

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2012.01.023

煤质活性炭对 Cr(VI)和 As(III)的吸附及其影响因素

吴云海¹ 蒋 力¹ 戴 琦¹ 朱 亮¹ 刘敏敏²

(1. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098 ; 2. 南京大学宜兴环保科技研发中心, 江苏 宜兴 214200)

摘要 :以煤质活性炭(CAC)为吸附剂, 吸附水溶液中 Cr(VI)和 As(III)。研究了 pH 值、温度、吸附时间和活性炭投加量等因素对活性炭去除 Cr(VI)和 As(III)效果的影响。结果表明, Cr(VI)和 As(III)最佳吸附的 pH 值分别为 2 和 5, 且 pH 值对吸附率的影响较大。Cr(VI)的吸附受温度影响较大, 当温度从 20℃ 增加到 40℃, 吸附率由 70% 提高到了 95% ; As(III)的吸附随温度的升高先增加后减少, 其最佳吸附温度为 30℃。Langmuir 吸附等温式能够很好地拟合 Cr(VI)和 As(III)的实验数据, 而 Pseudo-second-order 模型则较好地描述了 Cr(VI)和 As(III)的吸附动力学。Cr(VI)和 As(III)吸附的热力学研究表明, 该吸附是一个自发进行的自然吸热过程。

关键词 :活性炭 ; 铬 ; 砷 ; 吸附等温线 ; 吸附动力学

中图分类号 :X502 文献标识码 :A 文章编号 :1004-6933(2012)01-0100-05

Investigation into adsorption of Cr(VI) and As(III) onto coaly activated carbon and its influencing factors

WU Yun-hai¹, JIANG Li¹, DAI Qi¹, ZHU Liang¹, LIU Min-min²

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China ;

2. Yixing R&D Center of Environment Science & Technology, Nanjing University, Yixing 214200, China)

Abstract : This study investigated the removal of Cr(VI) and As(III) from aqueous solutions by coaly activated carbon. The influences of pH, temperature, contact time, and absorbent dosage on the adsorption of Cr(VI) and As(III) by coaly activated carbon were analyzed. The results show that pH had a significant influence on the adsorption percentage, and the optimal pH values for adsorption of Cr(VI) and As(III) were pH 2.0 and pH 5.0, respectively. The adsorption percentage of Cr(VI) was affected significantly by temperature : the adsorption percentage of Cr(VI) ranged from 70% to 95% for temperatures increasing from 20℃ to 40℃. The adsorption percentage of As(III) increased with temperature at first, and then decreased, and the optimal temperature for the adsorption of As(III) was 30℃. The experimental data fitted well with the Langmuir isotherm equation, and the Pseudo-second-order model described adsorption kinetics well. The thermodynamic study indicated that the adsorption of Cr(VI) and As(III) was a spontaneous and endothermal process.

Key words : activated carbon ; chromium ; arsenic ; adsorption isotherm ; adsorption kinetics

目前冶炼、电解、医药、油漆、合金和电镀制造等行业每年排放大量含有铬、砷离子的工业废水^[1]。这些废水中的铬、砷离子其化合物能在鱼类及其他水生生物体内富集, 通过饮水和食物链对人类和周围的生态环境造成严重的危害^[2-3]。因此, 减少铬、砷污染危害, 一直是国内外工业界与环保部门的重

点研究课题^[4-5]。

活性炭作为一种非极性吸附剂, 来源丰富, 是目前水处理中应用最广的吸附剂之一^[6-7]。它具有良好的吸附性能和稳定的化学性质, 可以耐强酸、强碱, 能经受水浸、高温和高压作用, 吸附效果良好, 同时还可以活化再生^[8-10]。

基金项目 : 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07317-007)

作者简介 : 吴云海(1961 —) 男, 副教授, 博士, 主要从事重金属废水研究。E-mail : hyywyh@hhu.edu.cn

通讯作者 : 朱亮(1963 —) 教授。E-mail : zhuliang414@hhu.edu.cn

笔者采用煤质活性炭作为吸附剂,研究了在不同 pH 值、温度条件下对铬、砷吸附效果的影响,并且将两者的实验结果进行比较,旨在为铬、砷水溶液处理研究提供一些依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

重铬酸钾、丙酮、浓硫酸($V = 98\%$)、磷酸($V = 85\%$)、二苯基碳酰二肼、三氯甲烷、二乙基二硫代氨基甲酸银、氯化亚锡、碘化钾、乙酸铅、三乙醇胺,以上试剂均为分析纯。

