

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第7期

Vol.34 No.7

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

|                                                                             |                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 唐山市大气颗粒物 OC/EC 浓度谱分布观测研究 .....                                              | 郭育红, 辛金元, 王跃思, 温天雪, 李杏茹, 封孝信 (2497)              |
| 北京东灵山地区主要大气污染物浓度变化特征 .....                                                  | 于阳春, 胡波, 王跃思 (2505)                              |
| 奥运前期与奥运期间北京市大气细颗粒物特征比较分析 .....                                              | 张菊, 欧阳志云, 苗鸿, 王效科, 任玉芬, 宋文质 (2512)               |
| 华东森林及高山背景区域臭氧变化特征及影响因素 .....                                                | 苏彬彬 (2519)                                       |
| 北京市居家空气微生物粒径及分布特征研究 .....                                                   | 方治国, 孙平, 欧阳志云, 刘芄, 孙力, 王小勇 (2526)                |
| 民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究 .....                                              | 海婷婷, 陈颖军, 王艳, 田崇国, 林田 (2533)                     |
| 醇类汽油车醇醛酮、芳香烃和烯烃类排放的试验研究 .....                                               | 张凡, 王建海, 王小臣, 王建昕 (2539)                         |
| 微波解吸-催化燃烧净化甲苯研究 .....                                                       | 曹晓强, 张浩, 黄学敏 (2546)                              |
| 生物滴滤池对 BTEX 的去除及相应细菌群落分析 .....                                              | 李建军, 廖东奇, 许玫英, 孙国萍 (2552)                        |
| 炼油厂废水处理站挥发性羰基化合物成分谱研究 .....                                                 | 周博宇, 刘旺, 王伯光, 周咪, 黄青, 周磊 (2560)                  |
| 春季东、黄海溶解甲烷的分布和海气交换通量 .....                                                  | 曹兴朋, 张桂玲, 马啸, 张国玲, 刘素美 (2565)                    |
| 千岛湖湖泊区水体季节性分层特征研究 .....                                                     | 董春颖, 虞左明, 吴志旭, 吴春金 (2574)                        |
| 新安江流域土地利用结构对水质的影响 .....                                                     | 曹芳芳, 李雪, 王东, 赵越, 王玉秋 (2582)                      |
| 长江中下游草型湖泊浮游植物群落及其与环境因子的典范对应分析 .....                                         | 孟睿, 何连生, 过龙根, 席北斗, 李中强, 舒俭民, 刁晓君, 李必才 (2588)     |
| 河口盐度梯度下溶解态核酸的微生物可利用性 .....                                                  | 杨青青, 李朋辉, 黄清辉 (2597)                             |
| 水藻暴发的影响因素定量化研究初步 .....                                                      | 张卓, 宋志尧, 黄昌春, 俞肇元 (2603)                         |
| 深水型水库藻类功能组时空演替及生境变化的影响 .....                                                | 卢金锁, 胡亚潘 (2611)                                  |
| 结合水体光学分类反演太湖总悬浮物浓度 .....                                                    | 周晓宇, 孙德勇, 李云梅, 李俊生, 龚绍琦 (2618)                   |
| Subwet 模型在人工湿地设计中的应用 .....                                                  | 李慧峰, 黄津辉, 林超 (2628)                              |
| 白洋淀荷茎叶提取液对铜绿微囊藻及四尾栅藻化感效应 .....                                              | 何连生, 孟繁丽, 刁晓君, 李一葳, 孟睿, 席北斗, 舒俭民 (2637)          |
| 苦草 ( <i>Vallisneria spiralis</i> ) 对城市缓流河道黑臭底泥理化性质的影响 .....                 | 许宽, 刘波, 王国祥, 马久远, 曹勋, 周峰 (2642)                  |
| 铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究 .....                                             | 汤洁, 王卓行, 徐新华 (2650)                              |
| 铁铜催化剂非均相 Fenton 降解苯酚及机制研究 .....                                             | 杨岳主, 李玉平, 杨道武, 段锋, 曹宏斌 (2658)                    |
| 不同形态无机氮对水中微量药物安替比林光降解效能影响 .....                                             | 赵倩, 陈超, 封莉, 张立秋 (2665)                           |
| 邻苯二甲酸二甲酯的紫外光-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 降解机制研究 .....                     | 刘青, 陈成, 陈泓哲, 杨绍贵, 何欢, 孙成 (2670)                  |
| 二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd <sup>2+</sup> 离子的吸附研究 .....                        | 张萌, 杨亚提, 秦睿, 王力, 张增强, 李忠宏, 李荣华, 孟昭福 (2677)       |
| 酸化蛭石的表面有机修饰及其对疏水性微污染物的吸附 .....                                              | 蒋争明, 于旭彪, 胡芸, 任源, 李雪辉, 韦朝海 (2686)                |
| 基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni <sup>2+</sup> 的吸附性能 .....                                | 张永利, 王承智, 史册, 尚玲玲, 马瑞, 董婉莉 (2694)                |
| 树皮支持的厌氧生物法去除地下水中的高氯酸盐 .....                                                 | 王蕊, 刘菲, 陈楠, 陈鸿汉 (2704)                           |
| Cr(VI) 污染地下水修复的 PRB 填料实验研究 .....                                            | 朱文会, 董良飞, 王兴润, 翟亚丽 (2711)                        |
| 化学沉淀法去除稀土湿法冶炼废水中钙与高浓度氨氮研究 .....                                             | 王浩, 成官文, 宋晓薇, 徐子涵, 蒙金结, 董传强 (2718)               |
| 镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究 .....                                                         | 陈安安, 周少奇, 黄鹏飞 (2729)                             |
| HRT 对 A <sup>2</sup> O 工艺中典型多环麝香迁移转化的影响 .....                               | 刘鹏程, 黄满红, 陈东辉, 陈亮 (2735)                         |
| 发酵液作为 EBPR 碳源的动力学模拟 .....                                                   | 张超, 陈银广 (2741)                                   |
| 强化污泥利用水解反应器改善碳源与污泥减量作用研究 .....                                              | 熊娅, 王强, 宋英豪, 朱民, 林秀军 (2748)                      |
| 污泥胞外聚合物的提取方法及其对污泥脱水性能的影响 .....                                              | 周俊, 周立祥, 黄焕忠 (2752)                              |
| 不同粒径铁铝泥对砷(Ⅲ)的吸附效果 .....                                                     | 林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 王昌辉, 裴元生 (2758)                     |
| 我国畜禽粪便污染的区域差异与发展趋势分析 .....                                                  | 仇焕广, 廖绍攀, 井月, 栾江 (2766)                          |
| 浙北平原富硒土壤资源区硒来源的定量分离 .....                                                   | 徐明星, 潘卫丰, 岑静, 马学文 (2775)                         |
| 三江平原土地利用方式变化对土壤锰形态影响 .....                                                  | 张仲胜, 吕宪国, 宋晓林 (2782)                             |
| 吉林前郭水田土壤有机碳垂直分布规律和储量研究 .....                                                | 汤洁, 张雯辉, 李昭阳, 张楠, 胡猛 (2788)                      |
| 关中地区农田土壤有机碳固存速率及影响因素: 以陕西武功县为例 .....                                        | 张晓伟, 许明祥 (2793)                                  |
| 三峡库区不同林草措施土壤活性有机碳及抗蚀性研究 .....                                               | 黄茹, 黄林, 何丙辉, 周立江, 于传, 王峰 (2800)                  |
| 土壤自养微生物同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: <sup>14</sup> C 连续标记法 .....                       | 史然, 陈晓娟, 吴小红, 简燕, 袁红朝, 葛体达, 隋方功, 童成立, 吴金水 (2809) |
| 西南丘陵区保护性耕作下小麦农田土壤呼吸及影响因素分析 .....                                            | 张赛, 张晓雨, 王龙昌, 罗海秀, 周航飞, 马仲炼, 张翠微 (2815)          |
| 丹江口水库迁建区土壤有机氯农药的分布特征及风险评价 .....                                             | 李子成, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 赵艳民, 时瑶 (2821)                |
| 农药企业场地苯系物污染风险及调控对策 .....                                                    | 庞博, 王铁宇, 杜立宇, 谭冰, 朱朝云, 吕永龙 (2829)                |
| 水分管理对硫铁镉在水稻根区变化规律及其在水稻中积累的影响 .....                                          | 张雪霞, 张晓霞, 郑煜基, 王荣萍, 陈能场, 卢普相 (2837)              |
| 硝酸盐对沉积物中有机物氧化减量及微生物群落结构的影响 .....                                            | 刘近, 邓代永, 孙国萍, 刘永定, 许玫英 (2847)                    |
| 零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用 .....                                              | 周庆, 陈杏娟, 郭俊, 孙国萍, 许玫英 (2855)                     |
| 2 株好氧反硝化菌的筛选及其强化贫营养生物膜脱氮效果 .....                                            | 全向春, 岑艳, 钱殷 (2862)                               |
| 反硝化聚磷菌快速富集、培养及其荧光原位杂交技术鉴别 .....                                             | 刘立, 汤兵, 黄绍松, 付丰连, 张启泰, 黎健彬, 罗建中 (2869)           |
| 1 株反硝化除磷菌的鉴定及其反硝化功能基因研究 .....                                               | 张倩, 王弘宇, 桑穗姣, 李孟, 杨开, 马放 (2876)                  |
| 1 株高效 BBP 降解菌的分离与特性研究 .....                                                 | 陈湖星, 杨雪, 张凯, 钟秋, 郭佳, 王攀, 熊丽, 刘德立 (2882)          |
| 微生物-化学水解联合作用下烟嘧磺隆的降解 .....                                                  | 张小林, 李咏梅, 袁志文 (2889)                             |
| 扑草净降解菌的分离、筛选与鉴定及降解特性初步研究 .....                                              | 周际海, 孙向武, 胡锋, 李辉信 (2894)                         |
| 固定化 <i>Lysinibacillus cresolovorans</i> 的 PVA-SA-PHB-AC 复合载体制备及间甲酚的降解 ..... | 李婷, 任源, 韦朝海 (2899)                               |
| 生物破乳菌 <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 表面活性物质提取与其破乳特性分析 .....                  | 黄翔峰, 张树聪, 彭开彰, 陆丽君, 刘佳 (2906)                    |
| A <sup>2</sup> O 工艺活性污泥中可培养丝状细菌的多样性 .....                                   | 高莎, 金德才, 赵志瑞, 齐嵘, 彭霞薇, 白志辉 (2912)                |
| 生活垃圾堆肥渗滤液污染物组成与演化规律研究 .....                                                 | 李丹, 何小松, 席北斗, 魏自民, 潘红卫, 赵国鹏, 崔东宇 (2918)          |
| 专辑征稿通知 (2551) 《环境科学》征稿简则 (2685) 《环境科学》征订启事 (2868) 信息 (2875)                 |                                                  |

