

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

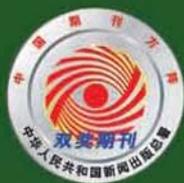
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

**2016**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

2015年北京市两次红色预警期间PM<sub>2.5</sub>浓度特征 ..... 程念亮, 张大伟, 陈添, 石爱军, 孙峰, 刘保献, 邹本东, 王琴, 李倩, 王小菊, 姜磊, 孟凡 (2409)

北京市冬季雾霾天人体呼吸高度PM<sub>2.5</sub>变化特征对气象因素的响应 ..... 张南, 熊黑钢, 葛秀秀, 段鹏程, 毛先如, 王亚龙 (2419)

兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析 ..... 李英红, 饶志国, 谭吉华, 段晋春, 马永亮, 贺克斌 (2428)

南京北郊冬季PM<sub>2.5</sub>中芳香酸的测定及来源解析 ..... 张亚飞, 马嫣, 亓鲁, 王振, 王利朋, 朱麟 (2436)

海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响 ..... 孔亚文, 盛立芳, 刘寿, 李秀镇 (2443)

新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价 ..... 杨春, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 高宇潇, 刘芳, 夏楠 (2453)

重庆地区大气场降水中氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系 ..... 温艳茹, 王建力 (2462)

湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因素分析 ..... 徐敬争, 肖薇, 肖启涛, 王伟, 温学发, 胡诚, 刘诚, 刘寿东, 李旭辉 (2470)

河水-地下水侧向交互带地球化学特征: 以重庆市马鞍溪为例 ..... 张宇, 杨平恒, 王建力, 谢世友, 陈峰, 詹兆君, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 孟元可 (2478)

亚热带典型岩溶溪流水气界面CO<sub>2</sub>交换通量变化过程及其环境影响 ..... 李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶 (2487)

淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放DOM的光谱特征: 紫外-可见吸收光谱 ..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2496)

淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放DOM的光谱特征: 荧光光谱 ..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2506)

华东地区某水源水中13种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价 ..... 金磊, 姜蕾, 韩琪, 薛佳怡, 叶辉, 曹国民, 林匡飞, 崔长征 (2515)

北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平 ..... 张华方, 杨军, 杜鹏, 王琮淙, 李喜青 (2522)

输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险 ..... 昌盛, 赵兴茹, 付青, 郭睿, 王山军 (2530)

卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征 ..... 何明靖, 李琦, 赵佳渊, 王登祥 (2539)

岩溶地下水多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析 ..... 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 廖昱, 江泽利, 王尊波, 梁作兵 (2547)

哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性 ..... 孙夕涵, 刘硕, 万鲁河, 王宏 (2556)

降水对泃河水质和水体微生物的影响 ..... 卢思丹, 孙寓姣, 赵轩, 王蕾, 郑丹阳 (2563)

不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对磷酸盐的响应 ..... 王振红, 张汉鹏, 罗专溪 (2570)

布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究 ..... 景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 万翔, 邹义萍, 樊静静 (2577)

化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响 ..... 蔡广强, 傅学敏, 刘丽君, 卢小艳, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (2586)

活性炭负载Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>活化过一硫酸盐降解金橙G ..... 王忠明, 陈家斌, 张黎明, 李文卫, 黄天寅 (2591)

碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙G过程及动力学 ..... 张黎明, 陈家斌, 李文卫, 王忠明, 黄天寅 (2601)

碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素 ..... 邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 汤民, 刘江 (2610)

铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中AOX、色度和TOC的去除效果研究 ..... 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 朱静娜, 赵远, 刘锐, 陈吕军 (2618)

Fenton氧化去除制药企业活性污泥中AOX的效果研究 ..... 陈思, 徐灿灿, 刘锐, 李国华, 陈吕军, 郑炜 (2625)

中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估 ..... 刘春, 张晶, 张静, 陈晓轩, 张磊, 曹丽亚 (2632)

基于CANON工艺的新型HABR反应器生物脱氮性能研究 ..... 鲍林林, 陈婉秋 (2639)

异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究 ..... 李祥, 马航, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵, 朱强 (2646)

基于高通量测序的ABR厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析 ..... 陈重军, 张海芹, 汪瑶琪, 喻徐良, 王建芳, 沈耀良 (2652)

NUA-DAS生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究 ..... 汪龙眠, 仇皓雨, 车昱晓, 张松贺, 郭照冰, 张毅敏 (2659)

葡萄藻生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合 ..... 程鹏飞, 王艳, 杨期勇, 汤明, 刘天中 (2666)

拉乌尔菌sari01的分离及其异养硝化好氧反硝化特性 ..... 颜薇芝, 郝健, 孙俊松, 史吉平 (2673)

海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌SLWX<sub>2</sub>的筛选及脱氮特性 ..... 成钰, 李秋芬, 费聿涛, 张艳 (2681)

焦化废水活性污泥中降解硫氰化物细菌种群多样性分析 ..... 徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 张玉秀, 李海波, 曹宏斌 (2689)

浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应 ..... 戴文芳, 阳石页, 阙治家, 熊金波 (2696)

磷脂脂肪酸(PLFA)法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构 ..... 左易灵, 贺学礼, 王少杰, 赵丽莉 (2705)

半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应 ..... 赵慢, 王蕊, 李如剑, 杜兰兰, 吴得峰, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (2714)

三峡库区消落带N<sub>2</sub>O排放及其影响因素 ..... 李睿, 雷利国, 江长胜, 柴雪思, 黄哲, 范志伟, 郝庆菊 (2721)

不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与N<sub>2</sub>O排放研究 ..... 高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 夏永秋 (2731)

冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征 ..... 易建婷, 杨雨洽, 张成, 陈宏, 赵秀娟, 木志坚 (2738)

藏东南春季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析 ..... 罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强 (2745)

基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析 ..... 宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 刘潇威, 张铁亮 (2756)

水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响 ..... 丁长欢, 王莲阁, 唐江, 慈恩, 谢德体 (2763)

减磷施肥有机肥对紫色土早坡地磷素流失的消减效应 ..... 韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳, 陈晨 (2770)

