

百方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心  
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.2  
第40卷 第2期

目次

冬季山谷风和海陆风对京津冀地区大气污染分布的影响 ..... 李青春, 李炬, 郑祚芳, 王耀庭, 于淼 (513)

珠三角地区利用 PM<sub>2.5</sub> 反演气溶胶数浓度谱方法 ..... 李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 邹宇, 刘礼, 蔡明甫, 张芷言, 周声圳 (525)

广州冬季气溶胶中水溶性有机物和类腐殖质的吸光性和荧光光谱特性 ..... 范行军, 余旭芳, 操涛, 王艳, 肖新, 谢越, 李飞跃, 宋建中, 彭平安 (532)

扬州市 PM<sub>2.5</sub> 中重金属来源及潜在健康风险评估 ..... 董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 史旭荣, 易睿, 史国良, 冯银厂 (540)

聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析 ..... 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 衣雅男, 魏本杰, 伏梦璇 (548)

博斯腾湖流域大气多环芳烃污染特征、干沉降通量及来源 ..... 宋世杰, 黄韬, 赵留元, 毛潇萱, 穆熙, 高宏, 马建民 (558)

某集约化肉鸡饲养场 PM<sub>2.5</sub> 中抗生素抗性基因的分布特征 ..... 刘菲, 许霞, 屠博文, 汪楚乔, 江晓栋, 王利平, 薛银刚 (567)

水汽源地和局地蒸发对大气降水氢氧稳定同位素组分的影响 ..... 胡勇博, 肖薇, 钱雨妃, 刘强, 谢成玉, 张秀芳, 张文庆, 温学发, 刘寿东, 李旭辉 (573)

滇池大气沉降氮磷形态特征及其入湖负荷贡献 ..... 任加国, 贾海斌, 焦立新, 王一茹, 杨苏文, 武倩倩, 高秋生, 崔志丹, 郝子峰 (582)

基于地统计学分析的太湖颗粒态和溶解态氮、磷营养盐时空分布特征及来源分析 ..... 吕伟伟, 姚昕, 张保华, 高光, 邵克强 (590)

湖泊蓝藻水华对连通河道水质的影响 ..... 余茂蕾, 洪国喜, 许海, 朱广伟, 朱梦圆, 权秋梅 (603)

异龙湖沉积物重金属人为污染与潜在生态风险 ..... 李小林, 刘恩峰, 于真真, 张恩楼, 林祺, 王荣, 沈吉 (614)

珠江河口悬浮物中重金属时空变化特征及其影响因素 ..... 杜佳, 王永红, 黄清辉, 戴琦, 杨远东 (625)

北运河粪源微生物分布特征及健康风险评估 ..... 陈磊, 李蕾芳, 郅晓沙, 张普, 戴莹, 肖月晨, 沈珍瑶 (633)

氧化还原循环过程中沉积物磷的形态及迁移转化规律 ..... 郝文超, 王从锋, 杨正健, 刘德富, 纪道斌, 赵萍, 丹勇, 胡子龙 (640)

磁性铁改性膨润土添加对河道底泥磷迁移与形态转化的影响 ..... 王艳, 林建伟, 詹艳慧, 张宏华, 张志斌, 何思琪, 赵钰颖, 吴小龙, 俞阳 (649)

钙预处理对磁性铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响 ..... 赵钰颖, 林建伟, 张宏华, 张志斌, 詹艳慧, 姜博汇, 何思琪, 俞阳, 吴小龙, 王艳, 陈璐, 李十盛 (658)

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 对镁改性生物炭除磷效果的影响 ..... 郭蒙蒙, 王鹏飞, 侯泽英, 曹晶, 储昭升, 杨永哲 (669)

3种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较 ..... 吴露, 刘锋, 龙睿, 罗沛, 肖润林, 陈向, 吴金水 (677)

硝酸纤维素膜降解水中对硝基苯酚的机制 ..... 代志峰, 赵同谦, 阴永光, 余加平, 武俐, 郅超, 孙静阳, 罗玉俊 (685)

ZnTiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析 ..... 张文海, 吉庆华, 兰华春, 李静 (693)

高指数晶面 TiO<sub>2</sub> 对铬的吸附及光催化去除 ..... 钟德健, 张建峰, 李尧, 谢晓丹 (701)

Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同降解酸性红 B ..... 张环, 李爽爽, 魏俊富, 傅敏, 李雪曦, 丁琦, 白蓉 (708)

不同滤料滤池启动期内对铁锰离子的去除机制 ..... 蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 何静, 董杨, 王海港 (717)

SGO 改性复合纳滤膜的制备及分盐性能 ..... 张彦君, 张少峰, 赵长伟, 王军 (724)

一体式铝盐絮体-超滤膜净水效能与机制 ..... 薛文清, 李文江, 刘娟, 马百文 (730)

臭氧-CNT 膜改性联用工艺通量及膜污染分析 ..... 王凯伦, 刘芳, 关羽琪, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马燕红, 栾桂荣, 郭瑾 (738)

多环芳烃及其衍生物在 SBR/MBBR 工艺中的分布与去除 ..... 刘淑惠, 田伟君, 周建仁, 赵婧, 王喆 (747)

微气泡曝气生物膜反应器处理低 C/N 比废水脱氮过程 ..... 刘春, 王聪聪, 陈晓轩, 张静, 张瑞娜, 张磊 (754)

从枝菌根强化型生态浮床处理煤化工模拟含盐废水 ..... 袁文清, 何皓, 宋文萍, 王曙光, 戴东伟 (761)

夏季高温下污水处理厂生物处理系统的硝化性能及强化方法 ..... 宋天伟, 盛晓琳, 王家德, 刘锐, 陈吕军 (768)

硝化包埋菌颗粒氨吸附性能及动力学特性 ..... 于德爽, 吕廷廷, 陈光辉, 王晓霞, 唐鹏, 黄硕, 刘诚诚, 杜世明 (774)

乙酸钠作为碳源不同污泥源短程反硝化过程亚硝酸盐积累特性 ..... 毕春雪, 于德爽, 杜世明, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 巩秀珍, 都叶奇 (783)

DPR-SNED 系统处理低 C/N 城市污水与硝酸盐废水的运行特性 ..... 杜世明, 于德爽, 毕春雪, 王晓霞, 陈光辉, 袁梦飞, 甄建园, 张帆, 吕廷廷 (791)

间歇曝气连续流反应器同步硝化反硝化除磷 ..... 赵智超, 黄剑明, 李健, 张为堂, 张力航, 吴雪晴, 陈永志 (799)

ABR-MBR 反硝化除磷工艺的启动及稳定运行 ..... 韦佳敏, 蒋志云, 程诚, 朱琳, 刘文如, 沈耀良 (808)