# 铁铜催化剂非均相 Fenton 降解苯酚及机制研究

杨岳主<sup>1,2</sup>, 李玉平<sup>2\*</sup>, 杨道武<sup>1</sup>, 段锋<sup>2</sup>, 曹宏斌<sup>2\*</sup>

(1. 长沙理工大学化学与生物工程学院, 长沙 410004; 2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190)

**摘要:** 通过浸渍法制备了负载于活性炭(AC)上的金属催化剂 Fe/AC、Cu/AC 和 Fe-Cu/AC, 并通过 X 射线衍射(XRD)、物理吸附仪及 X 射线光电子能谱(XPS)对其进行了表征. 研究了非均相 Fenton 反应催化  $H_2O_2$  降解苯酚废水的工艺参数, 并通过中间产物分析和电子自旋共振谱(ESR)探讨了过程反应机制. 实验表明, Cu/AC 催化剂中铜主要以 CuO 形式存在, Fe/AC 中铁以多价态形式存在, 以无定形形态分散于活性炭中. Fe/AC、Cu/AC 和 Fe-Cu/AC 催化过氧化氢降解苯酚 60 min 内降解率分别达到 96.7%、77.5% 和 99%; Cu/AC 和 Fe-Cu/AC 催化剂中活性组分铜和铁有一定溶出, 而 Fe/AC 中活性组分铁溶出很少, 苯酚降解主要是以非均相催化为主, 同时在三轮循环实验后的苯酚降解率仍然高达 93% 以上, 显示了良好的催化稳定性. 在优化条件 pH=3、 $T=303\text{ K}$  及初始  $H_2O_2$  为  $4.38\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  下, Fe/AC 催化过氧化氢对苯酚和 TOC 去除率分别达到 97% 和 53%, 没有催化剂时苯酚几乎不降解. ESR 结果表明 Fe/AC 催化过氧化氢产生了羟基自由基, 证明苯酚降解是以羟基自由基氧化为主; 通过高效液相色谱(HPLC)检测苯酚降解中间产物主要有邻苯二酚、对苯二酚和对苯醌, 推测苯酚降解途径主要为邻位和对位的羟基取代反应.

**关键词:** 活性炭; 酚类废水; 非均相 Fenton; 高级氧化; 催化剂

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)07-2658-07

## Degradation of Phenol with a Fe/Cu-Catalytic Heterogeneous-Fenton Process

YANG Yue-zhu<sup>1,2</sup>, LI Yu-ping<sup>2</sup>, YANG Dao-wu<sup>1</sup>, DUAN Feng<sup>2</sup>, CAO Hong-bin<sup>2</sup>

(1. School of Chemical and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410004, China; 2. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** The catalysts of Fe/AC, Cu/AC and Fe-Cu/AC with active carbon as support were prepared by a wet impregnation method, and were characterized using X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements; the catalytic heterogeneous-Fenton processes of phenol degradation with these catalysts were also investigated, and the degradation mechanism was discussed with analysis of intermediate products and electron spin resonance (ESR) measurement. The results showed that the active component states varied in different catalysts; CuO was the main state of Cu in Cu/AC and Fe exhibited various valence states in Fe/AC. The degradation rate of phenol with Fe/AC, Cu/AC and Fe-Cu/AC as catalyst in the initial 60 min reached 96.7%, 77.5% and 99%, respectively; the dissolution of a little active-component metal was found in Cu/AC and Fe-Cu/AC, but little Fe in Fe/AC was dissolved; the degradation of phenol was performed by heterogeneous Fe/AC instead of dissolved Fe, and the degradation rate was above 93% after Fe/AC was used for three cycle runs, showing a stable catalytic activity. Under the optimum conditions of pH=3,  $T=303\text{ K}$ , and  $4.38\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ , the removal of phenol and TOC in the Fe/AC-catalytic Fenton process could reach 97% and 53%, respectively, while little phenol was degraded without catalyst. The ESR results indicated that hydroxyl radical was produced in the catalytic decomposition of  $H_2O_2$  with Fe/AC as catalyst, demonstrating that the degradation of phenol mainly followed an oxidation pathway of hydroxyl radical; intermediates such as hydroquinone, *p*-benzenequinone and catechol were obtained, and the results showed that ortho- and para-substitution reaction by hydroxyl might be the main mechanism of phenol oxidation.