水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律 ..... 杜光辉, 饶伟, 李鑫, 张亚楠, 王代长, 杨军, 化党领, 刘世亮, 李培培, 刘红恩 (2779)

组配改良剂对污染稻田中Pb、Cd、Cu和Zn钝化效果持续性比较 ..... 吴玉俊, 周航, 杨文骏, 邹紫今, 朱维, 辜娇峰, 彭佩钦, 张平, 曾敏, 廖柏寒 (2791)

生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制 ..... 商儒, 朱能武, 康乃馨, 石超宏 (2799)

热处理天然褐铁矿制备γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及其NH<sub>3</sub>-SCR活性探究 ..... 徐彬, 陈天虎, 刘海波, 朱承驻, 陈冬, 邹雪华, 蒋阳 (2807)

《环境科学》征订启事(2569) 《环境科学》征稿简则(2576) 信息(2744, 2769, 2790)

# 铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果研究

舒小铭<sup>1,4</sup>, 徐灿灿<sup>1</sup>, 文晓刚<sup>5\*</sup>, 朱静娜<sup>3</sup>, 赵远<sup>4</sup>, 刘锐<sup>1</sup>, 陈吕军<sup>1,2\*</sup>

(1. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 浙江省水质科学与技术重点实验室, 嘉兴 314006; 2. 清华大学环境学院, 北京 100084; 3. 嘉兴市环境保护监测站, 嘉兴 314000; 4. 常州大学环境与安全工程学院, 常州 213164; 5. 嘉兴学院南湖学院, 嘉兴 314001)

**摘要:** 采用铁刨花-Fenton-絮凝工艺处理染料生产废水, 考察了不同  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比(1:3 ~ 1:15)、铁刨花反应时间(2 ~ 5 h)、Fenton 氧化反应时间(20 ~ 80 min)下可吸附性有机卤代物(AOX)、色度和总有机碳(TOC)的去除效果。结果表明, AOX、色度和 TOC 去除率随  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比的降低先升高后减少, 随铁刨花和 Fenton 反应时间的增加而持续升高。最优条件为  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比 1:8、铁刨花反应时间 4 h 和 Fenton 反应时间 60 min, 该条件下 AOX、色度和 TOC 的去除率分别为 94.2%、93.7% 和 27.2%。比较实验结果表明, 铁刨花-Fenton-絮凝组合工艺对废水 AOX、色度和 TOC 的去除效果远优于铁刨花处理、Fenton 氧化、絮凝沉淀的单个技术或两两技术组合效果。GC-MS 分析表明, 废水中的有机卤代物和苯胺类污染物得到高效去除, 此外硝基苯类、苯酚类、苯甲醛类、醚类、腈类和杂环化合物等有毒有害物质也均得到高效去除。叔丁醇捕获·OH 实验表明·OH 在 Fenton 反应中的主导作用。

**关键词:** 铁刨花-Fenton-絮凝工艺; 染料生产废水; 可吸附性有机卤代物; 色度; 苯胺类物质

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2618-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.07.026

## Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dyestuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process

SHU Xiao-ming<sup>1,4</sup>, XU Can-can<sup>1</sup>, WEN Xiao-gang<sup>5\*</sup>, ZHU Jing-na<sup>3</sup>, ZHAO Yuan<sup>4</sup>, LIU Rui<sup>1</sup>, CHEN Lü-jun<sup>1,2\*</sup>

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Water Science and Technology, Department of Ecological Environment, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Jiaxing Environmental Protection Monitoring Station, Jiaxing 314000, China; 4. College of Environment & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 5. Nanhu College, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

**Abstract:** Iron scraps-Fenton-coagulation process was applied to chemical dyestuff wastewater. The removal performance of absorbable organic halogens(AOX), chroma and total organic carbon (TOC) was investigated at different molar ratios of  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1:3-1:15), iron scraps reaction time (2-5 h) and Fenton reaction time (20-80 min). The results showed that the removal ratios of AOX, chroma and TOC firstly increased and then decreased with the decrease of the molar ratio of  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{H}_2\text{O}_2$ , while continuously increased with the increase of iron scraps and Fenton reaction time. The optimal condition was determined as  $\text{Fe}^{2+}$ : $\text{H}_2\text{O}_2$  ratio of 1:8, iron scraps reaction time of 4 h and Fenton reaction time of 60 min, under which 94.2% of AOX, 93.7% of chroma and 27.2% of TOC were removed. A comparison study revealed that the iron scraps-Fenton-coagulation combined process could achieve much better removal of AOX, chroma and TOC than any other single or combined processes of iron treatment, Fenton oxidation and coagulation. GC-MS analysis revealed that halogenated compounds and anilines were efficiently removed, as well as nitrobenzenes, phenols, benzaldehydes, ethers, nitriles and heterocyclic compounds. ·OH was found to devote much in the Fenton reaction according to the tert-butyl alcohol trapping hydroxyl radicals test.

**Key words:** iron scraps-Fenton-coagulation; chemical dyestuff wastewater; absorbable organic halogens (AOX); chroma; anilines

染料生产废水中有机污染物浓度高、色度高, 且因为在染料生产过程中使用大量的卤代苯胺、卤代硝基苯、苯胺类等合成中间体<sup>[1,2]</sup>使得废水中含有高浓度的有机卤代物和苯胺类有毒有害物质, 导致废水生物毒性强且难生物降解<sup>[3-5]</sup>。有机卤代物种类繁多, 大多具有持久性和生物累积性<sup>[6-8]</sup>, 国际

收稿日期: 2015-12-22; 修订日期: 2016-03-03

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2013AA06A305); 浙江省科技计划项目(2013C31107); 江苏省重点研发专项资金(社会发展)项目(BE2015670); 嘉兴市科技计划项目(2014AY21018)

作者简介: 舒小铭(1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染防治, E-mail: 1159568779@qq.com

\* 通讯联系人, E-mail: wenxg.thzj@gmail.com; chenlj@tsinghua.edu.cn

上趋向使用可吸附性有机卤代物( absorbable organic halogens, AOX)综合表征有机卤代物总量<sup>[9]</sup>. 我国自 1996 年开始陆续针对综合排放废水以及造纸、纺织染整、麻纺等行业废水制定了 AOX 排放标准<sup>[10~13]</sup>. 对于染料行业尚没有专门规定,但文献<sup>[14]</sup>表明,染料生产废水中含有高浓度 AOX,且通常使用的中和-混凝沉淀-生物处理工艺虽然对去除 COD 的效果很好,但是去除 AOX 和苯胺类物质的效果很差,严重影响处理出水水质的生物安全.

