

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第5期

Vol.35 No.5

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究	唐喜斌, 黄成, 楼晟荣, 乔利平, 王红丽, 周敏, 陈明华, 陈长虹, 王倩, 李贵玲, 李莉, 黄海英, 张钢锋 (1623)
南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析	薛国强, 朱彬, 王红磊 (1633)
2011年春季沙尘天气影响下上海大气颗粒物及其化学组分的变化特征	李贵玲, 周敏, 陈长虹, 王红丽, 王倩, 楼晟荣, 乔利平, 唐喜斌, 李莉, 黄海英, 陈明华, 黄成, 张钢锋 (1644)
结合外场观测分析珠三角二次有机气溶胶的数值模拟	郭晓霜, 司徒淑婷, 王雪梅, 丁翔, 王新明, 闫才青, 李小滢, 郑玫 (1654)
2013年夏季嘉兴市一次光化学事件的观测分析	沈利娟, 李莉, 吕升, 张孝寒, 吴博, 章国骏, 王翥 (1662)
移动监测法测量厦门春秋季节近地面 CO ₂ 的时空分布	李燕丽, 邢振雨, 穆超, 杜可 (1671)
秸秆烟尘和灰烬中元素碳的稳定同位素组成	刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹, 刘艳 (1680)
连续测量大气·OH的化学电离飞行时间质谱仪的研制	窦健, 花磊, 侯可勇, 蒋蕾, 谢园园, 赵无垠, 陈平, 王卫国, 田地, 李海洋 (1688)
我国重点城市水源及水厂出水中乙草胺的残留水平	于志勇, 金芬, 李红岩, 安伟, 杨敏 (1694)
巢湖水体组分垂向分布特征及其对水下光场的影响	马孟泉, 张玉超, 钱新, 马荣华, 段洪涛 (1698)
京杭大运河(杭州段)典型断面水生植物多样性调查及其与水环境相关性研究	陆胤, 许晓路, 张德勇, 王莉, 朱旭妮, 冯凤, 周巧君, 谢鹏 (1708)
合肥市区典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价	李如忠, 刘科峰, 钱靖, 杨继伟, 张翩翩 (1718)
重庆园博园龙景湖新建初期内源氮磷分布特征及扩散通量估算	潘延安, 雷沛, 张洪, 单保庆, 李杰 (1727)
千岛湖库区及其主要入库河流水中有机氯农药残留污染特征及健康风险评价	唐访良, 张明, 徐建芬, 阮东德, 陈峰, 吴志旭, 程新良 (1735)
九龙江流域潜在病原菌污染分析	侯丽媛, 胡安谊, 马英, 于昌平 (1742)
江湖关系变化对鄱阳湖沉积物重金属分布及生态风险影响	刘婉清, 倪兆奎, 吴志强, 王圣瑞, 曾清如 (1750)
鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征	简敏菲, 李玲玉, 徐鹏飞, 陈朴青, 熊建秋, 周雪玲 (1759)
典型岩溶水系统中溶解性有机质的运移特征	姚昕, 邹胜章, 夏日元, 许丹丹, 姚敏 (1766)
基于扰动分析方法的 AnnAGNPS 模型水文水质参数敏感性分析	席庆, 李兆富, 罗川 (1773)
混合胁迫条件下蓝藻运动特性研究	孙秀秀, 丛海兵, 高郑娟, 崔朝杰, 曹倩倩 (1781)
不同波长和强度光照对水体汞还原的影响	李希嘉, 钟紫旋, 孙荣国, 杨鲲, 王定勇 (1788)
地下水中常见离子对纳米零价铁除 Se(IV) 动力学的影响	杨文君, 郭迎庆, 杜尔登 (1793)
溴氧化铋可见光催化降解高效氯氟酯的研究	彭一荣, 赵小蓉, 贾漫珂, 周薇, 黄应平 (1798)
石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究	常青, 江国栋, 胡梦璇, 黄佳, 唐和清 (1804)
电化学氧化 PFOA 阳极材料筛选及其机制研究	卓琼芳, 邓述波, 许振成, 余刚 (1810)
典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋	甘秀梅, 严清, 高旭, 张怡昕, 訾成方, 彭绪亚, 郭劲松 (1817)
颗粒状大孔阴树脂去除有机物以及缓解膜污染的效果与机制	何欢, 董秉直, 许光红, 闫昭辉 (1824)
石墨-活性炭纤维复合电极电吸附处理含盐废水的研究	周贵忠, 王兆丰, 王珣, 李文倩, 李少香 (1832)
酞基甲基化聚苯乙烯的制备及废水生化处理应用	张华雨, 许晴, 牛春梅, 王亚君, 侯正浩, 李绍英, 陈延明, 廉静, 吴士彬, 郭建博 (1838)
FePMo ₁₂ 催化电化学反应降解染料废水的研究	王栗, 岳琳, 郭建博, 杨景亮, 廉静, 罗晓, 王开红 (1843)
实际污水培养好氧颗粒污泥及其特性研究	杨淑芳, 张健君, 邹高龙, 杜至力 (1850)
SFBR 中好氧颗粒污泥的培养及特性研究	龙焙, 杨昌柱, 濮文虹, 杨家宽, 白俊, 王晶, 周玄月, 蒋国盛, 李春阳, 刘福标 (1857)
不同好/厌氧区容积负荷对生物膜/颗粒污泥耦合工艺脱氮除磷的影响	尹航, 刘畅, 高辉, 高大文 (1866)
黄原酸化废弃污泥吸附 Cu ²⁺ 研究	岑艳, 全向春, 姜晓满 (1871)
轮叶黑藻和穗花狐尾藻对铜的吸收机制研究	薛培英, 李国新, 赵全利 (1878)
不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对苯的吸附性能	黄华, 王雅雄, 唐景春, 朱文英 (1884)
北京常见绿化树种叶片富集重金属能力研究	李少宁, 孔令伟, 鲁绍伟, 陈波, 高琛, 石媛 (1891)
泰州市区重金属污染的薛袋法与路生法评价研究	陈勤, 方炎明, 颜赞, 陈步金 (1901)
放牧对呼伦贝尔草甸草原土壤呼吸温度敏感性的影响	王旭, 闫瑞瑞, 邓钰, 闫玉春, 辛晓平 (1909)
苹果园土壤呼吸的变化及生物和非生物因素的影响	王蕊, 郭胜利, 刘庆芳, 张彦军, 姜继超, 郭慧敏, 李如剑 (1915)
重庆铁山坪森林土壤汞释放通量的影响因子研究	王琼, 罗遥, 杜宝玉, 叶芝祥, 段雷 (1922)
上海市郊区养殖场周边环境砷含量特征	奚功芳, 周守标, 丁海城, 姚春霞, 孔娟娟 (1928)
不同施氮量下水稻分蘖期光合碳向土壤碳库的输入及其分配的量化研究: ¹³ C 连续标记法	谭立敏, 吴昊, 李卉, 周萍, 李科林, 王久荣, 葛体达, 袁红朝, 吴金水 (1933)
污灌区盐分累积对土壤汞吸附行为影响的模拟研究	郑顺安, 李晓华, 徐志宇 (1939)
石灰干化污泥稳定后土壤中 Pb、Cd 和 Zn 浸出行为的研究	李翔, 宋云, 刘永兵 (1946)
大连市海产品中短链氯化石蜡的含量与分布研究	虞俊超, 王宝盛, 王亚韩, 孟梅, 陈茹, 江桂斌 (1955)
应用生物配体模型(BLM)研究辽河与太湖水体中铜对大型溞的急性毒性	周腾耀, 曹莹, 覃璐玫, 张亚辉, 曾鸿鸣, 闫振广, 刘征涛 (1962)
氧化铜纳米颗粒对水稻幼苗根系代谢毒性的研究	王淑玲, 张玉喜, 刘汉柱, 辛华 (1968)
吐温 80 对苏云金芽孢杆菌降解三苯基锡的促进机制	黄捷, 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 马嘉雯, 唐立椿, 王惜若 (1974)
牛粪混合液微生物燃料电池长期运行稳定性研究	焦燕, 张国栋, 赵庆良 (1981)
针铁矿对城市生活垃圾有机组分厌氧发酵的影响	杨露露, 岳正波, 陈天虎, 王进 (1988)
城市生活垃圾集装箱转运过程中污染物产生状况研究	王晓媛, 刘殷华, 汪飞, 黄长缨, 陆峰, 谢冰 (1994)
铈插层黏土负载铁催化剂在 H ₂ S 选择性催化氧化过程中催化性能的研究	孙超, 张鑫, 郝郑平, 窦广玉, 孙春宝 (2002)
脱硫酸类水滑石衍生复合氧化物不同方法的制备与表征	祝春蕾, 王海林, 孙春宝 (2010)
固定污染源排气中 PM _{2.5} 采样方法综述	蒋靖坤, 邓建国, 李振, 李兴华, 段雷, 郝吉明 (2018)
产甲烷微生物研究概况	李煜珊, 李耀明, 欧阳志云 (2025)
《环境科学》征稿简则(1961) 《环境科学》征订启事(1967) 信息(1643, 1687, 1803, 1837)	