进水 C/N 对 SNEDPR 系统脱氮除磷的影响 ..... 都叶奇, 于德爽, 甄建园, 王晓霞, 陈光辉, 唐鹏, 王钧, 毕春雪, 巩秀珍, 黄硕, 刘诚诚 (816)

ABR 除碳-CANON 耦合工艺除碳脱氮特性 ..... 李田, 印雯, 王昕竹, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (823)

不同曝气密度对 CANON 工艺启动的影响 ..... 李冬, 高雪健, 张杰, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (829)

调控温度和沉降时间实现 ANAMMOX 颗粒快速启动及其稳定运行 ..... 李海玲, 李冬, 张杰, 刘博, 李帅 (837)

C/N 和污泥浓度对以 pH 值调控的亚硝化系统影响 ..... 张敏, 韦佳敏, 黄慧敏, 姜滢, 郭萌蕾, 陈重军, 沈耀良 (845)

基于活性微生物特征的供水管壁生物膜生长特性 ..... 王杨, 朱斌, 董俊, 白晓慧 (853)

黄山土壤细菌群落和酶活性海拔分布特征 ..... 姚兰, 胡立煌, 张焕朝, 方炎明, 王良梅 (859)

基于高通量测序分析的生物修复石油污染土壤菌群结构变化 ..... 祁燕云, 吴蔓莉, 祝长成, 叶茜琼, 徐会宁 (869)

硝化作用对盐碱湿地 N<sub>2</sub>O 排放的影响及其环境因子分析 ..... 杨曲, 高伟峰, 刘凤琴, 王文锋, 马建华, 徐卓, 梁红, 高大文 (876)

长期定位施用牛粪对夏玉米-冬小麦体系农田 N<sub>2</sub>O 和 NO 排放的影响 ..... 聂皇华, 张家升, 和周明, 安梅, 杨学云, 顾江新 (885)

地膜覆盖和施肥对菜地 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 倪雪, 郝庆菊, 陈世杰, 李晓茜, 石孝均, 江长胜 (893)

双季稻品种根际特征与甲烷排放差异及其关系 ..... 肖志祥, 傅志强, 徐华勤, 苏姗, 郭昱, 张浪, 唐剑武 (904)

多年施用生物炭对河南烤烟种植区土壤呼吸的影响 ..... 李亚森, 丁松爽, 殷金玉, 李佳轶, 周迪, 刘国顺 (915)

桂林毛村不同土地利用方式下土壤呼吸空间变异特征 ..... 丁梦凯, 胡晓农, 曹建华, 吴夏, 黄芬, 王奇岗, 闵佳 (924)

工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析 ..... 李锋, 刘思源, 李艳, 史舟 (934)

膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响 ..... 林海, 靳晓娜, 董颖博, 罗明科, 赵一鸣 (945)

缙云山不同林分下土壤有机碳及矿化特征 ..... 陈仕奇, 吕盛, 高明, 黄容 (953)

复杂地形条件下根系对土壤有机碳的贡献 ..... 张彦军, 郭胜利 (961)

不同水平外源碳在稻田土壤转化与分配的微生物响应特征 ..... 王季斐, 童瑶瑶, 祝贞科, 陈珊, 邓悟悟, 葛东达, 吴金水 (970)

宝鸡市植被叶子重金属分布规律及生态风险评估 ..... 张俊辉, 林青, 姜珊, 刘滨, 李东兴, 王彦虎 (978)

生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响 ..... 周楫, 余亚伟, 蒋越, 杨雨滢, 张成 (987)

污泥停留时间对餐厨垃圾与剩余污泥中温厌氧混合发酵系统的影响 ..... 袁宏林, 马静, 邢保山, 温俊伟, 韩宇乐, 李倩, 王晓昌 (994)

热碱-分步酶水解-厌氧消化工艺处理秸秆畜粪混合物料及其甲烷高值化条件 ..... 卞爱琴, 远野, 张璐璐, 付强, 陈天明, 何磊, 丁成, 王爱杰 (1003)

《环境科学》征订启事(547) 《环境科学》征稿简则(828) 信息(581, 933, 952)

## Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同降解酸性红B

张环<sup>1,2,3</sup>, 李爽爽<sup>2</sup>, 魏俊富<sup>1,2,3</sup>, 傅敏<sup>2</sup>, 李雪曦<sup>2</sup>, 丁琦<sup>2</sup>, 白蓉<sup>2</sup>

(1. 天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 3. 天津工业大学天津市水质安全评价与保障技术工程中心, 天津 300387)

**摘要:**以海藻酸钠为固定基质制备了 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球, 探讨基于 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球对染料还原-Fenton 氧化协同降解转化的特性及机制. 通过 FT-IR、SEM、BET、XPS 等方法对材料进行了表征, 考察了不同还原氧化体系、Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球投加量、溶液 pH 等因素对酸性红 B (ARB) 降解效果的影响, 以及 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球还原-氧化过程中 Fe<sup>0</sup> 的稳定性和海藻酸钙微球重复催化性能. 结果表明, Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球的多级孔道结构对染料有一定的吸附作用. 在 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球还原染料阶段中, Fe<sup>0</sup> 投加量为 0.24 g·L<sup>-1</sup>, 溶液初始 pH 为 2.96 时, 180 min 后 ARB 的色度去除率可达到 96.8%. 在后续的 Fenton 氧化阶段, 加入 10.75 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后, ARB 色度去除率达到 99%, 矿化程度提高至 64.7%. 与 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球还原体系和 Fe<sup>3+</sup>/海藻酸钙微球 Fenton 氧化体系相比, Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同体系能够实现 ARB 的有效脱色和矿化. 由于海藻酸钙中羧基对 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 的配位作用, Fe 离子从微球中转移到溶液中的量为微球中总铁量的 3.9% 左右. 由于 Fe 离子能够较好地固定在海藻酸钙微球中, 在 pH 较高条件下, 减少了 Fe 氢氧化物的生成, Fenton 反应能够在较宽 pH 范围内进行, 含有 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 的海藻酸钙微球表现出较好的重复催化氧化性能. 因此, Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同技术为染料废水的处理提供了一种较好的解决方案.

