

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第9期

Vol.34 No.9

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

利用PUF被动采样技术研究长三角城市群大气中多环芳烃的时空分布及来源 张利飞, 杨文龙, 董亮, 史双昕, 周丽, 张秀蓝, 李玲玲, 钮珊, 黄业茹 (3339)

FTIR对大气颗粒物PM_{2.5}中硝酸盐的定量分析 刘娜, 魏秀丽, 高闽光, 徐亮, 焦洋, 李胜, 童晶晶, 程巴阳 (3347)

福建茫荡山地区春季大气O₃、HONO、HCHO、H₂O₂对·OH的贡献率研究 刘昊, 王会祥 (3352)

水体类固醇雌激素污染现状研究进展 都韶婷, 金崇伟, 刘越 (3358)

嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查 闫幸, 余卫娟, 兰亚琼, 李立, 吕升, 叶朝霞, 张永明, 刘锐, 陈吕军 (3368)

上海食用鱼中短链氯化石蜡的污染特征 姜国, 陈来国, 何秋生, 孟祥周, 封永斌, 黄玉妹, 唐才明 (3374)

水体环境内毒素活性的鲎法定量检测及影响因素研究 张灿, 刘文君, 张明露, 田芳, 孙雯, 钱令嘉, 战锐 (3381)

四环素类抗生素对淡水绿藻的毒性作用 徐冬梅, 王艳花, 饶桂维 (3386)

光照对东海典型赤潮藻生长及硝酸还原酶活性的影响 李鸿妹, 石晓勇, 丁雁雁, 唐洪杰 (3391)

围隔实验中浒苔在不同营养盐条件下的生长比较 庞秋婷, 李凤, 刘湘庆, 王江涛 (3398)

长江口及邻近海域浮游植物色素分布与群落结构特征 赖俊翔, 俞志明, 宋秀贤, 韩笑天, 曹西华, 袁涌铨 (3405)

长江中下游湖泊超微型真核藻类遗传多样性研究 李胜男, 史小丽, 谢薇薇, 龚伊, 孔繁翔 (3416)

峡谷型水源水库的氮、磷季节变化及其来源分析 黄廷林, 秦昌海, 李璇 (3423)

九龙江河流-库区系统沉积物磷特征及其生态学意义 鲁婷, 陈能汪, 陈朱虹, 王龙剑, 吴杰忠 (3430)

氮在高含沙水向人工浅水湖泊补水期间的变化规律 陈友媛, 申宇, 杨世迎 (3437)

石灰石和黄铁矿-石灰石人工湿地净化河水的研究 张菁, 李睿华, 李杰, 胡俊松, 孙茜茜 (3445)

杭州湾潮滩湿地3种优势植物碳氮磷储量特征研究 邵学新, 李文华, 吴明, 杨文英, 蒋科毅, 叶小齐 (3451)

滇池优势挺水植物茭草和芦苇降解过程中DOM释放特征研究 谢理, 杨浩, 渠晓霞, 朱元荣, 鄢元波, 张明礼, 吴丰昌 (3458)

自来水处理工艺对溶解相中全氟化合物残留的影响 张鸿, 陈清武, 王鑫璇, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 刘国卿 (3467)

J市饮用水氯消毒副产物分析及其健康风险评价 李晓玲, 刘锐, 兰亚琼, 余素林, 文晓刚, 陈吕军, 张永明 (3474)

水中硫酸根及溶解氧质量浓度变化对管垢金属元素释放的影响 吴永丽, 石宝友, 孙慧芳, 张枝焕, 顾军农, 王东升 (3480)

重金属捕集剂对水中微量Hg(II)的处理研究 胡运俊, 盛田田, 薛晓芹, 谭丽莎, 徐新华 (3486)

聚合氯化铁-聚(环氧氯丙烷-二甲胺)复合絮凝剂在模拟水处理中的混凝特性研究 刘新新, 杨忠莲, 高宝玉, 王燕, 岳钦艳, 李倩 (3493)

镁铝复合脱色絮凝剂的微观结构形态及絮凝机制 桑义敏, 常雪红, 车越, 谷庆宝 (3502)

钴掺杂铁酸铋活化过硫酸盐降解水中四溴双酚A的研究 欧阳磊, 丁耀彬, 朱丽华, 唐和清, 廖海星 (3507)

以海泡石为载体的双金属多相类芬顿催化剂的制备及表征 宿程远, 李伟光, 刘兴哲, 王恺尧, 王勇 (3513)

氧化还原介体调控亚硝酸盐反硝化特性研究 赵丽君, 马志远, 郭延凯, 席振华, 杜海峰, 刘晓宇, 郭建博 (3520)

缓释碳源滤池用于二级出水的深度脱氮 唐蕾, 李彭, 左剑恶, 袁琳, 李再兴 (3526)

微膨胀对好氧颗粒污泥脱氮过程中N₂O产生量的研究 陈丽丽, 高大文 (3532)

Fenton试剂与CPAM联合调理对污泥脱水效果的影响研究 马俊伟, 刘杰伟, 曹芮, 岳东北, 王洪涛 (3538)

高效厌氧氨氧化颗粒污泥的动力学特性 唐崇俭, 熊蕾, 王云燕, 郑平 (3544)

内蒙古温带草原氮沉降的观测研究 张菊, 康荣华, 赵斌, 黄永梅, 叶芝祥, 段雷 (3552)

湘中矿区不同用地类型面源Cd输出负荷的原位实验研究 刘孝利, 曾昭霞, 陈喆, 铁柏清, 陈永稳, 叶长城 (3557)

蠡湖沉积物重金属形态及稳定性研究 王书航, 王雯雯, 姜霞, 宋倩文 (3562)

密云县境内潮河流域土壤重金属分析评价 于洋, 高宏超, 马俊花, 李迎霞, 莫雁, 孔彦鸿 (3572)

西北干旱区黄河沿岸典型工业带表土磁性特征及其环境意义 许淑婧, 张英, 余晔, 王博, 夏敦胜 (3578)

复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究 王浩, 潘利祥, 张翔宇, 李萌, 宋宝华 (3587)

湖南下水湾铅锌尾矿库优势植物重金属含量及富集特征 何东, 邱波, 彭尽晖, 彭亮, 胡凌霄, 胡瑶 (3595)

安太堡露天矿复垦地不同人工植被恢复下的土壤酶活性和肥力比较 王翔, 李晋川, 岳建英, 周小梅, 郭春燕, 卢宁, 王宇宏, 杨生权 (3601)

三苯基锡的微生物降解及其对降解菌的影响 叶锦韶, 田云, 尹华, 彭辉, 黄捷, 麻榆佳 (3607)

二氯甲烷降解菌 *Methylobacterium rhodesianum* H13 的分离鉴定及降解特性研究 刘洪霞, 朱润晔, 欧阳杜娟, 庄庆丰, 陈东之, 陈建孟 (3613)

引物选择对污泥微生物多样性分析的影响 徐爱玲, 吴等等, 宋志文, 任杰, 夏岩, 董珊珊, 刘梦 (3620)

钙铝类水滑石衍生复合氧化物的SO₂储存性能研究 曹琳, 王海滨, 解强 (3627)

基于转运站满负荷的北京市新东西城区生活垃圾物流优化方案研究 袁京, 李国学, 张红玉, 罗一鸣 (3633)