Fenton 氧化是一种高级氧化技术,利用产生的氧化能力极强的羟基自由基·OH,无选择性地使有机污染物矿化或降解为小分子物质<sup>[15]</sup>,由于其反应迅速、温度和压力等反应条件温和、操作简单等优点,近年来在有毒有害难降解废水处理领域得到广泛研究与应用<sup>[16~19]</sup>,但该技术也存在对某些污染物氧化效率低且氧化后可能会生成毒性更强的产物<sup>[20]</sup>的缺点. 基于成本低廉的零价铁还原技术是近几年发展起来的新技术,利用零价铁的还原性,能处理多种环境污染物,包括有机卤代物、硝基芳香族化合物、偶氮染料、重金属等<sup>[21]</sup>. 但是单独零价铁的还原脱卤能力与污染物分解、矿化能力有限<sup>[22]</sup>. 有研究表明,零价铁预处理能提高难降解污染物的 Fenton 氧化效率<sup>[23~25]</sup>,并能有效减少 Fenton 反应过程中毒性中间产物的生成<sup>[20]</sup>.

染料生产废水通常具有强酸性. 针对这一特点,本研究开发了铁刨花处理-Fenton 氧化-加碱絮凝的染料生产废水预处理技术. 使用价格低廉的铁刨花,在酸性废水作用下为后续 Fenton 氧化持续提供  $\text{Fe}^{2+}$  的同时,去除部分有机卤代物、硝基苯类、

染料等毒性物质,提高后续氧化的效率;最后加碱生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  絮体,进一步提高污染物的去除效果. 考察不同  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比、铁刨花反应时间、Fenton 氧化时间等反应条件对废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果;与铁刨花处理、Fenton 氧化、絮凝沉淀的单个技术或两两技术组合效果比较,评估了该组合工艺的优势;并使用 GC-MS 分析了废水中 AOX 及其它有机成分在处理前后的变化,探讨了各单元处理对各类有毒有害物质的去除作用与效果. 最后,使用叔丁醇捕获羟基自由基实验,探讨了·OH在 Fenton 反应中的作用,以期染料生产废水的达标排放与毒性减排提供技术参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验用水

对象企业生产分散、活性、酸性系列染料、助剂及染料中间体. 车间生产废水与厂区生活污水、冲洗水等混合,经活性污泥法处理后排入工业园区污水收集管网. 混合废水与生物处理后水质如表 1 所示. 经活性污泥法处理后,混合废水中 COD 去除率较高,达到 89.4%;相比之下,废水中 AOX 去除率低,仅为 17%,而活性污泥中 AOX 含量较高<sup>[2055 mg·kg<sup>-1</sup> (干泥)]</sup>,可能是由于废水中的 AOX 部分被吸附转移至了污泥相中. 活性污泥处理出水中的苯胺类物质浓度比进水明显升高,远高于《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中苯胺类物质 $\leq 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三级排放标准.

混合废水中的 AOX 与苯胺类物质主要来自车间废水,呈强酸性. 实验用水取自该车间废水.

表 1 实验用水的水质指标

Table 1 Water quality indexes of water samples

指标	AOX /mg·L <sup>-1</sup>	色度 /倍	COD /mg·L <sup>-1</sup>	TOC /mg·L <sup>-1</sup>	苯胺类物质 /mg·L <sup>-1</sup>	pH
实验用水	12.93	735	6 260	1 870	6.98	1.8
混合废水	10.56	600	4 560	1 360	7.30	7.6
生化出水	8.78	400	484	150	11.20	8.0

### 1.2 铁刨花预处理

铁刨花是取自某机械加工厂的中碳钢刨花,其含碳量为 0.25%~0.55%,含铁量在 95%以上,使用前先在 5%的 NaOH 溶液(60℃)中浸泡 1 h,期间不断搅拌,以去除铁刨花表面的油污;用去离子水冲洗至中性,再用 5%的稀硫酸溶液浸泡 30~60 min,进行活化;再以去离子水反复冲洗至中性后备用.

### 1.3 废水处理优化实验

100 mL 实验用水中添加 20 g 铁刨花,保证铁刨花初始投加量为  $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[26]</sup>,反应 3 h;测试  $\text{Fe}^{2+}$  浓度( $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),按照摩尔比加入一定体积的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,Fenton 反应 60 min;此后投加一定量的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  试剂,调节水样 pH 至 8~9,电磁搅拌 15 min 后静置 2 h. 取上清液测定 AOX、色度和 TOC. 除特殊说明外,铁刨花投加量为  $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,铁刨花

反应 3 h, Fenton 反应 60 min.

#### 1.4 工艺效果比较实验

以铁刨花-Fenton-絮凝工艺的优化条件为基准, 比较单独铁刨花工艺、铁刨花-絮凝工艺、单独絮凝工艺、铁刨花-Fenton 工艺、单独 Fenton 工艺、Fenton-絮凝工艺、铁刨花 +  $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺、单独  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、铁刨花 +  $\text{H}_2\text{O}_2$ /絮凝工艺和铁刨花-Fenton-絮凝工艺对 AOX、色度和 TOC 的去除效果. 其中单独絮凝工艺用  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  代替 Fenton 出水中的总铁浓度, 再用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  调节废水 pH 至 8~9; 单独 Fenton 工艺则是用 0.7893 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  代替  $1.59 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度, 再投加  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; Fenton-絮凝工艺则是在单独 Fenton 工艺基础上用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  调节出水 pH 至 8~9; 铁刨花 +  $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺则是直接往铁刨花反应器中投加  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 反应 60 min; 单独  $\text{H}_2\text{O}_2$  是直接往实验用水中反应 60 min; 铁刨花 +  $\text{H}_2\text{O}_2$ /絮凝工艺则是在铁刨花 +  $\text{H}_2\text{O}_2$  工艺的基础上用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  调节出水 pH 至 8~9; 其余工艺完全按照铁刨花-Fenton-絮凝工艺优化条件中所对应的条件进行实验.