**Key words:** activated carbon; phenolic wastewater; heterogeneous Fenton; advanced oxidation; catalyst

酚类废水产生于造纸、农药及煤化工等多种生产过程, 这类废水不仅毒性大, 而且具有致癌、致畸以及致突变的潜在毒性<sup>[1]</sup>. 采用驯化和构建的高效菌尽管能降解酚类有机物, 但是容易受到高浓度酚类有机物抑制, 以强氧化性自由基(主要是 $\cdot\text{OH}$ )为氧化剂的高级氧化技术(AOPs)对于酚类废水处理效果显著而受到关注<sup>[2~5]</sup>.  $\cdot\text{OH}$ 作为强氧化剂, 其氧化还原电势为  $2.8\text{ V/SHE}$ , 仅次于  $\text{F}_2$ , 可以无选择地与许多有机物发生去氢反应、亲电加成、取代

反应和电子转移反应, 进而将有机物彻底矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  或者氧化分解为易生物降解产物<sup>[6]</sup>. 传统 Fenton 技术<sup>[7]</sup> 主要利用  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成  $\cdot\text{OH}$ , 因其操作条件温和, 处理效果好以及环境友好等特点, 已广泛应用于有机废水的处理<sup>[1, 8, 9]</sup>. 但传

收稿日期: 2012-10-17; 修订日期: 2012-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20607023, 21177130)

作者简介: 杨岳主(1988~), 男, 硕士, 主要研究方向为高级催化氧化, E-mail: y492156293@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: ypli@home.ipe.ac.cn

统 Fenton 技术通常限制在 pH 为 2~4 范围内,而且反应过程中产生铁泥,需要进一步地分离和处理,为此学者提出非均相 Fenton 以解决上述问题<sup>[10~14]</sup>.但是,非均相 Fenton 反应  $\text{H}_2\text{O}_2$  利用率较低,其  $\text{H}_2\text{O}_2$ /污染物(摩尔比)高达 1 000~6 000<sup>[15]</sup>,反应一般需要在 40℃ 以上进行<sup>[16]</sup>,因此,研究在室温下进行高效反应的新型非均相催化剂,并提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  利用率具有重要意义.

活性炭(AC)具有较高的比表面积,价格低廉,以及良好的吸附性能,是比较好的催化剂载体<sup>[17~19]</sup>.本研究选择活性炭作为载体,制备了铁铜/活性炭催化剂,在常温下实现了苯酚高效非均相类 Fenton 降解,考察了温度、pH 及  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量等因素对苯酚的降解效果的影响,并证明反应主要以非均相催化为主,初步推测了苯酚的降解机制及途径.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

苯酚、85% 磷酸、30% 过氧化氢、硝酸铁、硝酸铜均为分析纯,购于西陇化工股份有限公司.活性炭(AC)、邻苯二酚、对苯二酚和对苯醌购于 Alfa-Aesar. AC 用稀盐酸浸泡 24 h 去除杂质,用去离子水洗涤至中性,烘干备用.

### 1.2 实验流程

催化剂的制备采用浸渍法.分别称取一定量的 AC 浸渍于硝酸铁、硝酸铜或者硝酸铁和硝酸铜的混合溶液,充分搅拌均匀后,室温静置 24 h,在 100℃ 下干燥 12 h,氮气气氛中 300℃ 煅烧 3 h,洗涤干燥,得到的催化剂分别标记为 Fe/AC、Cu/AC、Fe-Cu/AC.

将酚类模拟废水( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )倒入棕色广口试剂瓶(避免光照),加入催化剂,恒温水浴搅拌过夜,达到吸附饱和后,用稀  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  调节溶液 pH;加入一定量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为反应起点,不同时间间隔取样.样品加入少量  $\text{MnO}_2$  分解样品中  $\text{H}_2\text{O}_2$  终止反应,0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后 HPLC 测有机物浓度.

### 1.3 分析方法

苯酚及降解中间产物的测定采用高效液相色谱(HPLC),SB-C18 柱,流动相为 25% 甲醇和 75% 超纯水( $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  磷酸),流速为  $0.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,检测波长为 215 nm 和 254 nm,柱温 35℃.有机物浓度通过标准曲线确定.采用康塔物理吸附仪(Quantachrome-IQ)测定样品在 77 K 下氮气吸附脱附等温线,通过 BET 方程计算样品的比表面积,总

孔容通过相对压力  $P/P_0 = 0.99$  附近的  $\text{N}_2$  吸附量计算,采用骤冷固体密度函数理论(QSDFT)分析孔径分布,采用  $t$ -plot 模型计算微孔体积和微孔表面积.通过 X 射线衍射仪(X'Pert PRO MPD)对样品进行晶相分析(测试参数:管电压 40 kV,管电流 20 mA,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ,扫描范围  $10^\circ \sim 90^\circ$ ).样品中金属的价态通过 VG Scientific ESCALAB 250Xi 型光电子能谱仪(XPS)分析.实验参数:激发源为 Al  $\text{K}\alpha$  X 射线,全谱和各元素的精细谱扫描步长分别为 1 eV 和 0.05 eV,恒定分析能分别为 100 eV 和 20 eV,电子结合能用污染碳的  $\text{C}_{1s}$  峰(284.8 eV)校正.总有机碳(TOC)采用岛津 TOC-V<sub>CPH</sub> 测定仪测定.催化剂金属含量以及反应溶解金属含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, Perkin Elmer Optima 5300DV)测定;溶出  $\text{Fe}^{2+}$  含量采用邻菲罗啉分光光度法测定.采用 DMPO 作为自由基自旋捕获剂,自由基加合物采用 ESR 波谱测定. X-波段 Bruker E-500 波谱仪的操作条件如下:磁场中心  $3480 \times 10^{-4} \text{ T}$ ;微波功率 0.010 09 W;时间常数 0.040 96 s.

## 2 结果与讨论

### 2.1 AC 负载金属催化剂孔道结构及晶型特征

图 1 为 AC 及 AC 负载金属的催化剂氮气吸附脱附曲线及孔径分布图,介孔及微孔孔径分布采用  $t$ -plot 模型计算.所有等温线均为 I 型,并带有 H4 型回滞环.从孔径分布图可知,AC 主要为微孔结构( $<2 \text{ nm}$ ),同时也含少量介孔( $2 \sim 50 \text{ nm}$ ).表 1 为样品孔道结构特征,AC 负载金属后,比表面积及孔容均有所下降,说明负载金属后,少量孔道堵塞.

图 2 为催化剂的 XRD 图,从中可知,催化剂在  $20^\circ \sim 30^\circ$  间较宽的峰可归结为无定形碳,AC 各处衍射峰有可能是由微孔或大孔衍射形成;而 Cu/AC 在  $36.4^\circ$ 、 $42.1^\circ$ 、 $61.2^\circ$  特征衍射峰明显,晶型良好,与 JCPDS 标准卡片 780428 相符,铜主要以 CuO 形式存在;Fe/Cu/AC 催化剂同样出现 CuO 特征峰,但是峰型较低而且不明显,可能是因为 Fe 的存在阻碍 Cu 团聚长成晶体;而 Fe/AC 催化剂未出现明显 Fe 氧化物特征峰,说明 Fe 主要以无定形形态存在.

图 3 为 Fe/AC 样品  $\text{Fe}2p$  的 XPS,经拟合分峰,该样品在 710.8 eV 和 712.7 eV 处的峰分别对应 Fe(II)和 Fe(III) $2p_{3/2}$  峰,724 eV 和 726 eV 处峰分别对应 Fe(II)和 Fe(III) $2p_{1/2}$  峰<sup>[20]</sup>,说明 Fe/AC 中铁以多价态形式存在.