重金属污染土壤治理与生态修复论坛会议论文

多证据分析技术在场地重金属污染评价中的应用研究 姜林, 钟茂生, 朱笑盈, 姚珏君, 夏天翔, 刘辉 (3641)

我国城市不同功能区地表灰尘重金属分布及来源 李晓燕, 刘艳青 (3648)

黄河下游滩区开封段土壤重金属分布特征及其潜在风险评价 张鹏岩, 秦明周, 闫江虹, 胡长慧, 赵亚平 (3654)

青岛北站规划区原场地表层土壤重金属污染研究 朱磊, 贾永刚, 潘玉英 (3663)

某铅蓄电池厂土壤中铅的含量分布特征及生态风险 郑立保, 陈卫平, 焦文涛, 黄锦楼, 魏福祥 (3669)

某铅冶炼厂对周边土壤质量和人体健康的影响 周小勇, 雷梅, 杨军, 周广东, 郭广慧, 陈同斌, 万小铭, 梁琪, 乔鹏伟 (3675)

某铅蓄电池厂表土不同粒径中铅分布规律研究 岳希, 孙体昌, 黄锦楼 (3679)

原位生物稳定固化技术在铬污染场地治理中的应用研究 张建荣, 李娟, 许伟 (3684)

淋洗剂对多金属污染尾矿土壤的修复效应及技术研究 朱光旭, 郭庆军, 杨俊兴, 张晗芝, 魏荣菲, 王春雨, Marc Peters (3690)

铅蓄电池厂污染土壤中重金属铅的清洗及形态变化分析 任贝, 黄锦楼, 苗明升 (3697)

超声波辅助化学萃取对某工业场地铅污染土壤修复效果研究 王鑫杰, 黄锦楼, 刘志强, 岳希 (3704)

摩擦清洗修复铅污染土壤的参数优化及清洗效率评价 杨雯, 黄锦楼, 彭会清, 李思拓 (3709)

土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 徐应明, 王林, 孙约兵, 秦旭 (3716)

无机稳定剂对重金属污染土壤的化学稳定修复研究 曹梦华, 祝玺, 刘黄诚, 王琳玲, 陈静 (3722)

《环境科学》征稿简则(3404) 《环境科学》征订启事(3444) 信息(3492, 3551, 3696, 3715)

以海泡石为载体的双金属多相类芬顿催化剂的制备及表征

宿程远^{1,2}, 李伟光^{1,3}, 刘兴哲¹, 王恺尧¹, 王勇¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 广西师范大学环境与资源学院, 桂林 541004; 3. 城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心, 哈尔滨 150090)

摘要: 以活性艳蓝为目标污染物, 以改性海泡石为载体, 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浓度、 MnSO_4 浓度、尿素浓度、水浴温度、煅烧温度与煅烧时间为影响因素, 优化了均匀沉淀法制备双金属多相类芬顿催化剂的工艺条件, 并利用 SEM、XRD、FTIR 对催化剂进行了表征。结果表明, 随铁离子浓度的增大, 所制得催化剂金属离子活性越高。少量的锰掺杂可抑制 Fe_2O_3 粒径的增长, 提高催化剂的活性。尿素浓度增大, 使得晶粒的生成速率愈快, 有利于生成细小、均匀的金属颗粒。利用 Box-Behnken 实验得出催化剂制备的最佳工艺条件为: 硝酸铁浓度为 $0.18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 硫酸锰浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 尿素的浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 海泡石的投加量为 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 水浴温度为 100°C , 煅烧温度为 370°C , 煅烧时间为 3 h。SEM 表明本实验所采用的海泡石为 α 型海泡石, 可作为良好的催化剂载体; 在催化剂制得后, FTIR 图谱显示海泡石的纯度得到提高, 并出现了 Fe-O 的吸收峰。XRD 图谱表明, 在催化剂表面铁离子主要以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形式存在。

关键词: 改性海泡石; 多相类芬顿; 活性艳蓝; 均匀沉淀法; 响应曲面

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)09-3513-07

Preparation Bimetallic Heterogeneous Fenton-Like Catalyst as Sepiolite Supported and Its Surface Chemical Characterization

SU Cheng-yuan^{1,2}, LI Wei-guang^{1,3}, LIU Xing-zhe¹, WANG Kai-yao¹, WANG Yong¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Environment and Resources, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China; 3. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin 150090, China)

Abstract: The reactive brilliant blue was chosen as the probe pollutant. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ concentration, MnSO_4 concentration, urea concentration, water bath temperature, calcined temperature and time were as influencing factors, the process parameters of homogeneous precipitation method was optimized for the preparation of bimetallic heterogeneous Fenton-like catalyst as modified sepiolite supported. At the same time, surface chemical characteristics of catalyst were analyzed by SEM, FTIR and XRD. Results showed that: with increasing iron ion concentrations, the active ingredient of the catalyst increased. Adding small amount of manganese ion could inhibit the growth of Fe_2O_3 diameter and increase the activity of the catalyst. Urea concentration was increased, so that the higher the urea concentration, the higher rate of formation of crystal gains, was conducive to generate small and uniform particles. The optimal conditions were found for preparing bimetallic heterogeneous Fenton-like catalyst by Box-Behnken experiment, which were as follows: concentration of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, MnSO_4 and urea were $0.18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The dosage of the modified sepiolite was $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and water bath temperature was 100°C . Additionally, the catalyst was calcined at 370°C for 3 h. The SEM showed that the sepiolite was an α -type sepiolite, which could be used as a well catalyst support. The infrared spectrum presented the bend vibrations of the Fe-O stretch vibration. The XRD patterns of the catalysts showed the characteristic diffraction peaks of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Key words: modified sepiolite; heterogeneous Fenton-like; reactive brilliant blue; homogeneous precipitation method; response surface methodology

芬顿具有高效、反应条件温和、设备简单等优点, 尤其适用于难生物降解有机物的深度处理^[1-4]。但均相芬顿存在一定的缺陷, 即反应体系 pH 的范围较窄, 出水中含有大量的 Fe^{2+} , 易生成含铁污泥, 因而处理成本较高且造成二次污染; 此外, 对过氧化氢的利用率较低^[5]。这些缺点限制了均相芬顿的进一步应用。而将铁负载于固体介质的多相类芬顿

体系能有效地避免均相体系的缺点, 可将 pH 的适用范围拓展到中性范围, 且催化剂可重复使用, 易于

收稿日期: 2012-12-03; 修订日期: 2013-01-27

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07205-002)

作者简介: 宿程远(1981~), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为水及废水处理理论与技术, E-mail: suchengyuan2008@126.com

回收,避免了对水体的二次污染.特别是在双金属多相类芬顿体系中其金属离子之间往往会表现出协同效应,有助于催化剂活性的提高,加速反应的进行;同时对抑制催化剂金属离子的溶出也有一定的效果,因此铁及其它过渡金属的固定化已成为芬顿技术重要的发展方向^[6~10].多相类芬顿的关键问题之一是寻找到合适的负载介质,研究表明活性炭、树脂、高岭土等均可作为催化剂的载体^[11~14].而海泡石是一种纤维状的多孔镁质硅酸盐,其晶体结构是由硅氧四面体和镁氧八面体组成.这种特殊的结构使其具有很好的吸附、耐热性能,同时可以作为催化剂良好的载体^[15~18];并且海泡石资源丰富,绿色环保^[17,18].因此本研究以蒽醌类染料活性艳蓝为目标污染物,以改性海泡石为载体,以硝酸铁浓度、硫酸锰浓度、尿素浓度、水浴温度、煅烧温度与煅烧时间为影响因素,优化了均匀沉淀法制备双金属多相类芬顿催化剂的工艺条件,并对催化剂进行了表征,以期对双金属多相类芬顿技术的实际应用提供一定的参考.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

实验所用天然海泡石为河北灵寿县某海泡石公司生产,染料活性艳蓝为山东某染料公司生产,试剂 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 MnSO_4 、尿素等均为分析纯.实验用水均为去离子水.仪器有 SX₂-4-10 型马弗炉、T6 型新世纪紫外可见分光光度计、Anke TGL-16G 型离心机、SHZ-B 型水浴恒温振荡器.

