

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第11期

Vol.34 No.11

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

北京不同污染事件期间气溶胶光学特性	施禅臻, 于兴娜, 周斌, 项磊, 聂皓浩 (4139)
秋季渤海、北黄海大气气溶胶中水溶性离子组成特性与来源分析	张岩, 张洪海, 杨桂朋 (4146)
中国北部湾地区夏季大气碳气溶胶的空间分布特征	杨毅红, 陶俊, 高健, 李雄, 施展, 韩保新, 谢文彰, 曹军骥 (4152)
改进的大气 CO ₂ 、CH ₄ 、N ₂ O、CO 在线观测 FTIR 系统	夏玲君, 刘立新, 周凌晔, 方双喜, 王红阳, 张振波 (4159)
长沙市郊大气 CH ₄ 浓度变化特征	刘鲁宁, 王迎红, 徐小娟, 王卫东, 王跃思 (4165)
麦草及其烟尘中正构烷烃的组成	刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹 (4171)
过二硫酸盐降解碱液吸收的甲硫醇恶臭	杨世迎, 王雷雷, 冯琳玉, 赵腊娟, 石超 (4178)
污泥堆肥及其土地利用全过程的温室气体与氨气排放特征	钟佳, 魏源送, 赵振凤, 应梅娟, 周国胜, 熊建军, 刘培财, 葛振, 丁刚强 (4186)
长江口沿岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究	顾丽军, 杨毅, 刘敏, 聂明华, 李涛, 侯立军 (4195)
海河流域主要河口区域沉积物中重金属空间分异及生态风险评价	吕书丛, 张洪, 单保庆, 李立青 (4204)
汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征	东口朋宽, 史江红, 张晖, 刘晓薇 (4211)
基于 L-THIA 模型的市桥河流域非点源氮磷负荷分析	李凯, 曾凡棠, 房怀阳, 林澍 (4218)
合流制排水系统雨天溢流污染 CMB 法源解析	戴梅红, 李田, 张伟 (4226)
微藻脂肪酸在中国近海缺氧海水-沉积物界面中的降解模拟研究	随伟伟, 丁海兵, 杨桂朋, 陆小兰, 李文娟, 孙立群 (4231)
太湖两种水生植物群落对沉积物中氮素的影响	马久远, 王国祥, 李振国, 许宽, 周锋, 张佳 (4240)
表面流人工湿地中硫丹的去除规律研究	秦晶, 高甫威, 谢慧君 (4251)
带菌盐藻对不同形态砷的富集和转化研究	王亚, 张春华, 王淑, 申连玉, 葛滢 (4257)
铜改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究	李佳, 林建伟, 詹艳慧 (4266)
底栖动物扰动对河床渗透性的影响研究	任朝亮, 宋进喜, 杨小刚, 薛健 (4275)
铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成: 氯化化和溴化比较	田川, 郭婷婷, 刘锐平, William Jefferson, 刘会娟, 曲久辉 (4282)
天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析	徐磊, 俞文正, 梁亮, 王彤 (4290)
DOM 纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响	丰桂珍, 董秉直 (4295)
零价铁去除废水中的汞	周欣, 张进忠, 邱昕凯, 王定勇 (4304)
Fe ₃ O ₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究	周红艺, 梁思, 曾思思, 雷双健 (4311)
不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究	李政剑, 石宝友, 王东升 (4319)
氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 方巧, 杨孟娟, 王虹 (4325)
改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究	吴艳, 罗汉金, 王侯, 张子龙, 王灿, 王雨微 (4333)
经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题	朱健, 吴庆定, 王平, 李科林, 雷明婧, 张伟丽 (4341)
硝酸盐对矿化垃圾中兼/厌氧甲烷氧化的影响	刘妍妍, 龙焰, 尹华, 叶锦韶, 何宝燕, 张娜 (4349)
硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究	张丽, 黄勇, 袁怡, 李祥, 刘福鑫 (4356)
硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究	袁怡, 黄勇, 李祥, 张春蕾, 张丽, 潘杨, 刘福鑫 (4362)
UASB 系统低 pH 运行时对产氢性能的分析	赵健慧, 张百惠, 李宁, 王兵, 李永峰 (4370)
响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价	李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 孙德智 (4376)
高浓度氨氮胁迫对纤细裸藻的毒性效应	刘炎, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (4386)
NAPLs 污染物垂向指流迁移分形表征中图像处理的影响研究	李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4392)
近 50 年浙江省耕作土壤有机质和酸碱度的变化特征	章明奎, 常跃畅 (4399)
浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨	黄春雷, 宋明义, 魏迎春 (4405)
黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征	孙文广, 甘卓亭, 孙志高, 李丽丽, 孙景宽, 孙万龙, 牟晓杰, 王玲玲 (4411)
崇明岛土壤中 MCCPs 的污染水平、组成与来源研究	孙阳昭, 王学彤, 张媛, 孙延枫, 李梅, 马中 (4420)
福建戴云山土壤有机氯农药残留及空间分布特征	瞿程凯, 祁士华, 张莉, 黄焕芳, 张家泉, 张原, 杨丹, 刘红霞, 陈伟 (4427)
电子垃圾拆解地周边土壤中二噁英和二噁英类多氯联苯的浓度水平	邵科, 尹文华, 朱国华, 巩宏平, 周欣, 王玲, 刘劲松 (4434)
外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性	蔡荟梅, 彭传燧, 陈静, 侯如燕, 宛晓春 (4440)
丛枝菌根真菌在不同类型煤矸石山植被恢复中的作用	赵仁鑫, 郭伟, 付瑞英, 赵文静, 郭江源, 毕娜, 张君 (4447)
丛枝菌根真菌在矿区生态环境修复中应用及其作用效果	李少朋, 毕银丽, 孔维平, 王瑾, 余海洋 (4455)
超积累植物垂序商陆 (<i>Phytolacca americana</i> L.) 吸收锰机制的初步探讨	徐向华, 李仁英, 刘翠英, 施积炎, 林佳 (4460)
<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1 对硫化汞的生物利用性研究	陈艳, 王卉, 司友斌 (4466)
基于我国西南地区儿童行为模式的 IEUBK 模型本地化研究	蒋宝, 崔晓勇 (4473)
不同结构有机磷在 (氢) 氧化铝表面的吸附与解吸特征	柳飞, 张延一, 严玉鹏, 刘凡, 谭文峰, 刘名茗, 冯雄汉 (4482)
煤中铁元素赋存状态的超声逐级化学提取研究	熊金钰, 李寒旭, 董众兵, 张颂, 钱宁波, 武成利 (4490)
植物对纳米颗粒的吸收、转运及毒性效应	杨新萍, 赵方杰 (4495)
《环境科学》征订启事 (4239) 《环境科学》征稿简则 (4369) 信息 (4225, 4265, 4303, 4375)	

响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价

李华楠¹, 徐冰冰³, 齐飞^{1,2*}, 孙德智^{1,2}

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京林业大学北京市水体污染源控制技术重点实验室, 北京 100083; 3. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 以催化臭氧氧化去除水中苯扎贝特 (bezafibrate, BZF) 的处理效果为评价指标, 采用 Plackett-Burman 和响应面 (Response Surface Methodology, RSM) 法对 Co/RM 催化剂的制备条件进行优化。结果表明, 浸渍质量分数和焙烧温度为催化剂制备的主要影响因素, 当浸渍质量分数为 4.14%、焙烧温度为 389℃ 时 BZF 去除率预测值最高 (71.29%)。采用上述最佳制备条件制备的 Co/RM 催化臭氧氧化去除苯扎贝特的去除率为 70.74%, 与模型预测值十分接近, 偏差为 1% (<5%), 说明响应面法实验设计和数学模型具有较好可靠性。通过比较 RM 和 Co/RM 两种催化剂对 BZF 的催化臭氧氧化去除效果, 发现 Co/RM 催化臭氧氧化去除 BZF 的效果较为显著。采用 BET、XRD 和 UV-Vis 等表征手段对两种催化剂的表面结构和组成进行分析, 结果表明两种催化剂的比表面积、总孔体积存在相同的变化规律 (RM < Co/RM), 这种变化规律与催化臭氧氧化去除 BZF 效果变化相一致。XRD 分析结果表明, 由于 Co 负载量小, 未检测到 Co 氧化物的特征吸收峰。UV-Vis 图谱扫描结果能够证明 Co_3O_4 的存在, Co 的介入促使在 RM 表面形成了活性组分 Co_3O_4 , 这是 Co/RM 表现出较高催化活性的主要原因。采用 ICP-OES 对 RM 和 Co/RM 催化剂催化臭氧氧化 BZF 溶液进行活性组分溶出情况检测, 结果表明两种催化剂均没有催化活性组分溶出, 说明此两种催化剂较安全, 具有一定的应用前景。