将煤质活性炭(购于溧阳竹溪活性炭有限公司,粒径 $300 \sim 600 \mu\text{m}$,比表面积 $(1000 \pm 50) \text{m}^2/\text{g}$,表观密度 $0.5 \sim 0.6$)用蒸馏水煮沸 20min 后冷却至室温,然后放置在 105°C 的烘干箱内干燥 24h ,冷却得到洗净的煤质活性炭,备用。

1.2 实验仪器

UV-1201 紫外分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司)、SKF-6A 超声清洗器(上海科导超声仪器有限公司)、电热恒温干燥箱(南京实验仪器厂)、pH 计(6010 型)、电子天平、水浴恒温振荡器。

1.3 实验方法

1.3.1 pH 值影响实验

a. 取 100mL 质量浓度为 10mg/L 的 Cr(VI) 水溶液置于 5 个 250mL 锥形瓶中,分别调节 pH 为 2、4、5、6、8,加入 0.2g 煤质活性炭,在温度为 30°C 、振荡速率 130r/min 条件下振荡。6h 后,取样测定上清液中 Cr(VI) 的质量浓度。

b. 取 100mL 质量浓度为 0.5mg/L 的 As(III) 水溶液置于 5 个 250mL 锥形瓶中,分别调节 pH 值为 2、4、5、6、8,加入 0.2g 煤质活性炭,在温度为 30°C 、振荡速率 130r/min 条件下振荡。6h 后,取样测定上清液中 As(III) 的质量浓度。

1.3.2 温度影响实验

a. 取 100mL 质量浓度为 10mg/L 的 Cr(VI) 水溶液置于 5 个 250mL 锥形瓶中,加入 0.2g 活性炭,在转速为 130r/min 、 $\text{pH} = 2$ 、温度为 20°C 、 25°C 、 30°C 、 35°C 、 40°C 的条件下震荡。6h 后,测定上清液中 Cr(VI) 的质量浓度。

b. 取 100mL 质量浓度为 0.5mg/L 的 As(III) 水溶液置于 5 个 250mL 锥形瓶中,加入 0.2g 活性炭,在转速为 130r/min 、 $\text{pH} = 5$ 、温度为 20°C 、 25°C 、 30°C 、 35°C 、 40°C 的条件下震荡。6h 后,测定上清液中 As(III) 的质量浓度。

1.3.3 等温吸附实验

a. 取 100mL 质量浓度为 10mg/L 的 Cr(VI) 水

溶液放置于 5 个 250mL 锥形瓶中,分别向其中投加不同量的活性炭 (0.1g 、 0.2g 、 0.3g 、 0.4g 、 0.5g) ,在振荡速率为 130r/min 、 $\text{pH} = 2$ 、温度分别为 25°C 、 30°C 、 35°C 的条件下震荡至吸附平衡。测定 5 个锥形瓶上清液中的 Cr(VI) 质量浓度。

b. 取 100mL 质量浓度为 0.5mg/L 的 As(III) 水溶液放置于 5 个 250mL 锥形瓶中,分别向其中投加不同量的活性炭 (0.1g 、 0.2g 、 0.3g 、 0.4g 、 0.5g) ,在振荡速率为 130r/min 、 $\text{pH} = 5$ 、温度分别为 25°C 、 30°C 、 35°C 的条件下震荡至吸附平衡。测定 5 个锥形瓶上清液中的 As(III) 质量浓度。

1.3.4 动力学实验

a. 取 100mL 质量浓度为 10mg/L 的 Cr(VI) 水溶液置于 5 个 250mL 锥形瓶中,加入 0.2g 活性炭,在转速为 130r/min 、 $\text{pH} = 2$ 、温度分别为 25°C 、 30°C 、 35°C 的条件下震荡。分别在 60min 、 120min 、 240min 、 300min 、 360min 、 420min 、 480min 时取样,测定上清液中 Cr(VI) 的质量浓度。

b. 取 100mL 质量浓度为 0.5mg/L 的 As(III) 水溶液置于 5 个 250mL 锥形瓶中,加入 0.2g 活性炭,在转速为 130r/min 、 $\text{pH} = 5$ 、温度分别为 25°C 、 30°C 、 35°C 的条件下震荡。分别在 20min 、 40min 、 60min 、 120min 、 240min 、 300min 、 360min 时取样,测定上清液中 As(III) 的质量浓度。