1.2 以改性海泡石为载体的双金属多相类芬顿催化剂的制备

海泡石的预处理:为了提高海泡石的纯度和吸附性能,将 100~150 目的海泡石粉按照固液比为 1:10 的比例投加到浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸中进行酸化,在速度为 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下搅拌 4 h,而后用去离子水将其洗涤至中性,过滤;在 105°C 下活化 2 h,即制备得到改性海泡石.

以改性海泡石为载体的双金属多相类芬顿催化剂的制备:配制一定浓度的硝酸铁与硫酸锰水溶液,再称取一定量的尿素,将其溶解在硝酸铁与硫酸锰溶液中;将改性海泡石置于上述混合溶液中,倒入具塞的玻璃容器,置于一定温度的水浴中加热,振荡反应 2 h;取出冷却陈化 2 h,将沉淀物水洗至中性,然后将其放入干燥箱中于 105°C 干燥,得到催化剂的前驱物;将该前驱体置于马弗炉中,在一定的温度下煅烧一定

时间,即得红褐色的多相类芬顿催化剂^[19].

1.3 双金属多相类芬顿的降解性能

双金属多相类芬顿降解活性艳蓝的反应条件为:活性艳蓝浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,体积 500 mL,催化剂投加量为 0.2 g,双氧水投加量为 0.2 mL,不调节 pH.反应一段时间后,取出水样快速分析.采用 T6 紫外可见分光光度计在波长 598 nm 处测定降解前后活性艳蓝溶液的吸光度,并由此计算其去除率.实验均在室温下进行.

1.4 双金属多相类芬顿催化剂的表征

采用扫描电镜(SEM, Hitachi S-4700)观察催化剂表观及组织形貌.采用傅里叶红外(FTIR, Perkin Elmer)来鉴定催化剂骨架原子类型及表面基团的结构信息,将样品与预先烘干的 KBr 粉末混匀,在玛瑙研钵中充分研磨,压片,采用傅立叶红外光谱仪在 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内进行红外光谱分析^[20].采用 X 射线衍射(XRD, D/max-rB 型旋转阳极 X 射线衍射仪)分析催化剂晶型结构^[21],将样品用玛瑙研钵研磨至过 200 目筛,于 XRD 粉末衍射仪上进行检测,测试条件为管电压 40.0 kV,管电流 50.0 mA,入射波 1.5418 nm , 2θ 范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 铁离子浓度的影响

在硫酸锰浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,尿素浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,海泡石投加量为 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,水浴温度 90°C , 400°C 下煅烧 2 h 的条件下,改变硝酸铁浓度,对所制得催化剂对活性艳蓝去除效果的影响如图 1 所示.

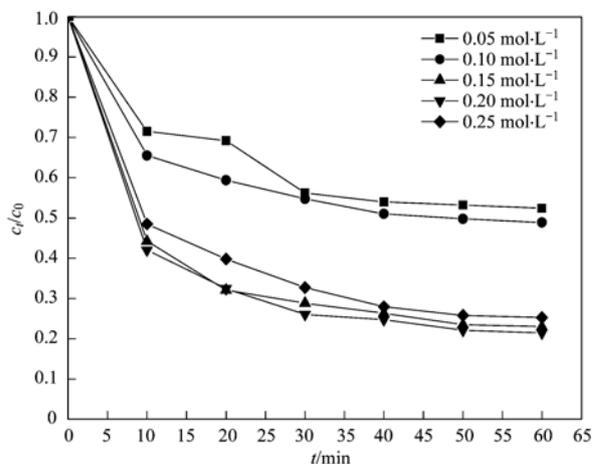


图 1 铁离子浓度对活性艳蓝去除率的影响

Fig. 1 Effects of iron ion concentration on the decolorization of reactive brilliant blue

由图 1 可知,铁离子浓度由 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随铁盐浓度的增大,活性艳蓝去除率逐渐增大. 表明高浓度铁盐有利于缩短升温阶段从饱和到高过饱和比所需的时间,更有利于金属沉淀的析出;同时,铁离子浓度越高,降解过程中提供的金属离子活性越大,与 H_2O_2 作用产生的羟基自由基的数量随之增加,因此活性艳蓝的去除率有所提高^[19,22]. 但铁盐浓度大于 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后,催化剂活性略有提高,但变化不大.

2.2 锰离子浓度的影响

在硝酸铁浓度为 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 尿素浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 海泡石投加量为 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 水浴温度 90°C , 400°C 下煅烧 2 h 的条件下,改变硫酸锰浓度,对所得催化剂对活性艳蓝去除效果的影响如图 2 所示.

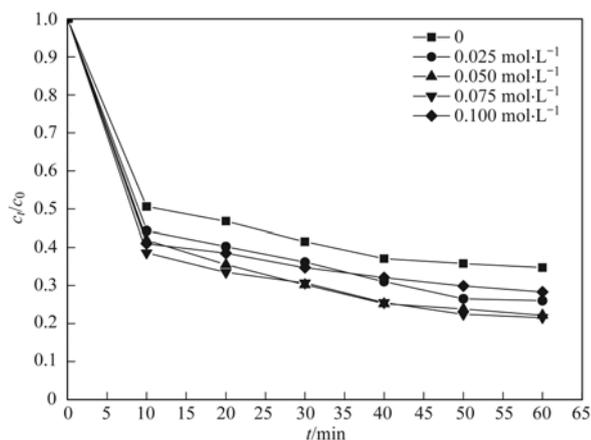


图 2 锰离子浓度对活性艳蓝去除率的影响
Fig. 2 Effects of manganese ion concentration on the decolorization of reactive brilliant blue

由图 2 可知,在硫酸锰浓度由 0 增大到 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,活性艳蓝的去除率由 65.3% 增加到 77.8%. 少量的锰掺杂可抑制 Fe_2O_3 粒径的增长,催化剂的粒径较小则相应比表面积较大, Fe^{3+} 与 H_2O_2 的接触面积增加,从而提高了催化剂的催化活性^[22]; 并且 Mn^{2+} 与 H_2O_2 亦可形成类 Fenton 反应^[7,22],能够加速 H_2O_2 分解产生羟基自由基.

2.3 尿素浓度的影响

在硝酸铁浓度为 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 硫酸锰浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 海泡石投加量为 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 水浴温度 90°C , 400°C 下煅烧 2 h 的条件下,改变尿素浓度,对所得催化剂对活性艳蓝去除效果的影响如图 3 所示.