#### 1.5 分析方法

废水中 AOX 测试采用 Multi X 2500 总有机卤素分析仪(德国耶拿分析仪器股份公司), 有机化合物的 GC-MS 分析采用 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司), 前处理与测试方法分别参考文献[14, 27]; 废水 COD 采用重铬酸钾法<sup>[28]</sup>; TOC 测定前水样经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤, 采用 TOC-VCSN 总有机碳分析仪(日本岛津公司)测定; 色度采用稀释倍数法;  $\text{Fe}^{2+}$  和总铁采用 UV-2450 紫外分光光度计(日本岛津公司)测定;  $\text{SO}_4^{2-}$  采用 ICS-900 离子色谱仪(美国热电公司)测定; 苯胺类物质采用 *N*-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法(GB 11889-89)测定<sup>[28]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比的影响

铁刨花反应 3 h 时, 废水中的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为  $1.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 废水 pH 为 3.5. 调整  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量, 考察不同  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比条件下铁刨花-Fenton-絮凝工艺对实验用水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果, 结果如图 1 所示. 随着  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比的减小, 即  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量的增加, AOX、色度和 TOC 去除率都呈现先升高后下降的趋势, 在  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比为 1:

10 时三者的去除率达到最大值, 分别为 86%、83.9% 和 24.9%, 表明了  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较低时,  $\cdot\text{OH}$  的产生量随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量的增加而增加, 氧化和矿化实验用水中有机卤代物和其他有机物的速度增加, 破坏发色基团的能力增强; 但是  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量过高会将  $\text{Fe}^{2+}$  迅速氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 消耗了催化剂, 减少了  $\cdot\text{OH}$  的产生, 并且过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  也是一种  $\cdot\text{OH}$  捕捉剂, 消耗了  $\cdot\text{OH}$ , 使得 Fenton 试剂氧化能力减弱<sup>[29]</sup>.

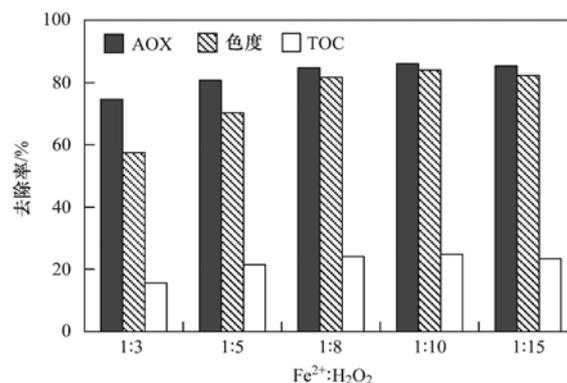


图 1  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比对 AOX、色度和 TOC 去除率的影响

Fig. 1 Influence of  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  molar ratio on AOX, chroma and TOC removal

当  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比低于 1:8 时, AOX、色度和 TOC 去除率的增幅不明显, 摩尔比从 1:8 降至 1:10, 三者的去除率只增加了 1.2%、2.3% 和 0.8%, 因此从成本考虑,  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比以 1:8 为宜, 反应后 AOX、色度和 TOC 浓度分别降为  $1.97 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、135 倍和  $1420 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 2.2 铁刨花反应时间的影响

调整  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比为 1:8, 考察不同铁刨花反应时间下铁刨花-Fenton-絮凝工艺对实验用水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果, 结果如图 2 所示. AOX、色度和 TOC 去除率随着铁刨花反应时间的增加而持续升高. 因为随着铁刨花反应时间的延长,  $\text{Fe}^{2+}$  溶出量增多, 投加的  $\text{H}_2\text{O}_2$  也随之增多, 产生的  $\cdot\text{OH}$  增多, 氧化能力增强. 但当铁刨花反应时间超过 4 h 时, 延长铁刨花反应时间对 AOX、色度和 TOC 去除率的影响不明显, 原因在于铁刨花在酸性废水中反应产生  $\text{Fe}^{2+}$  的同时也生成了  $\text{OH}^-$ , 当延长反应时间, 废水的 pH 就会持续升高, 不利于  $\text{Fe}^{2+}$  的继续溶出, 且当铁刨花反应时间为 5 h 时废水 pH 为 4.7, 超出了 Fenton 反应的最适 pH 条件, 不利于 Fenton 反应. 所以, 铁刨花最佳反应时间为 4 h, 此时, 废水中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为  $1.59 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 废水 pH 为 3.9.