**关键词:** Fe<sup>0</sup>; 海藻酸钙; 还原; Fenton 氧化; 酸性红 B (ARB)

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)02-0708-09 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201807147

## Reduction Cooperated Fenton Oxidation of Zero-valent Iron (ZVI) Immobilized in Alginate Microsphere for Degradation of Acid Red B

ZHANG Huan<sup>1,2,3</sup>, LI Shuang-shuang<sup>2</sup>, WEI Jun-fu<sup>1,2,3</sup>, FU Min<sup>2</sup>, LI Xue-xi<sup>2</sup>, DING Qi<sup>2</sup>, BAI Rong<sup>2</sup>

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 3. Tianjin Engineering Center for Safety Evaluation of Water Quality & Safeguards Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** The zero-valent iron (ZVI) immobilized in an alginate microsphere was prepared by using sodium alginate as a support material. The characteristics of the Fe<sup>0</sup>/alginate microsphere was characterized by FT-IR, SEM, BET, and XPS. The SEM and BET analyses showed that the Fe<sup>0</sup>/alginate microsphere had a multilevel porous structure and could adsorb ARB. Combined with Fe<sup>0</sup> reduction and Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> catalytic oxidation, the mineralization of ARB could be effectively realized. The ARB in the solution was discolored rapidly by the reduction of Fe<sup>0</sup>/alginate microsphere and then oxidized efficiently by the subsequent Fenton reaction. The discoloration rate of ARB in the reduction stage was 96.8%, with an Fe<sup>0</sup>/alginate microsphere dosage of 0.24 g·L<sup>-1</sup> and pH of 2.96 after reaction time of 180 min. ARB was reduced to organics of lower molecular weight due to the degradation of azo groups by Fe<sup>0</sup>. In the subsequent Fenton oxidation stage, the mineralization degree of ARB increased to 64.7% after the addition of 10.75 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The influence of the Fe<sup>0</sup>/alginate microsphere dosage, pH, reusability of the Fe<sup>0</sup>/alginate microsphere, and the stability of iron ions in the alginate microsphere were investigated. Due to the coordination of Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> ions with —COO<sup>-</sup>— in the alginate, the iron ion in the solution was 3.9% of the total iron content in the microsphere. Iron ions could be well immobilized in calcium alginate microspheres, so the iron hydroxides were generated in lower amounts. The Fenton reaction can be conducted in a wide range of pH. The Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> immobilized in the alginate microsphere demonstrated good catalytic performance after it was reused four times. Therefore, the synergy of reduction and Fenton oxidation by the Fe<sup>0</sup>/alginate microsphere was a better strategy for dye degradation.

**Key words:** zero-valent iron; calcium alginate; reduction; Fenton oxidation; acid red B (ARB)

偶氮染料是纺织加工业中使用最多的一类有机染料<sup>[1]</sup>, 约 50% 的染料被排放到废水中, 并且染料分子中间产物的分解可能具有毒性和致突变性, 它代表了一种生态毒性危险和潜在的生物蓄积危险, 可能严重损害动植物和人类健康<sup>[2,3]</sup>. 染料废水处理的主要难点为废水氧化降解的同时还需进行有效脱色<sup>[4-6]</sup>. 此外, 常规的处理方法如活性炭吸附

法<sup>[7]</sup>、膜分离技术等<sup>[8]</sup>, 可对染料废水进行脱色, 但染料只是从水相转移到固相, 还需要对污染物进一步处理<sup>[9]</sup>. Fe<sup>0</sup> 技术基于铁的强还原性对于染料

收稿日期: 2018-07-18; 修订日期: 2018-08-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51678409); 天津市高等学校创新团队培养计划项目(TD13-5042)

作者简介: 张环(1977~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为环境功能材料及应用, E-mail: zhanghuan@tjpu.edu.cn

具有快速脱色的性能,该方法被广泛用于染料废水的脱色处理<sup>[10]</sup>. Fenton 氧化是一种利用亚铁离子催化过氧化氢产生强氧化自由基的高级氧化方法,能有效降解水中有机物<sup>[11, 12]</sup>. 然而,传统的 Fenton 氧化工艺存在一些缺点,如 pH 值限制在较窄的范围内,使用的催化剂难以循环利用等<sup>[13, 14]</sup>. 近年来,有研究发现还原-氧化复合技术能够提高有机污染物的降解性能,已有研究结果中,可将零价铁还原技术与 Fenton 氧化技术联用对污染物进行降解<sup>[15]</sup>.

由于微米级以下的 Fe<sup>0</sup> 活性高,易团聚,且反应后铁离子往往形成氧化物造成 Fe<sup>0</sup> 钝化,因此一些研究选取各类载体固定 Fe<sup>0</sup><sup>[16~19]</sup>. 海藻酸钙是一种天然高分子具有无毒、可生物降解等优点,由于该材料具有丰富的羧基,铁离子可以与羧基进行配位而被固定,同时又不影响其催化反应活性,是一种理想铁载体<sup>[20, 21]</sup>. 本研究以硼氢化钾还原法制备得到海藻酸钙固定 Fe<sup>0</sup> 微球,采用 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙还原-Fenton 氧化联合技术,先对偶氮染料 ARB 进行有效还原脱色,并以还原产生的铁离子为催化剂,继续促进 Fenton 体系的氧化.

通过考察反应体系中海藻酸钙固定 Fe<sup>0</sup> 对染料还原转化的性能,后续 Fenton 催化氧化染料的过程及机制,海藻酸钙作为载体固定材料对于还原-催化氧化染料的影响,探讨基于 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球对染料还原-Fenton 氧化协同降解转化的特性及机制,以期 Fe<sup>0</sup> 还原-Fenton 氧化协同降解转化污染物提供一种新的途径.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

主要原料与试剂:海藻酸钠为化学纯;酸性红 B (acid red B, ARB)、过氧化氢、氯化钙、氯化铁、硼氢化钾、氢氧化钠、盐酸、浓硫酸、邻菲罗啉、硫酸亚铁铵、盐酸羟胺、乙酸铵、冰乙酸、溴化钾、5,5-二甲基-1-吡咯林-N-氧化物均为分析纯.

主要仪器:傅里叶变换红外光谱仪 (TENSOR37),冷场发射扫描电子显微镜 (Hitachi S4800),特征 X 射线能谱仪 (APOLLO XL),X 射线光电子能谱 (K-alpha),全自动物理化学吸附仪 (Autosorb-iQ-C),TOC-V<sub>CPN</sub> (TOC-V),紫外可见分光光度计 (Cary 60 UV-Vis),电子顺磁共振波谱仪 (JES FA200).

### 1.2 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球的制备

配制一定质量分数的海藻酸钠水溶液,置于 40℃ 水浴条件下磁力搅拌至溶液完全澄清透明,静

置一段时间以脱去溶液中的微泡.用注射器将配制好的海藻酸钠溶液缓慢滴入一定浓度的氯化钙水溶液中,即可得海藻酸钙微球.

将上述微球用超纯水反复冲洗以去除表面未配位的氯化钙溶液后,置于 0.15 mol·L<sup>-1</sup>氯化铁溶液中配位 12 h,用超纯水反复冲洗球体表面以去除表面残留的未配位的溶液,制备得到 Fe<sup>3+</sup>/海藻酸钙微球.