由图 3 可知,尿素浓度为 0.25、1.00 和 1.50

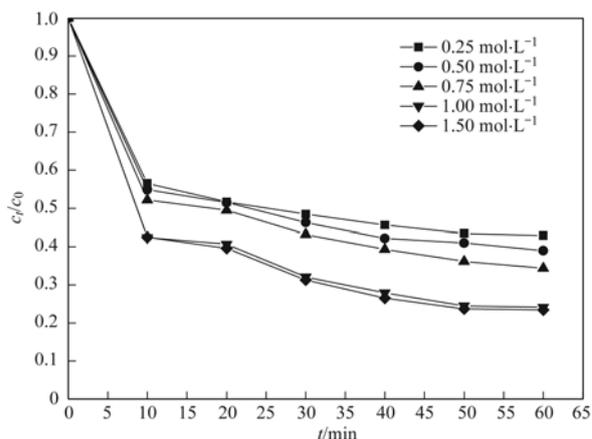


图 3 尿素浓度对活性艳蓝去除率的影响
Fig. 3 Effects of urea concentration on the decolorization of reactive brilliant blue

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,活性艳蓝的去除率分别为 57.1%、75.9% 和 76.6%,原因在于随着尿素浓度增大,其水解释放出的氨量相应增多,溶液碱性增强,金属沉淀物的生成量也随之增加;同时溶液的过饱和度增大,晶粒的生成速率愈快,使得成核速度高于晶核的生长速度,有利于生成细小、均匀的颗粒,从而可提高催化剂的活性^[11]. 但尿素用量增大,势必造成成本增加,因此综合考虑,确定尿素的浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.4 水浴温度的影响

在硝酸铁浓度为 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 硫酸锰浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 尿素浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 海泡石的投加量为 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 400°C 下煅烧 2 h 的条件下,改变水浴温度,对活性艳蓝去除效果的影响如图 4 所示.

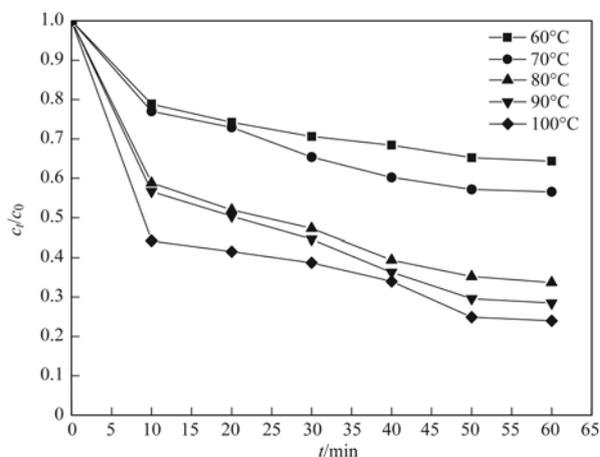


图 4 水浴温度对活性艳蓝去除率的影响
Fig. 4 Effects of water bath temperature on the decolorization of reactive brilliant blue

由图4可知,水浴温度的影响较为显著.当水浴温度由60℃增加到100℃时,活性艳蓝的去除率由35.6%增加到76.0%,主要是由于反应温度对尿素的水解反应速率影响较大,在60℃以下尿素不发生水解;随着温度的升高,水解度增加,溶液中的OH⁻浓度逐渐增大,使得金属离子在溶液中能均匀地生成沉淀^[19],因此,确定水浴的温度为100℃.

2.5 煅烧温度的影响

煅烧可改变催化剂的孔隙率、晶粒大小、活性组分的化学价态与结构.因此本实验考察了在硝酸铁的浓度为0.15 mol·L⁻¹,硫酸锰浓度为0.05 mol·L⁻¹,尿素浓度为1.0 mol·L⁻¹,海泡石投加量为40 g·L⁻¹,水浴温度为100℃,煅烧2 h的条件下,改变煅烧温度对活性艳蓝去除效果的影响,如图5所示.

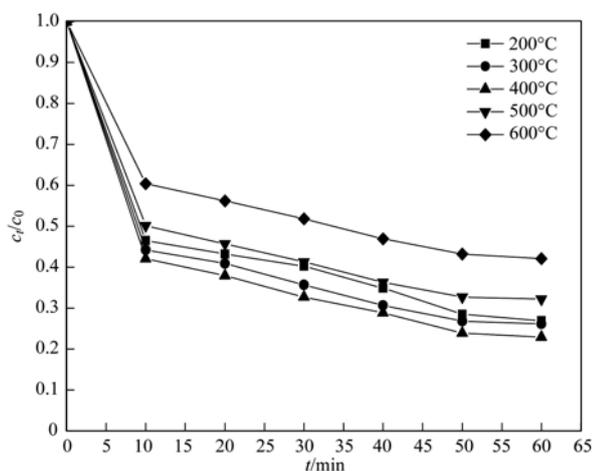


图5 煅烧温度对活性艳蓝去除率的影响
Fig. 5 Effects of calcined temperature on the decolorization of reactive brilliant blue

由图5可知,当煅烧温度为400℃时,双金属多相类芬顿体系对活性艳蓝的降解率最高为78.1%.而煅烧温度为600℃时,活性艳蓝的去除率仅为58.9%.煅烧温度较低时,催化剂的结晶度受到影响,催化活性无法提高;煅烧温度较高时,催化剂表面的活性组分会发生烧结,影响降解效果^[22].

2.6 煅烧时间的影响

在硝酸铁浓度为0.15 mol·L⁻¹,硫酸锰浓度为0.05 mol·L⁻¹,尿素浓度为1.0 mol·L⁻¹,海泡石投加量为40 g·L⁻¹,水浴温度为100℃,煅烧温度为400℃的条件下,改变煅烧时间对活性艳蓝去除效果的影响如图6所示.

由图6可知,最佳的煅烧时间为3 h时,在此条件下,活性艳蓝的降解率最高去除率为79.5%,原

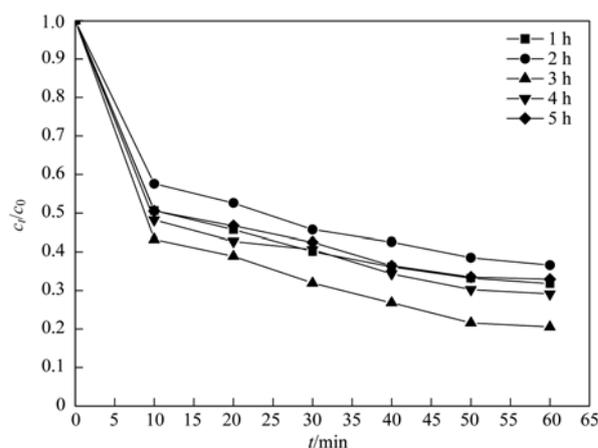


图6 煅烧时间对活性艳蓝去除率的影响
Fig. 6 Effects of calcined time on the decolorization of reactive brilliant blue

因在于煅烧时间过低,催化剂的晶型不够成熟;而煅烧时间过长,又会导致催化剂表面发生活性组分的烧结,影响催化剂活性^[22].