关键词: 赤泥; 钴; 催化臭氧氧化; 苯扎贝特; 响应面法

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)11-4376-10

Preparation of Red Mud Loaded Co Catalysts: Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Activity Evaluation

LI Hua-nan¹, XU Bing-bing³, QI Fei^{1,2}, SUN De-zhi^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Beijing Key Laboratory for Source Control Technology of Water Pollution, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: The removal efficiency of catalytic ozonation of bezafibrate (BZF) by red mud loaded Co catalysts (Co/RM) was used as the index value in statistical experimental designs. The most important factors influencing BZF degradation ($P < 0.05$) in water were dipping mass of cobalt and calcination temperature. Under the conditions of 4.14% of dipping mass of cobalt and 389℃ of calcination temperature, the BZF removal efficiency was 71.29% as calculated by predictive value and a maximum removal efficiency of 70.74% was actually achieved. The experiment data was very close to the predictive value and the deviation was 1% (<5%). The results indicated that the response surface methodology and mathematical model was reliable for experimental design. By comparing the differences of BZF degradation in RM and Co/RM processes, it was observed that Co/RM exhibited the greater catalytic activity. Furthermore, the surface structure and composition properties of the two catalysts were evaluated by N_2 adsorption, XRD and UV-Vis analysis. It was found that the specific surface area and total pore volume had the same variation trend, RM < Co/RM, which was consistent with the trend of catalytic ozonation. It was also found that Co_3O_4 , the active component formed on the surface of RM by the addition of cobalt into red mud, enhanced the catalytic activity. Moreover, the dissolved metal concentration in the solution for catalytic ozonation of BZF degradation by RM or Co/RM was determined by ICP-OES. The results showed that for both catalysts there was no leaching of catalytic active components into the solution, which could suggest that the two catalysts were safe and could have certain application prospect.

Key words: red mud; cobalt; catalytic ozonation; bezafibrate; response surface methodology

近年来,随着药物与个人护理品 (PPCPs) 的广泛使用,其残留物频频在各类水体中被检出。作为

收稿日期: 2013-03-22; 修订日期: 2013-05-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51108030, 41273137); 北京市自然科学基金项目 (8132033); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20100014120001); 中国博士后科学基金项目 (201104060, 2012M520006)

作者简介: 李华楠 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为高级氧化水处理技术, E-mail: huanan1226@163.com

* 通讯联系人, E-mail: qifei@bjfu.edu.cn

一种典型的 PPCPs 污染物代表, 苯扎贝特 (bezafibrate, BZF) 在世界多处水体环境中被检测发现^[1,2], 其暴露浓度在 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平, 其对水环境的影响具有长期性、潜在性和灾难性等特点^[3-5]. 目前, 城市污水处理厂的常规工艺主要是以去除氮磷营养物及部分可被生物降解有机物为目标而设计建造, 对污水中 PPCPs 类新型污染物的去除能力十分有限, 甚至无去除效果^[6]. 因此, 采用深度处理技术来降解去除 BZF 等 PPCPs 污染物成为进一步提高出水水质, 保障水质安全的重要研究方向. 多相催化臭氧氧化技术是水处理高级氧化技术的一种, 它将臭氧的强氧化能力^[7]、催化剂的表面性质^[8]、吸附特性^[9]和氧化性^[10]结合起来, 可以强化臭氧对难降解有机污染物的氧化去除能力, 是目前受到广泛关注的一种水深度处理技术.

赤泥 (red mud, RM) 是氧化铝在生产过程中产生的废渣^[11], 含有大量的 Fe、Al、Ti 和 Ca 等金属氧化物或其羟基氧化物^[12,13]. 这些金属氧化物或氢氧化物在多相催化氧化领域都是常见的高效催化活性组分^[14-16]. 如果通过赤泥表面改性或结构调控, 制备成工业应用所需要的催化剂, 降低赤泥碱性和控制无效重金属的流出, 就可以有效降低催化剂的成本并实现赤泥资源的再利用. Co 是一种非贵金属, 其在多相催化臭氧氧化除污染技术和非均相 Fenton 氧化体系中表现出较高的活性^[17-19]. 因此, 本研究选用 Co 作为催化活性成分对赤泥进行改性, 提高赤泥原矿在多相催化臭氧氧化体系中的催化活性. 目前, 对于催化剂制备条件的优化多采用正交实验设计的方法. 此方法只改变单个因素进行考察, 不能考察多因素之间的相互关系; 而响应面法 (response surface methodology, RSM) 采用多元二次回归方程将各因素与响应值之间的函数关系有机耦合, 通过对回归方程的分析来寻求最优参数, 是解决多变量问题的一种有效的统计方法^[20-22].

本研究围绕多相催化臭氧氧化技术中催化剂制备这一关键问题, 通过 Plackett-Burman (P-B) 法从催化剂制备的 5 个主要因素中筛选出关键影响因素, 再由中心组合设计和响应面分析法优化出最佳催化剂制备条件, 并对最佳条件下的催化剂进行活性评价及其化学组成和表面特性进行对比分析.

1 材料与方法

1.1 实验材料来源

本研究所用赤泥取自山东鸿桥铝业有限公司.

赤泥预处理方法, 取 5.0 g 于烧杯中, 用超纯水清洗后, 于 70℃ 的温度下烘干, 选取粒径在 0.15 ~ 0.30 mm 备用; BZF 购于美国 Sigma-Aldrich 公司, 纯度 $\geq 98\%$, 配制 BZF 储备液浓度为 $78.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 本实验除消解所用 HNO_3 为优级纯, 其他试剂均为分析纯, 实验所用溶液均由超纯水配成.

1.2 催化剂制备方法

采用响应面方法对催化剂制备条件进行优化 (具体优化过程见正文 2.1 ~ 2.2 节), 所得最优的催化剂制备条件为, 将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.0219 g) 完全溶解于 100 mL 超纯水中; 加入 5.0 g 赤泥于上述溶液中, 形成悬浊液; 上述悬浊液在 60℃ 条件下持续搅拌, 直到全部水分蒸发完; 将样品在 80℃ 下干燥 12 h, 并于高温炉空气氛围下 389℃ 煅烧 4 h; 将上述处理后赤泥研磨过筛, 选取粒径在 0.15 ~ 0.30 mm 的催化剂储存于干燥器内.

1.3 实验步骤

实验室用臭氧发生器 (3S-A5, 北京同林科技有限公司) 以氧气 (100%) 为气源. 实验采用间歇反应模式进行. 其中, 反应器为一改装的有两个取样口的玻璃器皿, 反应器有效容积 300 mL. 首先, 向反应器中加入 250 mL 超纯水, 通过控制氧气流量、臭氧发生器电压和通气时间调节水中溶解性臭氧质量浓度; 当反应器内水中溶解性臭氧浓度达到实验要求后, 停止通气; 迅速向反应器内加入 3.2 mL BZF 储备液和一定质量催化剂固体, 使反应液中 BZF 浓度和催化剂浓度为 1.0 和 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 开启磁力搅拌器 (转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 在不同时间间隔取样, 用 0.5 mL Na_2SO_3 ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 终止氧化反应; 臭氧尾气用饱和的 KI 溶液吸收.