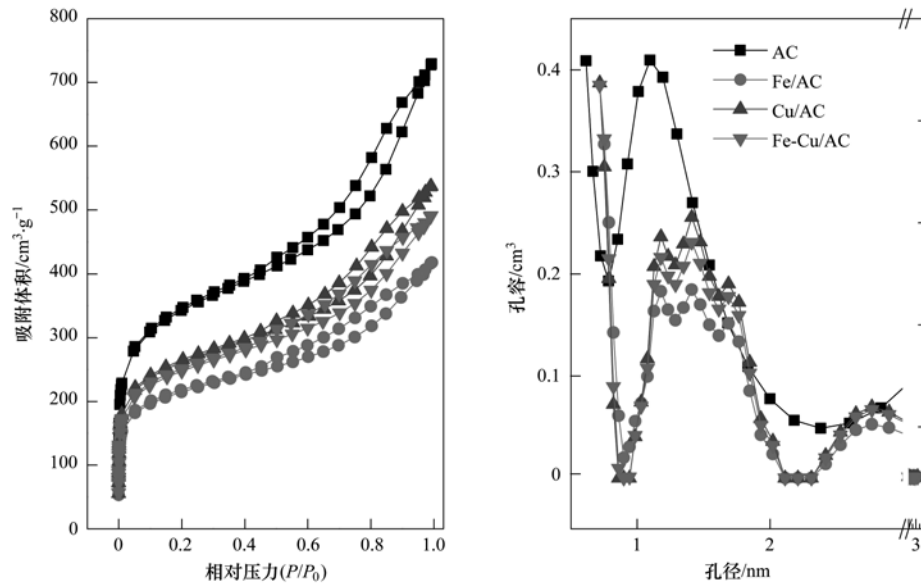


图 1 催化剂氮气吸附/脱附等温线及孔径分布

Fig. 1 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of catalysts

表 1 催化剂物理性能

Table 1 Physical properties of the catalysts

| 样品       | $\omega(\text{Fe})$<br>/% | $\omega(\text{Cu})$<br>/% | 比表面积<br>$/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 总孔容<br>$/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | 微孔孔容<br>$/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | 介孔孔容<br>$/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
|----------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| AC       | —                         | —                         | 1 232.5                                   | 1.13                                      | 0.34                                       | 0.79                                       |
| Cu/AC    | —                         | 10                        | 941.9                                     | 0.83                                      | 0.24                                       | 0.59                                       |
| Fe/AC    | 4.1                       | —                         | 779.1                                     | 0.76                                      | 0.21                                       | 0.55                                       |
| Fe-Cu/AC | 5                         | 7.5                       | 893.1                                     | 0.65                                      | 0.23                                       | 0.42                                       |

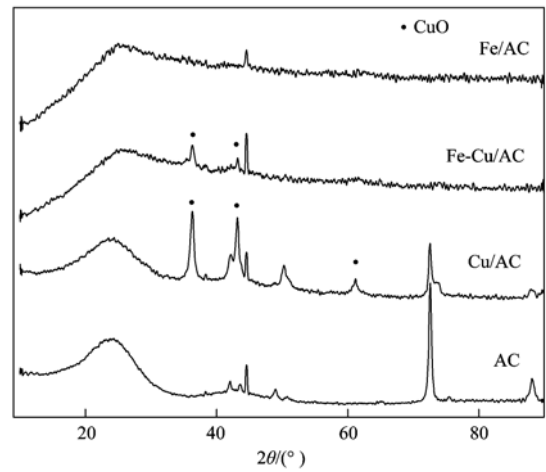


图 2 不同催化剂 XRD 图谱

Fig. 2 XRD images of catalysts

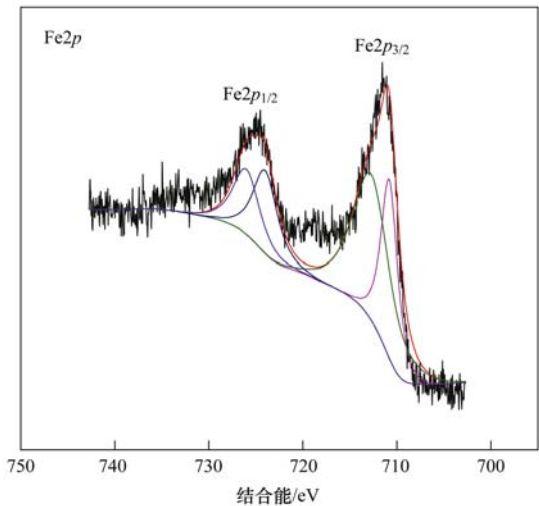


图 3 Fe/AC 催化剂 Fe2p XPS 图谱

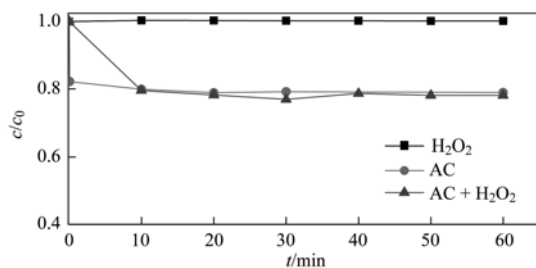
Fig. 3 Fe2p XPS spectra of Fe/AC catalysts

2.2 催化剂降解效果

图 4 为  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、AC 以及二者同时存在对苯酚的去除效果。从中可知,AC 较大的比表面积有利于苯酚的吸附,活性炭吸附苯酚在 10 min 左右即达到饱和,吸附容量达到  $40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。AC 加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  后,溶液中苯酚浓度随时间的变化曲线与 AC 吸附苯酚的

曲线基本重合,表明苯酚浓度的降低主要是由于吸附作用,AC 直接催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$  的效果不明显,可能是由于研究的时间较短(60 min)。Ramirez 等<sup>[10]</sup>的研究表明,活性炭能够催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解有机污染物,但是降解速率非常缓慢。单独投加  $\text{H}_2\text{O}_2$  由于

其氧化还原电位较低,基本不与苯酚反应. 图 5 为不同催化剂降解苯酚效果,通过比较 3 种负载金属 AC 催化剂降解苯酚发现:Fe/AC 作为催化剂 60 min 降解苯酚效果达到 96.7%,而 Cu/AC 作为催化剂降解效果仅为 77.5%,同时发现 Fe/AC、Cu/AC 作为催化剂反应 60 min 后溶出  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  量分别为  $0.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $41.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,说明在酸性环境下铁相对于铜不容易溶出,这与文献[11]研究结果一致. 双金属 Fe-Cu/AC 催化剂表现出最佳的降解效果,60 min 内苯酚完全去除,TOC 去除率达到 60%. 这可能是因为掺杂铜增加了活性位点数量,并改变了铁系催化剂中颗粒的结构和价态<sup>[21]</sup>,另外溶出的金属也可能发生均相 Fenton 反应,使降解效果增加. 综合考虑降解效果及金属溶出情况,可以认为 Fe/AC 催化剂性能最好,后续实验以 Fe/AC 催化剂进行实验.



苯酚浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , AC 用量为  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  初始浓度为  $4.38 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

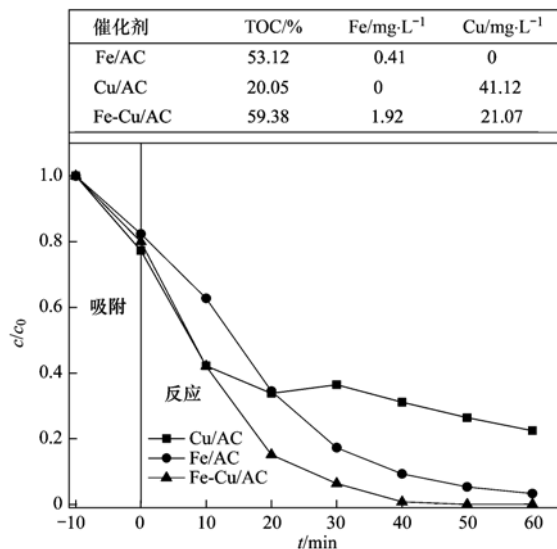
图 4  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、AC 及  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{AC}$  去除苯酚效果

Fig. 4 Phenol removal by  $\text{H}_2\text{O}_2$ , AC and  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{AC}$