2.7 响应曲面的实验优化

2.7.1 因素的选取以及实验方案

在单因素实验的基础上,利用Box-Behnken实验对制备过程进行进一步的优化.在尿素的浓度为1.0 mol·L⁻¹,海泡石的投加量为40 g·L⁻¹,水浴温度为100℃,煅烧时间为3 h的条件下,选择硝酸铁浓度、硫酸锰浓度与煅烧时间为主要考察因素,分别用X₁、X₂、X₃表示,并以-1、0、1分别代表自变量的低、中、高水平^[16].以活性艳蓝的脱色率为响应值(Y),实验设计因素编码及水平见表1.

表1 设计实验因素水平

因素	编码	各水平取值		
		-1	0	1
硝酸铁浓度/mol·L ⁻¹	X ₁	0.10	0.15	0.20
硫酸锰浓度/mol·L ⁻¹	X ₂	0.025	0.05	0.075
煅烧温度/℃	X ₃	300	400	500

2.7.2 响应面分析

利用Design Expert 7.0软件对实验数据进行多元回归拟合,获得活性艳蓝脱色率与编码自变量的二次多项回归方程.

$$Y = 79.67 + 4.86X_1 + 5.14X_2 - 6.80X_3 - 5.97X_1X_1 - 3.92X_1X_2 - 3.55X_1X_3 - 5.82X_2X_2 + 1.05X_2X_3 - 13.30X_3X_3 \quad (1)$$

回归模型决定系数R² = 0.95,表明此模型拟合程度较好,P = 0.011,表明模型影响显著^[16];并对方程进行求解得出Fe-Mn双金属多相类芬顿催化

剂制备的最佳工艺条件为: 硝酸铁浓度为 $0.18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 硫酸锰浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 煅烧温度为 370°C , 在此条件下制得的催化剂对活性艳蓝的去除率可达 82.12% . 同时利用 Design Expert 7.0 软件得到二次回归方程的响应曲面, 如图 7 所示. 从中可知, 铁离子浓度与煅烧时间对脱色率的影响显著, 对于制得的催化剂的性能起到了关键性作用; 同时铁离子浓度与锰离子浓度之间存在一定的交互作用, 对催化剂的制备有一定的影响^[25].

2.8 双金属多相类芬顿催化剂的表征

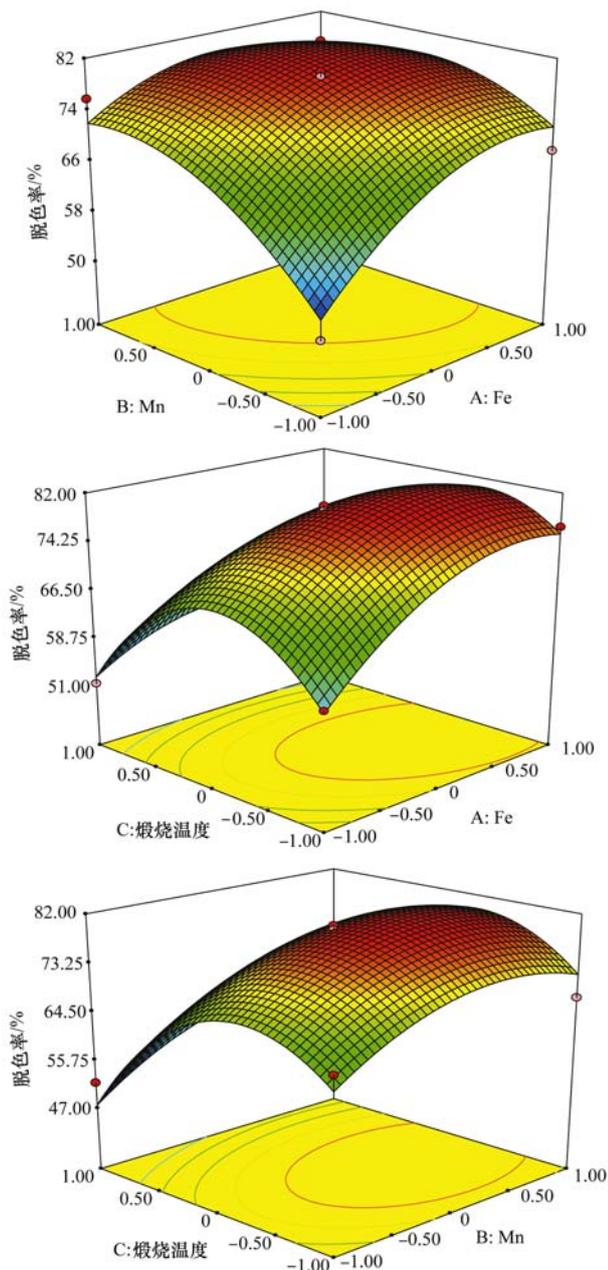


图 7 各因素对脱色率影响的响应曲面

Fig. 7 Response surface plot showing the influence factors on removal rate

2.8.1 SEM 分析

海泡石与催化剂的 SEM 如图 8 所示.

由图 8 可知, 本实验所采用的海泡石为 α 型海泡石, 具有强度大、易成型、使用寿命长的优点, 可作为良好的载体. 海泡石原矿表面光滑, 负载金属后, 金属氧化物在海泡石表面沉积了细小的颗粒, 表面金属氧化物再经过高温煅烧得到载体型的催化剂.

2.8.2 红外谱图分析

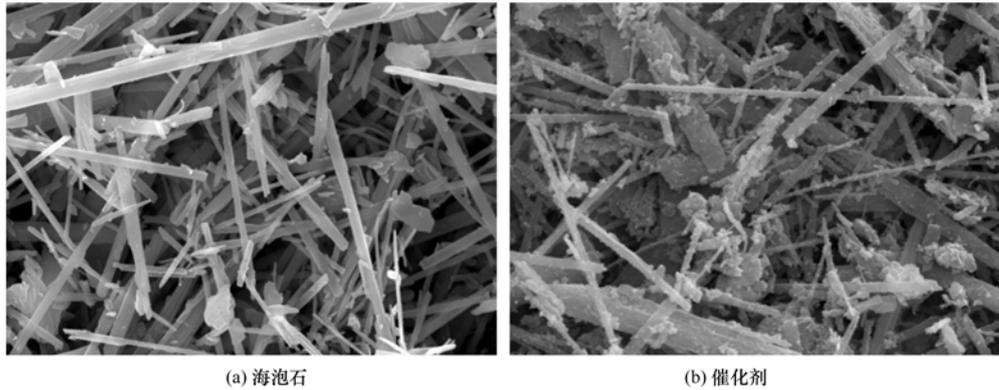
图 9 为海泡石与催化剂的红外光谱分析. 从中可知海泡石在 3737 cm^{-1} 处呈现吸收峰, 可归属为 Si—OH 伸缩振动吸收峰, 3676 cm^{-1} 处的峰为 Mg—OH 的伸缩振动吸收峰, 3435 cm^{-1} 为孔道内沸石水的伸缩振动吸收峰, $1400 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 呈较强吸收峰, 由配位水 H—O—H 的弯曲振动吸收所致, 1427 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 CaCO_3 中 CO_3^{2-} 的对称面内弯曲振动, 1098 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1} 的吸收峰由 Si—O 键反对称伸缩振动吸收产生, 507 cm^{-1} 和 448 cm^{-1} 的吸收峰由 O—Si—O 键的弯曲振动吸收产生^[17,18]. 制备成催化剂后 3737 cm^{-1} 与 3435 cm^{-1} 的吸收峰消失, 表明配位水消失; 1427 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 说明海泡石在酸化处理下 CaCO_3 被分解, 提高了海泡石的纯度^[17,18]; 同时在催化剂的红外图谱中 600 cm^{-1} 左右处出现了 Fe—O 的弯曲振动.