1.4 分析方法

实验中 Cr(VI) 质量浓度的测定方法采用 GB 7466—87《二苯碳酰二肼分光光度法》, As(III) 质量浓度的测定采用 GB 7485—87《二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》。

Cr(VI) 和 As(III) 的平衡吸附量按下式计算:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{M} \quad (1)$$

式中: q_e 为平衡时的固相质量比, mg/g ; V 为水溶液体积, L ; ρ_0 为金属离子的初始质量浓度, mg/L ; ρ_e 为离子吸附平衡时的质量浓度, mg/L ; M 为吸附剂的质量, g 。

2 结果讨论与分析

2.1 pH 的影响

溶液 pH 值是影响重金属吸附的重要参数之一,吸附剂的表面电荷密度和金属离子的存在形式都依赖于 pH 值^[1]。如图 1 所示,初始质量浓度为 10mg/L 的 Cr(VI) 水溶液在酸性条件下,煤质活性炭吸附 Cr(VI) 效果较好, $\text{pH} = 2$ 时, Cr(VI) 去除率最高,达到 90% ;碱性条件下,吸附效果较差。这是因为溶液 pH 值同时影响吸附剂表面金属吸附位点和

金属离子的化学状态^[12-14]。在溶液 pH = 1 ~ 4 的酸性环境下,Cr(VI)的主要存在形式为 HCrO_4^- ,这引起离子间的强静电吸引反应,所以 Cr(VI)在酸性条件下的吸附效果较好。随着 pH 值变大,溶液中 Cr(VI)主要以 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在。 OH^- 离子浓度的增加,导致了 OH^- 离子与 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 对活性炭表面的吸附竞争,使得 Cr(VI)吸附效果变差^[15-17](图 1)。

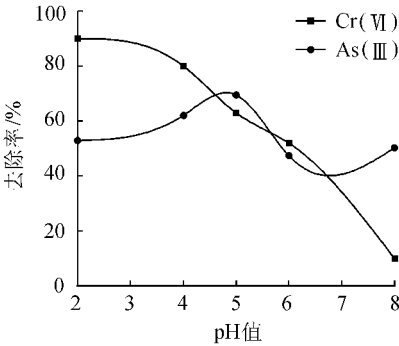


图 1 pH 值对 Cr(VI) 和 As(III) 吸附的影响

从图 1 中曲线可以看出,溶液 pH 值在 2 ~ 5.5 范围内,砷的去除率较好,在 pH = 5 时达到峰值 73.5%。在酸性条件下,溶液中的砷是以 HAsO_2 型体为主要存在形态的,当 pH = 2 ~ 5.5 时,活性炭对砷有很好的吸附效果,活性炭吸附的主要是溶液中的 AsO_2^- ^[18]。当 pH > 5 时,吸附量开始降低,当 pH 值升高至 7 时,去除率降到最低点,这可能由于 As(III)的存在形式发生变化,导致对活性炭的亲合力下降造成的。pH 值继续升高至弱碱性条件下,砷的去除率小幅升高,但总体低于 pH 值较低时的去除率。这是因为在碱性条件下, OH^- 与活性炭的亲合力要比 AsO_2^- 好,活性炭表面的吸附位置被 OH^- 占据,导致吸附效果变差^[19]。

2.2 温度的影响

温度对重金属的吸附过程有着重要影响^[6]。如图 2 所示,初始质量浓度为 10 mg/L 的 Cr(VI)水溶液在温度从 20℃ 升至 40℃ 时,随着温度升高,吸附率也随之增加。在较高温下,吸附剂与被吸附物之