## 2.3 Fe/AC 降解苯酚影响因素研究

### 2.3.1 pH 的影响

在非均相 Fenton 反应中,  $\text{pH}$  值影响催化剂中金属的溶出以及  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解. 图 6 为不同  $\text{pH}$  条件下苯酚及 TOC 的去除效果. 从中可知,随着  $\text{pH}$  的增加,苯酚及 TOC 去除率下降. 当  $\text{pH} = 3$  时,催化剂对苯酚的降解效果最好,60 min 内苯酚去除率接近 100%,TOC 去除率达到 53%;当  $\text{pH} = 4$  时,TOC 去除率接近 40%;而当  $\text{pH} = 5$  时,苯酚的去除主要依赖 AC 的吸附作用,基本上不发生 Fenton 反应. 这可能是因为  $\text{pH}$  增加,  $\text{H}_2\text{O}_2$  容易无效分解成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ ,而不是形成  $\cdot\text{OH}$ ,从而使氧化能力下降. 另外,在  $\text{pH}$  分别为 3、4、5 条件下,ICP 测定溶出金属量分别为  $0.41$ 、 $0.30$ 、 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,邻菲罗啉显色法测定溶出金属中无  $\text{Fe}^{2+}$ ,说明溶出金属为  $\text{Fe}^{3+}$ ,为探讨均相 Fenton 反应对苯酚降解的影响,在相同

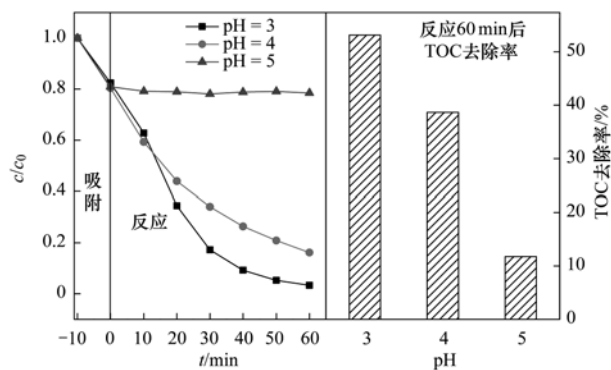


苯酚浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 催化剂用量为  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  初始浓度为  $4.38 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 插表为反应 60 min 后 TOC 去除率及金属溶出量

图 5 不同催化剂降解苯酚效果

Fig. 5 Phenol degradation by different catalysts

的条件下,加入与溶出金属等量的  $\text{Fe}^{3+}$ ,苯酚几乎无降解,说明 Fe/AC 降解苯酚主要是非均相 Fenton 反应生成  $\cdot\text{OH}$  起作用.



苯酚浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 催化剂用量为  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  初始浓度为  $4.38 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

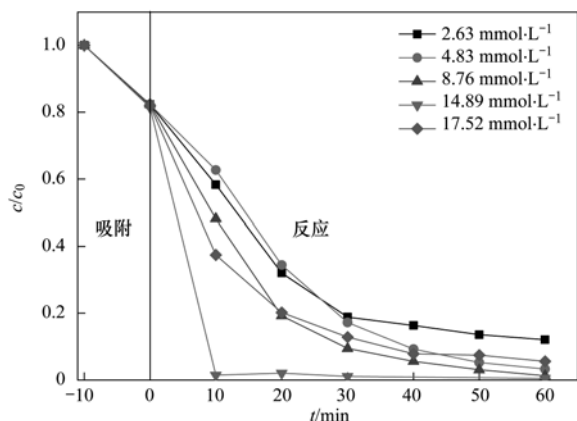
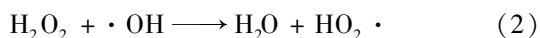
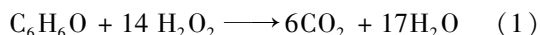
图 6 Fe/AC 不同  $\text{pH}$  条件降解苯酚效果

Fig. 6 Effect of  $\text{pH}$  on the degradation of phenol

### 2.3.2 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量的影响

图 7 为  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量对苯酚降解的影响,从中可知,苯酚的降解速率随  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量的增加而增大,这是因为随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  量的增加, Fenton 反应生成的  $\cdot\text{OH}$  数量增多,从而加速苯酚的降解. 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为将苯酚完全矿化的  $14.89 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时[式(1)],苯酚降解速率达到最大,1 h 内苯酚降解率达到 100%,TOC 去除达到 60%. 但是,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量继续增加到  $17.52 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,苯酚的降解速率反

而下降,这是因为过量的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 作为 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂,导致溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的数量减少[式(2)和式(3)]<sup>[22]</sup>.



苯酚浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 催化剂用量为  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=3$ ,  $T=303 \text{ K}$

图 7 不同 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量对 Fe/AC 降解苯酚影响

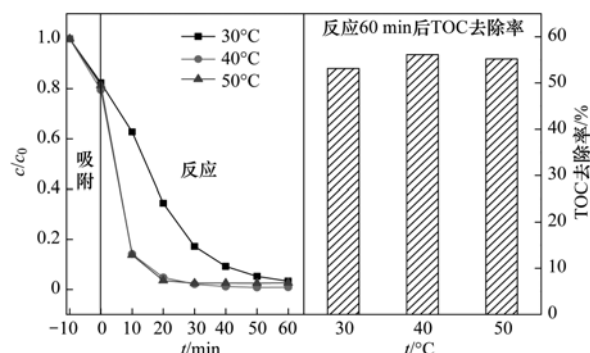
Fig. 7 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on the degradation of phenol

### 2.3.3 温度的影响

如图 8 所示,当温度从  $30^\circ\text{C}$  升高至  $40^\circ\text{C}$  时,苯酚的降解速率迅速增加;但继续升高温度至  $50^\circ\text{C}$  时,降解速度几乎不再变化. 同时发现 TOC 去除率并没有随着温度的升高而增加. 这可能是由于升高温度既有利于 Fenton 反应的快速进行,也加快了  $\text{H}_2\text{O}_2$  的无效分解. 温度的升高也使得铁溶出量大大增加,当温度为  $30$ 、 $40$  和  $50^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  溶出量分别为  $0.40$ 、 $4.76$  和  $10.31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  容易与羧酸络合,不能被  $\cdot\text{OH}$  降解,从而难以达到完全矿化<sup>[6]</sup>. 可以看出,  $30^\circ\text{C}$  时反应  $60 \text{ min}$  时苯酚降解率达到  $95\%$  以上, TOC 去除率大于  $50\%$ , 说明 Fe/AC 实现了苯酚的常温高效催化降解. 考虑到升温能耗的经济性和活性组分铁的溶出效应,所以  $30^\circ\text{C}$  为较合适的反应温度.

### 2.3.4 Fe/AC 催化剂稳定性

图 9 为 Fe/AC 降解苯酚循环实验,在最优条件下:  $\text{pH}=3$ , 温度为  $30^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为  $4.38 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  以及  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  Fe/AC. 每次反应结束,催化剂通过过滤分离,超纯水洗涤 3 次,  $60^\circ\text{C}$  烘干. 从图 9 可知,随着循环次数增加, Fe/AC 吸附能力明显下降,其吸附容量从  $36.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  下降至  $21.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $17.98 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,这是因为残余的中间产物吸附于 Fe/AC 表面,降低了碳材料的有效吸附面



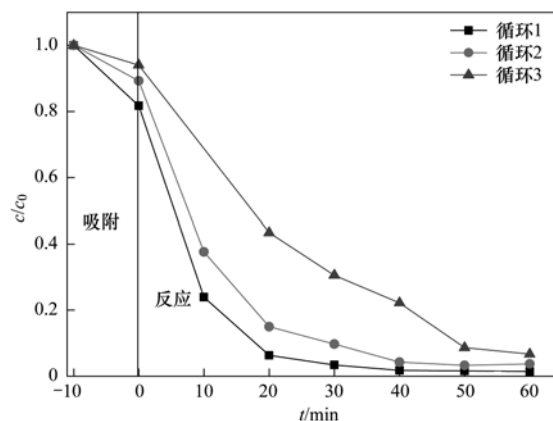
苯酚浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 催化剂用量为  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=3$ ,

$\text{H}_2\text{O}_2$  初始浓度为  $4.38 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 8 不同温度下苯酚降解效果

Fig. 8 Effect of temperature on the degradation of phenol

积,从而使吸附容量下降<sup>[23]</sup>. 同时,发现苯酚的降解速度也大幅下降,可能是由于有机物吸附于活性位点上或者铁的溶出导致催化剂失活<sup>[24]</sup>. 在 3 次循环实验后,  $1 \text{ h}$  内苯酚的降解率仍达到  $93\%$ , 说明该催化剂可循环使用,具有一定的稳定性.