2.8.3 XRD 图谱分析

利用 XRD 图谱, 可以分析催化剂表面金属离子的负载形式. 因此本实验对海泡石与催化剂进行了 XRD 分析, 如图 10 所示. 从中可知, 由海泡石制得催化剂后, $2\theta = 29.4^\circ$ 处 CaCO_3 的特征衍射峰减弱, 提高了海泡石的纯度. 催化剂的 XRD 图谱中, 在 2θ 值等于 33.1° 、 35.6° 、 54.1° 出现了新的衍射峰, 其为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰^[14]; 在 2θ 值等于 28.7° 与 49.6° 处出现了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰^[22]. 同时在 $2\theta = 32.08^\circ$ 与 $2\theta = 59.38^\circ$ 处出现了弱的 MnO 特征衍射峰^[23], 由于锰的氧化物相浓度较低, 导致了其特征衍射峰较弱. 同时, Fe_2O_3 和 MnO 的引入在一定程度上影响了海泡石的结晶度, 使得催化剂的衍射强度小于原海泡石的衍射强度^[22].

3 结论

(1) 随铁离子浓度的增大, 提供的金属离子活性越高, 与 H_2O_2 作用产生的羟基自由基的数量随之增加, 活性艳蓝的去除率提高. 少量锰的掺杂可抑



(a) 海泡石 (b) 催化剂

图 8 海泡石与催化剂的 SEM

Fig. 8 SEM images of sepiolite and Fe-Mn-sepiolite catalyst

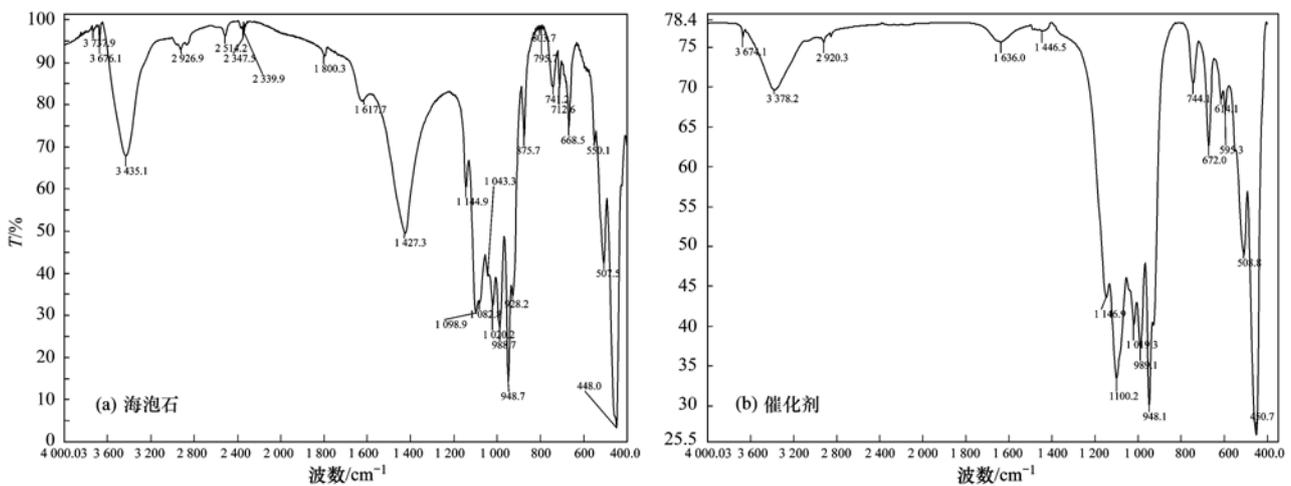


图 9 海泡石与催化剂的 FTIR

Fig. 9 FTIR spectra of sepiolite and Fe-Mn-sepiolite catalyst

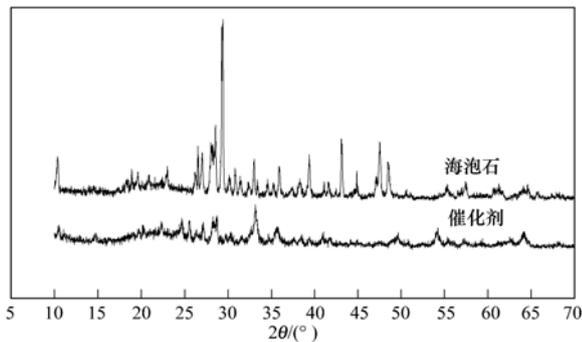


图 10 海泡石与催化剂的 XRD

Fig. 10 XRD diffraction patterns of sepiolite and Fe-Mn-sepiolite catalyst

制 Fe_2O_3 粒径的增长, 催化剂的粒径较小则比表面积较大. 随着尿素浓度增大, 有利于生成细小、均匀的颗粒, 从而提高催化剂的活性. 煅烧温度较低时, 催化剂的结晶度受到影响; 而煅烧温度较高时, 催化剂表面的活性组分会发生烧结.

(2) 利用 Box-Behnken 实验得出了催化剂制备的最佳工艺参数为: 硝酸铁的浓度为 $0.18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 硫酸锰的浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 尿素的浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 海泡石的投加量为 $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 水浴温度为 100°C , 焙烧温度为 370°C , 煅烧时间为 3 h , 在此条件下制得的催化剂对活性艳蓝的去除率可达 82.12% .

(3) SEM 表明本实验所采用的海泡石为 α 型海泡石, 可作为良好的催化剂载体; 在催化剂制得后, FTIR 图谱显示提高了海泡石的纯度, 并在 600 cm^{-1} 出现了 $\text{Fe}-\text{O}$ 的吸收峰. 催化剂的 XRD 图谱中, 在 2θ 值等于 33.1° 、 35.6° 、 54.1° 出现了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰; 在 2θ 值等于 28.7° 与 49.6° 处出现了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰.

参考文献:

- [1] Boonrattanakij N, Lu M C, Anotai J. Iron crystallization in a fluidized-bed Fenton process [J]. Water Research, 2011, 45 (10): 3255-3262.