1.4 分析方法

水中溶解性臭氧浓度用靛蓝法^[23]测定. 水中 BZF 浓度分析采用配有 UV 二极管阵列检测器 (Waters2998, 美国 Waters 公司) 的高效液相色谱 HPLC (Waters2695, 美国 Waters 公司) 检测, 色谱柱为 Agilent C18 (4.6 mm $\times$ 150 mm, 5 μm , 美国 Agilent 公司), 色谱条件: 流动相为混合磷酸盐 (甲醇: 磷酸: 水 = 25: 0.002: 1 000): 乙腈 (体积比) = 50: 50, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 $30^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, 检测波长为 200 nm.

赤泥原矿及不同条件下制备的赤泥催化剂比表面积及表面孔结构采用低温氮气 (77.0 K) 吸附法测定 (Micromeritics ASAP2020M), 由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 吸附等温线求得比表面积, 运

用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型测得样品的表面孔结构. X-射线衍射分析 (X-ray diffraction, XRD) 采用 D/mas-12KW 粉末衍射仪 (日本理学公司) 分析, 仪器使用为 Cu 靶 K α 射线, 具体工作条件为: 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速度 4 (°) · min⁻¹, 扫描范围: 5° ~ 80°. 紫外可见漫反射光谱扫描 (UV-Vis) 采用 UV-365 紫外分光光度计 (日本岛津公司) 分析, 波长范围: 200 ~ 800 nm.

催化剂消解采用 Mars 高通量密闭微波消解仪 (美国 CEM 公司) 进行消解, 功率 1 600 W, 消解爬坡时间 10 min, 180℃ 持续时间 30 min. 催化过程中催化剂活性组分的溶出检测采用 ICP-OES (PRODIGY 全谱直读等离子体发射光谱仪, 美国 LEEMANS 公司) 进行测定, 仪器工作条件: RF 发射功率 1 kW, 循环水冷却, 积分时间 15 s.

1.5 实验设计

1.5.1 Plackett-Burman 实验设计

Plackett-Burman (P-B) 设计是一种两水平的实验设计方法, 从众多的考察因素中快速有效地筛选出最为重要的几个因素^[24,25]. 根据催化剂制备条件可知, 影响催化剂活性的因素有浸渍质量分数

(%)、浸渍温度 (°C)、干燥温度 (°C)、焙烧温度 (°C) 和焙烧时间 (h) 等^[26,27]; 为了进行误差分析, 增加 6 个虚拟变量作为辅助; 上述每个变量分别确定高、低两个水平, 以代码 +1 表示高水平, -1 代表低水平. 根据 P-B 设计各个因子水平如表 1 所示.

表 1 P-B 实验设计因子水平

Table 1 Factor levels in P-B experiment design			
变量	催化剂制备条件	低水平 (-1)	高水平 (+1)
X_1	浸渍质量分数/%	0	10
X_2	浸渍温度/°C	60	90
X_3	干燥温度/°C	40	120
X_4	焙烧温度/°C	200	600
X_5	焙烧时间/h	1	6
$X_6 \sim X_{11}$	虚拟变量	—	—

1.5.2 CCD 实验设计

根据 P-B 实验设计结果, 筛选出影响活性的两个显著影响因素为浸渍质量分数和焙烧温度. 以 X_1 浸渍质量分数 (%), X_2 焙烧温度 (°C) 为自变量, 采用中心组合设计 (central composite design, CCD), 完成对响应面分析实验设计. 其中, 诸因子实验水平编码分别为: -1.414、-1.00、0、1.00、1.414 (表 2).

表 2 中心组合设计各因素水平

Table 2 Factor levels in the central composite design						
变量	因素	水平				
		-1.414	-1.00	0	1.00	1.414
X_1	浸渍质量分数/%	1.46	2.5	5	7.5	8.54
X_2	焙烧温度/°C	258.58	300	400	500	541.42

2 结果与讨论

2.1 Plackett-Burman 实验结果

根据表 1 的 P-B 实验设计, 以催化臭氧氧化对水中 BZF 的去除率为响应值, 研究在此实验设计各水平下催化剂的催化活性, 并对响应催化剂制备条件的 5 个因素进行考察, 结果见表 3. 应用线性函数进行筛选, 忽略交互作用, 线性模型方程为:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i \quad (i \text{ 为 } 1 \sim 11) \quad (1)$$

式中, Y 为响应值即对药物苯扎贝特的去除率, X_i 为考察因素的实际值, β_i 是回归系数, 反映了 X_i 的影响程度, 每一因素的影响由方程 (2) 计算:

$$E(X_i) = 2 \sum (M_{i+} - M_{i-}) / N \quad (2)$$

式中, $E(X_i)$ 是所考察因素的主要影响水平, 用以衡量其显著性. M_{i+} 和 M_{i-} 为因素 i 在实验中所测得的苯扎贝特的去除率达到的最大值和最小值, N 是实

验次数^[28].

对 P-B 实验设计得到数据进行分析, 得线性模型为:

$$Y = +75.68 + 0.67X_1 - 0.060X_2 - 7.78 \times 10^{-3}X_3 - 0.03061X_4 - 0.8889X_5 \quad (3)$$

对上述一次模型进行方差分析, 结果见表 4. 此模型 $P = 0.0159 < 0.05$, 说明模型描述结果显著, 可以非常好地描述各因素对催化剂活性的影响; 失拟项产生影响的可能性仅有 1.59%, 说明失拟项不显著; 对上述一次模型中回归系数进行显著性检验表明 X_1 (浸渍质量分数) 和 X_4 (焙烧温度) 的 P 值均小于 0.05, 说明对 Co 改性赤泥催化剂催化臭氧氧化去除水中 BZF 的去除率影响显著. 随着浸渍质量分数的增加, 可以将 Co 元素及其氧化物等表面活性组分浓度显著提高, 进而增加催化剂活性; 焙烧温度显著影响着 Co 元素及其氧化物组分在载体表面的物理形态和化学组分, 进而显著影响催化活性的显著变化.

表 3 P-B 实验设计结果¹⁾
Table 3 P-B experiment design results

实验编号	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	去除率/%
1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	57.48
2	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	61.60
3	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	59.48
4	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	41.11
5	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	63.79
6	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	58.14
7	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	68.26
8	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	70.69
9	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	69.94
10	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	52.62
11	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	53.30
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	61.32

1) 1 表示高水平; -1 表示低水平; 催化臭氧氧化反应条件: 臭氧浓度为 0.5 mg·L⁻¹, BZF 浓度为 1.0 mg·L⁻¹, 催化剂浓度 200 mg·L⁻¹, 反应溶液 pH 为 6.18; 表中去除率为反应时间 30 min 时的结果

表 4 P-B 实验设计结果的方差分析
Table 4 AVOVA analysis for the results of P-B experimental design

方差来源	平方和	自由度	均值	比值 F ¹⁾	P 值 ²⁾	显著性
因素	657.16	5	131.43	7.25	0.015 9	显著
X ₁	137.15	1	137.15	7.57	0.033 2	显著
X ₂	9.78	1	9.78	0.54	0.490 1	
X ₃	1.16	1	1.16	0.064	0.808 7	
X ₄	449.81	1	449.81	24.83	0.002 5	显著
X ₅	59.26	1	59.26	3.27	0.120 5	
残差	108.71	6	18.12			
总和	765.87	11				

1) F 值代表拟合方程的显著性; 2) P 值 < 0.05, 具有显著意义, P 值 < 0.01, 具有非常显著意义

2.2 CCD 实验设计及结果

根据表 2 中 CCD 实验设计的各因素水平, 以 Co 改性赤泥催化臭氧氧化对水中 BZF 的去除率为响应值, 研究在此实验设计各水平下催化剂的催化活性, 结果如表 5 所示。利用响应曲面法对实验设计得到数据进行分析, 一般采用二阶经验模型对变量的响应值进行表征:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{j>1}^n \sum_{i=1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