将制备的 Fe<sup>3+</sup>/海藻酸钙微球在 N<sub>2</sub> 保护下用一定浓度的 KBH<sub>4</sub> 还原 30 min,用脱氧乙醇水溶液 (水:醇 = 1:1,体积比)清洗,置于 -60℃ 真空冷冻干燥机干燥,即可得 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球.实验对微球中铁含量进行测定,将微球放置于酸溶液中将 Fe 全部溶出,测定结果 (以 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球计)为 36 mg·g<sup>-1</sup>.

### 1.3 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球的表征

通过 FT-IR 光谱仪对海藻酸钠、海藻酸钙微球和 Fe<sup>3+</sup>/海藻酸钙微球表面官能团进行分析;SEM 对制备的 Fe<sup>3+</sup>/海藻酸钙微球和 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球表面和断面形貌表征,EDX 对材料的表面及断面进行元素分析;BET 分析仪对 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球的比表面积、孔容大小及孔径分布测定;XPS 对材料的化学组成进行分析.

### 1.4 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化体系降解 ARB 实验

取 50 mL 一定浓度的 ARB 溶液加入到 100 mL 锥形瓶中,用 0.1 mol·L<sup>-1</sup>的 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 后,加入一定量制备好的 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球,迅速用橡胶塞密封容器,进行搅拌反应.当还原反应进行到一定程度时,向体系中加入一定量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,继续搅拌反应,定时取样,监测溶液中 ARB 和 TOC 浓度的变化.

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征

#### 2.1.1 FT-IR 分析

图 1 为海藻酸钠、海藻酸钙微球和 Fe<sup>3+</sup>/海藻酸钙微球的 FT-IR 谱图.在 3 440 cm<sup>-1</sup>观察到的海藻酸钠特征峰为 O—H 伸缩振动吸收峰;2 932 cm<sup>-1</sup>为 C—H 的伸缩振动峰;1 608 cm<sup>-1</sup>和 1 417 cm<sup>-1</sup>分别对应 C—O—O 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰<sup>[22]</sup>.海藻酸钙微球中 O—H 振动峰由 3 440 cm<sup>-1</sup>位移到 3 315 cm<sup>-1</sup>,C—O—O 的伸缩振动峰由 1 608 cm<sup>-1</sup>和 1 417 cm<sup>-1</sup>分别移至 1 593 cm<sup>-1</sup>和 1 420 cm<sup>-1</sup>,表明 Ca<sup>2+</sup>与海藻酸盐的相互作用影响羟基基团的振动. Fe<sup>3+</sup>/海藻酸钙微球中 O—H

振动峰由  $3\ 315\ \text{cm}^{-1}$  移到  $3\ 219\ \text{cm}^{-1}$ , C—O—O 的伸缩振动峰由  $1\ 593\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 420\ \text{cm}^{-1}$  分别移至  $1\ 582\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 405\ \text{cm}^{-1}$ , 表明  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和海藻酸盐中羟基和羧基发生交联作用。

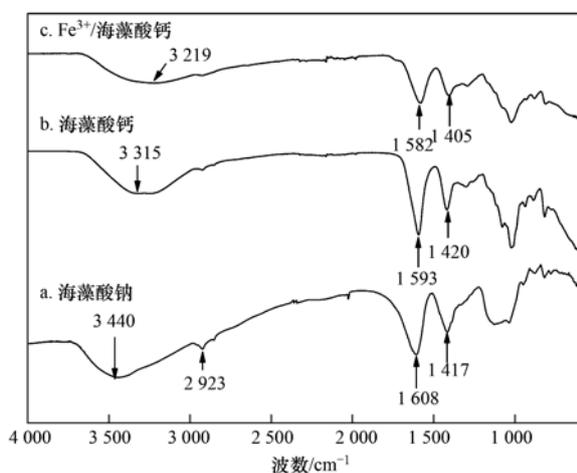


图1 海藻酸钠、海藻酸钙微球和  $\text{Fe}^{3+}$  /海藻酸钙微球的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of sodium alginate, the  $\text{Ca}^{2+}$ /alginate microsphere, and the  $\text{Fe}^{3+}$ /alginate microsphere

### 2.1.2 SEM 和 EDX 分析

如图 2(a) 和 2(b) 所示,  $\text{Fe}^{3+}$  /海藻酸钙微球表面粗糙有褶皱. 图 2(c) 和 2(d)  $\text{Fe}^0$  /海藻酸钙微球表面布满鼓泡状结构, 这是由于在硼氢化钾还原 Fe 过程中, 产生大量气体, 造成小球表面的鼓泡状结构. 由图 2(e) 看出,  $\text{Fe}^0$  /海藻酸钙微球表面有许多无规则球形小颗粒, 经 EDX 分析[图 2(f)]可看出, Fe 元素特征峰出现, 表明微球中有 Fe. 本研究中  $\text{Fe}^{3+}$  与海藻酸钙中的羧基产生交联作用<sup>[22,23]</sup>, 而被固定在微球中. 图 2(g) 显示球体内部有大量的孔道分布, 尺寸大约为几十微米左右, 孔道结构可能是因为微球真空冷冻干燥中, 温度从  $20^\circ\text{C}$  急剧下降到  $-60^\circ\text{C}$ , 微球中水分子凝结为固体, 随后冻干过程引起冰的升华, 最终在微球内形成了孔道结构<sup>[24]</sup>. 对微球断面进行 EDX 分析[图 2(h)]发现, 铁元素均匀分布于球体内部, 表明 Fe 在海藻酸钙中分散性良好.

### 2.1.3 BET 分析

图 3(a) 为  $\text{Fe}^0$  /海藻酸钠微球经过真空冷冻干燥后在不同压力下  $\text{N}_2$  吸附脱附过程. 随着相对压力的升高,  $\text{N}_2$  吸附量越高, 这种吸附通常发生在多孔固体上, 符合 V 型等温线类型. 滞后环两侧吸附支和脱附支几乎平行, 表明孔道类型为两端开口管径分布均匀的 H1 型孔. SEM 分析中, 经冷冻干燥后, 发现微球内部具有较丰富的微米孔道[图 2(g)], 从孔径分布图[图 3(b)]可发现, 微球内还

具有孔径在  $12.313\ \text{nm}$  范围的介孔, 微球的比表面积为  $129.296\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

### 2.1.4 XPS 分析

图 4 显示了  $\text{Fe}^0$  /海藻酸钙微球的 XPS 谱图. 从图 4(a) 中可看出  $\text{Fe}^0$  /海藻酸钙微球表面主要含 C、O、Fe 这 3 种元素, 由于海藻酸钙微球中铁含量较低, Fe 2p 峰较弱. 由图 4(b) 可知, 在  $711\ \text{eV}$  和  $724\ \text{eV}$  左右出现  $\text{Fe}^{3+}$  特征峰, 由于 XPS 测试前制样过程中,  $\text{Fe}^0$  活性高, 极易被氧化, 表面形成了铁的氧化物<sup>[23,25]</sup>.

