIA Yong-qiu, LI Xiao-bo, <i>et al.</i> (91)
Derivation and Application of Sediment Quality Criteria of Cd and Hg for the Xiangjiang River	JIANG Bo-feng, SANG Lei-xin, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (98)
Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Soil of Relocation Areas from the Danjiangkou Reservoir	ZHANG Lei, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (108)
Concentrations of Soil Heavy Metals and Their Spatial Distribution in the Surrounding Area of Fenhe Reservoir	LI Jin-chang, ZHANG Hong, SHI Wei (116)
Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals of Groundwaters in the Irrigation District of the Lower Reaches of Yellow River	ZHANG Yan, LI Fa-dong, OUYANG Zhu, <i>et al.</i> (121)
Concentrations and Distribution of Organochlorine Pesticides in the Surface Sediments of Jiaozhou Bay, Taotzi Bay and Sishili Bay	LIU Yi-kai, ZHONG Guang-cai, TANG Jian-hui, <i>et al.</i> (129)
Choice of Macroinvertebrate Metrics for Constructing a Benthic-Index of Biotic Integrity Based on the Disturbance Gradients in the Qinjiang River Basin	LU Dong-qi, ZHANG Yong, CAI De-suo, <i>et al.</i> (137)
Isolation and Identification of <i>Marinobacter adhaerens</i> HY-3 and Its Allelopathy on <i>Skeletonema costatum</i>	WANG Hong-bin, CHEN Wen-hui, LI Xin-shu, <i>et al.</i> (145)
Effects of the Rice Straw on <i>Microcystis aeruginosa</i> Analyzed by Different Physiological Parameters	SU Wen, KONG Fan-xiang, YU Yang, <i>et al.</i> (150)
Effects of Allochemicals Ethyl Cinnamate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	GAO Li-li, GUO Pei-yong, SU Guang-ming, <i>et al.</i> (156)
Hydraulic Simulation and Safety Assessment of Secondary Water Supply System with Anti-Negative Pressure Facility	WANG Huan-huan, LIU Shu-ming, JIANG Shuai, <i>et al.</i> (163)
Effect of Relative Molecular Mass Distribution and Hydrophilicity/Hydrophobicity of NOM on Membrane Fouling in MF-combined Process	HU Meng-liu, LIN Jie, XU Guang-hong, <i>et al.</i> (169)
Effect of Permeabilization on Sulfate Reduction Activity of <i>Desulfovibrio vulgaris</i> Hildenborough Cells in the Presence of Different Electron Donors	XU Hui-wei, ZHANG Xu, LI Li-ming, <i>et al.</i> (177)
Dechlorination of HCB by Bimetals Based on Zero Valent Iron	ZENG Xian-wei, LIU Jian-guo, NIE Xiao-qin (182)
Study on Kinetics of Photoelectrocatalytic Degradation of Supported TiO ₂ on Malachite Green	ZHANG Xiao-na, ZHOU Shao-qi, ZHOU Xiao (188)
Measurement and Analysis of Micropore Aeration System's Oxygenating Ability Under Operation Condition in Waste Water Treatment Plant	WU Yuan-yuan, ZHOU Xiao-hong, SHI Han-chang, <i>et al.</i> (194)
Influence of Microbubble and Its Generation Process on Mixed Liquor Properties of Activated Sludge	LIU Chun, MA Jin, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (198)
Impact of Different Nitrogen Concentrations on the N ₂ O Production in the Denitrification Process of Granular Sludge	HAN Xue, GAO Da-wen (204)
Effect of Simulated Heavy Metal Leaching Solution of Electroplating Sludge on the Bioactivity of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	XIE Xin-yuan, SUN Pei-de, LOU Ju-qing, <i>et al.</i> (209)
Characteristic and Ion Exchanges During Cu ²⁺ and Cd ²⁺ Biosorption by <i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	BAI Jie-qiong, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (217)
Sorption of Nitrobenzene to Anionic Surfactant Modified Layered Double Hydroxides	XIA Yan, ZHU Run-liang, TAO Qi, <i>et al.</i> (226)
Study on Phosphate Removal and Recovery by Activated Alumina	MENG Wen-na, XIE Jie, WU De-yi, <i>et al.</i> (231)
Spatial Distribution of Inhalable Particulate and Association with Respiratory Disease in Beijing City	YANG Wei, ZHAO Wen-ji, GONG Zhao-ning, <i>et al.</i> (237)