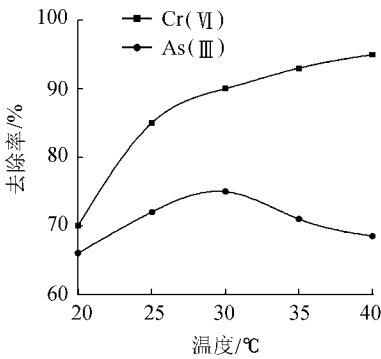


图 2 温度对 Cr(VI) 和 As(III) 吸附的影响

间发生了化学反应,生成了新的吸附位点或是提高了 Cr(VI)扩散到吸附剂微孔内的速率^[17]。

对于 As(III),当溶液温度在 20℃ 至 40℃ 之间变化时,活性炭对 As(III)的吸附率先增加,随后逐渐减少,在温度为 30℃ 时,吸附量最大,达到了 75%。这可能是由于 pH 值为 5 时,溶液中的 As(III)主要以 H_3AsO_3 形态存在,溶质和活性炭表面之间的范德华力起主要作用^[20],溶质分子并没有被固定在活性位点上,而是在分界面处做平移运动。当温度在从 20℃ 增加至 30℃ 的时候,由于温度的升高,溶液中吸附质的活动逐渐加剧,导致更多吸附质与活性炭表面接触,从而使溶质与活性炭表面的相互作用的几率增加,吸附量升高^[21]。但当温度过高时,溶质活动将过于活跃,导致一部分质子挣脱与活性炭表面的范德华力作用,使得解吸附速率逐渐变大,吸附量反而有所降低。

2.3 吸附等温线

描述水溶液中吸附过程等温线通常有 Langmuir 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型^[10]。两种模型的表达式如下:

Langmuir 吸附等温式(单分子层吸附)

$$q_e = \frac{Q_0 b \rho_e}{1 + b \rho_e} \tag{2}$$

Freundlich 吸附等温式

$$q_e = K_F \rho_e^n \tag{3}$$

式中: Q_0 为构成单分子层吸附时的饱和吸附量,mg/g; b 为 Langmuir 等温线常数,L/mg; K_F 为与温度、吸附剂比表面积等因素有关的常数 (mg/g)·(L/mg) ^{n} 。

由图 3 及表 1 可知,Langmuir 吸附等温式拟合所得的相关系数 R^2 要大于 Freundlich 等温式,因此,Langmuir 吸附等温式能更好地拟合本实验所得的数据,同时也表明 Cr(VI)和 As(III)的吸附是单分子层吸附。由 Langmuir 吸附等温式计算得出 Cr(VI)和 As(III)的饱和吸附质量比分别为 7.565 6 mg/g 和 0.337 1 mg/g,这表明活性炭对 Cr(VI)的吸附能力要远远大于对 As(III)的吸附能力。Freundlich 等温式中 n 值的大小表明吸附过程是否顺利,从拟合结果可以看出,Cr(VI)和 As(III)拟合结果的 n 值均大于 1,说明吸附过程是自然顺利进行的。

2.4 吸附动力学

重金属在煤质活性炭颗粒表面的吸附动力学数据使用以下两种动力学模型进行拟合^[11-12]。

a. Pseudo-first-order 模型。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (4)$$

式中： q_t 为时间 t 时吸附量； k_1 为一级吸附速率常数。

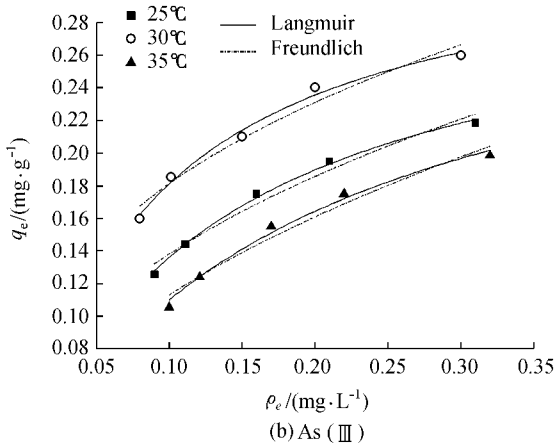
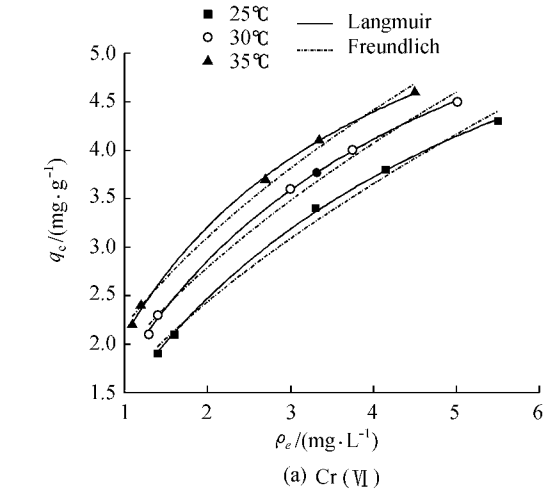