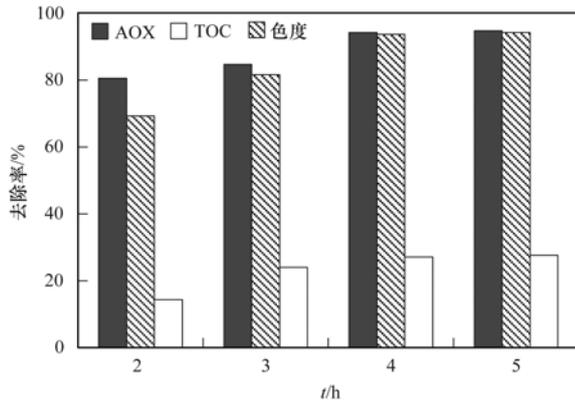


图2 铁刨花反应时间对 AOX、色度和 TOC 去除率的影响

Fig. 2 Influence of iron scraps reaction time on AOX, chroma and TOC removal

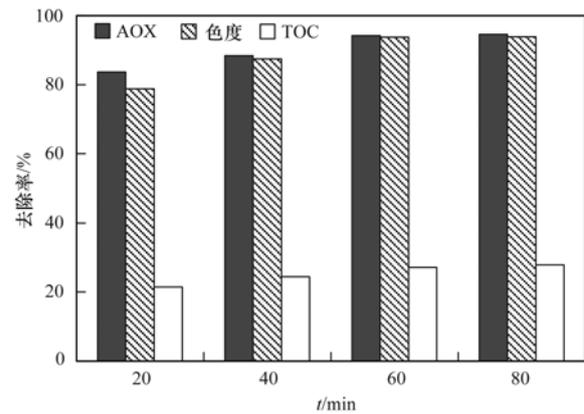


图3 Fenton 反应时间对 AOX、色度和 TOC 去除率的影响

Fig. 3 Influence of Fenton reaction time on AOX, chroma and TOC removal

### 2.3 Fenton 反应时间的影响

调整铁刨花反应时间为 4 h, 保持  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比为 1:8, 考察不同 Fenton 反应时间下铁刨花-Fenton-絮凝工艺对实验用水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果, 结果如图 3 所示. 随着 Fenton 反应时间的增加, 废水中 AOX、色度和 TOC 去除率都呈现升高的趋势. 但反应时间超过 60 min 时, Fenton 反应时间的增加对三者去除率的影响不明显, 反应时间从 60 min 增加至 80 min, AOX、色度和 TOC 去除率只增加了 0.3%、0.2% 和 0.7%, 说明  $\cdot\text{OH}$  将染料废水中有机物氧化成稳定的中间体, 几乎不能继续发挥降解作用了, 因而最佳 Fenton 反应时间为 60 min, 在该条件下 AOX、色度和 TOC 去除率分别为 94.2%、93.7% 和 27.2%, 浓度分别降为  $0.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、46 倍和  $1362 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 2.4 不同组合工艺的效果比较

前已述及, 铁刨花-Fenton-絮凝工艺的优化条件: 100 mL 实验用水中铁刨花投加量为  $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应 4 h 时溶出的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为  $1.59 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  且废水 pH 为 3.9; 保持  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/8$ , 则  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为 2.38 mL, Fenton 反应 60 min 时废水中总铁浓度为  $1.52 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  调节出水 pH 至 8~9, 搅拌 15 min, 静置 2 h. 在优化条件下各工艺对实验用水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果如图 4 所示.

就 AOX 而言, 去除率超过 80% 的工艺为铁刨花-Fenton-絮凝 > 铁刨花-Fenton = 铁刨花 +  $\text{H}_2\text{O}_2$ /絮凝 > 铁刨花 +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 就色度而言, 去除率超过 75% 的工艺为铁刨花-Fenton-絮凝 > Fenton-絮凝; 就 TOC 而言, 去除率超过 20% 的工艺为铁刨花-Fenton-絮凝 > 铁刨花 +  $\text{H}_2\text{O}_2$ /絮凝 > 铁刨花 +  $\text{H}_2\text{O}_2$

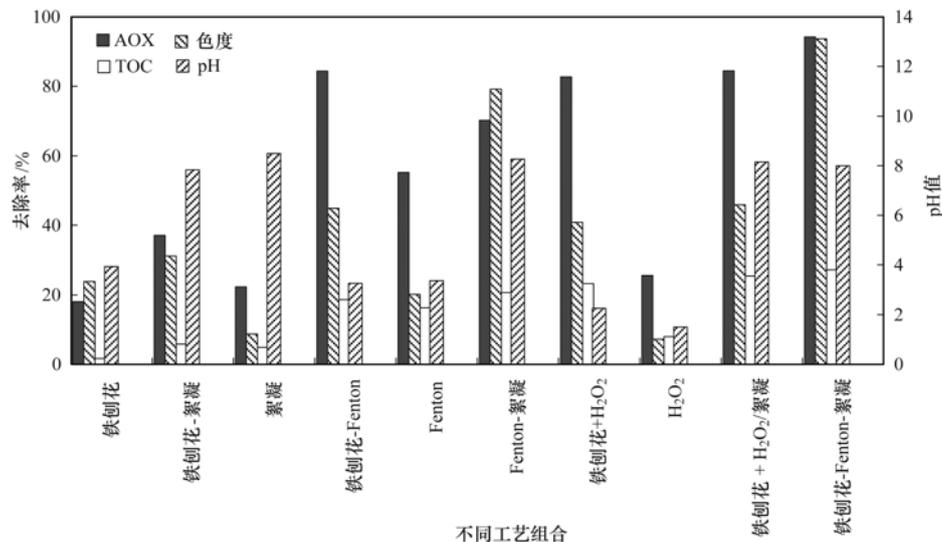


图4 不同组合工艺对 AOX、色度和 TOC 去除率的影响

Fig. 4 Influence of different combination processes on AOX, chroma and TOC removal

> Fenton-絮凝; 根据出水 pH 值判定可以使处理后出水直接进入生化处理系统的工艺有铁刨花-絮凝工艺、单独絮凝工艺、Fenton-絮凝工艺、铁刨花 +  $H_2O_2$ /絮凝工艺和铁刨花-Fenton-絮凝工艺. 综上所述表明铁刨花-Fenton-絮凝工艺对 AOX、色度和 TOC 的去除效果最好且可以直接进入生化处理系统. 而单独铁刨花工艺对 AOX、色度和 TOC 的去除率分别为 18%、23.8% 和 1.7%; 单独 Fenton 工艺对 AOX、色度和 TOC 的去除率分别为 55.2%、20.1% 和 16.3%; 单独絮凝工艺对 AOX、色度和 TOC 的去除率分别为 22.4%、8.7% 和 4.9%; 表明了这 3 种工艺单独使用时,对废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果不佳,因此必须按照铁刨花、Fenton 和絮凝顺序串联使用.

## 2.5 铁刨花-Fenton-絮凝工艺的废水有机组分分析

使用 GC-MS 分析优化条件下铁刨花-Fenton-絮凝工艺对实验用水处理前后的主要有机组分变化,并以峰面积的形式表示各物质的增减情况,结果如表 2 所示. 处理前实验用水中共检出 57 种主要有机污染物,包括硝基苯类(或含氯、溴)、硝基苯胺类(或含氯、溴)、苯胺类(或含氯)、苯酚类(或含氯)、苯甲醛类、酯类、醚类、腈类、杂环化合物(或含氯)和 3-氯-4-甲基苯甲酸等有机物,其中包括 15 种有机卤代物. 绝大部分的有机化合物是有毒有害物质,对后续的生物处理系统中的微生物产生毒害作用,不利于生化处理,并且这些有机物具有累积作用,对水生环境和人体健康可能会造成不良影响<sup>[4]</sup>.