Pollution Levels of Perfluorochemicals in Chicken Eggs and Duck Eggs from the Markets in Beijing	QI Yan-jie, ZHOU Zhen, SHI Ya-li, <i>et al.</i> (244)
Residual Levels of Pesticides in Freshwater Fish from Beijing Aquatic Product Markets and Health Risk Assessment	YU Zhi-yong, JIN Fen, SUN Jing-fang, <i>et al.</i> (251)
Characterizing the Toxicity Interaction of the Binary Mixture Between DMSO and Pesticide by the Multi-Effect Residual Analysis (MERA)	HUO Xiang-chen, LIU Shu-shen, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (257)
Isolation of Quinolofop- <i>p</i> -ethyl-degrading Bacteria from Soil by DGGE-Colony <i>in situ</i> Hybridization	LÜ Xin, PENG Xia-wei, HU Qing, <i>et al.</i> (263)
White-Rot Fungi Combinations Impact on Enzyme Productions	MENG Yao, LIANG Hong, GAO Da-wen (271)
Effects of Different Fertilizer Application on Soil Active Organic Carbon	ZHANG Rui, ZHANG Gui-long, JI Yan-yan, <i>et al.</i> (277)
Effect of Reclamation on the Vertical Distribution of SOC and Retention of DOC	HUO Li-li, ZOU Yuan-chun, GUO Jia-wei, <i>et al.</i> (283)
Distribution Characteristics of Soil Organic Carbon and Its Composition in <i>Suaeda salsa</i> Wetland in the Yellow River Delta	DONG Hong-fang, YU Jun-bao, GUAN Bo (288)
Study the Restoration Technology of Concentrated Application-Natural Diffusion about Amendments of Acidified Soil of Hilly Woodland	FANG Xiong, LIU Ju-xiu, YIN Guang-cai, <i>et al.</i> (293)
Optimizing Remediation Conditions of Non-thermal Plasma for DDTs Heavily Contaminated Soil	CHEN Hai-hong, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (302)
Chemical Extraction of Arsenic Co-precipitated with Amorphous Fe(OH) ₃ and Fe ₃ O ₄	CHEN Yi-ping, WANG Shao-feng, JIA Yong-feng (308)
Influence of Aluminum and Manganese on the Growth, Nutrient Uptake and the Efflux by Ectomycorrhizal Fungi	LI Hua, HUANG Jian-guo, YUAN Ling (315)
High-solids Anaerobic Co-digestion of Sludge and Kitchen Garbage Under Mesophilic Conditions	DUAN Ni-na, DONG Bin, LI Jiang-hua, <i>et al.</i> (321)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of High Surface Area Biomass-based Activated Carbons	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (328)
Study on Strategies of Pollution Prevention in Coastal City of Zhejiang Province Based on Scenario Analysis	TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (336)
Advance in the Bioavailability Monitoring of Heavy Metal Based on Microbial Whole-cell Sensor	HOU Qi-hui, MA An-zhou, ZHUANG Xiu-liang, <i>et al.</i> (347)
Characteristics of Heavy Metal Contamination in Street Dusts Along the Urban-Rural Gradient Around Beijing	HE Xiao-yan, GU Pei, LI Xu-yong, <i>et al.</i> (357)
Content Trends of Pollutants in Street Dust of Beijing Along the Urban-Rural Gradient and Road Density Gradient	TANG Rong-li, MA Ke-ming, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (364)
Analysis of First Flush Effect of Typical Underlying Surface Runoff in Beijing Urban City	REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (373)
Temporal Variation of Water Quality and Driving Factors in Yanghe Watershed of Zhangjiakou	PANG Bo, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (379)
Research on Carbon Reduction Potential of Electric Vehicles for Low-Carbon Transportation and Its Influencing Factors	SHI Xiao-qing, LI Xiao-nuo, YANG Jian-xin (385)
Investigation of Waste Classification and Collection Actual Effect and the Study of Long Acting Management in the Community of Beijing	DENG Jun, XU Wan-ying, ZHOU Chuan-bin (395)
Problems and Countermeasures in the Application of Constructed Wetlands	HUANG Jin-lou, CHEN Qin, XU Lian-huang (401)

《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)

2013年1月15日 34卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 1 Jan. 15, 2013

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

国内外公开发行人