FePMo₁₂ 催化电化学反应降解染料废水的研究

王栗, 岳琳*, 郭建博, 杨景亮, 廉静, 罗晓, 王开红

(河北科技大学环境科学与工程学院, 河北省污染防治生物技术实验室, 石家庄 050018)

摘要: 采用 IR 和 XRD 等方法对自制磷钼酸铁(FePMo₁₂) 杂多酸进行表征, 表明杂多阴离子具有 Keggin 结构. 将 FePMo₁₂ 负载于修饰后的 4Å 分子筛(4A)上制备 FePMo₁₂/APTES-4A 催化剂填充于电化学反应器中, 考察电催化氧化体系对酸性大红 3R 染料废水的脱色效果. 结果表明, FePMo₁₂/APTES-4A 催化剂对酸性大红 3R 模拟废水具有良好的催化效果, 当活性组分负载量为 3% 时, 在 pH 为 4, 槽电压为 22 V, 曝气量为 0.08 m³·h⁻¹, 极板间距为 3.0 cm 反应条件下, 90 min 后脱色率达到 75.3%, COD 和 TOC 去除率分别达到 65.4% 和 46.0%. 加入支持电解质 Na₂SO₄ 和 NaCl 后, NaCl 对电催化降解染料废水有促进作用, 而 Na₂SO₄ 的加入使得废水的脱色效率降低. 采用可见-紫外光谱对反应过程中间产物进行分析, 表明染料分子中的共轭体系已基本被破坏.

关键词: 磷钼酸铁; 电催化氧化; 酸性大红 3R; 分子筛; 废水处理

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)05-1843-07 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2014.05.030

Enhanced Electro-Catalytic Oxidation of Dye Wastewater with FePMo₁₂ Adopted Catalyst

WANG Li, YUE Lin, GUO Jian-bo, YANG Jing-liang, LIAN Jing, LUO Xiao, WANG Kai-hong

(Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Electrochemical oxidation degradation of azo dyes has become a widely used method in recent years. Iron phosphomolybdate (FePMo₁₂) was synthesized with molybdophosphoric acid and ferric salt. Morphology and microstructure of catalyst were characterized by IR spectrometry and X-ray diffraction. The heteropolyanion showed a Keggin structure. Electrochemical oxidation of acid red 3R was investigated in the presence of FePMo₁₂ supported on modified 4Å molecular sieve (4A) as packing materials in the reactor. The results showed that the optimal technological conditions for decolorization of acid red 3R simulated wastewater were as follows: active component load 3%, electrolytic voltage 22 V, initial pH 4, air-flow 0.08 m³·h⁻¹, electrode span 3.0 cm. Under the optimized conditions, the decolorization efficiency, COD and TOC removal efficiencies reached 75.3%, 65.4% and 46.0% after 90 min, respectively. With the addition of NaCl to the dyes solution during electrolysis, the decolorization efficiency increased, while the effect of Na₂SO₄ on the degradation was negative. The efficiency of degradation and mineralization of the acid red 3R were estimated based on the absorbance measurements by UV-vis. It shows that the conjugated structure of dye was destroyed primarily.

Key words: iron phosphomolybdate; electrochemical oxidation; acid red 3R; molecular sieve; wastewater treatment

工业飞速发展使废水中有机物种类越来越多、治理难度大、色度高、浓度高且难降解, 其中染料废水已成为国内外水处理的研究热点^[1~3]. 被称为“环境友好”技术的电化学氧化法(electrochemical oxidation process, EOP)是近年逐渐发展的一种处理难降解有机污染物的水处理技术, 可以使污染物在电极上发生直接电化学反应或间接电化学转化, 使难降解的有机物在常温常压下分解, 达到染料脱色的目的. 但是, 电化学氧化法效率低、能耗大等缺点使得该法不能在工业领域广泛应用^[4~7].

多金属氧酸盐(polyoxometalates, POM)是一类具有确定组成和规则结构的金属氧簇化合物, 在均相和非均相体系中, 可作为性能优异的酸碱、氧化还原或双功能催化剂^[8]. 因此, 为提高间接电化学

氧化技术处理效率, 采用杂多酸作为催化剂来强化电解过程. 然而 POM 的比表面积很小(1~10 m²·g⁻¹), 限制了其催化性能的发挥; 同时, POM 在一些极性溶剂中存在着溶解和流失的问题^[9,10].