式中, Y 代表系统响应值, β₀、β_i、β_{ii} 分别是偏移项、线性偏移和二阶偏移系数, β_{ij} 是交互效应系数, x_i 是各因素水平值。经数据分析, 可得到相应实际值的二次方程模型为:

$$Y = 24.82 + 2.97A + 0.21B - 1.00 \times 10^{-3}A \cdot B - 0.31A^2 - 2.61 \times 10^{-4}B^2 \quad (5)$$

式中, A 为浸渍质量分数的实际值, A = (X₁ - 5)/2.5; B 为煅烧温度的实际值, B = (X₂ - 400)/100; Y 为响应值即对水中 BZF 的去除率。对该二次方程数学模型对实验数据模拟进行统计学方差分析, 结

果如表 6 所示。此二次方程数学模型对实验数据模拟的 P 值为 0.000 1 < 0.01, 说明响应二次方程数学模型对实验数据模拟效果达到了极显著水平; 失拟项 P 值 = 0.259 7 > 0.05, 说明失拟项不显著, 同样说明二次方程数学模型对实验数据模拟效果较好, 无需建更高次模型; 回归模型的相关系数 R² = 0.955 0, 表明 95.50% 的数据可以用此方程来解释。通过统计学方程分析可知, 用此二次数学模型方程可以有效地分析和预测催化剂的最佳制备条件。此外, 方差分析结果还表明, 浸渍质量分数和煅烧温度的一次项和二次项影响均显著, 但此二者的交互性不显著。

为分析上述二次模型的分析数据是否符合其相关假设条件(随机误差满足方差齐性和正态分布), 采用残差分析进行评估, 结果如图 1 所示。图 1 (a) 中预测值与实际值点贴近于拟合曲线, 说明两者符合较高。图 1 (b) 中所有的残差都围绕零随机分布且都在 -1.914 ~ 1.669 之间, 当此残差在 ±2 之间, 认为方程的拟合效果好, 无异常点^[29]。图 1 (c) 中

表 5 CCD 实验设计结果¹⁾

Table 5 Results of central composite experimental design (CCD)

实验编号	编码值		实际值		去除率/%
	X_1	X_2	X_1	X_2	
1	0.000	0.00	5.00	400.00	70.98
2	0.00	0.00	5.00	400.00	70.62
3	-1.414	0.00	1.46	400.00	69.60
4	-1.00	-1.00	2.50	300.00	67.94
5	1.414	0.00	8.54	400.00	64.31
6	0.00	0.00	5.00	400.00	72.03
7	1.00	-1.00	7.50	300.00	66.76
8	0.00	0.00	5.00	400.00	71.13
9	0.00	1.414	5.00	541.42	64.76
10	1.00	1.00	7.50	500.00	64.86
11	0.00	-1.414	5.00	258.58	66.51
12	0.00	0.00	5.00	400.00	70.38
13	-1.00	1.00	2.50	500.00	67.06

1) 反应条件:臭氧浓度为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, BZF 浓度为 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂浓度 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应溶液 pH 为 6.18, 表中去除率为反应时间 30 min 时的结果

表 6 CCD 实验设计结果的方差分析

Table 6 AVOVA analysis for results of CCD experimental design

方差来源	平方和	自由度	均值	F 值 ¹⁾	P 值 ²⁾	显著性
因素	84.12	5	16.82	29.71	0.000 1	显著
$A-A$	14.79	1	14.79	26.11	0.001 4	显著
$B-B$	3.46	1	3.46	6.12	0.042 6	显著
AB	0.25	1	0.25	0.45	0.524 1	
A^2	26.34	1	26.34	46.52	0.000 2	显著
B^2	47.37	1	47.37	83.66	<0.000 1	显著
残差	3.96	7	0.57			
失拟	2.37	3	0.79	1.98	0.259 7	不显著
误差	1.60	4	0.40			
总和	88.09	12				

1) F 值代表拟合方程的显著性; 2) P 值 < 0.05, 具有显著意义, P 值 < 0.01, 具有非常显著意义

几乎所有的点都在一条直线上且置信区间在 95% 以内, 残差符合正态分布. 以上结果证明, 实测值与平均值的差接近于零, 回归模型成立.

2.3 响应面分析及验证实验结果

根据方程(5), 可以得出浸渍质量分数和煅烧温度对 Co 改性赤泥催化剂催化臭氧氧化去除 BZF 去除率的影响规律, 如图 2 所示. 可以看出, 随着去除率的升高, 图 2(a) 中颜色逐渐由蓝绿转变为红色. 其中, 红色区域去除率最高. 为得到催化剂制备的最佳条件, 对方程(5)进行数学处理, 分别求变量的一阶偏导数, 求解即可得到 Co 改性赤泥催化剂催化臭氧氧化去除 BZF 去除率最大值时的制备条件, 分别为浸渍质量分数 4.14%、煅烧温度 389℃.

当浸渍质量分数 < 4.14% 时, 随着浸渍质量分数的升高, 赤泥表面负载 Co 元素及其氧化物组分逐渐增加, 提高了催化臭氧氧化对 BZF 的去除率,

故去除率呈现上升趋势; 当浸渍质量分数大于 4.14% 时, 赤泥表面负载过量的 Co 元素及其氧化物组分抑制了 BZF 的去除率, 故去除率表现出随浸渍质量分数升高而减小的规律. 当煅烧温度为小于 389℃ 时, BZF 去除率随煅烧温度升高而逐渐升高, 此时温度的升高有利于 Co 元素转变为高活性的 Co 氧化物; 当温度大于 389℃ 时, BZF 去除率随煅烧温度升高而下降, 此时过高的煅烧温度促使 Co 元素发生了不利于催化反应的相转变.

根据 P-B 实验设计结果和 CCD 实验设计结果, 赤泥表面负载 Co 催化剂的最优制备条件为: 浸渍质量分数为 4.14%、煅烧温度为 389℃、浸渍温度 60℃、干燥温度 80℃ 和煅烧时间 4.0 h. 采用上述最佳制备条件, 制备出赤泥表面负载 Co 催化剂, 进行验证实验. 在相同催化反应条件下, 最优制备条件制备的赤泥负载 Co 催化剂催化臭氧氧化去除水

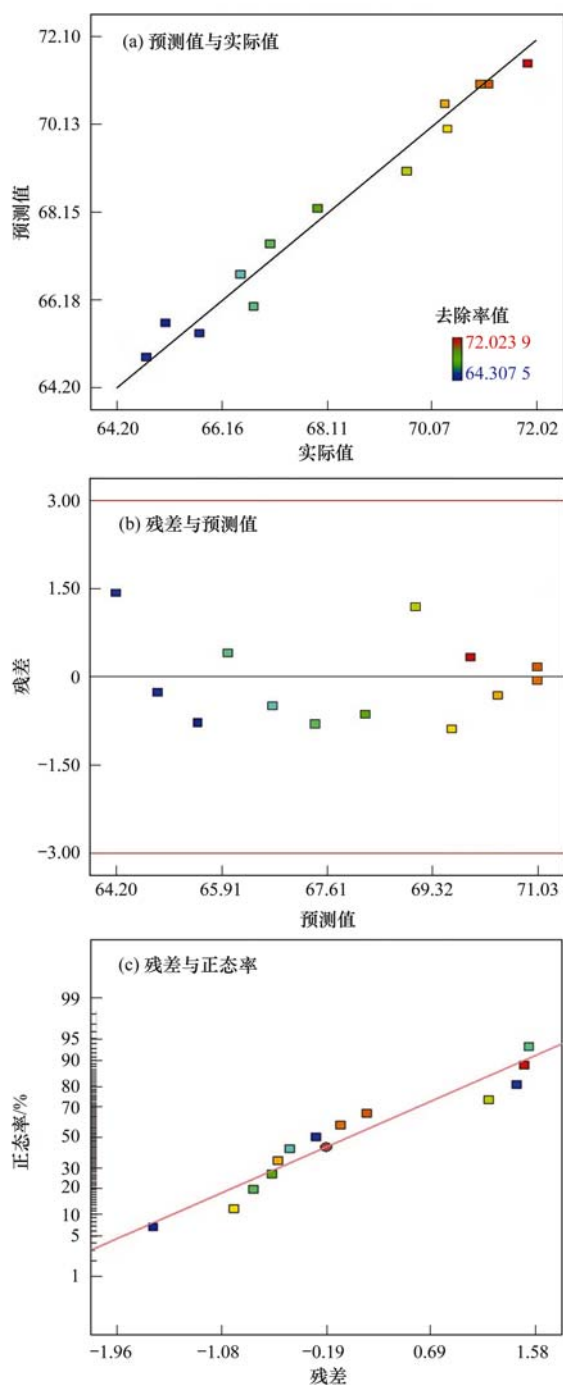


图1 残差分析

Fig. 1 Residual analysis

中 BZF 的去除率为 70.74%。根据方程(5)得到的预测值为 71.29%。预测值与实测值非常接近,偏差为 1% < 5%,说明方程(5)二次数学模型得到的优化区域复合设计目标,实验设计和数学模型具有可靠性,可以采用响应面法进行催化剂制备条件的筛选。