经铁刨花反应后,实验用水中含有的硝基苯类(或含氯、溴)和硝基苯胺类(或含氯、溴)物质未被检出;苯胺类(或含氯、溴)物质种类增多,峰面积大幅度增加,这可能是由于铁刨花及其腐蚀产生的  $Fe^{2+}$  和  $H_2$  将硝基还原成了胺基;其他物质也有一定程度的减少;新检出了 2-溴-4-氯-6-甲基苯酚和 1-氯二十七烷等.

经 Fenton 反应后,铁刨花出水中残留的有机卤代物含量低于检出限;非有机卤代物中的苯胺类、硝基苯类、苯甲醛类、醚类、腈类和杂环化合物均未被检出;苯酚类和酯类大幅度减少;新检出 6 种烷烃类有机化合物. 结果表明,Fenton 产生的  $\cdot OH$  的强氧化作用将难生物降解的大分子有机化合物转化成易被微生物利用的小分子有机化合物,或是直接将有机化合物矿化成  $CO_2$  和  $H_2O$ <sup>[30~32]</sup>,同时由于  $\cdot OH$  的高电负性,易攻击有机卤代物中电子云密

度高的卤素<sup>[33,34]</sup>,从而使 AOX 组分及其他有毒有害物质得到高效去除.

Fenton 出水再经絮凝沉淀后,絮凝出水中仅检出了 3 种酯类、二十烷和 2,6-二异丙基萘, AOX 组分低于检出限. 这是由于 Fenton 反应出水经  $Ca(OH)_2$  调解 pH,使得废水中的  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  形成  $Fe(OH)_2$  和  $Fe(OH)_3$  沉淀,通过网捕和吸附作用将废水中残留的有机化合物以及产生色度的不溶性污染物沉降,从而达到进一步去除有毒有害物质和脱色的目的<sup>[35]</sup>. 经分析,絮凝出水中总铁浓度为  $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,远低于 Fenton 出水中  $1.52\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,表明总铁以氢氧化物的形式基本沉降完全. 实验用水原水和絮凝出水中  $SO_4^{2-}$  浓度分别为  $3\ 798\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1\ 012\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,去除率为 73%,可能是因为水中的  $SO_4^{2-}$  与絮凝投加的  $Ca^{2+}$  结合生成了  $CaSO_4$  沉淀,去除了废水中大部分的硫酸型盐度.

总体而言,实验用水经铁刨花-Fenton-絮凝工艺处理后, AOX 去除率超过 90%,在仪器检测限内出水中 AOX 组分几乎无检出;在工艺流程中卤代硝基苯类和卤代硝基苯胺类先被还原成卤代苯胺类,而后再被氧化去除. 非有机卤代物中,硝基苯类同样先被还原成苯胺类,而后被氧化去除;苯酚类、苯甲醛类、醚类、腈类和杂环化合物得到高效去除;酯类在出水中仍有检出;检出了烷烃类等新物质.

使用紫外分光光度计基于标准方法对苯胺类物质进行定量分析,发现实验用水中苯胺类物质浓度为  $6.98\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,经铁刨花处理后增加至  $13.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,再经 Fenton 氧化后降低至  $0.06\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,最后经絮凝沉淀的出水中苯胺类物质浓度低于检出限,这与 GC-MS 分析中苯胺类物质的增减情况相吻合,达到了《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中的一级排放标准<sup>[10]</sup>.

## 2.6 叔丁醇捕获 $\cdot OH$ 实验

为了验证 Fenton 试剂去除 AOX 和色度过程中  $\cdot OH$  的存在及羟基自由基反应机制,采用叔丁醇作为  $\cdot OH$  捕获剂进行研究<sup>[36]</sup>,结果如图 5 所示. 随着叔丁醇投加量的增加, AOX 去除率持续下降,当投加浓度从空白增加至  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, AOX 去除率由 94.2% 降至 21.7%;色度去除率随叔丁醇投加量的增加先迅速下降,在叔丁醇浓度为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时由空白的 93.7% 降至最低值 24.9%,之后逐渐趋于稳定,不再随叔丁醇投加量的增加而发生变化. 之所以发生叔丁醇抑制反应,是因为随着叔丁醇浓度的增加,在与 AOX 和含显色基团的有机物对  $\cdot OH$  的竞

争中,大部分·OH被叔丁醇迅速捕获而反应生成惰性的物质<sup>[37]</sup>,有效抑制了·OH对 AOX 和显色基团的氧化降解,间接证明了·OH在 AOX 和色度去除上的主导作用。

表 2 实验用水处理前后主要有机组分的变化

Table 2 Change of the principal organic compounds in wastewater before and after treatment

物质类别	原水		铁刨花出水		Fenton 出水		絮凝出水		
	种类	峰面积 × 10 <sup>6</sup>	种类	峰面积 × 10 <sup>6</sup>	种类	峰面积 × 10 <sup>6</sup>	种类	峰面积 × 10 <sup>6</sup>	
卤代有机物	氯代硝基苯类	2	14.3	0	0	0	0	0	
	溴代硝基苯类	2	172.3	0	0	0	0	0	
	氯代硝基苯胺类	2	108.2	0	0	0	0	0	
	溴代硝基苯胺类	4	74.8	0	0	0	0	0	
	氯代苯胺类	2	24.3	6	106.2	0	0	0	
	溴代苯胺类	0	0	1	16.6	0	0	0	
	氯代苯酚类	1	4.4	0	0	0	0	0	
	溴代苯酚类	0	0	1	90.1	0	0	0	
	氯代酸类	1	4.7	0	0	0	0	0	
	氯代烷烃类	0	0	1	0.1	0	0	0	
	含氯杂环类	1	1.6	0	0	0	0	0	
非卤代有机物	苯胺类	11	444.8	11	531.5	0	0	0	
	硝基苯类	3	204.8	0	0	0	0	0	
	苯酚类	3	502.2	1	437.7	1	0.2	0	
	苯甲醛类	2	81.9	3	88.5	0	0	0	
	酯类	4	29	4	19	3	4.5	3	
	醚类	3	73.4	1	1.6	0	0	0	
	腈类	2	19.3	1	2	0	0	0	
	杂环化合物	11	407.6	8	109.4	0	0	0	
	烷烃类	0	0	0	0	6	1.2	1	
	其他	3	75	5	103.4	2	0.3	1	
	总计	57	2 242.6	43	1 506.1	12	6.2	5	
									3.74