本研究选用比表面积较大、热稳定性较高的介孔 4Å 分子筛(4A)作为固载型 POM 的载体. 为提高分子筛的化学稳定性和抗酸碱能力, 采用偶联剂对 4A 进行化学修饰. 将 Keggin 结构的磷钼酸铁(iron phosphomolybdate, FePMo₁₂)负载于修饰后的

收稿日期: 2013-08-06; 修订日期: 2013-12-10

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-10-0127); 河北省杰出青年科学基金项目(E2012208012); 河北省高校重点学科建设项目

作者简介: 王栗(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向水污染控制, E-mail: wanglikd@126.com

* 通讯联系人, E-mail: yuelintj@126.com

载体上制备 $\text{FePMo}_{12}/\text{APTES-4A}$ 催化剂,将其填充于电化学反应器中,研究催化剂强化电化学氧化法降解染料废水的处理效果,考察各因素对体系脱色效果的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

酸性大红 3R,分子式: $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_3 \cdot 3\text{Na}$,工业纯,天津一商化工贸易有限公司染料分公司生产; 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES), 分子式: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H}_2)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,分析纯,上海楷洋生物技术有限公司; 4Å 分子筛(4A),有效孔径为 0.4 nm,天津市永大化学试剂有限公司; 磷钼酸 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, PMo_{12}),分析纯,天津市大茂化学试剂厂; H_2SO_4 ,分析纯,石家庄华迪化工工贸有限公司; NaOH ,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司。

1.2 $\text{FePMo}_{12}/\text{APTES-4A}$ 催化剂的制备

称取 11.3 g 磷钼酸,溶于 90℃ 的 50 mL 热水中,搅拌条件下,加入 2.02 g 溶于少量热水的硝酸铁,20 g 溶于 20 mL 热水的乙酸钾,混合物 90℃ 维持 2 min,过滤,冷却到 60℃,搅拌条件下加等体积甲醇,5℃ 放置 24 h,析出的晶体用最少量的热水重结晶 3 次,55℃ 干燥,得 FePMo_{12} 备用。

取 50 g 预处理后的 4A 分散在 50 mL 甲苯中,再加入 3 mL 的 APTES; 将此混合溶液回流且室温搅拌 12 h,倒出液体,分子筛 25℃ 干燥,即得到经过 APTES 修饰的载体分子筛 APTES-4A; 取上述 4A 50 g 分散在 15 mL 一定浓度的 FePMo_{12} 水溶液中,控制溶液 pH 值在 6~7 之间,室温下搅拌 24 h,用 80℃ 的蒸馏水洗涤数次,室温下干燥,即得到负载型多金属氧酸盐杂化催化剂 $\text{FePMo}_{12}/\text{APTES-4A}$ 。

1.3 实验装置

电-多相催化氧化反应装置,主要由聚乙烯板制成的外壳、阴极石墨板,阳极 DSA 电极(两极板间距可调),催化粒子 $\text{FePMo}_{12}/\text{APTES-4A}$ 组成。电源电压可调范围为 0~40 V,电流可调范围为 0~10 A,反应器底部设有曝气孔。

1.4 实验方法

用 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 和 NaOH 来调节酸性大红 3R 的初始 pH 值。向反应槽内加入 50 g 催化剂 $\text{FePMo}_{12}/\text{APTES-4A}$ 和 250 mL 浓度为 $500\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟酸性大红 3R 染料废水,调节电压和电流,接通电源,打开曝气装置控制曝气流量。每隔一定时

间取槽内溶液进行分析。实验前将床体填料在模拟染料废水中浸泡吸附至饱和,以消除填充粒子吸附作用对脱色效果的影响。

1.5 分析方法

1.5.1 催化剂的表征

采用 KBr 压片, Nicolet6700/FT-Raman modules 红外光谱分析仪在 $500 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内测定透光率。日本 Rigaku-D/Max-2500 型 X-射线粉末衍射仪测定, Cu 靶,步长 0.02,管电压 40 kV,管电流 100 mA, 2θ 测定范围: $0.5^\circ \sim 100^\circ$ 。

1.5.2 水样分析

模拟的染料废水 pH 采用雷磁 PHS-3C pH 计测定; 吸光度采用 Vis-7220 型可见-紫外分光光度计测定。

用 UV2600 在 $400 \sim 700\text{ nm}$ 波长下对酸性大红 3R 的吸光度进行光谱扫描,确定酸性大红 3R 的最大吸收波长为 507 nm,再用分光光度计测定此波长下的吸光度。试样脱色率(DC)的计算公式^[9]为:

$$\text{DC} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为反应前试样的吸光度; A 是电催化反应时间为 t 时试样的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 红外光谱表征

标准 Keggin 结构 PMo_{12} 有 4 个较为明显的特征吸收峰: $\text{Vas}(\text{P}=\text{O})$: 1067 cm^{-1} 、 $\text{Vas}(\text{Mo}=\text{O})$: 963.97 cm^{-1} 、 $\text{Vas}(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$: 870 cm^{-1} 、 $\text{Vas}(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$: $810 \sim 785\text{ cm}^{-1}$ 。图 1 为实验室制备的 FePMo_{12} 红外光谱图。分析可知,自制 FePMo_{12} 中的 P—O 键振动峰由 1067 cm^{-1} 红移至 1030 cm^{-1} 、 $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ 键由 870 cm^{-1} 蓝移至 896 cm^{-1} 、 $\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$ 键也蓝移至 842 cm^{-1} , $\text{Mo}=\text{O}$ 断开,与 Fe 形成化学键,即形成 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Fe}$ 键,振动峰变弱,所以自制 FePMo_{12} 仍具有 Keggin 结构。

2.1.2 X-射线衍射表征

通过 X-射线衍射可以定性地判断杂多酸的结构类型。Keggin 型杂多酸阴离子的 3 个特征峰出现在 $7^\circ \sim 10^\circ$ 、 $16^\circ \sim 22^\circ$ 、 $25^\circ \sim 30^\circ$ 范围处。图 2(a) 为空白样品的 X-射线衍射谱,图 2(b) 为 $\text{FePMo}_{12}/\text{APTES-4A}$ 的 X-射线衍射谱。分析可知,在 9.7° 、 20.3° 、 29.0° 处分别出现 3 个特征峰,恰符合 Keggin 结构特征衍射峰特性,因此负载后的杂多酸较好地

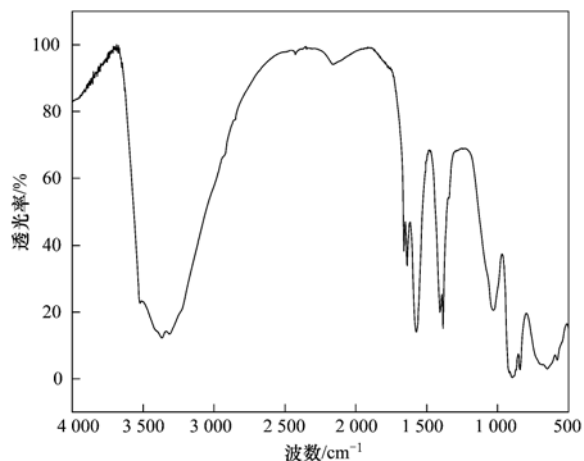
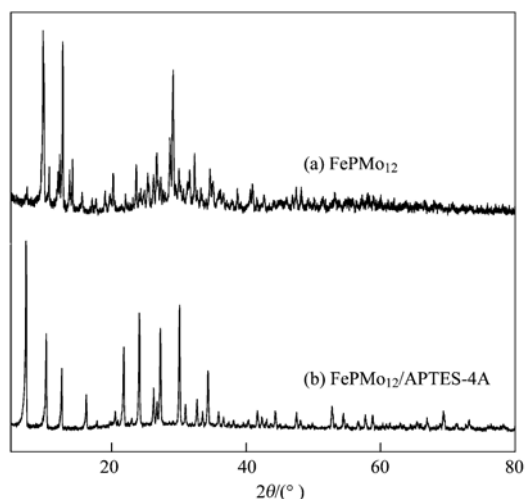
图1 FePMo₁₂的红外光谱图Fig. 1 FTIR spectra of FePMo₁₂图2 FePMo₁₂/APTES-4A 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of sample