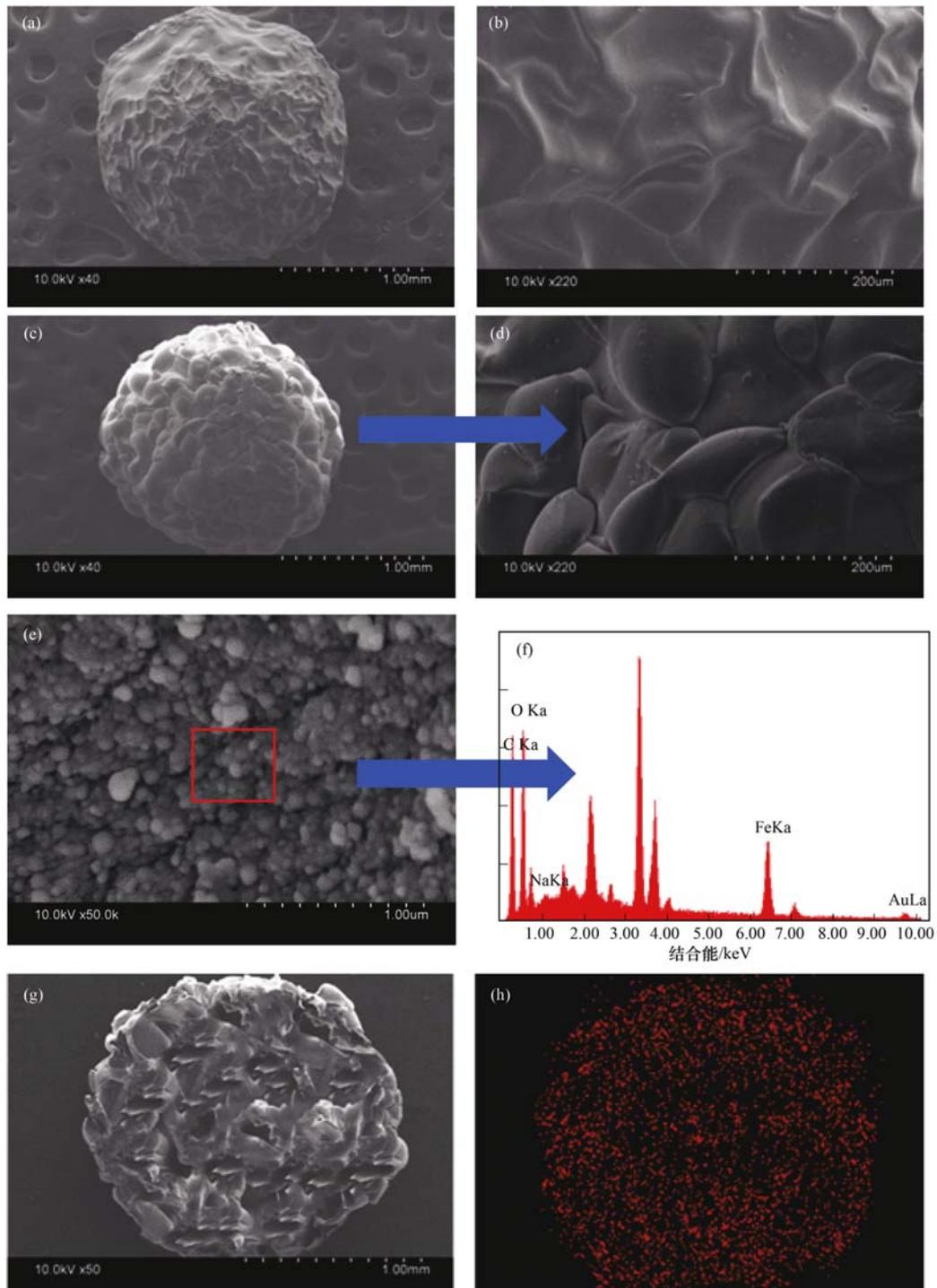
### 2.2 海藻酸钙微球和 $\text{Fe}^{3+}$ /海藻酸钙微球体系对 ARB 的吸附

由图 5(a) 可知, 海藻酸钙微球放置在 ARB 溶液中后, 海藻酸钙微球颜色由无色[图 5(b)]变为粉红色[图 5(c)], 这主要是因为球体内部具有的多孔结构对染料具有一定的吸附作用, ARB 吸附率为 8.5%. 图 5(d) 中小球颜色进一步加深, 表明  $\text{Fe}^{3+}$  /海藻酸钙微球对 ARB 的吸附作用更强, ARB 吸附率为 31.1%, 主要是因为海藻酸钙微球与  $\text{Fe}^{3+}$  发生交联作用后, 由于微球表面的铁离子对阴离子染料有吸附作用<sup>[26]</sup>, 使微球对 ARB 去除率提高.

### 2.3 $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球、( $\text{Fe}^{3+}$ /海藻酸钙微球) /Fenton 氧化体系和 $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化体系对 ARB 的降解效果和矿化

表 1 总结了 3 种反应体系对 ARB 降解效果和矿化程度. 在  $\text{Fe}^0$  /海藻酸钙微球还原体系中, 向体系加入  $\text{Fe}^0$  浓度为  $0.24\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}^0$  /海藻酸钙微球, 当还原反应进行到 180 min 后, 对 ARB 色度和 TOC 去除率分别为 96.8% 和 7.3%, 当反应增加至 300 min 时, 对 ARB 的降解率和矿化效果几乎没有提高. 单纯的  $\text{Fe}^0$  /海藻酸钙微球还原处理, 反应 300 min 时对 ARB 色度的去除率为 97.0%, 然而并不能有效矿化染料, 必须采用氧化技术对染料进一步氧化降解. 在 ( $\text{Fe}^{3+}$  /海藻酸钙微球) /Fenton 氧化体系中, 同时向染料溶液中加入铁浓度为  $0.24\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}^{3+}$  /海藻酸钙微球和  $10.75\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , 氧化 300 min 后, TOC 去除率为 45.2%.