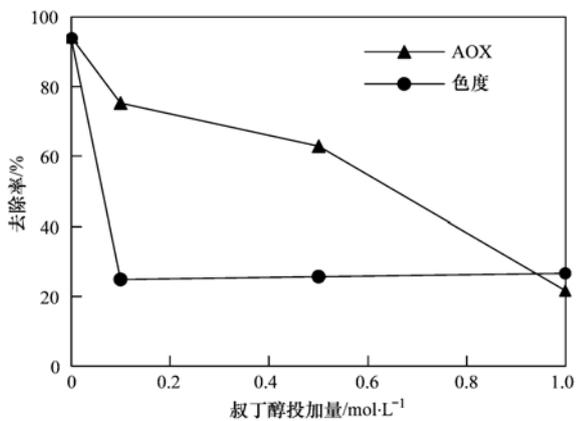


图 5 叔丁醇捕获·OH实验

Fig. 5 Test of tert-butyl alcohol trapping ·OH

### 3 结论

(1) 铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中 AOX、色度和 TOC 的去除率随  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比的降低先升高后减少,随铁刨花和 Fenton 反应时间的增加而持续升高. 最优化条件为  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  摩尔比 1:8、铁刨花反应时间 4 h 和 Fenton 反应时间 60 min,该条件下 AOX、色度和 TOC 的去除率为 94.2%、93.7% 和 27.2%.

(2) 铁刨花、Fenton、絮凝这 3 种工艺单独使用时,对废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果不佳,

必须联合使用. 叔丁醇捕获·OH 实验表明·OH 在 Fenton 反应中的主导作用.

(3) GC-MS 分析表明经铁刨花-Fenton-絮凝工艺处理后废水中有机卤代物和非有机卤代物中的苯胺类、硝基苯类、苯酚类、苯甲醛类、醚类、腈类和杂环化合物等有毒有害物质得到高效去除.

(4) 本研究仅为染料生产废水中 AOX、色度和苯胺类物质达标处理提供初步的技术参考,由于实验规模很小,未能对使用成本进行探讨. 在接下来的小试中会进一步优化实验条件,从技术和经济两方面综合评估技术应用的可行性.

### 参考文献:

- [1] Komaros M, Lyberatos G. Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **136**(1): 95-102.
- [2] Arslan-Alaton I, Tureli G, Olmez-Hanci T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: optimization by response surface methodology [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, **202**(2-3): 142-153.
- [3] Kim D S, Park Y S. Comparison study of dyestuff wastewater treatment by the coupled photocatalytic oxidation and biofilm process[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, **139**(2): 256-263.
- [4] Esteves B M, Rodrigues C S D, Boaventura Rui A R, et al.