保留了 Keggin 形态。

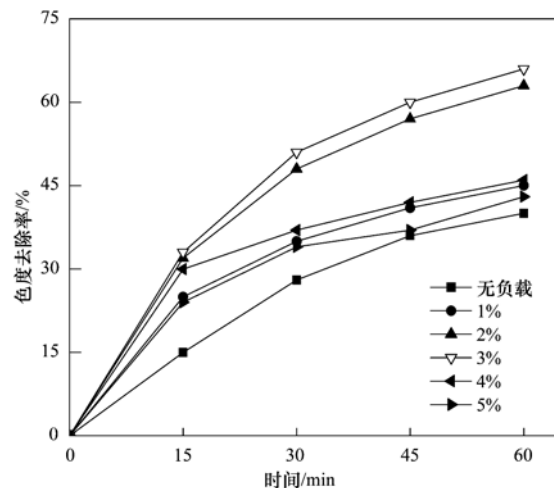
2.2 体系中各因素对酸性大红 3R 脱色的影响

2.2.1 FePMo₁₂负载量的影响

FePMo₁₂负载量对电催化效果的影响如图 3 所示。考察了电解时间为 60 min 时,活性组分负载量对脱色效果的影响。从中可以看出无 FePMo₁₂ 负载时,色度去除率最低,说明活性组分 FePMo₁₂ 在电化学体系中起到了催化降解有机污染物的作用。负载量为 3% 的催化剂,色度去除率最高。负载量较低的时候,催化剂的活性组分较少,催化性能较弱;当负载量超过 3% 时,影响 FePMo₁₂ 在 4A 内的分散度,降低催化活性^[10]。因此,选择活性组分负载量为 3% 的催化剂进行实验。

2.2.2 电解时间的影响

电解时间决定了氧化还原等作用时间的长短,

图3 FePMo₁₂负载量对电催化效果的影响Fig. 3 Effect of FePMo₁₂ loading on decolorization of acid red 3R

时间越长,氧化还原等作用也进行得越彻底^[10]。由图 4 可以看出电解时间越长,脱色效果越好。随着氧化时间的延长,在 90 min 前,脱色率增长较快;90 min 后,脱色率增长不明显。在反应初始的一段时间内体系中酸性大红 3R 溶液浓度较高,有机物大分子在外加电压的作用下迅速扩散到电极和催化剂表面并发生反应,所以在反应的初始阶段,脱色率随反应时间延长而增大;当酸性大红 3R 溶液浓度变低时,单位时间内扩散到电极表面的酸性大红 3R 减少,所以随着电解时间的延长曲线趋于平缓。确定电解时间为 90 min。

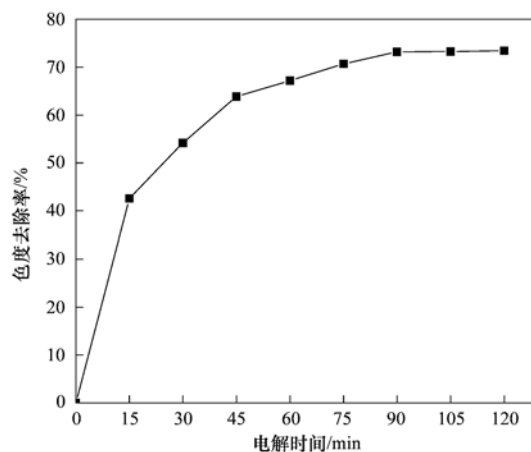


图4 电解时间对体系色度去除效果的影响

Fig. 4 Effect of treatment time on decolorization of acid red 3R

2.2.3 槽电压的影响

在电解反应中,外加电压是电解反应的动力源,外加电压直接影响染料废水的脱色效果^[11]。槽电压对酸性大红 3R 的脱色效果的影响如图 5 所示。当槽电压从 16 V 增加到 22 V 时,色度去除率从

38.1% 提高到 72.1%；随着槽电压的继续增大,脱色率却有所降低. 在电催化体系中,电极表面电位和 $\text{FePMo}_{12}/\text{APTES-4A}$ 的电极电位与目标污染物的电位差是电催化反应的推动力,电位差越大,电催化反应越彻底;可是,随着外加电压的增加,阳极析氧副反应明显增加,副反应产生的氧气,吸附在电极表面,形成小气泡,不但阻碍了电极表面对有机物的吸附降解,而且影响羟基自由基产生,进而影响了有机物的去除率;过高的电压会增加电催化反应的能耗^[12,13]. 因此,选择 22 V 为最适槽电压.

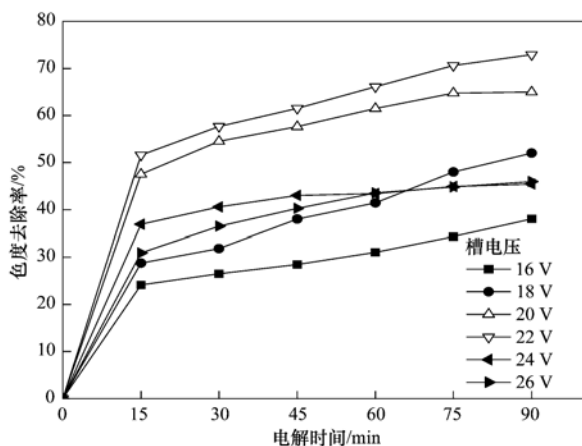


图 5 槽电压对体系色度去除率的影响

Fig. 5 Effect of cell voltage on decolorization of acid red 3R

2.2.4 初始 pH 值对电催化效果的影响

体系中 pH 值是影响电催化效果的重要因素之一,溶液 pH 值的改变将使电极表面的电荷以及氧化还原电位发生变化. 初始 pH 值对电催化效果的影响如图 6 所示. 酸性条件下的脱色率优于碱性条件. 当染料废水的初始 pH 值为 4 时,色度去除率达到最大值. 多金属氧酸盐在不同 pH 的溶液中,能逐级分解成为一个或多个电子受体的杂多蓝,不同结构的杂多蓝对有机物的去除率效果不同. 当体系处于中性和碱性条件下,脱色效果不显著,这是因为 Keggin 型杂多蓝在溶液中没有发生质子化. $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的还原电位依赖 pH 值,随着 pH 的降低氧化还原电位正移,当 pH 值为 4 时,此时 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的杂多蓝发生高效的氧化还原反应,使得色度去除率达到最大值. 在酸性条件下, Fe^{3+} 亦可能发生类 Fenton 反应,提高脱色效果. 但是在强酸下电极基体很容易钝化,从而使其催化性能下降,影响阳极电极的寿命^[14,15]. 所以,确定最适 pH 值为 4.