图3 吸附等温线

表1 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线的拟合参数和相关系数

元素	温度/ ℃	Langmuir 吸附等温线			Freundlich 吸附等温线		
		Q_0	b	R^2	K_F	n	R^2
Cr(VI)	25	7.5656	0.2423	0.9992	1.6208	1.7050	0.9879
	30	7.3505	0.3176	0.9988	1.9087	1.8287	0.9881
	35	6.9838	0.4247	0.9989	2.1768	1.9603	0.9919
As(III)	25	0.3132	7.6707	0.9956	0.3692	2.3404	0.9670
	30	0.3371	11.5876	0.9889	0.4062	2.8513	0.9614
	35	0.3247	5.1155	0.9873	0.3648	1.9648	0.9583

b. pseudo-second-order 模型。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中： k_2 为二级吸附速率常数。

拟合回归数据见表2。

由表2数据可以看出,两种模型对动力学数据都有较好的适用性($R^2 > 0.9$)。同时也可以发现,活性炭用 Pseudo-second-order 吸附速率方程回归的线性相关系数($R^2 > 0.99$)明显大于用 Pseudo-first-order

吸附速率方程回归的线性相关系数,煤质活性炭对 Cr(VI)和 As(III)的吸附过程更符合 Pseudo-second-order 动力学方程,这表明 Cr(VI)和 As(III)在活性炭表面的吸附是以化学吸附为主的过程^[18]。

表2 Pseudo-first-order 速率方程和 Pseudo-second-order 速率方程回归拟合参数和相关系数

元素	温度/ ℃	Pseudo-first-order 模型		Pseudo-second-order 模型		
		k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
Cr(VI)	25	0.00585	0.9612	4.21003	0.00912	0.9920
	30	0.00578	0.9682	4.29624	0.00966	0.9913
	35	0.00637	0.9588	4.32835	0.00992	0.9915
As(III)	25	0.01121	0.9332	0.12340	5.23160	0.9923
	30	0.01326	0.9237	0.18280	8.12250	0.9958
	35	0.01139	0.9223	0.10830	4.98750	0.9912

2.5 热力学参数

热力学参数 ΔG° 、 ΔH° 和 ΔS° 的相互关系表达式如下：

$$K_0 = \frac{\rho_{ad}}{\rho_e} \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_0 \quad (7)$$

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

式中： R 为摩尔气体常数, $R = 8.314510 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ； T 为热力学温度, K ； K_0 为平衡常数； ρ_{ad} 和 ρ_e 分别为吸附后溶液减少的质量浓度和平衡质量浓度, mg/L ； ΔH° 和 ΔS° 分别为 $\ln K_0$ 对 $1/T$ 线性关系图的斜率和截距。其数据拟合结果见图4和表3。

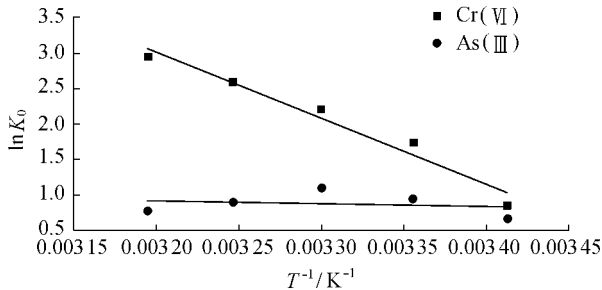


图4 $\ln K_0$ 对 $1/T$ 的热力学参数估计

表3 活性炭吸附 Cr(VI)和 As(III)的热力学参数

元素	T/K	K_0	$-\Delta G^\circ/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^\circ/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^\circ/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Cr(VI)	293	2.33	2.06	77.26	0.27
	298	5.67	4.23		
	303	9.00	5.34		
	308	13.29	6.62		
	313	19.00	7.66		
As(III)	293	1.94	1.61	2.98	0.017
	298	2.57	2.34		
	303	3.00	2.77		
	308	2.45	2.29		
	313	2.17	2.02		

由表 3 可知 ΔG° 为负值表明吸附过程是自发进行的,并且负值随着温度的增加而逐渐增加说明温度的升高有利于吸附过程的进行。 ΔS° 为正值表明了吸附过程中,系统固液面吸附的随机性是随着吸附过程的进行而逐渐增加的。 ΔH° 为正值则表明了该吸附是一个自然吸热的过程^[22]。