2.4 催化剂催化活性分析

为了进一步考察 Co/RM 在催化臭氧氧化去除

BZF 反应过程中所具有优势及催化过程中所起到的具体作用,本研究比较了赤泥原矿(RM)以及最优负载 Co 赤泥催化剂(Co/RM)两种催化剂对 BZF 吸附去除及催化臭氧氧化去除能力的差异,结果如图 3 所示。单独臭氧氧化对 BZF 的去除率很低,反应 30 min 的去除率仅为 36.9%。将不同催化剂引入反应体系后,BZF 的去除率有较大幅度提高。其中,Co/RM 对 BZF 的去除效果最明显,反应 30 min 的去除率为 70.62%,较单独臭氧氧化提高 33.72%;RM 原矿的催化效果相对较差,反应 30 min 的去除率仅为 55%。两种赤泥催化剂对 BZF 的吸附去除效果基本相同,它们对 BZF 的吸附去除率分别为 30.44%(RM)和 31.5%(Co/RM)。可见赤泥原矿的催化活性极低,其对 BZF 的去除率明显小于单独臭氧氧化和吸附去除率之和;Co/RM 催化臭氧氧化去除率高于单独臭氧氧化和吸附去除率之和。由此可知,通过响应面优化得到的 Co/RM 催化剂在催化臭氧氧化 BZF 方面表现出显著的催化活性。

2.5 催化剂表征分析

与 RM 相比,Co/RM 在催化臭氧氧化去除 BZF 的过程中表现出更强的催化活性,这种活性的差异可能是由于催化剂的结构组成及化学性质所引起的,为了进一步从微观角度来分析催化剂的结构组成特性,本研究对比分析了 RM 和 Co/RM 的表面结构特性和矿物组成。

2.5.1 表面结构分析

两种赤泥催化剂的 N_2 吸附脱附曲线如图 4(a) 所示。两种赤泥催化剂的吸附等温线上均出现了不同程度的滞后现象,即吸附等温线与脱附等温线并不重合,形成一个滞后圈。此种现象可说明两种催化剂的表面形状相似,但吸附质量大小不同;两种材料均为多孔固体^[30]。从图 4(a) 可以看出,RM 对 N_2 的吸附量最小,Co/RM 对 N_2 的吸附量最大。根据 N_2 在催化剂表面的吸附,利用 BET 吸附等温线模型,可以计算出不同赤泥催化剂的比表面积(见表 7)。两种赤泥催化剂比表面积顺序为 RM < Co/RM。此变化规律与其催化臭氧氧化降解 BZF 活性顺序完全相同。可以推测,在两种赤泥催化剂催化臭氧氧化 BZF 过程中,催化剂比表面积的增大可以起到一定积极作用。

由图 4(b) 可知,RM 只含有少量的微孔,几乎没有孔道结构,这是 RM 比表面积较低的主要原因。Co/RM 孔分布相对复杂,不但有微孔还有孔体积较大的介孔,其分别在 3.8、7.5 和 33.0 nm 出现峰

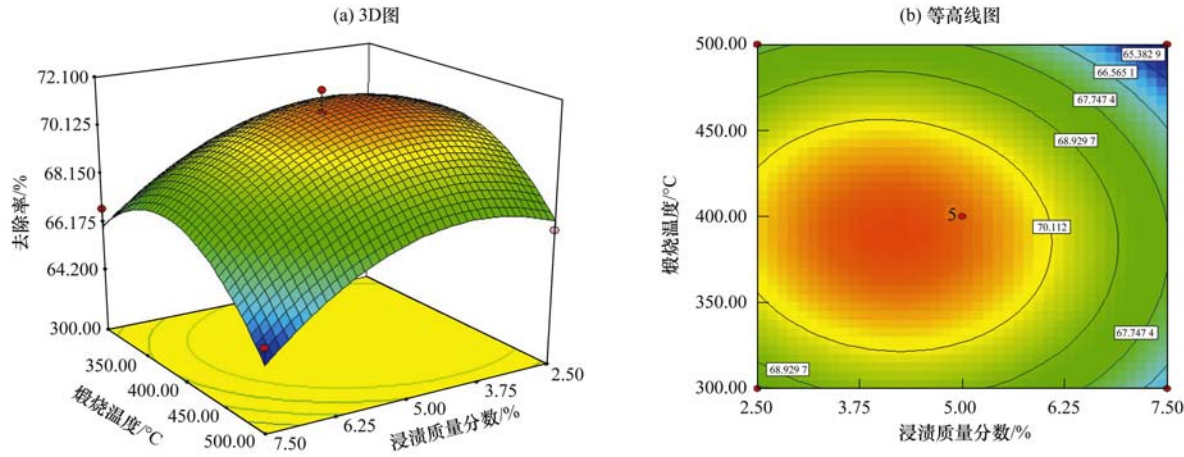
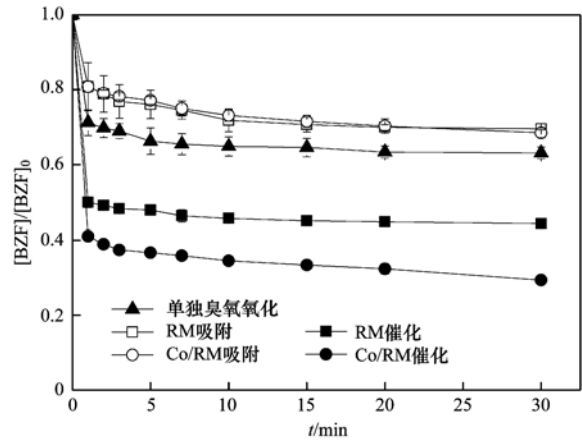


图 2 浸渍质量分数和煅烧温度对去除率的影响

Fig. 2 Effects of Impregnation concentration and calcination temperature on the efficiency of BZF removal in catalytic ozonation



$[O_3]_0 = 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{催化剂}]_0 = 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{BZF}]_0 = 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.81$

图 3 不同赤泥催化剂催化臭氧氧化 BZF 效能

Fig. 3 Removal efficiency of BZF by catalytic ozonation with different catalyst-based red mud

值,说明 Co 的加入增加了孔道结构及改变了催化剂

的表面结构. 两种催化剂表面总孔体积以及催化剂表面介孔体积的变化规律,与其催化臭氧氧化降解 BZF 活性顺序完全相同,均为 $\text{RM} < \text{Co/RM}$ (表 7). 可见,两种赤泥催化剂催化臭氧氧化 BZF 过程中,催化剂的孔道结构及表面结构起到了很重要的作用.

2.5.2 催化剂矿物组成分析

由 XRD 衍射图谱可知(图 5),在 RM 原矿中存在 5 种主要矿物: Fe_2O_3 (JCPDS 33-0664)、 $\text{FeO}(\text{OH})$ (JCPDS 81-0464)、 SiO_2 (JCPDS 46-1045)、 $\text{Na}_8\text{Mg}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_2$ (JCPDS 52-0145) 和 $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (JCPDS 07-0032). 在 Co/RM 图谱中,未观测到 Co 氧化物的特征吸收峰,这可能是由于催化剂中 Co 负载量较低的缘故^[31,32],仅为 4.14%.