如图 6 所示, 研究了  $\text{Fe}^0$  /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同体系对 ARB 的降解情况.  $\text{Fe}^0$  /海藻酸钙微球还原染料 180 min 后, 加入  $10.75\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , 继续对 ARB 染料氧化, 与 ( $\text{Fe}^{3+}$  /海藻酸钙微球) /Fenton 氧化体系相比, TOC 去除率显著提高至 64.7%. 如图 7 所示, 在  $\text{Fe}^0$  /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同体系中, 零价铁降解偶氮染料主要是利用零价铁的还原作用向有机物转移电子使得发色基团  $-\text{N}=\text{N}-$  键断裂, 破坏



(a)放大40倍  $\text{Fe}^{3+}$ /海藻酸钙微球; (b)放大220倍  $\text{Fe}^{3+}$ /海藻酸钙微球; (c)放大40倍  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球; (d)放大220倍  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球; (e)放大50倍  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球; (f)  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球元素EDX图; (g)  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球断面图; (h) 海藻酸钙微球断面Fe元素分布

图2  $\text{Fe}^{3+}$ /海藻酸钙微球、 $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球、 $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球横断面扫描电镜图和元素能谱图

Fig. 2 SEM images of the  $\text{Fe}^{3+}$ /alginate microsphere,  $\text{Fe}^0$ /alginate microsphere, cross-sectioned microstructure of the  $\text{Fe}^0$ /alginate microsphere, and element spectrogram

—N=N—键, 有机物大分子变成小分子<sup>[27,28]</sup>, 在后续进行的  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化中, 小分子物质更易被氧化分解, 因此氧化阶段的矿化速度和效率更高. 因此, 通过将  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球还原与 Fenton 氧化技术相结合, 既能快速对染料进行脱色, 又能够实

现对 ARB 最大程度的矿化.

#### 2.4 Fe 在海藻酸钙微球中的稳定性能

图8为铁离子溶出率为反应结束后溶液中的铁离子含量占微球中总铁的百分比. 当  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球投加量分别为 0.09、0.14、0.24 和 0.29  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

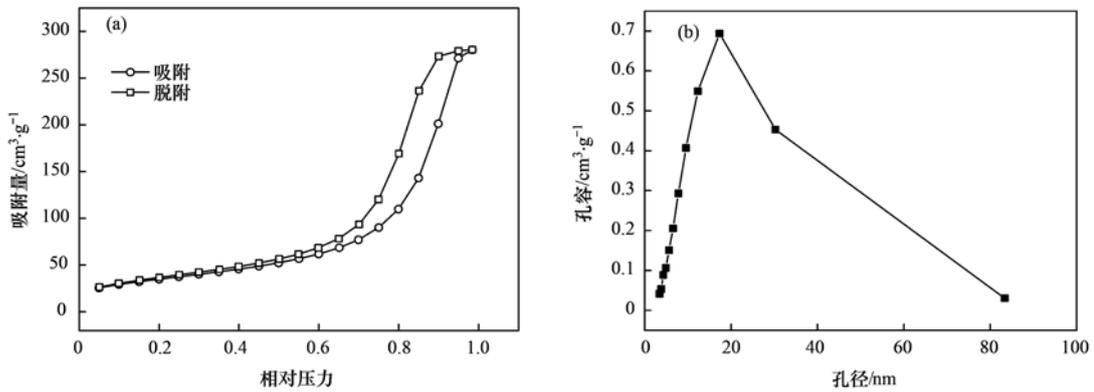
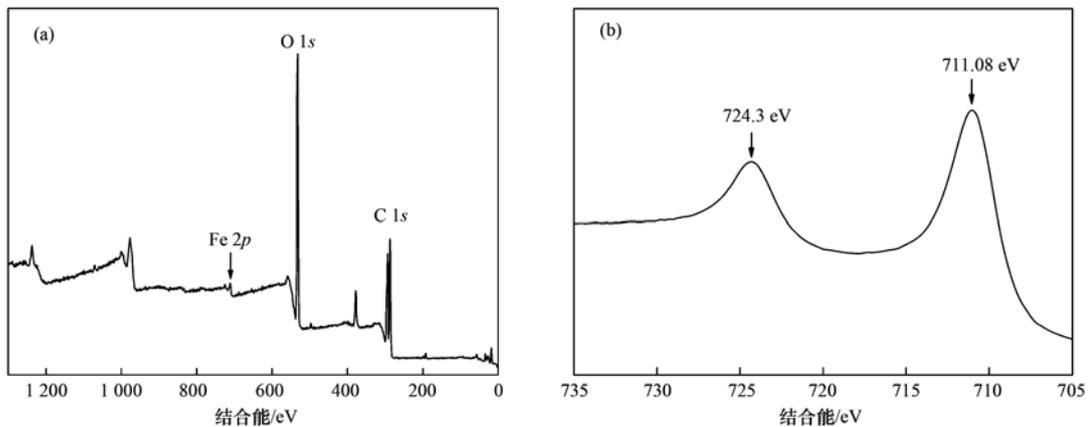
图3  $N_2$  吸附脱附曲线和孔径分布Fig. 3  $N_2$  adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of the  $Fe^0$ /alginate microsphere图4  $Fe^0$ /海藻酸钙微球的 XPS 分析Fig. 4 XPS spectra of the  $Fe^0$ /alginate microsphere

表1 不同反应体系下的 ARB 降解率和 TOC 去除率

Table 1 Degradation of ARB and removal of TOC under different reaction systems

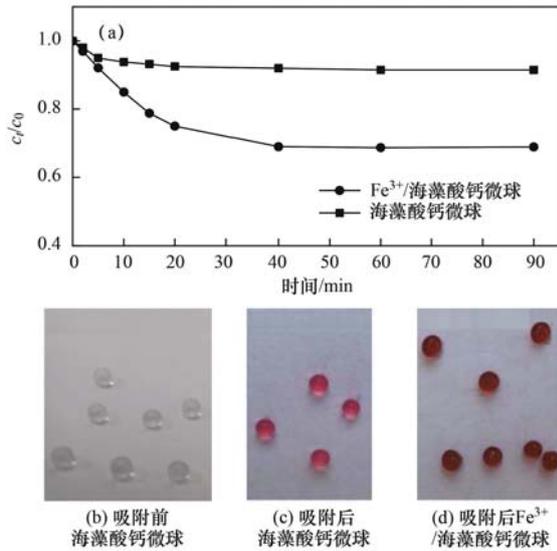
反应体系	反应时间	去除率/%	
		ARB	TOC
$Fe^0$ /海藻酸钙微球还原	180 min	96.8	7.3
	300 min	97.0	7.5
$Fe^{3+}$ /海藻酸钙微球 Fenton 氧化	180 min	98.8	44.0
	300 min	99.0	45.2
$Fe^0$ /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化	还原 180 min + Fenton 氧化 120 min	99.0	64.7

时,反应进行 300 min 时溶液中铁离子的溶出率分别为 3.2%、4.01%、3.9% 和 3.96%。由图 8 可见,即使溶液的初始 pH 值为 2.96,铁的溶出量占体系中总铁量的比例较小,还原和 Fenton 氧化过程对海藻酸钙微球没有造成明显破坏,由于海藻酸钙中大量羧基对 Fe 离子的配位作用,铁能够稳定地固定在海藻酸钙中。