2.2.5 曝气量对电催化效果的影响

图 7 为曝气量对电催化效果的影响. 可以看

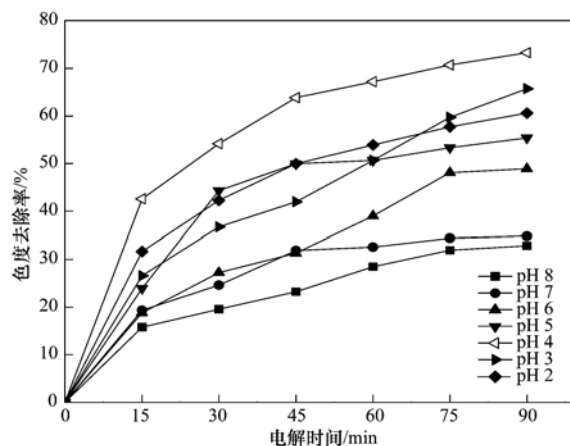
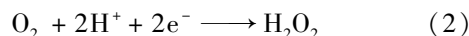


图 6 初始 pH 值对体系色度去除率的影响

Fig. 6 Effect of initial pH value on decolorization of acid red 3R

出,随着曝气量的逐渐增大,色度的去除率也逐渐增加;当曝气量大于 $0.08 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 时,色度去除率出现下降趋势. 当曝气量逐渐增加时,溶解氧在阴极表面发生间接氧化反应,方程式如下:



生成 H_2O_2 有利于有机物的氧化降解过程,加速有机物矿化^[16,17]; 并且 PMo_{12} 中具有的最高氧化态配位原子 Mo,其还原态可被分子态 O_2 可逆地氧化到氧化态并保持结构骨架不变,强化了催化剂氧化还原能力. 当曝气量过大时,目标污染物来不及与活性位点反应,不利于污染物的氧化. 所以,最佳曝气量为 $0.08 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

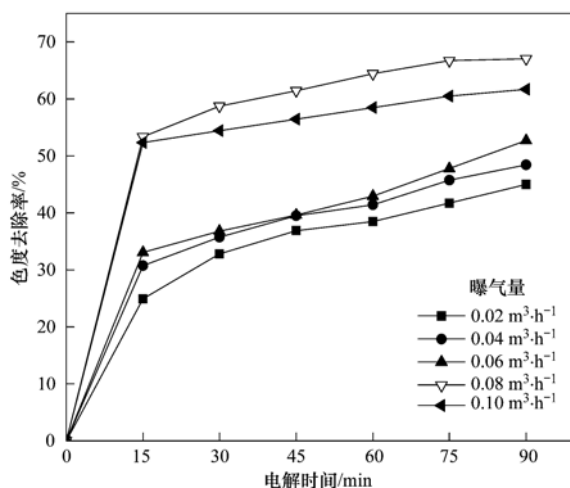


图 7 曝气量对体系色度去除率的影响

Fig. 7 Effect of air-flow on decolorization of acid red 3R

2.2.6 极板间距对电催化效果的影响

极板间距对电催化效果的影响如图 8 所示. 当极板间距从 2.0 cm 增加到 3.0 cm 时,色度去除率升高,当极板间距为 3.0 cm 时,色度去除率达到最大值

75.3%。当极板间距增加到 3.5 cm 和 4.0 cm 时,色度去除率则出现下降现象。极板间距过大,反应体系的电阻随之增大,随着极板间距减小,相应缩短了对流、扩散传质的距离,增大了传质的浓度梯度,强化了传质效果。但间距过小会使体系温度过高,加剧副反应^[18,19]。因此,选择最适的极板间距为 3.0 cm。

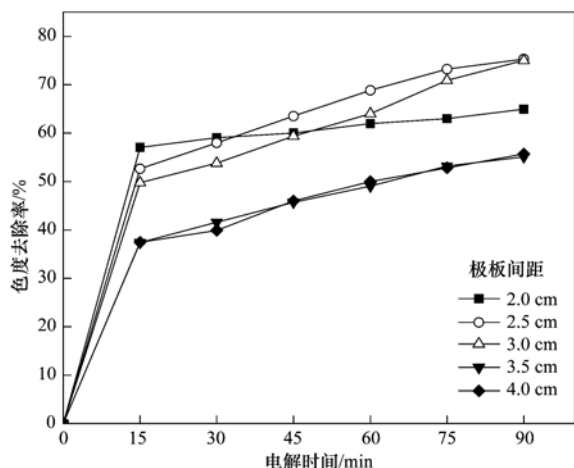


图 8 极板间距对体系色度去除率的影响

Fig. 8 Effect of electrode span on decolorization of acid red 3R

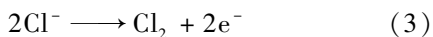
2.2.7 支持电解质对电催化效果的影响

电化学体系中加入支持电解质可以提高溶液的导电性,促进电子的转移,进而提高色度去除率^[20~22]。

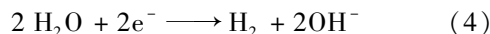
图 9 为不同支持电解质浓度对酸性大红 3R 染料电催化效果的影响。从中可以看出,色度去除率随着两种支持电解质 NaCl 和 Na₂SO₄ 浓度的增大而先提高后降低。当 NaCl 为支持电解质,NaCl 浓度从 0.01 mol·L⁻¹ 增加到 0.04 mol·L⁻¹ 时,色度去除率从 74.6% 增加到 90.5%。当 NaCl 浓度为 0.05 mol·L⁻¹ 时,色度去除率达到最大为 95.3%;当 NaCl 浓度大于 0.05 mol·L⁻¹ 时,色度去除率出现下降趋势。在 Na₂SO₄ 为支持电解质时,Na₂SO₄ 浓度为 0.04 mol·L⁻¹ 时色度去除率达到最大为 42.5%,当 Na₂SO₄ 浓度大于 0.04 mol·L⁻¹ 时,色度去除率出现下降趋势。

支持电解质 NaCl 和 Na₂SO₄ 对电催化效果的影响差别很大,用 NaCl 为支持电解质时的色度去除率明显高于用 Na₂SO₄ 作为支持电解质的色度去除率,主要是 NaCl 为支持电解质时,体系中生成 HOCl 加速酸性大红 3R 的降解,提高脱色率。

阳极上发生电化学反应:



阴极发生的电化学反应:



体系中发生的电化学反应:



以 Na₂SO₄ 为支持电解质时,SO₄²⁻ 在体系中形成负盐效应,随着 Na₂SO₄ 浓度增加,增加了电荷的屏蔽作用,降低了 Fe³⁺ 和 PMo₁₂O₄₀³⁻ 在溶液中的活度,所以色度去除率显著低于以 NaCl 为支持电解质时的电催化体系^[23~25]。