- Coupling of acrylic dyeing wastewater treatment by heterogeneous Fenton oxidation in a continuous stirred tank reactor with biological degradation in a sequential batch reactor[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, **166**: 193-203.
- [ 5 ] Zhang X L, Zhou Z X, Fan X L, *et al.* QSTR studies on the mutagenicity of anilines [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, **816-817**: 1282-1286.
- [ 6 ] Aeppli C, Bastviken D, Andersson P, *et al.* Chlorine isotope effects and composition of naturally produced organochlorines from chloroperoxidases, flavin-dependent halogenases, and in forest soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(13): 6864-6871.
- [ 7 ] Torrades F, García-Montaño J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions[J]. *Dyes and Pigments*, 2014, **100**: 184-189.
- [ 8 ] Můčka V, Buňata M, Cuba V, *et al.* Radiation induced dechlorination of some chlorinated hydrocarbons in aqueous suspensions of various solid particles[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015, **112**: 108-116.
- [ 9 ] 刘晓剑,常丽春,林秀军,等. 纺织染整行业中 AOX 污染现状及来源分析[J]. *纺织导报*, 2012, (6): 127-129.
- [ 10 ] GB 8978-1996, 污水综合排放标准[S].
- [ 11 ] GB 3544-2008, 制浆造纸工业水污染物排放标准[S].
- [ 12 ] GB 4287-2012, 纺织染整工业水污染物排放标准[S].
- [ 13 ] GB 28938-2012, 麻纺工业水污染物排放标准[S].
- [ 14 ] 申洋洋,刘锐,徐灿灿,等. 印染及染料行业废水生物处理系统中的 AOX 污染研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(9): 3304-3310.
- [ 15 ] Pera-Titus M, García-Molina V, Baños M A, *et al.* Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **47**(4): 219-256.
- [ 16 ] 谢成,晏波,韦朝海,等. 焦化废水 Fenton 氧化预处理过程中主要有机污染物的去除[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(7): 1101-1106.
- [ 17 ] Babuponnusami A, Muthukumar K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, **2**(1): 557-572.
- [ 18 ] Oliveira C, Alves A, Madeira L M. Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **241**: 190-199.
- [ 19 ] Seesuriyachan P, Kuntiya A, Kawee-ai A, *et al.* Improvement in efficiency of lignin degradation by Fenton reaction using synergistic catalytic action[J]. *Ecological Engineering*, 2015, **85**: 283-287.
- [ 20 ] Jiang B C, Lu Z Y, Liu F Q, *et al.* Inhibiting 1,3-dinitrobenzene formation in Fenton oxidation of nitrobenzene through a controllable reductive pretreatment with zero-valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **174**(1): 258-265.
- [ 21 ] Liu W J, Qian T T, Jiang H. Bimetallic Fe nanoparticles: recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **236**: 448-463.
- [ 22 ] Barreto-Rodrigues M, Silva F T, Paiva T C B. Combined zero-valent iron and fenton processes for the treatment of Brazilian TNT industry wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **165**(1-3): 1224-1228.
- [ 23 ] Moon B H, Park Y B, Park K H. Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron [J]. *Desalination*, 2011, **268**(1-3): 249-252.
- [ 24 ] Le C, Liang J Q, Wu J H, *et al.* Effective degradation of *para*-chloronitrobenzene through a sequential treatment using zero-valent iron reduction and Fenton oxidation[J]. *Water Science & Technology*, 2011, **64**(10): 2126-2131.
- [ 25 ] Shen J Y, Ou C J, Zhou Z Y, *et al.* Pretreatment of 2,4-dinitroanisole (DNAN) producing wastewater using a combined zero-valent iron (ZVI) reduction and Fenton oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **260**: 993-1000.
- [ 26 ] 宋文艳. 微电解-Fenton 联用技术处理炼化废水二级出水的实验研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2013. 20-22.
- [ 27 ] 邱松凯,范举红,黄开坚,等. 臭氧-曝气生物滤池深度处理垃圾焚烧渗滤液可行性研究[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(10): 2513-2521.
- [ 28 ] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 211-213, 566-574.
- [ 29 ] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **98**(1-3): 33-50.
- [ 30 ] 王翼,吴昌永,周岳溪,等. Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2597-2603.
- [ 31 ] Zhuang H F, Han H J, Ma W C, *et al.* Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater by a novel heterogeneous Fenton oxidation process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **33**: 12-20.
- [ 32 ] Cai M Q, Su J, Zhu Y Z, *et al.* Decolorization of azo dyes Orange G using hydrodynamic cavitation coupled with heterogeneous Fenton process [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, **28**: 302-310.
- [ 33 ] Che H, Lee W. Selective redox degradation of chlorinated aliphatic compounds by Fenton reaction in pyrite suspension[J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(8): 1103-1108.
- [ 34 ] Li B Z, Zhu J. Removal of *p*-chloronitrobenzene from groundwater: effectiveness and degradation mechanism of a heterogeneous nanoparticulate zero-valent iron (NZVI)-induced Fenton process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **255**: 225-232.
- [ 35 ] 林衍,王丽婷. 酸化-内电解-Fenton-混凝法处理钻井废水[J]. *给水排水*, 2009, **35**(S2): 216-218.
- [ 36 ] 涂盛辉,朱细平,杜军,等. Cu-Zn-Ce 催化剂紫外辅助 CWPO 工艺降解活性艳红 X-3B[J]. *环境科学学报*, 2014, **34**(7): 1696-1704.
- [ 37 ] 周康,霍明昕,汪小雄,等. Si-FeOOH 催化臭氧氧化降解活性艳红 MX-5B 的效能研究[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(4): 997-1003.

## CONTENTS

Concentration Characteristics of PM <sub>2.5</sub> in Beijing During Two Red Alert Periods .....	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, <i>et al.</i> (2409)
Response of Human Respiratory Height PM <sub>2.5</sub> Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing .....	ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, <i>et al.</i> (2419)
Pollution Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City .....	LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (2428)
Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM <sub>2.5</sub> from the Northern Suburb of Nanjing in Winter .....	ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, <i>et al.</i> (2436)
Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea .....	KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, <i>et al.</i> (2443)
Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang .....	YANG Chun, Tashpolat Tiyip, HOU Yan-jun, <i>et al.</i> (2453)
Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing .....	WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)
Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors .....	XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, <i>et al.</i> (2470)
Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing .....	ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, <i>et al.</i> (2478)
Variations of CO <sub>2</sub> Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China .....	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (2487)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; UV-Vis Spectrum .....	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2496)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; Fluorescence Spectra .....	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2506)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China .....	JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, <i>et al.</i> (2515)
Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing .....	ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, <i>et al.</i> (2522)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period .....	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, <i>et al.</i> (2530)
Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River .....	HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, <i>et al.</i> (2539)
Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River .....	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (2547)
Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin .....	SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, <i>et al.</i> (2556)
Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms .....	LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (2563)
Response of <i>Microcystis aeruginosa</i> Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes .....	WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)
Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands .....	JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-ni, <i>et al.</i> (2577)
Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine .....	CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, <i>et al.</i> (2586)
Activated Carbon Supported Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation .....	WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, <i>et al.</i> (2591)
Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes .....	ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, <i>et al.</i> (2601)
Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrocatalytic Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode .....	DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2610)
Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dye-stuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process .....	SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, <i>et al.</i> (2618)
Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation .....	CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (2625)
Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor .....	LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2632)
Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process .....	BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)
Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water .....	LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (2646)
Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing .....	CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (2652)
Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter .....	WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, <i>et al.</i> (2659)
Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with <i>Botryococcus braunii</i> Biofilm Attached Cultivation .....	CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, <i>et al.</i> (2666)
Isolation of <i>Raoultella</i> sp. sari01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics .....	YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, <i>et al.</i> (2673)
Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria SLWX <sub>2</sub> from Sea Water .....	CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, <i>et al.</i> (2681)
Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater .....	XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, <i>et al.</i> (2689)
Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges .....	DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, <i>et al.</i> (2696)
Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of <i>Ammopiptanthus mongolicus</i> by Phospholipid Fatty Acid (PLFA) .....	ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, <i>et al.</i> (2705)
Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions .....	ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, <i>et al.</i> (2714)
Features and Influencing Factors of N <sub>2</sub> O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir .....	LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2721)
Denitrification Loss and N <sub>2</sub> O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments .....	GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (2731)
Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter .....	YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (2738)
Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau .....	LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)
Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China .....	SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, <i>et al.</i> (2756)
Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir .....	DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, <i>et al.</i> (2763)
Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field .....	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2770)
Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil .....	DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, <i>et al.</i> (2779)
Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil .....	WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (2791)
Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism .....	SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, <i>et al.</i> (2799)
Preparation of $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH <sub>3</sub> .....	XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (2807)

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明  
赵进才 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)

2016年7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行