2.5.3 UV-Vis 表征

对 RM 和 Co/RM 催化剂进行 UV-Vis 分析,由图 6 可知,RM 在 500 nm 之前都具有较强吸收,在

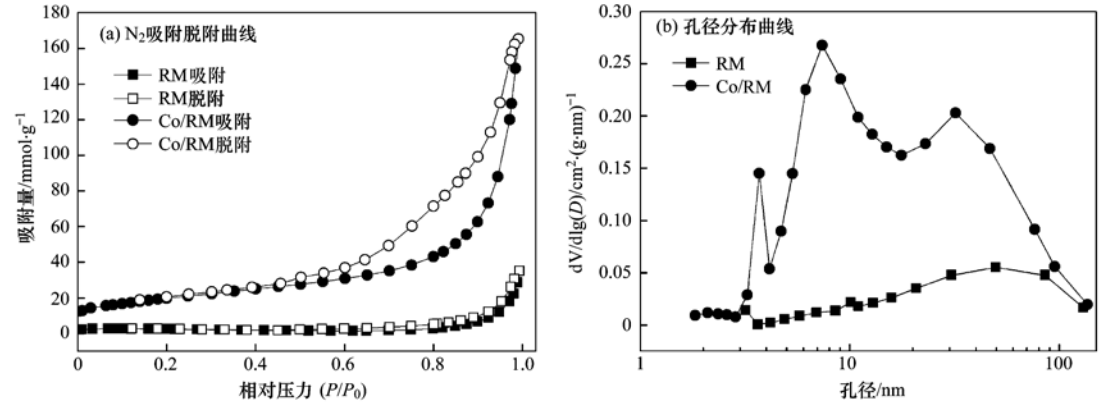


图 4 2 种 RM 催化剂的 N_2 吸附脱附曲线图以及孔结构分布图

Fig. 4 N_2 adsorption and desorption curves and pore structure distribution of two RM catalysts

表 7 RM 和 Co/RM 的比表面积及相关参数

Table 7 Surface area and related parameters of RM and Co/RM					
催化剂	比表面积(A_{BET}) / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	表面总孔体积(V_{tot}) / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	表面微孔体积(V_{micro}) / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	表面介孔体积(V_{meso}) / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	表面平均孔径分布(D_{avg}) /nm
RM	7.7	2.8×10^{-2}	6.1×10^{-3}	2.2×10^{-2}	14.5
Co/RM	70.9	18.6×10^{-2}	2.1×10^{-3}	18.4×10^{-2}	10.5

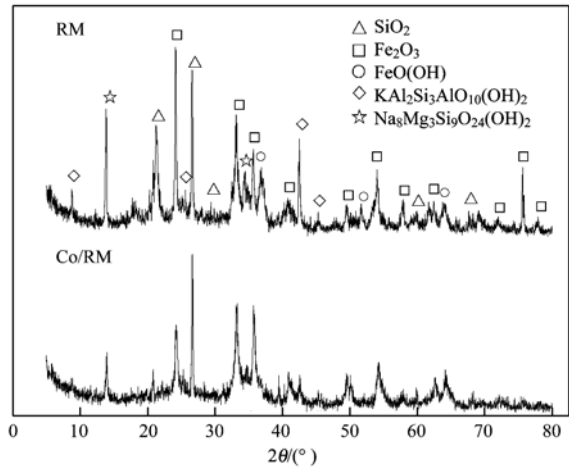


图 5 RM 和 Co/RM 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD spectra of RM and Co/RM

600 nm 之后吸收减弱,而 Co/RM 在 700 nm 之前均具有较强吸收. Gu 等^[33]研究发现,吸收带在 400 nm 和 700 nm 之间通常是 $\text{O}^{2-}\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{O}^{2-}\text{Co}^{3+}$ 电荷转换过程,这一表征结果能够证明 Co/RM 催化剂中 Co_3O_4 的存在. 另外,也有研究表明,Co 氧化物在空气中分解易形成 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 这 3 种形态的 Co 氧化物,但其最终产物很有可能为 Co_3O_4 . 尽管 XRD 表征中未检测到 Co 氧化物的特征吸收峰,但 UV-Vis 图谱中能够证明 Co_3O_4 的存在. 在许多催化臭氧反应中,Co 氧化物表现出较高的催化活性^[34,35],如 Álvarez 等^[36]研究发现 Co 催化剂的活性差异与活性组分有关,Co/RM 催化剂存在活性成分 Co_3O_4 ,可能是提高 RM 催化活性的主要原因.

2.6 催化剂金属元素溶出

由 XRD 衍射结果可知,在 RM 和 Co/RM 催化剂中存在 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 和 Al 氧化物等重要活性组分,在催化反应过程中,Fe、Al、Co 等具有催化活性

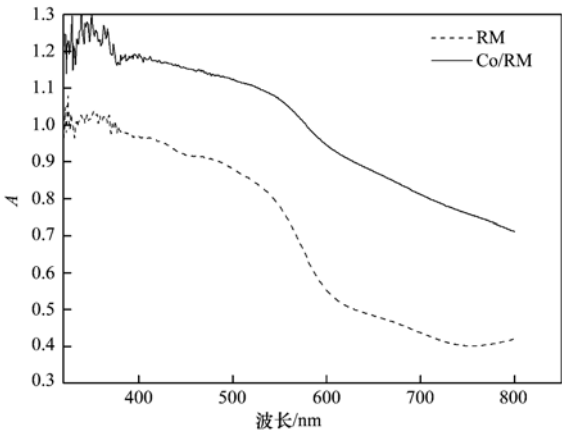


图 6 RM 和 Co/RM 的 UV-Vis 图谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of RM and Co/RM

的金属元素的流失将导致催化剂催化效果显著下降. 为了考察 RM 和 Co/RM 在催化臭氧氧化 BZF 溶液反应过程中是否存在催化活性组分(Fe、Al、Co)或金属杂质(Ca、Mg、Si)的溶出,对未使用过的 RM 和 Co/RM 催化剂及 RM 和 Co/RM 催化臭氧氧化 BZF 反应后的溶液进行了 ICP-OES 检测,实验结果见表 8. 从中可知,对 RM 和 Co/RM 催化剂消解后进行测定,其中 RM 催化剂中 Fe 元素含量为 $71.80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,Al 元素含量次之,为 $40.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,金属杂质 Ca、Si 含量较低,Mg 元素无检出;Co/RM 催化剂中 Co 元素的含量为 $16.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而 Fe、Al、Ca、Si 等其他金属元素的含量与 RM 较为接近,表明 Co 元素被成功地负载到了催化剂上,并且在改性过程中对其他活性成分无显著影响,间接说明了改性方法的可行性.

对 RM 和 Co/RM 催化臭氧氧化 BZF 反应后溶液中金属元素进行分析,两者催化反应剩余溶液中均未检测出 Fe、Al 和 Co 等活性组分,表明催化剂

表 8 催化剂消解和催化过程中活性组分溶出结果

Table 8 Dissolution results of the active ingredient in the catalyst digestion and catalytic ozonation processes						
项目	Fe	Al	Co	Ca	Mg	Si
RM/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	175	100.5	ND	7.5	ND	0.675
Co/RM/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	177.6	101.4	40.4	7.475	ND	0.65
RM 催化/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Co/RM 催化/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	ND	ND	ND	ND	ND	0.64
检出限/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.03	0.002	0.005	0.002	0.001	0.01

的稳定性较好,且 Co 元素与载体之间结合较为紧密。由此可见,催化剂制备方法具有较高的使用价值。

3 结论

(1)通过 P-B 设计对催化剂制备的主要因素进行筛选,浸渍质量分数和焙烧温度对催化臭氧氧化去除苯扎贝特效果影响显著;通过 CCD 实验设计对浸渍质量分数和焙烧温度进一步优化,得到去除率最大时催化剂制备条件:浸渍质量分数为 4.14%,煅烧温度为 389℃;采用上述最佳制备条件制备的 Co/RM 催化臭氧氧化去除苯扎贝特最大去除率为 70.74%,与模型预测值(71.29%)十分接近,偏差为 1% < 5%,说明响应面法实验设计和数学模型具有较好可靠性。