- [2] 吴彦瑜, 郑可, 陈东宇, 等. Fenton 试剂氧化降解腐殖酸动力学[J]. 环境科学, 2010, **31**(9): 2085-2091.
- [3] 李继, 吕小梅, 张萍. 柠檬酸盐强化 UV/Fenton-生物法处理乳化油废水[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(3): 367-370.
- [4] 杨玲, 赵勇胜, 马百文, 等. Fenton 和类 Fenton 氧化处理地下水中 BTEX 及其动力学[J]. 环境工程学报, 2011, **5**(5): 992-996.
- [5] 张瑛洁, 马军, 陈累, 等. 树脂负载草酸铁光助类芬顿降解水中孔雀石绿[J]. 环境科学, 2009, **30**(12): 3609-3613.
- [6] Han Z B, Dong Y C, Dong S M. Copper-iron bimetal modified PAN fiber complexes as novel heterogeneous Fenton catalysts for degradation of organic dye under visible light irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **189**(1-2): 241-248.
- [7] 姜远光, 刘玉茹, 王少坡. Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 双金属负载型非均相类 Fenton 催化剂的制备及性能[J]. 天津城市建设学院学报, 2011, **17**(2): 114-118.
- [8] 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.
- [9] 张瑛洁, 徐淑芬, 廖霞, 等. 硝酸铁-过硫酸盐改性 GAC 催化 H_2O_2 氧化橙黄 IV [J]. 环境科学, 2012, **33**(10): 3473-3478.
- [10] 张娣, 王懿萱, 牛红云, 等. 纳米 Fe_3O_4/H_2O_2 降解诺氟沙星 [J]. 环境科学, 2011, **32**(10): 2943-2948.
- [11] 陈秋强, 吴平霄, 李涛, 等. 铁柱撑蒙脱石可见光催化降解活性艳橙性能及动力学研究[J]. 矿物岩石, 2009, **29**(2): 25-30.
- [12] 张瑛洁, 马军, 赵吉, 等. 树脂负载高价铁催化 H_2O_2 降解橙黄 IV [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010, **42**(4): 576-579.
- [13] Idel-aouada R, Valientea 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.
- [14] Daud N K, Hameed B H. Acid Red 1 dye decolorization by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/kaolin catalyst [J]. Desalination, 2011, **269**(1-3): 291-293.
- [15] 王亮, 陈孟林, 何星存, 等. 改性海泡石对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 过程工程学报, 2009, **9**(6): 1095-1098.
- [16] Eren E, Cubuk O, Ciftci H, *et al.* Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study[J]. Desalination, 2010, **252**(1-3): 88-96.
- [17] 徐应明, 梁学峰, 孙国红, 等. 海泡石表面化学特性及其对重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, **28**(10): 2057-2063.
- [18] 徐应明, 梁学峰, 孙国红, 等. 酸和热处理对海泡石结构及吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 性能的影响[J]. 环境科学, 2010, **31**(6): 1560-1567.
- [19] 许小荣, 李建芬, 肖波, 等. 均匀沉淀法制备纳米氧化铁及工艺优化[J]. 无机盐工业, 2009, **41**(6): 14-16.
- [20] Zhang G K, Gao Y Y, Zhang Y L. Fe_2O_3 -Pillared rectorite as an efficient and stable Fenton-like heterogeneous catalyst for photodegradation of organic contaminants [J]. Environmental Science and Technology, 2010, **44**(16): 6384-6389.
- [21] Hassan H, Hameed B H. Oxidative decolorization of Acid Red 1 solutions by Fe-zeolite Y type catalyst [J]. Desalination, 2011, **276**(1-3): 45-52.
- [22] 李婉晴. 海泡石负载 Fe^{3+}/Mn^{2+} 非均相类 Fenton 试剂法及降解特性[D]. 天津: 天津城市建设学院, 2010.
- [23] 李澜, 俞树荣, 陈学福, 等. 改性负载 MnO 凹凸棒石的脱硫实验研究[J]. 矿物岩石, 2011, **31**(4): 19-24.
- [24] Paritosh T, Vimal C S, Arvind K. Optimization of an AZO dye batch adsorption parameters using Box-Behnken design [J]. Desalination, 2009, **249**(3): 1273-1279.
- [25] 张君萍, 侯喜林, 董海艳, 等. 响应曲面法优化超声波提取沙葱籽多糖工艺[J]. 食品科学, 2011, **32**(2): 98-103.