苯酚浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 催化剂用量为  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

$\text{pH}=3$ ,  $T=303 \text{ K}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  初始浓度为  $4.38 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 9 Fe/AC 催化剂重复实验

Fig. 9 Reuse of catalyst Fe/AC

## 3 Fe/AC 降解苯酚机制及途径

图 10 为 Fe/AC 催化剂分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  的过程中进行 DMPO $\cdot\text{HO}\cdot$  加合物的 ESR 波谱图. 催化剂催化过程中,检测到一个明显的四重峰,峰强度比为  $1:2:2:1$ ,超精细分裂常数:  $\text{AN}=14.9 \text{ G}$  和  $\text{AH}=14.9 \text{ G}$ , 是典型的羟基自由基 ESR 信号<sup>[25]</sup>,从而可以确定体系中产生了  $\cdot\text{OH}$ . Fe/AC 催化剂分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生类 Fenton 反应<sup>[26]</sup>:

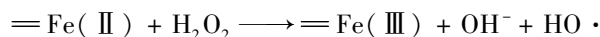


图 11 为 Fe/AC 对苯酚降解中间产物变化曲线,在  $1 \text{ h}$  内,苯酚去除率达到  $98\%$ . 根据文献

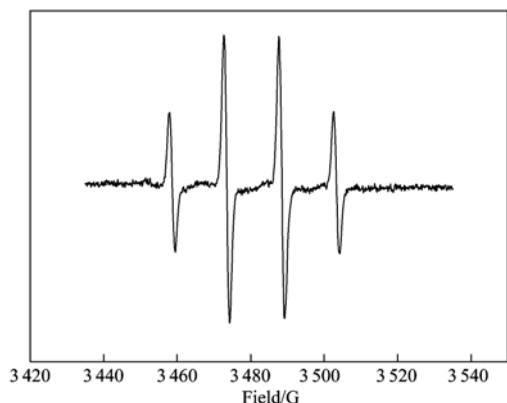


图 10 非均相催化剂 Fe/AC 生成自旋加合物  
DMPO·HO· 的 ESR 波谱

Fig. 10 ESR spectrum of spin adduct of DMPO·HO·  
produced by the Fe/AC heterogeneous catalyst

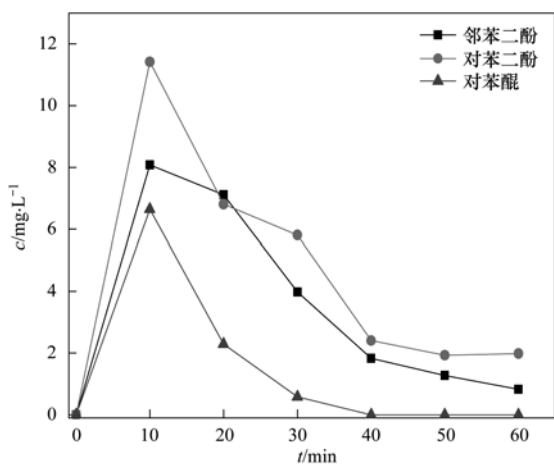


图 11 苯酚降解中间产物的浓度变化

Fig. 11 Concentration curves of the phenol degradation intermediates

[27],可初步推测苯酚可能的降解途径为:苯酚在·OH攻击下,在邻位或者对位发生去氢反应,生成邻苯二酚和对苯二酚;同时对苯二酚经过电子转移或者氧化作用得到对苯醌(图 12)。从图 11 可知,在前 10 min 内是一个快速降解过程,同时各中间产物的量均达到峰值;随着时间延长,苯酚降解速度明显下降,这是因为中间产物吸附于 Fe/AC 上,减少了可与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应的活性中心数量,同时中间产物和苯酚之间竞争作用也降低了苯酚的分解速度。另外,对苯二酚和对苯醌二者含量之和是邻苯二酚的 2 倍,说明主要发生的是苯酚的对位羟基取代反应。

#### 4 结论

通过浸渍法得到 Fe/AC、Cu/AC、Fe-Cu/AC 这 3 种催化剂,实现苯酚的常温非均相催化氧化。Cu/

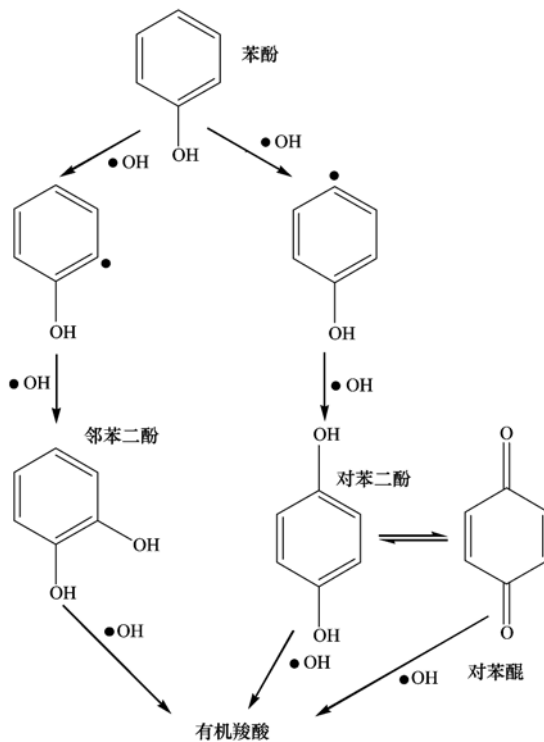


图 12 苯酚可能降解途径

Fig. 12 Possible degradation pathways of phenol

AC、Fe-Cu/AC 一定活性组分溶出,Fe/AC 金属溶出很少,且苯酚降解效率高,同时重复使用催化效率稳定性较好。对比平行实验和 ESR 结果表明,过程主要以非均相催化产生的羟基自由基氧化为主,中间产物分析可推测苯酚主要降解途径为邻位和对位的羟基取代反应。

#### 参考文献:

- [1] 任源, 韦朝海, 吴超飞, 等. 焦化废水水质组成及其环境学与生物学特性分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1094-1100.
- [2] 李海涛, 李玉平, 张安洋, 等. 新型非均相电-Fenton 技术深度处理焦化废水[J]. 环境科学, 2011, 32(1): 171-178.
- [3] 董宏. 电芬顿法处理船舶油废水的动力学及其仿真系统研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2008. 12-18.
- [4] 肖羽堂, 李志花, 许双双, 等. 太阳光/电-Fenton 法降解 H-acid 的表观动力学研究[J]. 环境化学, 2011, 30(2): 544-548.
- [5] 黄昱, 李小明, 杨麒, 等. 电-Fenton 法降解青霉素的动力学研究[J]. 环境化学, 2007, 26(5): 618-621.
- [6] Brillas, Oturan M A, Sireés I. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6570-6631.
- [7] Fenton H J H. LXXIII-Oxidation of tartaric acid in presence of iron[J]. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1894, 65: 899-910.
- [8] 孙大贵, 陶长元, 刘作华, 等. 活性炭-Fenton 组合法去除水中 PAEs 的研究[J]. 环境科学, 2007, 28(12): 2734-2739.