(2)对单独臭氧氧化 BZF 和 RM 以及 Co/RM 两种催化剂对 BZF 吸附去除、催化臭氧氧化去除能力的差异比较,Co/RM 催化剂较单独臭氧氧化和 RM 原矿催化,表现出较好的催化活性,其对 BZF 的去除率为 70.62%,大于单独臭氧氧化与吸附去除率之和。

(3)两种催化剂的 BET 分析表明由于 Co 的加入改变了 RM 的孔道结构,从而使 Co/RM 比表面积增加,比表面积以及总孔体积的变化规律,与其催化臭氧氧化降解 BZF 活性顺序完全相同,均为 RM < Co/RM; Co/RM 催化剂的 XRD 衍射分析未检测到 Co 氧化物的特征吸收峰,但通过 UV-Vis 图谱扫描,能够证明 Co_3O_4 的存在,由于 Co 的介入促使在 RM 表面形成了 Co_3O_4 ,这是 Co/RM 表现出较高催化活性的主要原因。

(4)对 RM 和 Co/RM 两种催化剂及此两种催化剂催化臭氧氧化 BZF 的溶液进行 ICP-OES 检测,催化活性组分未有溶出,此两种催化剂较为安全。

参考文献:

- [1] Calamari D, Zuccato E, Castiglioni S, *et al.* Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in Northern Italy [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(7): 1241-1248.
- [2] Nakada N, Komori K, Suzuki Y, *et al.* Occurrence of 70 pharmaceutical and personal care products in Tone River basin in Japan[J]. *Water Science and Technology*, 2007, **56**(12): 133-140.
- [3] Carballa M, Omil F, Lema J M, *et al.* Behavior of pharmaceuticals, cosmetic and hormones in a sewage treatment plant[J]. *Water Research*, 2004, **38**(12): 2918-2926.
- [4] Carballa M, Omil F, Lema J M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment [J]. *Water Research*, 2005, **39**(19): 4790-4796.
- [5] Daughton C G, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, **107**(Suppl 6): 907-938.
- [6] Martino M, Rosal R, Sastre H, *et al.* Hydrodechlorination of dichloromethane, trichloroethane, trichloroethylene and tetrachloroethylene over a sulfided Ni/Mo- γ -alumina catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, **20**(4): 301-307.
- [7] 孙旭辉, 马军, 王孝宇, 等. 臭氧/钛酸铋系化合物催化氧化降解橙黄 IV 的初步研究[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(5): 1029-1035.
- [8] Kasprzyk-Hordern B, Zi lek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **46**(4): 639-669.
- [9] Roscoe J M, Abbatt J P D. Diffuse reflectance FTIR study of the interaction of alumina surfaces with ozone and water vapor[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2005, **109**(40): 9028-9034.
- [10] 张翼, 马军, 胡兵, 等. 多相催化-臭氧氧化法处理模拟有机磷农药废水[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, **6**(11): 51-55.
- [11] Muhammad S, Saputra E, Sun H Q, *et al.* Heterogeneous catalytic oxidation of aqueous phenol on red mud-supported cobalt catalysts [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(47): 15351-15359.
- [12] Wang S B, Boyjoo Y, Choueib A, *et al.* Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud [J]. *Water Research*, 2005, **39**(1): 129-138.
- [13] Karimi E, Teixeira I F, Ribeiro L P, *et al.* Ketonization and deoxygenation of alkanolic acids and conversion of levulinic acid to hydrocarbons using a Red Mud bauxite mining waste as the catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2011, **190**(1): 73-88.
- [14] Qi F, Chen Z L, Xu B B, *et al.* Influence of surface texture and acid-base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum (hydroxyl) oxides [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **84**(3-4): 684-690.
- [15] Qi F, Xu B B, Chen Z L, *et al.* Mechanism investigation of catalyzed ozonation of 2-methylisoborneol in drinking water over aluminum (hydroxyl) oxides: Role of surface hydroxyl group [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **165**(2): 490-499.
- [16] Qi F, Xu B B, Zhao L, *et al.* Comparison of the efficiency and mechanism of catalytic ozonation of 2, 4, 6-trichloroanisole by iron and manganese modified bauxite [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **121-122**: 171-181.
- [17] Teuvo M, Juha A, Hideaki H. Reaction mechanism and kinetics of NO_x reduction by propene on CoO_x /alumina catalysts in lean conditions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **26**(3): 173-192.
- [18] Yan J Y, Kung M C, Sachtler W M H, *et al.* Co/ Al_2O_3 lean NO_x Reduction catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, **172**

- (1): 178-186.
- [19] Woods M P, Gawade P, Tan B, *et al.* Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/CeO₂ nanoparticles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **97**(1-2): 28-35.
- [20] 慕运动. 响应面方法及其在食品工业中的应用[J]. 郑州工程学院学报, 2001, **22**(3): 91-95.
- [21] 杨文雄, 高彦祥. 响应面法及其在食品工业中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2005, (2): 68-71.
- [22] 徐响, 孙丽萍, 董捷. 响应面法优化蜂胶超临界二氧化碳萃取工艺的研究[J]. 食品科学, 2009, **30**(8): 86-89.
- [23] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. *Water Research*, 1981, **15**(4): 449-456.
- [24] Ahuja S K, Ferreira G M, Moreira A R. Application of Plackett-Burman design and response surface methodology to achieve exponential growth for aggregated shipworm bacterium [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, **85**(6): 666-675.
- [25] 陈志杰, 韩永斌, 沈昌, 等. Plackett-Burman 设计在灵芝生长及产胞外多糖主要影响因子筛选中的应用[J]. 食品科学, 2005, **26**(12): 115-118.
- [26] 张慧灵, 郑利祥, 范艳辉, 等. CeO₂ 改性 MnO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂的制备及在有机废水处理中的应用[J]. 环境科学与技术, 2008, **31**(7): 108-111.
- [27] 尚会建, 李明, 胡国胜, 等. 合成醋酸乙烯催化剂制备条件的研究[J]. 煤炭转化, 2010, **33**(2): 72-74.
- [28] 仇丽霞, 陈利民, 肖琳. 趋势面和残差分析法在研究死亡水平地域分布中的应用[J]. 实用预防医学, 2004, **11**(4): 708-710.
- [29] 杨通在, 罗顺忠, 许云书. 氮吸附法表征多孔材料的孔结构[J]. 炭素, 2006, (1): 17-22.
- [30] Groen J C, Peffer L A A, Pérez-Ramírez J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, **60**(1-3): 1-17.
- [31] Zhang W, Tay H L, Lim S S, *et al.* Supported cobalt oxide on MgO: Highly efficient catalysts for degradation of organic dyes in dilute solutions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **95**(1-2): 93-99.
- [32] Saputra E, Muhammad S, Sun H Q, *et al.* Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2012, **190**(1): 68-72.
- [33] Gu F, Li C Z, Hu Y J, *et al.* Synthesis and optical characterization of Co₃O₄ nanocrystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, **304**(2): 369-373.
- [34] Beltrán F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. Heterogeneous catalytic ozonation [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003, **42**(14): 3218-3224.
- [35] Gruttadauria A, Liotta L F, Di C G, *et al.* Oxidative degradation properties of Co-based catalysts in the presence of ozone[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **75**(3-4): 281-289.
- [36] Álvarez P M, Beltrán F J, Pocostales J P, *et al.* Preparation and structural characterization of Co/Al₂O₃ catalysts for the ozonation of pyruvic acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **72**(3-4): 322-330.