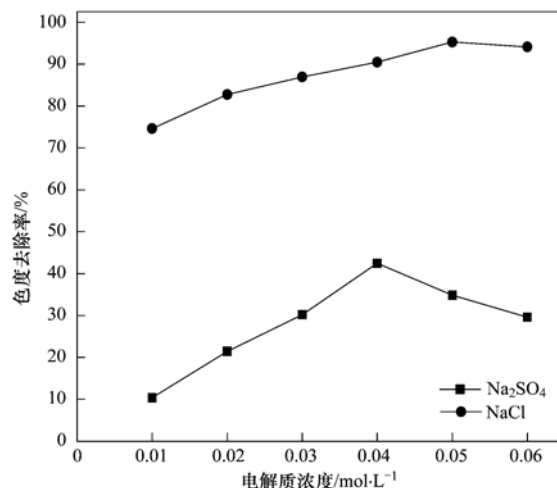


图 9 电解质浓度对色度去除率的影响

Fig. 9 Effect of electrolytes concentration on the decolorization rate

2.3 紫外-可见光谱分析

在最优条件下考察电化学氧化体系对水样 COD 的降解效果。图 10 为不同时间 507 nm 下吸光度和 COD 降解曲线。从中可以看出,当 DC 达到 75.3% 时,COD 从 589 mg·L⁻¹ 降至 204 mg·L⁻¹,90 min 时去除率达到 65.4%。表明随着氧化还原反应的不断进行,酸性大红 3R 逐渐被降解。

分析不同时间下的紫外-可见光谱曲线,由图 11 可以看出,200 ~ 360 nm 处的吸收峰是萘环或

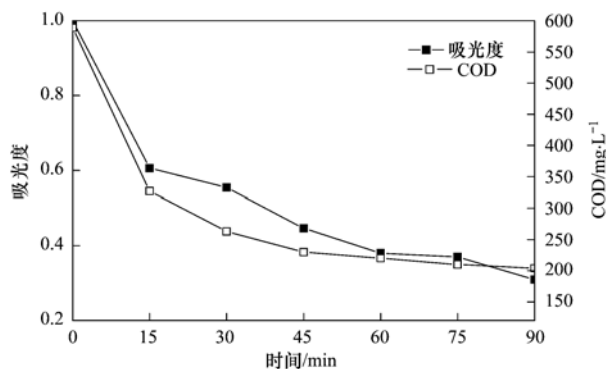


图 10 507 nm 下吸光度和 COD 的降解曲线

Fig. 10 Trend of absorbance band at 507 nm and COD at different degradation times

杂环不饱和体系所引起的; 507 nm 处是酸性大红 3R 的特征吸收峰, 该处的吸收峰是由显色—N=N—基团和萘环共轭体所引起的. 随着氧化还原反应的不断进行, 200~360 nm 波段的吸收峰在 30 min 内高于初始值, 可能是形成芳香胺类化合物等中间产物, 而后随着电解时间的增加逐渐降低; 507 nm 处的吸收峰逐渐减弱, 表明—N=N—被断开, 使得脱色率不断增加^[13]. 此

外, 光谱中并未有其他吸收峰出现, 表明酸性大红 3R 降解 90 min 后没有转化为其他的大分子物质, 而是有可能将其矿化为 H₂O 和 CO₂ 或小分子物质. 对比 TOC 变化曲线可以发现, TOC 在 30 min 内降解较缓慢, 主要发生的是显色基团的断链反应, 生成芳香胺类化合物等中间产物; 而后随着时间延长 TOC 的去除率不断增加, 部分有机物发生了矿化, 90 min 后达到 46.0%.

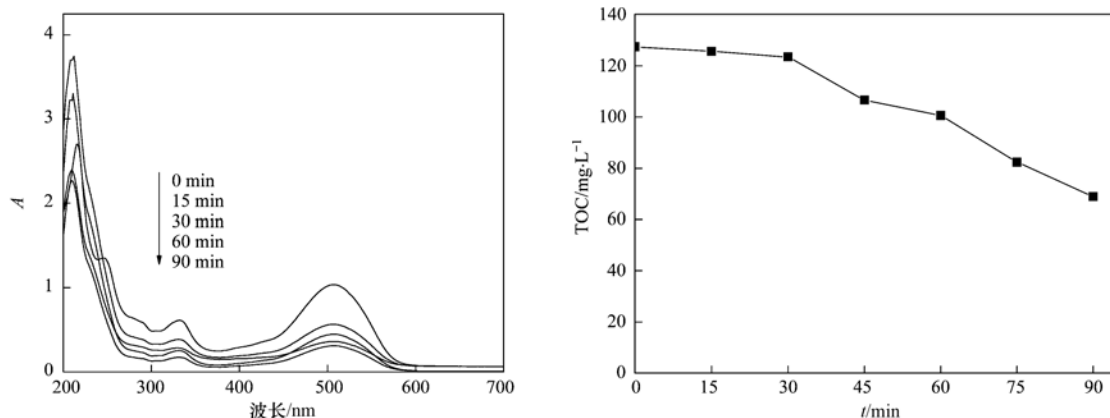


图 11 不同时间可见-紫外吸收光谱曲线和 TOC 变化曲线

Fig. 11 UV-vis spectra and TOC changes of acid red 3R sample at different degradation times

3 结论

(1) 采用 IR, XRD 方法对实验室自制的杂多酸 FePMo₁₂ 进行表征, 结果表明合成的杂多酸具有较好的 Keggin 结构.

(2) FePMo₁₂/APTES-4A 催化剂对酸性大红 3R 模拟废水有良好的脱色效果, 催化粒子填充量为 50 g, 负载量为 3%, 电解时间为 90 min 时, 在 pH 为 4, 槽电压为 22 V, 曝气量为 0.08 m³·h⁻¹, 极板间距 3.0 cm 反应条件下, 90 min 后脱色率达到 75.3%, COD 和 TOC 去除率分别达到 65.4% 和 46.0%. 并通过可见-紫外光谱对酸性大红 3R 的中间产物分析, 降解 90 min 后显色基团已基本被破坏.

(3) 支持电解质 NaCl 和 Na₂SO₄ 对电催化效果的影响差别较大, NaCl 浓度为 0.05 mol·L⁻¹ 时, 色度去除率达到最大为 95.3%; 在 Na₂SO₄ 为支持电解质时, Na₂SO₄ 浓度为 0.04 mol·L⁻¹ 时色度去除率达到最大为 42.5%.

参考文献:

- [1] 岳治杰, 杨佳财. 染料废水处理技术现状与发展[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(7): 96-99.
- [2] Ahmed B C, Selvakumar K V, Prabhu H J. Degradation studies for textile reactive dye by combined electrochemical, microbial

and photocatalytic methods [J]. Separation and Purification Technology, 2011, 79(3): 303-309.