- [9] 韦朝海, 陈传好, 王刚, 等. Fenton 试剂催化氧化降解含硝基苯废水的特性[J]. 环境科学, 2001, **22**(5): 60-64.
- [10] Ramirez J H, Maldonado-Hódar F J, Pérez-Cadenas A F, *et al.* Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, **75**(3-4): 312-323.
- [11] Melero J A, Calleja G, Martínez F, *et al.* Nanocomposite of crystalline  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and CuO particles and mesostructured SBA-15 silica as an active catalyst for wet peroxide oxidation processes [J]. Catalysis Communications, 2006, **7**(7): 478-483.
- [12] Dantas T L P, Mendonça V P, José H J, *et al.* Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, **118**(1-2): 77-82.
- [13] Navalon S, Alvaro M, Garcia H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, **99**(1-2): 1-26.
- [14] Huang R X, Fang Z Q, Yan X M, *et al.* Heterogeneous sono-Fenton catalytic degradation of bisphenol A by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles under neutral condition [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **197**: 242-249.
- [15] Dhakshinamoorthy A, Navalon S, Alvaro M, *et al.* Metal nanoparticles as heterogeneous Fenton catalysts [J]. ChemSusChem, 2012, **5**(1): 46-64.
- [16] Idel-aouad R, Valiente M, Yaacoubi A, *et al.* Rapid decolorization and mineralization of the azo dye C. I. Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(1): 745-750.
- [17] 李建旭, 韩永忠, 吴晓根, 等.  $\text{Fe}^{2+}$ /活性炭非均相 Fenton 试剂氧化法降解苯酚 [J]. 化工环保, 2011, **31**(4): 361-364.
- [18] 杨春维, 王栋, 王坤, 等. 非均相 Fenton 反应催化剂的制备及其催化性能 [J]. 化工环保, 2011, **31**(6): 557-560.
- [19] Zhang G S, Qu J H, Liu H J, *et al.*  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration [J]. Chemosphere, 2007, **68**(6): 1058-1066.
- [20] Grosvenor A P, Kobe B A, Biesinger M C, *et al.* Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds [J]. Surface and Interface Analysis, 2004, **36**(12): 1564-1574.
- [21] Costa R C C, Lelis M F F, Oliveira L C A, *et al.* Novel active heterogeneous Fenton system based on  $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (Fe, Co, Mn, Ni): The role of  $\text{M}^{2+}$  species on the reactivity towards  $\text{H}_2\text{O}_2$  reactions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **129**(1-3): 171-178.
- [22] Fan J, Guo Y H, Wang J J, *et al.* Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **166**(2-3): 904-910.
- [23] Nguyen T D, Phan N H, Do M H, *et al.* Magnetic  $\text{Fe}_2\text{MO}_4$  (M: Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **185**(2-3): 653-661.
- [24] Hassan H, Hameed B H. Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4 [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **171**(3): 912-918.
- [25] Kim J K, Metcalfe I S. Investigation of the generation of hydroxyl radicals and their oxidative role in the presence of heterogeneous copper catalysts [J]. Chemosphere, 2007, **69**(5): 689-696.
- [26] Xu L J, Wang J L. Magnetic nanoscaled  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol [J]. Environmental Science and Technology, 2012, **46**(18): 10145-10153.
- [27] Zazo J A, Casas J A, Mohedano A F, *et al.* Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(23): 9295-9302.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                        |                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Observation of Size Distribution of Atmospheric OC/EC in Tangshan, China .....                                                                                         | GUO Yu-hong, XIN Jin-yuan, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2497)          |
| Changing Characteristics of the Main Air Pollutants of the Dongling Mountain in Beijing .....                                                                          | YU Yang-chun, HU Bo, WANG Yue-si (2505)                               |
| Characteristic Comparative Study of Particulate Matters in Beijing Before and During the Olympics .....                                                                | ZHANG Ju, OUYANG Zhi-yun, MIAO Hong, <i>et al.</i> (2512)             |
| Characteristics and Impact Factors of O <sub>3</sub> Concentrations in Mountain Background Region of East China .....                                                  | SU Bin-bin (2519)                                                     |
| Studies on the Size Distribution of Airborne Microbes at Home in Beijing .....                                                                                         | FANG Zhi-guo, SUN Ping, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (2526)          |
| Emission Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Residential Coal Combustion and Its Influence Factors .....                                             | HAI Ting-ting, CHEN Ying-jun, WANG Yan, <i>et al.</i> (2533)          |
| Experimental Research on Alcohols, Aldehydes, Aromatic Hydrocarbons and Olefins Emissions from Alcohols Fuelled Vehicles .....                                         | ZHANG Fan, WANG Jian-hai, WANG Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2539)       |
| Combination Process of Microwave Desorption-Catalytic Combustion for Toluene Treatment .....                                                                           | CAO Xiao-qiang, ZHANG Hao, HUANG Xue-min (2546)                       |
| Removal of BTEX by a Biotrickling Filter and Analysis of Corresponding Bacterial Communities .....                                                                     | LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, XU Mei-ying, <i>et al.</i> (2552)          |
| Source Profile of Volatile Carbonyl Compounds in Wastewater Treatment Plant of an Oil Refinery .....                                                                   | ZHOU Bo-yu, LIU Wang, WANG Bo-guang, <i>et al.</i> (2560)             |
| Distribution and Air-Sea Fluxes of Methane in the Yellow Sea and the East China Sea in the Spring .....                                                                | CAO Xing-peng, ZHANG Gui-ling, MA Xiao, <i>et al.</i> (2565)          |
| Study on Seasonal Characteristics of Thermal Stratification in Lacustrine Zone of Lake Qiandao .....                                                                   | DONG Chun-ying, YU Zuo-ming, WU Zhi-xu, <i>et al.</i> (2574)          |
| Effects of Land Use Structure on Water Quality in Xin'anjiang River .....                                                                                              | CAO Fang-fang, LI Xue, WANG Dong, <i>et al.</i> (2582)                |
| Canonical Correspondence Analysis Between Phytoplankton Community and Environmental Factors in Macrophtic Lakes of the Middle and Lower Reaches of Yangtze River ..... | MENG Rui, HE Lian-sheng, GUO Long-gen, <i>et al.</i> (2588)           |
| Microbial Bioavailability of Dissolved Nucleic Acids Across the Estuarine Salinity Gradient .....                                                                      | YANG Qing-qing, LI Peng-hui, HUANG Qing-hui (2597)                    |
| Elementary Quantitative Study on Factors of Phytoplankton Bloom .....                                                                                                  | ZHANG Zhuo, SONG Zhi-yao, HUANG Chang-chun, <i>et al.</i> (2603)      |
| Spatiotemporal Succession of Algae Functional Groups and the Influence of Environment Change in a Deep-water Reservoir .....                                           | LU Jin-suo, HU Ya-pan (2611)                                          |
| Hyperspectral Remote Sensing of Total Suspended Matter Concentrations in Lake Taihu Based on Water Optical Classification .....                                        | ZHOU Xiao-yu, SUN De-yong, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (2618)           |
| Application of Subwet Model in the Design of Constructed Wetland .....                                                                                                 | LI Hui-feng, HUANG Jin-hui, LIN Chao (2628)                           |
| Allelopathic Effect of <i>Nelumbo nucifera</i> Stem and Leaf Tissue Extract on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Scenedesmus quadricauda</i> .....    | HE Lian-sheng, MENG Fan-li, DIAO Xiao-jun, <i>et al.</i> (2637)       |
| Influence of <i>Vallisneria spiralis</i> on the Physicochemical Properties of Black-odor Sediment in Urban Sluggish River .....                                        | XU Kuan, LIU Bo, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (2642)                 |
| Removal of Cr(VI) by Iron Filings with Microorganisms to Recover Iron Reactivity .....                                                                                 | TANG Jie, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua (2650)                           |
| Degradation of Phenol with a Fe/Cu-Catalytic Heterogeneous-Fenton Process .....                                                                                        | YANG Yue-zhu, LI Yu-ping, YANG Dao-wu, <i>et al.</i> (2658)           |
| Effect of Different Forms of Inorganic Nitrogen on the Photodegradation of Antipyrine in Water .....                                                                   | ZHAO Qian, CHEN Chao, FENG Li, <i>et al.</i> (2665)                   |
| Degradation Mechanisms of Dimethyl Phthalate in the UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> System .....                                                                      | LIU Qing, CHEN Cheng, CHEN Hong-zhe, <i>et al.</i> (2670)             |
| Adsorption of Cd <sup>2+</sup> Ions in Aqueous by Diamine-Modified Ordered Mesoporous SBA-15 Particles .....                                                           | ZHANG Meng, YANG Ya-ti, QIN Rui, <i>et al.</i> (2677)                 |