3 结 论

- a. 主要考察活性炭吸附 Cr(Ⅵ) 和 As(Ⅲ) 的影响因子为 pH 值、温度和吸附时间。活性炭对 Cr(Ⅵ) 有较好的吸附作用,温度对 Cr(Ⅵ) 吸附率的影响较大,而 As(Ⅲ) 则能在较短的时间内达到吸附平衡。
- b. 活性炭对 Cr(Ⅵ) 和 As(Ⅲ) 的吸附过程可用 Pseudo-second-order 模型较好地描述。活性炭吸附 Cr(Ⅵ) 和 As(Ⅲ) 符合 Langmuir 吸附等温式,这表明活性炭对 Cr(Ⅵ) 和 As(Ⅲ) 的吸附是单分子层吸附。
- c. 活性炭对 Cr(Ⅵ) 和 As(Ⅲ) 的吸附是一个自发进行的自然吸热过程。

参考文献：

[1] 施红,吴云海,杜冰,等.活性炭吸附法去除水溶液中重金属的研究进展[J].江苏环境科技,2006,19(2):110-113.

[2] 王心成.活性炭及其应用[J].酿酒科技,2004(4):99-100.

[3] 于洪斌,丁蕴铮.活性炭在水处理中的应用方法研究与进展[J].工业水处理,2003,23(8):12-16.

[4] JAIN M, GARG V K, KADIRVELU K. Chromium(Ⅵ) removal from aqueous system using Helianthus annuus(sunflower) stem waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 365-372.

[5] SINGH T S, PANT K K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(Ⅲ) on activated alumina[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 36: 139-147.

[6] HUANG Guo-lin, SHI J X, LANGRISH T A G. Removal of Cr(Ⅵ) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152: 434-439.

[7] DEMIRAL H, DEMIRAL I, TUMSEK F, et al. Adsorption of chromium(Ⅵ) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 144: 188-196.

[8] RAO M, PARWATE A V, BHOLE A G. Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash[J]. Waste Manage, 2002, 22: 821-830.

[9] GUPTA S, BABUB V. Removal of toxic metal Cr(Ⅵ) from

aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150: 352-365.

[10] MOHAN D, CHANDER S. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbon[J]. Colloids and Surfaces, 2001, 177: 183-196.

[11] BARAL S S, DAS S N. Adsorption of Cr(Ⅵ) using thermally activated weed Salvinia cucullata[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 139: 245-255.

[12] ERTUGAY N, BAYHAN Y K. Biosorption of Cr(Ⅵ) from aqueous solutions by biomass of Agaricus bisporus[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154: 432-439.

[13] SHARMA Y C. Effect of temperature on interfacial adsorption of Cr(Ⅵ) on wollastonite[J]. J Colloid Interface Sci, 2001, 233: 265-270.

[14] SELVI K, PATTABHI S, KADIRVELU K. Removal of Cr(Ⅵ) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon[J]. Bioresour Technol, 2001, 80: 87-89.

[15] HEZAMI L K, CAPART R. Removal of chromium(Ⅵ) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies[J]. J Hazard Mater, 2005, 123: 223-231.

[16] MOHAN D, SINGH K P, SINGH V K. Using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 1027-1042.

[17] SHARMA Y C, WENG C H. Removal of chromium(Ⅵ) from water and wastewater by using riverbed sand: kinetic and equilibrium studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142: 449-454.

[18] SINGH, T S, PANT K K. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of As(Ⅲ) on activated alumina[J]. Separat Purif Technol, 2004, 36(2): 139-147.

[19] THIRUNAVUKKARASU O S, RARAHAVAN V T, SUBRAMANIAN K S, et al. Arsenic removal in drinking water-impacts and novel removal technologies[J]. Energy Sour, 2005, 27: 209-219.

[20] GUPTA V K, SAINI V K, JAIN N. Adsorption of As(Ⅲ) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand[J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 288: 55-60.

[21] SRIVASTAVA S K, GUPTA V K, MOHAN D. Removal of lead and chromium by activated slag: a blast-furnace waste[J]. J Environ Eng, 1997, 123(5): 469-478.

[22] GOLDBERG S, JOHNSTON C T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modelling[J]. J Colloid Interface Sci, 2001, 234(1): 204-216.

(收稿日期: 2010-12-03 编辑: 高渭文)