- [3] Zhao H Z, Sun Y, Xu L N, *et al.* Removal of acid orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: removal mechanisms and dye degradation pathway [J]. Chemosphere, 2010, 78(1): 46-51.
- [4] Prakash K, Narayana J, Yanjerappa A N. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1-3): 952-961.
- [5] Gomathi D L, Girish K S, Mohan R K, *et al.* Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced Fenton process using zero valent metallic iron: influence of various reaction parameters and its degradation mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2-3): 459-467.
- [6] 王开红, 岳琳, 郭建博. 电催化氧化法处理染料废水的影响因素及动力学[J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2640-2644.
- [7] 任艳, 蒋进元, 周岳溪, 等. 三维电极处理腈纶聚合废水的条件优化研究[J]. 环境科学, 2011, 32(9): 2588-2592.
- [8] Ferrell III J R, Kuo M C, Turner J A, *et al.* The use of the heteropoly acids, H₃PMo₁₂O₄₀ and H₃PW₁₂O₄₀, for the enhanced electrochemical oxidation of methanol for direct methanol fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(14): 4927-4933.
- [9] Anna M I. The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 308(1-2): 1-14.
- [10] 岳琳, 王开红, 郭建博, 等. 多金属氧酸盐电催化降解染料

- 废水的研究[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(1): 88-94.
- [11] Parsa J B, Rezaei M, Soleymani A R. Electrochemical oxidation of an azo dye in aqueous media investigation of operational parameters and kinetics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **168**(2-3): 997-1003.
- [12] Govindan M, Moon S. A review on an electrochemically assisted-scrubbing process for environmental harmful pollutant's destruction[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, **18**(5): 1540-1550.
- [13] 岳琳, 王开红, 郭建博, 等. γ -Al₂O₃ 负载磷钨酸催化强化电化学法处理水中酸性大红 3R 的研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(3): 955-961.
- [14] Liu S Q, Tang Z Y. Polyoxometalate-based functional nanostructured films; Current progress and future prospects[J]. Nano Today, 2010, **5**(4): 267-281.
- [15] Merzouk B, Gourich B, Sekki A, *et al.* Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **149**(1-3): 207-214.
- [16] Liu W, Ai Z H, Zhang L Z. Design of a neutral three-dimensional electro-Fenton system with foam nickel as particle electrodes for wastewater treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **243**: 257-264.
- [17] Raghu S, Ahmed B C. Dye destruction and simultaneous generation of sodium hydroxide using a divided electrochemical reactor [J]. Industrial Engineering and Chemistry Research, 2008, **47**(15): 5277-5283.
- [18] Wang L Z, Fu J F, Qiao Q C, *et al.* Kinetic modeling of electrochemical degradation of phenol in a three-dimension electrode process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **144**(1-2): 118-125.
- [19] Ramirez J H, Duarte F M, Martins F G, *et al.* Modeling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **148**(2-3): 394-404.
- [20] Akter T, Hu K W, Lian K. Investigations of multilayer polyoxometalates-modified carbon nanotubes for electrochemical capacitors [J]. Electrochimica Acta, 2011, **56**(14): 4966-4971.
- [21] 付忠田, 郑琳子, 赵菲菲, 等. 电化学法处理活性艳蓝 X-BR 模拟染料废水的研究[J]. 环境保护科学, 2010, **36**(5): 14-17, 24.
- [22] Dusan Z M, Milka L, Avramov I. Decolorization of textile dye CI basic yellow 28 with electrochemically generated active chlorine [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **204-206**: 151-157.
- [23] Panizza M, Cerisola G. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes [J]. Water Research, 2009, **43**(2): 339-344.
- [24] Raghu S, Ahmed B C. Electrochemical treatment of Procion Black 5B using cylindrical flow cell reactor—a pilot plant study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **139**(2): 381-390.
- [25] 胡俊生, 李越, 郝苓汀. 支持电解质对酸性大红染料废水电解的影响[J]. 水处理技术, 2011, **37**(4): 80-83.