### 2.5 $Fe^0$ /海藻酸钙微球投加量的影响

由图 9(a)中 TOC 的变化可知,在还原反应阶段, $Fe^0$ /海藻酸钙微球的投加量由  $0.09 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $0.29 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,TOC 的去除率由 2.76% 提高到 8.78%,这是由于微球对染料的吸附作用使 TOC 略

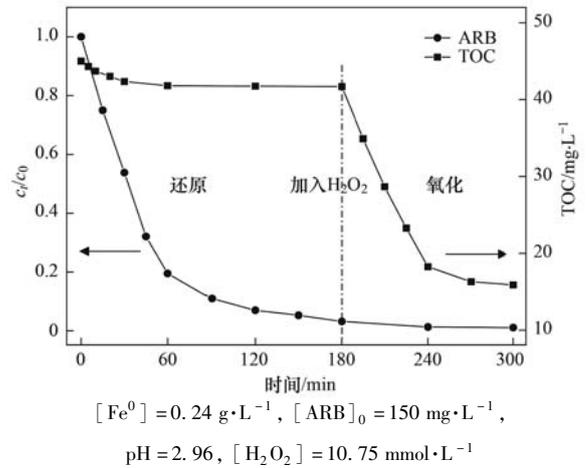
有降低。还原阶段, $Fe^0$  主要进攻染料的偶氮键而使其还原断键,偶氮键断键后形成的小分子产物为无色有机物,所以溶液的吸光度快速下降,染料脱色明显,180 min 时吸光度分别去除 97.4%、98.4%、98.9% 和 99.6% [图 9(b)]. 随着后续  $H_2O_2$  的加入,体系中开始产生羟基自由基进攻小分子有机物使其氧化降解,溶液 TOC 由 43.76、42.52、41.7 和 41.05  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  分别降至 30.68、24.37、15.89 和 11.6  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由 TOC 变化看出, $Fe^0$ /海藻酸钙微球投加量对还原阶段影响较小,而对 Fenton 氧化阶段的影响较大,这是由于羧基对  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  的固定作用,减少了铁的氢氧化物产生,



[Fe<sup>0</sup>] = 0.24 g·L<sup>-1</sup>, [ARB]<sub>0</sub> = 150 mg·L<sup>-1</sup>, pH = 2.96

图 5 海藻酸钙微球和 Fe<sup>3+</sup>/海藻酸钙微球体系对 ARB 的吸附效果

Fig. 5 Removal efficiency of ARB by the Ca<sup>2+</sup>/alginate microsphere and Fe<sup>3+</sup>/alginate microsphere



[Fe<sup>0</sup>] = 0.24 g·L<sup>-1</sup>, [ARB]<sub>0</sub> = 150 mg·L<sup>-1</sup>, pH = 2.96, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10.75 mmol·L<sup>-1</sup>

图 6 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球对 ARB 的还原-Fenton 氧化降解过程

Fig. 6 Reduction and oxidation of ARB by the Fe<sup>0</sup>/alginate microsphere reduction-Fenton oxidation

投加量越多,随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入,生成自由基的速率增大,反应速率加快,使 ARB 快速降解.

### 2.6 溶液 pH 对 ARB 去除率的影响

对于 Fe<sup>0</sup> 反应, pH 是影响 Fe<sup>0</sup> 反应活性最显著

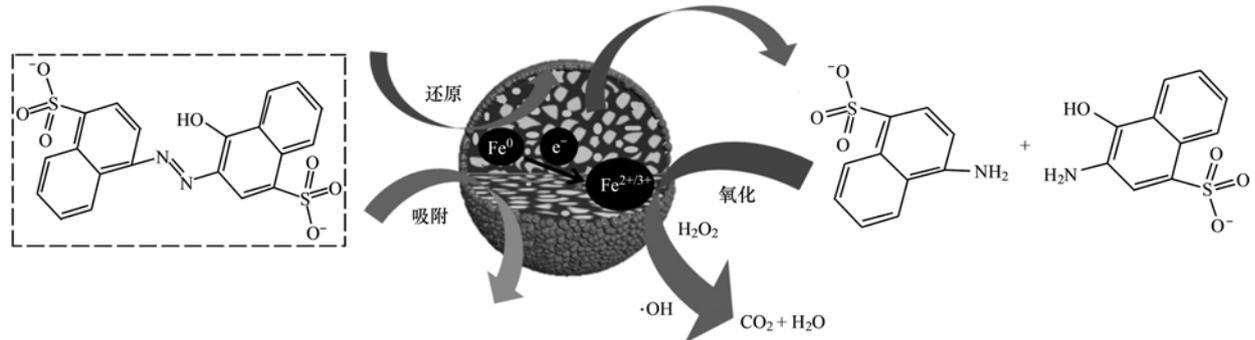
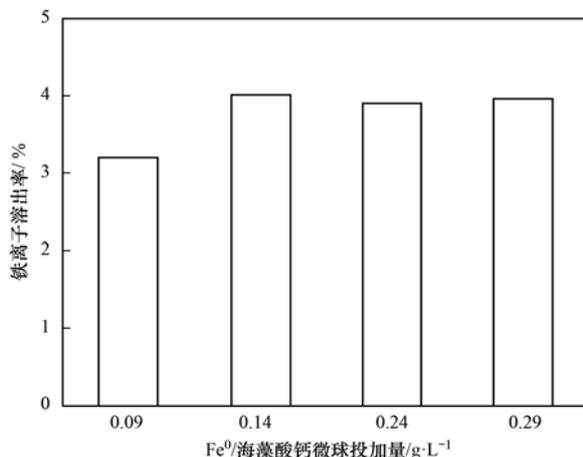


图 7 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化体系降解 ARB 过程示意

Fig. 7 Degradation process of ARB by the Fe<sup>0</sup>/alginate microsphere reduction-Fenton oxidation



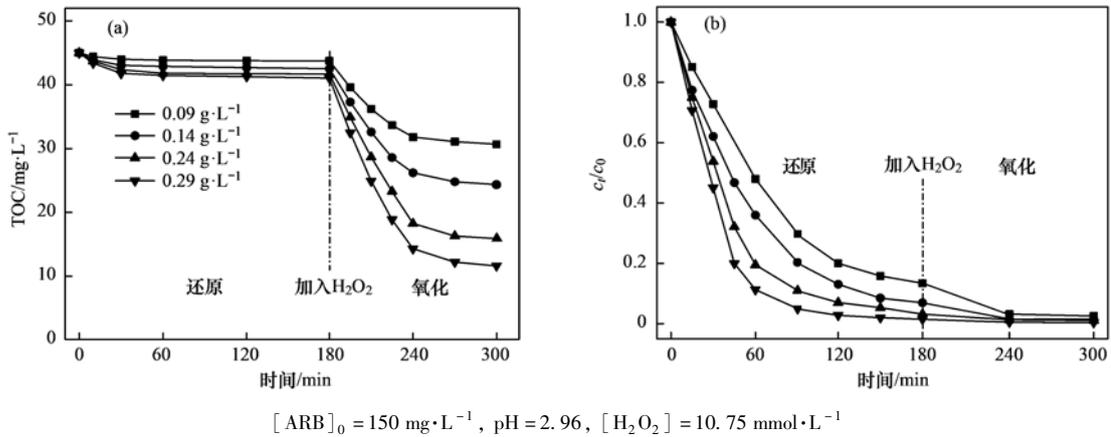
[ARB]<sub>0</sub> = 150 mg·L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10.75 mmol·L<sup>-1</sup>, pH = 2.96