CONTENTS

Aerosol Optical Properties During Different Air-Pollution Episodes over Beijing	SHI Chan-zhen, YU Xing-na, ZHOU Bin, <i>et al.</i> (4139)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Aerosol Ions over the Bohai Sea and the North Yellow Sea in Autumn	ZHANG Yan, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (4146)
Spatial Distribution Characteristics of Carbonaceous Aerosol During Summer in Beibu Gulf Zone, China	YANG Yi-hong, TAO Jun, GAO Jian, <i>et al.</i> (4152)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Greenhouse Gas by an Improved FTIR	XIA Ling-jun, LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (4159)
Distribution of CH ₄ in the Suburb of Changsha City, China	LIU Lu-ning, WANG Ying-hong, XU Xiao-juan, <i>et al.</i> (4165)
Chemical Composition of <i>n</i> -Alkanes in Wheat Straw and Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (4171)
Degradation of the Absorbed Methyl Mercaptan by Persulfate in Alkaline Solution	YANG Shi-ying, WANG Lei-lei, FENG Lin-yu, <i>et al.</i> (4178)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from the Full Process of Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost ...	ZHONG Jia, WEI Yuan-song, ZHAO Zhen-feng, <i>et al.</i> (4186)
Distribution and Physicochemical Properties of Aquatic Colloids in the Yangtze Estuarine and Coastal Ecosystem	GU Li-jun, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4195)
Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Estuaries Surface Sediments from the Haihe River Basin	 LÜ Shu-cong, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4204)
Distribution of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Water and the Sediment in Fenhe River, Shanxi Province	Higashiguchi Tomohiro, SHI Jiang-hong, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4211)
Analysis on Nitrogen and Phosphorus Loading of Non-point Sources in Shiqiao River Watershed Based on L-THIA Model	LI Kai, ZENG Fan-tang, FANG Huai-yang, <i>et al.</i> (4218)
Pollutant Source Apportionment of Combined Sewer Overflows Using Chemical Mass Balance Method	DAI Mei-hong, LI Tian, ZHANG Wei (4226)
Simulated Study of Algal Fatty Acid Degradation in Hypoxia Seawater-Sediment Interface Along China Coastal Area	SUI Wei-wei, DING Hai-bing, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4231)
Influence of Two Different Species of Aquatic Plant Communities on the Concentration of Various Nitrogen Forms in Sediment of Lake Taihu	 MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (4240)
Study on Removal Rule of Endosulfan in Surface Flow Constructed Wetland	QIN Jing, GAO Fu-wei, XIE Hui-jun (4251)
Accumulation and Transformation of Different Arsenic Species in Nonaxenic <i>Dunaliella salina</i>	WANG Ya, ZHANG Chun-hua, WANG Shu, <i>et al.</i> (4257)
Evaluation of <i>in situ</i> Capping with Lanthanum-Modified Zeolite to Control Phosphate and Ammonium Release from Sediments in Heavily Polluted River	 LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (4266)
Effects of Invertebrate Bioturbation on Vertical Hydraulic Conductivity of Streambed for a River	REN Chao-liang, SONG Jin-xi, YANG Xiao-gang, <i>et al.</i> (4275)
Formation of Disinfection By-products by <i>Microcystis aeruginosa</i> Intracellular Organic Matter; Comparison Between Chlorination and Bromination	 TIAN Chuan, GUO Ting-ting, LIU Rui-ping, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Natural Organic Matter on Coagulation Efficiency and Characterization of the Flocs Formed	XU Lei, YU Wen-zheng, LIANG Liang, <i>et al.</i> (4290)
DOM Membrane Fouling and Effects on Rejection Behaviors of NF Membranes	FENG Gui-zhen, DONG Bing-zhi (4295)
Removal of Hg in Wastewater by Zero-Valent Iron	ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, QIU Xin-kai, <i>et al.</i> (4304)
Catalytic Dechlorination of 2,4-D in Aqueous Solution by Fe ₃ O ₄ -Stabilized Nanoscale Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, LIANG Si, ZENG Si-si, <i>et al.</i> (4311)
Comparative Study on Adsorption Behaviors of Natural Organic Matter by Powered Activated Carbons with Different Particle Sizes	LI Zheng-jian, SHI Bao-you, WANG Dong-sheng (4319)
Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Chloride (CPC)-Modified Activated Carbon as the Adsorbent	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4325)
Adsorption Properties of Modified Graphene for Methylene Blue Removal from Wastewater	WU Yan, LUO Han-jin, WANG Hou, <i>et al.</i> (4333)
Application of Classical Isothermal Adsorption Models in Heavy Metal Ions/Diatomite System and Related Problems	ZHU Jian, WU Qing-ding, WANG Ping, <i>et al.</i> (4341)
Effects of Nitrate on Anoxic/Anaerobic Oxidation of Methane in the Aged Refuse	LIU Yan-yan, LONG Yan, YIN Hua, <i>et al.</i> (4349)
Study on the Biotransformation of Sulfate and Ammonia in Anaerobic Conditions	ZHANG Li, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4356)
Characteristics of Sulfate Reduction-Ammonia Oxidation Reaction	YUAN Yi, HUANG Yong, LI Xiang, <i>et al.</i> (4362)
Analysis of Hydrogen-production Performance in a UASB System at Low pH	ZHAO Jian-hui, ZHANG Bai-hui, LI Ning, <i>et al.</i> (4370)
Preparation of Red Mud Loaded Co Catalysts; Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Activity Evaluation	LI Hua-nan, XU Bing-bing, QI Fei, <i>et al.</i> (4376)
Toxic Effects of High Concentrations of Ammonia on <i>Euglena gracilis</i>	LIU Yan, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (4386)
Influence of Image Process on Fractal Morphology Characterization of NAPLs Vertical Fingering Flow	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4392)
Changing Characteristics of Organic Matter and pH of Cultivated Soils in Zhejiang Province over the Last 50 Years	ZHANG Ming-kui, CHANG Yue-chang (4399)
Study on Selenium Contents of Typical Selenium-rich Soil in the Middle Area of Zhejiang and Its Influencing Factors	HUANG Chun-lei, SONG Ming-yi, WEI Ying-chun (4405)
Spatial Distribution Characteristics of Fe and Mn Contents in the New-born Coastal Marshes in the Yellow River Estuary	SUN Wen-guang, GAN Zhuo-ting, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (4411)
Level, Composition and Sources of Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Chongming Island	SUN Yang-zhao, WANG Xue-tong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4420)
Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Soil from Daiyun Mountain Range in Fujian, China	QU Cheng-kai, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (4427)
Levels of PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs in Soils Near E-Waste Dismantling Sites	SHAO Ke, YIN Wen-hua, ZHU Guo-hua, <i>et al.</i> (4434)
Chemical Form Changes of Exogenous Water Solution Fluoride and Bioavailability in Tea Garden Soil	CAI Hui-mei, PENG Chuan-yi, CHEN Jing, <i>et al.</i> (4440)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Vegetation Restoration of Different Types of Coal Mine Spoil Banks	ZHAO Ren-xin, GUO Wei, FU Rui-ying, <i>et al.</i> (4447)
Effects of the Arbuscular Mycorrhizal Fungi on Environmental Phytoremediation in Coal Mine Areas	LI Shao-peng, BI Yin-li, KONG Wei-ping, <i>et al.</i> (4455)
Preliminary Analysis of Manganese Uptake Mechanism in the Hyperaccumulator <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LI Ren-ying, LIU Cui-ying, <i>et al.</i> (4460)
Research on the Bioaccessibility of HgS by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	CHEN Yan, WANG Hui, SI You-bin (4466)
Study on IEUBK Model Localization Based on Behavior Parameters of Children from Southwestern China	JIANG Bao, CUI Xiao-yong (4473)
Sorption and Desorption Characteristics of Different Structures of Organic Phosphorus onto Aluminum (Oxyhydr) Oxides	LIU Fei, ZHANG Yan-yi, YAN Yu-peng, <i>et al.</i> (4482)
Study on the Occurrence of Ferrum in Coal by Ultrasound-assisted Sequential Chemical Extraction	XIONG Jin-yu, LI Han-xu, DONG Zhong-bing, <i>et al.</i> (4490)
A Review of Uptake, Translocation and Phytotoxicity of Engineered Nanoparticles in Plants	YANG Xin-ping, ZHAO Fang-Jie (4495)

《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11月15日 34卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 11 Nov. 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