CONTENTS

PUF Passive Air Sampling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere of the Yangtze River Delta, China: Spatio-Temporal Distribution and Potential Sources	ZHANG Li-fei, YANG Wen-long, DONG Liang, <i>et al.</i> (3339)
Quantitative Analysis of Nitrate in Atmospheric Particulates PM _{2.5} with Fourier Transform Infrared Spectroscopy	LIU Na, WEI Xiu-li, GAO Min-guang, <i>et al.</i> (3347)
Study on Contribution Factor to Atmospheric ·OH by O ₃ , HONO, HCHO and H ₂ O ₂ in Spring at Mangdang Mountain, Fujian Province	LIU Hao, WANG Hui-xiang (3352)
A Review on Current Situations of Steroid Estrogen in the Water System	DU Shao-ting, JIN Chong-wei, LIU Yue (3358)
A Study on the Veterinary Antibiotics Contamination in Groundwater of Jiaying	LÜ Xing, YU Wei-juan, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3368)
Contamination Characteristics of Short-Chain Chlorinated Paraffins in Edible Fish of Shanghai	JIANG Guo, CHEN Lai-guo, HE Qiu-sheng, <i>et al.</i> (3374)
Detection of Endotoxin Activity in Water Environment and Analysis of Influence Factors for TAL Assay	ZHANG Can, LIU Wen-jun, ZHANG Ming-lu, <i>et al.</i> (3381)
Cellular Response of Freshwater Green Algae to the Toxicity of Tetracycline Antibiotics	XU Dong-mei, WANG Yan-hua, RAO Gui-wei (3386)
Illumination's Effect on the Growth and Nitrate Reductase Activity of Typical Red-Tide Algae in the East China Sea	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, DING Yan-yan, <i>et al.</i> (3391)
Compare the Growth of <i>Enteromorpha prolifera</i> Under Different Nutrient Conditions	PANG Qiu-ting, LI Feng, LIU Xiang-qing, <i>et al.</i> (3398)
Phytoplankton Pigment Patterns and Community Structure in the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	LAI Jun-xiang, YU Zhi-ming, SONG Xiu-xian, <i>et al.</i> (3405)
Genetic Diversity of Picoeukaryotic Phytoplankton in the Lakes Along the Middle-lower Reaches of the Yangtze River	LI Sheng-nan, SHI Xiao-li, XIE Wei-wei, <i>et al.</i> (3416)
Studies on Seasonal Variation and Sources of Nitrogen and Phosphorus in a Canyon Reservoir Used as Water Source	HUANG Ting-lin, QIN Chang-hai, LI Xuan (3423)
Characteristics of Sediment Phosphorus in the Jiulong River-Reservoir System and Its Ecological Significance	LU Ting, CHEN Neng-wang, CHEN Zhu-hong, <i>et al.</i> (3430)
Variation of Nitrogen During the High Suspended Sediments Concentration Water Supply in an Artificial Shallow Lake	CHEN You-yuan, SHEN Yu, YANG Shi-ying (3437)
Limestone and Pyrite-Limestone Constructed Wetlands for Treating River Water	ZHANG Jing, LI Rui-hua, LI Jie, <i>et al.</i> (3445)
Dynamics of Carbon, Nitrogen and Phosphorus Storage of Three Dominant Marsh Plants in Hangzhou Bay Coastal Wetland	SHAO Xue-xin, LI Wen-hua, WU Ming, <i>et al.</i> (3451)
Dissolved Organic Matter Release of <i>Zizania caduciflora</i> and <i>Phragmites australis</i> from Lake Dianchi	XIE Li, YANG Hao, QU Xiao-xia, <i>et al.</i> (3458)
Influence of Tap Water Treatment on Perfluorinated Compounds Residue in the Dissolved Phase	ZHANG Hong, CHEN Qing-wu, WANG Xin-xuan, <i>et al.</i> (3467)
Study on Chlorinated Disinfection Byproducts and the Relevant Health Risk in Tap Water of J City	LI Xiao-ling, LIU Rui, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3474)
Effect of the Change in Sulphate and Dissolved Oxygen Mass Concentration on Metal Release in Old Cast Iron Distribution Pipes	WU Yong-li, SHI Bao-you, SUN Hui-fang, <i>et al.</i> (3480)
Research on Low-level Hg(II) Removal from Water by the Heavy Metal Capturing Agent	HU Yun-jun, SHENG Tian-tian, XUE Xiao-qin, <i>et al.</i> (3486)
Coagulation Characteristics of Polyferric Chloride-Poly (Epiclorohydrin-Dimethylamine) Composite Flocculant for Simulated Water Treatment	LIU Xin-xin, YANG Zhong-lian, GAO Bao-yu, <i>et al.</i> (3493)
Microstructure Morphology and Flocculation Mechanism of the Decolorizing Flocculant Poly-aluminum(III)-magnesium(II)-sulfate	SANG Yi-min, CHANG Xue-hong, CHE Yue, <i>et al.</i> (3502)
Efficient Degradation of Tetrabromobisphenol A in Water by Co-doped BiFeO ₃	OUYANG Lei, DING Yao-bin, ZHU Li-hua, <i>et al.</i> (3507)
Preparation Bimetallic Heterogeneous Fenton-Like Catalyst as Sepiolite Supported and Its Surface Chemical Characterization	SU Cheng-yuan, LI Wei-guang, LIU Xing-zhe, <i>et al.</i> (3513)
Nitrite Denitrification Characteristics with Redox Mediator	ZHAO Li-jun, MA Zhi-yuan, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (3520)
Advanced Nitrogen Removal Using Innovative Denitrification Biofilter with Sustained-Release Carbon Source Material	TANG Lei, LI Peng, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (3526)
N ₂ O Production in Nitrogen Removal by Micro-expansion of Granular Sludge	CHEN Li-li, GAO Da-wen (3532)
Sludge Dewaterability with Combined Conditioning Using Fenton's Reagent and CPAM	MA Jun-wei, LIU Jie-wei, CAO Rui, <i>et al.</i> (3538)
Kinetic Characteristics of High-rate ANAMMOX Granules	TANG Chong-jian, XIONG Lei, WANG Yun-yan, <i>et al.</i> (3544)
Monitoring Nitrogen Deposition on Temperate Grassland in Inner Mongolia	ZHANG Ju, KANG Rong-hua, ZHANG Bin, <i>et al.</i> (3552)
Non-Point Loads of Soluble Cadmium by <i>in situ</i> Field Experiment with Different Landuses, in Central Hunan Province Mining Area	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, CHEN Zhe, <i>et al.</i> (3557)
Heavy Metal Speciation and Stability in the Sediment of Lihu Lake	WANG Shu-hang, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3562)
Analysis and Evaluation of Heavy Metals Along the Chaohe River in Miyun County	YU Yang, GAO Hong-chao, MA Jun-hua, <i>et al.</i> (3572)
Magnetic Properties of Topsoils in Typical Industrial Belt Along the Yellow River in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Significance	XU Shu-jing, ZHANG Ying, YU Ye, <i>et al.</i> (3578)
Study on Composite Stabilization of Arsenic (As) Contaminated Soil	WANG Hao, PAN Li-xiang, ZHANG Xiang-yu, <i>et al.</i> (3587)
Heavy Metal Contents and Enrichment Characteristics of Dominant Plants in a Lead-Zinc Tailings in Xiashuiwan of Hunan Province	HE Dong, QIU Bo, PENG Jin-hui, <i>et al.</i> (3595)
Comparison of Soil Fertility Among Open-pit Mine Reclaimed Lands in Antaibao Regenerated with Different Vegetation Types	WANG Xiang, LI Jin-chuan, YUE Jia-wei, <i>et al.</i> (3601)
Biodegradation of Triphenyltin and Its Effect on <i>Klebsiella pneumoniae</i>	YE Jin-shao, TIAN Yun, YIN Hua, <i>et al.</i> (3607)
Isolation and Degradation Characteristics of Dichloromethane-Degradation Bacterial Strain by <i>Methylobacterium rhodesianum</i> H13	LIU Hong-xia, ZHU Run-ye, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3613)
Effect of Different Primers on Microbial Community of Activated Sludge	XU Ai-ling, WU Deng-deng, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (3620)
Reaction of SO ₂ over CaAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites Samples	CAO Lin, WANG Hai-lin, XIE Qiang (3627)
Optimization for MSW Logistics of New Xicheng and New Dongcheng Districts in Beijing Based on the Maximum Capacity of Transfer Stations	YUAN Jing, LI Guo-xue, ZHANG Hong-yu, LUO Yi-minget <i>al.</i> (3633)
Application of Multiple Lines of Evidence Analysis Technology in the Assessment of Sites Contaminated by Heavy Metals	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, ZHU Xiao-yong, <i>et al.</i> (3641)
Heavy Metals and Their Sources in Outdoor Settled Dusts in Different Function Areas of Cities	LI Xiao-yan, LIU Yan-qing (3648)
Study on Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Soil Heavy Metals in the Yellow River Beach Region in Kaifeng City	ZHANG Peng-yang, QIN Ming-zhou, YAN Jiang-hong, <i>et al.</i> (3654)
Study on Pollution Evaluation of Heavy Metal in Surface Soil of the Original Site of Qingdao North Station	ZHU Lei, JIA Yong-gang, PAN Yu-ying (3663)
Distribution Characteristics and Ecological Risk of Pb in Soils at a Lead Battery Plant	ZHENG Li-bao, CHEN Wei-ping, JIAO Wei-tao, <i>et al.</i> (3669)
Effect of Lead on Soil Quality and Human Health Around a Lead Smeltery	ZHOU Xiao-yong, LEI Mei, YANG Jun, <i>et al.</i> (3675)
Distribution Characteristics of Lead in Different Particle Size Fractions of Surface Soil of a Lead-acid Battery Factory Contaminated Site	YUE Xi, SUN Ti-chang, HUANG Jin-lou (3679)
Research on the Application of <i>In-situ</i> Biological Stabilization Solidification Technology in Chromium Contaminated Site Management	ZHANG Jian-rong, LI Juan, XU Wei (3684)
Research on the Effect and Technique of Remediation for Multi-Metal Contaminated Tailing Soils	ZHU Guang-xu, GUO Qing-jun, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (3690)
Analysis of Washing Efficiency and Change in Lead Speciation in Lead-contaminated Soil of a Battery Factory	REN Bei, HUANG Jin-lou, MIAO Ming-sheng (3697)
Remediation Efficiency of Lead-Contaminated Soil at an Industrial Site by Ultrasonic-assisted Chemical Extraction	WANG Xin-jie, HUANG Jin-lou, LIU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3704)
Parameters Optimization and Cleaning Efficiency Evaluation of Attrition Scrubbing Remediation of Pb-Contaminated Soil	YANG Wen, HUANG Jin-lou, PENG Hui-qing, <i>et al.</i> (3709)
Adsorption of Cd ²⁺ on Biochar from Aqueous Solution	GUO Wen-juan, LIANG Xue-feng, LIN Da-song, <i>et al.</i> (3716)
Effect of Inorganic Amendments on the Stabilization of Heavy Metals in Contaminated Soils	CAO Meng-hua, ZHU Xi, LIU Huang-cheng, <i>et al.</i> (3722)

《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9月15日 34卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 9 Sep. 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