CONTENTS

Emission Factors and PM Chemical Composition Study of Biomass Burning in the Yangtze River Delta Region	TANG Xi-bin, HUANG Cheng, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1623)
Size Distributions and Source Apportionment of Soluble Ions in Aerosol in Nanjing	XUE Guo-qiang, ZHU Bin, WANG Hong-lei (1633)
Characteristics of Particulate Matters and Its Chemical Compositions During the Dust Episodes in Shanghai in Spring, 2011	LI Gui-ling, ZHOU Min, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (1644)
Numerical Modeling Analysis of Secondary Organic Aerosol (SOA) Combined with the Ground-based Measurements in the Pearl River Delta Region	GUO Xiao-shuang, SITU Shu-ping, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (1654)
Observation of a Photochemical Event in Jiaying During Summer 2013	SHEN Li-juan, LI Li, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (1662)
Spatial and Temporal Variations of Near Surface Atmospheric CO ₂ with Mobile Measurements in Fall and Spring in Xiamen, China	LI Yan-li, XING Zhen-yu, MU Chao, <i>et al.</i> (1671)
Isotope Compositions of Elemental Carbon in the Smoke and Ash from Crop Straw Combustion	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (1680)
Development of a Chemical Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer for Continuous Measurements of Atmospheric Hydroxyl Radical	DOU Jian, HUA Lei, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (1688)
Residual Levels of Acetochlor in Source Water and Drinking Water of China's Major Cities	YU Zhi-yong, JIN Fen, LI Hong-yan, <i>et al.</i> (1694)
Vertical Distribution of Water Quality and Its Influence on Underwater Light Field in Lake Chaohu	MA Meng-xiao, ZHANG Yu-chao, QIAN Xin, <i>et al.</i> (1698)
Correlation Between Aquatic Plant Diversity and Water Environment in the Typical Sites of Hangzhou Section of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	LU Yin, XU Xiao-lu, ZHANG De-yong, <i>et al.</i> (1708)
Nitrogen and Phosphate Pollution Characteristics and Eutrophication Evaluation for Typical Urban Landscape Waters in Hefei City	LI Ru-zhong, LIU Ke-feng, QIAN Jing, <i>et al.</i> (1718)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Sediments and Estimation of the Nutrients Fluxes in Longjing Lake, Chongqing City, During the Initial Impoundment Period	PAN Yan-an, LEI Pei, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1727)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides (OCPs) in the Water of Lake Qiandao and Its Major Input Rivers	TANG Fang-liang, ZHANG Ming, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (1735)
Distribution of Potential Pathogenic Bacteria in the Jiulong River Watershed	HOU Li-yuan, HU An-yi, MA Ying, <i>et al.</i> (1742)
Influence of the River-lake Relation Change on the Distribution of Heavy Metal and Ecological Risk Assessment in the Surface Sediment of Poyang Lake	LIU Wan-qing, NI Zhao-kui, WU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1750)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Heavy Metals Pollution in the Water, Soil and Sediments Environment of the Lean River-Poyang Lake Wetland	JIAN Min-fei, LI Ling-yu, XU Peng-fei, <i>et al.</i> (1759)
Dissolved Organic Matter (DOM) Dynamics in Karst Aquifer Systems	YAO Xin, ZOU Sheng-zhang, XIA Ri-yuan, <i>et al.</i> (1766)
Sensitivity Analysis of AnnAGNPS Model's Hydrology and Water Quality Parameters Based on the Perturbation Analysis Method	XI Qing, LI Zhao-fu, LUO Chuan (1773)
Movement Characteristics of <i>Cyanobacteria</i> Under Stress of Water-Lifting Aeration	SUN Xiu-xiu, CONG Hai-bing, GAO Zheng-juan, <i>et al.</i> (1781)
Influence of Light Wavelength and Intensity on the Reduction of Divalent Mercury in Aquatic System	LI Xi-jia, ZHONG Zi-xuan, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (1788)
Dynamic Effects of Commonly Co-Existing Anions on the Removal of Selenite from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron	YANG Wen-jun, GUO Ying-qing, DU Er-deng (1793)
BiOBr Promoted the Photocatalytic Degradation of Beta-cypermethrin Under Visible Light	PENG Yi-zhu, ZHAO Xiao-rong, JIA Man-ke, <i>et al.</i> (1798)
Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Magnetic Fe ₃ O ₄ /Graphene Oxide Nanoparticles	CHANG Qing, JIANG Guo-dong, HU Meng-xuan, <i>et al.</i> (1804)
Selection of Electrochemical Anodic Materials for PFOA Degradation and Its Mechanism	ZHUO Qiong-fang, DENG Shu-bo, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (1810)
Occurrence and Fate of Typical Antibiotics in a Wastewater Treatment Plant in Southwest China	GAN Xiu-mei, YAN Qing, GAO Xu, <i>et al.</i> (1817)
Effects and Mechanism on Removing Organics and Reduction of Membrane Fouling Using Granular Macro-Porous Anion Exchange Resin in Drinking Water Treatment	HE Huan, DONG Bing-zhi, XU Guang-hong, <i>et al.</i> (1824)
Research on Treatment of High Salt Wastewater by the Graphite and Activated Carbon Fiber Composite Electrodes	ZHOU Gui-zhong, WANG Zhao-feng, WANG Xuan, <i>et al.</i> (1832)
Preparation and Application of the Quinonyl Chloromethylation Polystyrene in Biological Treatment of Wastewater	ZHANG Hua-yu, XU Qing, NIU Chun-mei, <i>et al.</i> (1838)
Enhanced Electro-Catalytic Oxidation of Dye Wastewater with FeMo ₁₂ Adopted Catalyst	WANG Li, YUE Lin, GUO Jian-bo, <i>et al.</i> (1843)
Formation and Characterization of Aerobic Granules in a Pilot-scale Reactor for Real Wastewater Treatment	YANG Shu-fang, ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, <i>et al.</i> (1850)
Research on Cultivation of Aerobic Granular Sludge and Its Characteristics in Sequencing Fed Batch Reactor	LONG Bei, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (1857)
Effect of Different Volume Loading of Aerobic/Anaerobic Zone on Nitrogen and Phosphorus Removal by Biofilm and Granular Sludge Coupling Process	YIN Hang, LIU Chang, GAO Hui, <i>et al.</i> (1866)
Adsorption of Cu ²⁺ by Xanthate-Functionalized Waste Sludge	CEN Yan, QUAN Xiang-chun, JIANG Xiao-man (1871)
Mechanisms of Copper Uptake by Submerged Plant <i>Hydrilla verticillata</i> (L. f.) Royle and <i>Myriophyllum spicatum</i> L.	XUE Pei-ying, LI Guo-xin, ZHAO Quan-li (1878)
Properties of Maize Stalk Biochar Produced Under Different Pyrolysis Temperatures and Its Sorption Capability to Naphthalene	HUANG Hua, WANG Ya-xiong, TANG Jing-chun, <i>et al.</i> (1884)
Beijing Common Green Tree Leaves' Accumulation Capacity for Heavy Metals	LI Shao-ming, KONG Ling-wei, LU Shao-wei, <i>et al.</i> (1891)
Assessment of Heavy Metal Contamination by Moss-bag Method and Road-dust Method for Taizhou Urban Area	CHEN Qin, FANG Yan-ming, YAN Yun, <i>et al.</i> (1901)
Effect of Grazing on the Temperature Sensitivity of Soil Respiration in Hulunber Meadow Steppe	WANG Xu, YAN Rui-rui, DENG Yu, <i>et al.</i> (1909)
Variation Characteristic in Soil Respiration of Apple Orchard and Its Biotic and Abiotic Influencing Factors	WANG Rui, GUO Sheng-li, LIU Qing-fang, <i>et al.</i> (1915)
Influencing Factors of Mercury Emission Flux from Forest Soil at Tieshanping, Chongqing	WANG Qiong, LUO Yao, DU Bao-yu, <i>et al.</i> (1922)
Characteristics of Arsenic Content in the Livestock Farms' Surrounding Environment in Shanghai Suburbs	XI Gong-fang, ZHOU Shou-biao, DING Hai-cheng, <i>et al.</i> (1928)
Input and Distribution of Rice Photosynthesized Carbon in the Tillering Stage Under Different Nitrogen Application Following Continuous ¹³ C Labeling	TAN Li-min, WU Hao, LI Hui, <i>et al.</i> (1933)
Simulation Study on the Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Mercury in Wastewater-Irrigated Area	ZHENG Shun-an, LI Xiao-hua, XU Zhi-yu (1939)
Leaching Behavior of Pb, Cd and Zn from Soil Stabilized by Lime Stabilized Sludge	LI Xiang, SONG Yun, LIU Yong-bing (1946)
Levels and Distribution of Short Chain Chlorinated Paraffins in Seaford from Dalian, China	YU Jun-chao, WANG Thanh, WANG Ya-wei, <i>et al.</i> (1955)
Application of Biotic Ligand Model for the Acute Toxicity of Copper to <i>Daphnia magna</i> in Water of Liaohe River and Taihu Lake	ZHOU Teng-yao, CAO ying, QIN Lu-mei, <i>et al.</i> (1962)
Phytotoxicity of Copper Oxide Nanoparticles to Metabolic Activity in the Roots of Rice	WANG Shu-ling, ZHANG Yu-xi, LIU Han-zhu, <i>et al.</i> (1968)
Enhancing Effect of Tween 80 on Degradation of Triphenyltin by <i>Bacillus thuringiensis</i>	HUANG Jie, YE Jin-shao, YIN Hua, <i>et al.</i> (1974)
Long-term Performance of Microbial Fuel Cell Using Manure as Substrate	JIAO Yan, ZHANG Guo-dong, ZHAO Qing-liang (1981)
Influence of Goethite on Anaerobic Fermentation of Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW)	YANG Lu-lu, YUE Zheng-bo, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (1988)
Pollutants Produced in Municipal Refuse Container During Transfer Process	WANG Xiao-yuan, LIU Yin-hua, WANG Fei, <i>et al.</i> (1994)
Selective Catalytic Oxidation of H ₂ S over Supported Fe Catalysts on CeO ₂ -Intercalated Laponite Clay	SUN Chao, ZHANG Xin, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (2002)
Preparation by Different Methods and Characterization of Desulfurization Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	ZHU Chun-lei, WANG Hai-lin, SUN Chun-bao (2010)
Sampling Methods for PM _{2.5} from Stationary Sources: a Review	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2018)
A Research Overview of Methanogens	LI Yu-shan, LI Yao-ming, OUYANG Zhi-yun (2025)

《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)

2014年5月15日 35卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 5 May 15, 2014

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