| Surface Organic Modification of Acid Vermiculite and Its Adsorption of Hydrophobic Micro Pollutants in Aqueous Solutions .....                                         | JIANG Zheng-ming, YU Xu-biao, HU Yun, <i>et al.</i> (2686)            |
| Preparation of Porous Ceramics Based on Waste Ceramics and Its Ni <sup>2+</sup> Adsorption Characteristics .....                                                       | ZHANG Yong-li, WANG Cheng-zhi, SHI Ce, <i>et al.</i> (2694)           |
| Perchlorate Removal from Underground Water by Anaerobic Biological Reduction with Bark .....                                                                           | WANG Rui, LIU Fei, CHEN Nan, <i>et al.</i> (2704)                     |
| Experimental Study on the Remediation of Chromium Contaminated Groundwater with PRB Media .....                                                                        | ZHU Wen-hui, DONG Liang-fei, WANG Xing-run, <i>et al.</i> (2711)      |
| Removal of Calcium and High-strength Ammonia Nitrogen from the Wastewater of Rare-earth Elements Hydrometallurgical Process by Chemical Precipitation .....            | WANG Hao, CHENG Guan-wen, SONG Xiao-wei, <i>et al.</i> (2718)         |
| Leaching Kinetics of Josephinite Tailings with Sulfuric Acid .....                                                                                                     | CHEN An-an, ZHOU Shao-qi, HUANG Peng-fei (2729)                       |
| Effects of HRT on Fate of Typical Polycyclic Musk by A <sup>2</sup> O Process .....                                                                                    | LIU Peng-cheng, HUANG Man-hong, CHEN Dong-hui, <i>et al.</i> (2735)   |
| Kinetic Simulation of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Fermentation Broth as Carbon Source .....                                                            | ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (2741)                                     |
| Effluent Carbon Source Improvement and Sludge Reduction by Hydrolysis Reactor with Enhanced Sludge Utilization .....                                                   | XIONG Ya, WANG Qiang, SONG Ying-hao, <i>et al.</i> (2748)             |
| Optimization of Extracellular Polymeric Substance Extraction Method and Its Role in the Dewaterability of Sludge .....                                                 | ZHOU Jun, ZHOU Li-xiang, WONG Woo-chung (2752)                        |
| Effectiveness of Arsenite Adsorption by Ferric and Alum Water Treatment Residuals with Different Grain Sizes .....                                                     | LIN Lu, XU Jia-rui, WU Hao, <i>et al.</i> (2758)                      |
| Regional Differences and Development Tendency of Livestock Manure Pollution in China .....                                                                             | QIU Huan-guang, LIAO Shao-pan, JING Yue, <i>et al.</i> (2766)         |
| Quantitative Partitioning of Soil Selenium in the Selenium-Rich Area of Northern Zhejiang Plain .....                                                                  | XU Ming-xing, PAN Wei-feng, CENG Jing, <i>et al.</i> (2775)           |
| Effects of Land Use on Manganese Distribution and Fractions in Wetland Soil of Sanjiang Plain, Northeast China .....                                                   | ZHANG Zhong-sheng, LU Xian-guo, SONG Xiao-lin (2782)                  |
| Research on Vertical Distribution Pattern and Reserve of Organic Carbon in Paddy Field Soil of Qianguo, Jilin .....                                                    | TANG Jie, ZHANG Wen-hui, LI Zhao-yang, <i>et al.</i> (2788)           |
| Soil Organic Carbon Sequestration Rate and Its Influencing Factors in Farmland of Guanzhong Plain; A Case Study in Wugong County, Shanxi Province .....                | ZHANG Xiao-wei, XU Ming-xiang (2793)                                  |
| Effects of Biological Regulated Measures on Active Organic Carbon and Erosion-Resistance in the Three Gorges Reservoir Region Soil .....                               | HUANG Ru, HUANG Lin, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2800)                |
| Quantifying Soil Autotrophic Microbes-Assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous <sup>14</sup> C Labeling .....                      | SHI Ran, CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (2809)           |
| Analysis of Soil Respiration and Influence Factors in Wheat Farmland Under Conservation Tillage in Southwest Hilly Region .....                                        | ZHANG Sai, ZHANG Xiao-yu, WANG Long-chang, <i>et al.</i> (2815)       |
| Distribution Characteristics and Risk Evaluation of Organochlorine Pesticides in Soil from Relocation Areas of the Danjiangkou Reservoir .....                         | LI Zi-cheng, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2821)        |
| Risk Assessment and Countermeasure of BTEX in Pesticide Factory .....                                                                                                  | PANG Bo, WANG Tie-yu, DU Li-yu, <i>et al.</i> (2829)                  |
| Accumulation of S, Fe and Cd in Rhizosphere of Rice and Their Uptake in Rice with Different Water Managements .....                                                    | ZHANG Xue-xia, ZHANG Xiao-xia, ZHENG Yu-ji, <i>et al.</i> (2837)      |
| Effects of Nitrate on Organic Removal and Microbial Community Structure in the Sediments .....                                                                         | LIU Jin, DENG Dai-yong, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (2847)            |
| Zero-Valent Iron-Enhanced Azoreduction by the <i>Shewanella decolorationis</i> S12 .....                                                                               | ZHOU Qing, CHEN Xing-juan, GUO Jun, <i>et al.</i> (2855)              |
| Isolation, Identification of Two Aerobic Denitrifiers and Bioaugmentation for Enhancing Denitrification of Biofilm Under Oligotrophic Conditions .....                 | QUAN Xiang-chun, CEN Yan, QIAN Yin (2862)                             |
| Rapid Enrichment and Cultivation of Denitrifying Phosphate-Removal Bacteria and Its Identification by Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization Technology .....       | LIU Li, TANG Bing, HUANG Shao-song, <i>et al.</i> (2869)              |
| Identification of a Denitrifying Polyphosphate-accumulating Organism (DPAO) and Study on Its Denitrifying Functional Genes .....                                       | ZHANG Qian, WANG Hong-yu, SANG Wen-jiao, <i>et al.</i> (2876)         |
| Isolation and Characterization of a Highly Efficient BBP-degrading Bacterium .....                                                                                     | CHEN Hu-xing, YANG Xue, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2882)               |
| Degradation of Nicosulfuron by Combination Effects of Microorganisms and Chemical Hydrolysis .....                                                                     | ZHANG Xiao-lin, LI Yong-mei, YUAN Zhi-wen (2889)                      |
| Isolation, Screening and Identification of Prometryne-Degrading Bacteria and Their Degrading Characteristics .....                                                     | ZHOU Ji-hai, SUN Xiang-wu, HU Feng, <i>et al.</i> (2894)              |
| Preparation of PVA-SA-PHB-AC Composite Carrier and <i>m</i> -Cresol Biodegradation by Immobilized <i>Lysinibacillus cresolivorans</i> .....                            | LI Ting, REN Yuan, WEI Chao-hai (2899)                                |
| Extraction of Surface Active Substance and Analysis of Demulsifying Characteristics for the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 .....                    | HUANG Xiang-feng, ZHANG Shu-cong, PENG Kai-ming, <i>et al.</i> (2906) |
| Diversity of Culturable Filamentous Bacteria in the Activated Sludge from A <sup>2</sup> O Wastewater Treatment Process .....                                          | GAO Sha, JIN De-cai, ZHAO Zhi-rui, <i>et al.</i> (2912)               |
| Composition and Transformation of Leachates During Municipal Solid Waste Composting .....                                                                              | LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (2918)                |

# 《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7月15日 34卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 7 Jul. 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)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清华大学环境学院                                                                                                                               | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>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<br>北京市2871信箱(海淀区双清路<br>18号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE )<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街16号<br>邮政编码:100717                                                                                                                             | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>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<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com                                                                                                | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>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<br>(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

国内外公开发刊