图 8 不同 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球投加量中铁离子的溶出率

Fig. 8 Iron ions in solution with different dosages of the Fe<sup>0</sup>/alginate microsphere

的因素之一<sup>[29,30]</sup>. 如图 10(a) 所示, 在 0 ~ 180 min 还原反应阶段, 溶液起始 pH 为 2.96、6.08 和 9.12 时, 随着反应的进行体系中 ARB 浓度均呈减小趋势, 在较宽 pH 范围, 基于海藻酸钙固定的 Fe<sup>0</sup> 对染料的还原脱色性能良好. 即使溶液起始 pH 为 9.12 时, 染料脱色速率不仅没有下降反而有所提高. 推测是因为在碱性环境中, —COO<sup>-</sup> 是 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球上的主要存在形式, —COO<sup>-</sup> 之间的静电排斥作用使微球溶胀<sup>[22]</sup>, 微球内部孔道体积增大, 促进了 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球与 ARB 的接触, 有利于 ARB 在微球内部的扩散, 并且微球对 ARB 的吸附作用一定程度上提高了 ARB 的去除率.

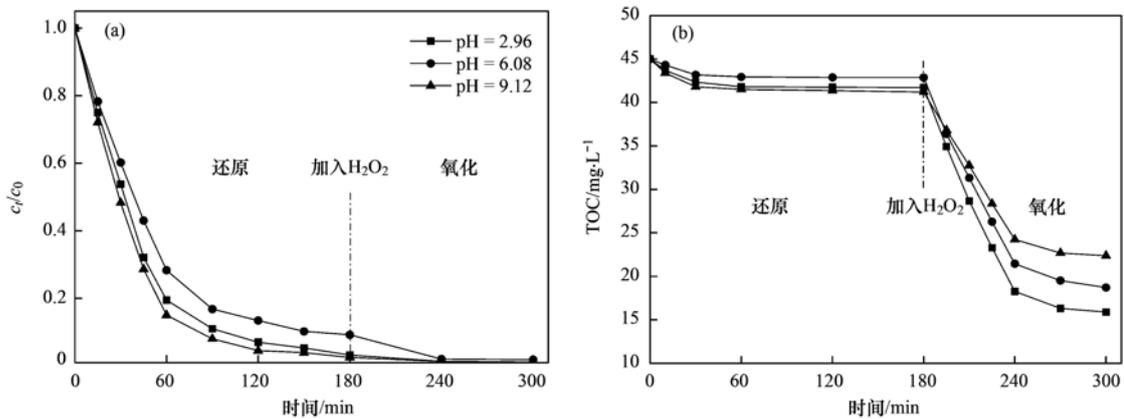
图 10(b) 显示了溶液 TOC 随 pH 的变化情况. 在 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球还原阶段, 由于 Fe<sup>0</sup>/海藻酸钙微球的吸附作用, 体系 TOC 仅略有降低, 且 pH 为 9.12 情况下吸附作用最为明显. 180 min 后向体



$[\text{ARB}]_0 = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2.96$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图9  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球投加量对还原-Fenton 氧化降解 ARB 的影响

Fig. 9 Effect of dosage on the ARB removal efficiency by the  $\text{Fe}^0$ /alginate microsphere



$[\text{Fe}^0] = 0.24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{ARB}]_0 = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图10 溶液起始 pH 对 ARB 降解性能的影响

Fig. 10 Effect of pH on the degradation of ARB

系投加  $10.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 初始 pH 为 2.96、6.08 和 9.12 下, 体系 TOC 浓度分别降至 15.89、18.71 和  $22.37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 由此看出本研究采用的  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同技术可在较宽的 pH 范围内进行。

图 11 显示了  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球还原 ARB 过程中 pH 随反应时间的变化情况. 当反应进行到 180 min 时, 初始 pH 值由 2.96、6.08 和 9.12 分别上升

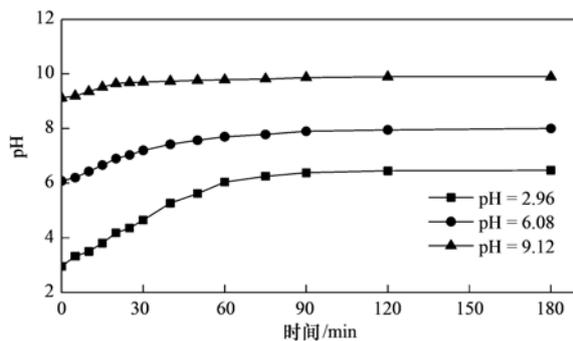


图 11  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球还原 ARB 过程中 pH 变化

Fig. 11 Variations of pH during the reduction of ARB by the  $\text{Fe}^0$ /alginate microsphere

到 6.4、8.0 和 9.89. 传统 Fenton 反应在 pH 为 2.5~4 的范围内效果最佳, 在中性或碱性条件下铁离子容易形成氢氧化物, 造成催化性能的降低. 而本研究中, 即使溶液 pH 增加, 海藻酸钙中的羧基基团通过配位交联作用稳定铁离子, 有效减少了铁的氢氧化物生成, 减缓了 pH 对催化反应的影响。

## 2.7 海藻酸钙微球重复催化氧化性能

图 12 显示了  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球进行一次还原氧化后, 再重复 Fenton 氧化 3 次对 ARB 和 TOC 去除率的影响. 重复催化氧化 4 次后, ARB 的脱色率为 98.1%, TOC 去除率为 34.9%. 如图 13 所示, 当微球重复 Fenton 氧化 4 次后, 反应系统中  $\cdot\text{OH}$  强度没有明显降低, 微球具有较好的重复反应性能。

由于  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  可在活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  中互相转化, 进而可推测 Fenton 反应中, 海藻酸钙微球中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  同时存在, 且两种离子可分别活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$  自由基和  $\text{O}_2\cdot^-$  自由基催化降解染料. 由于海藻酸钙中羧基与  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  配位交联作用稳定, Fe 离子从微球中流失量较小, 重复利用微球进行

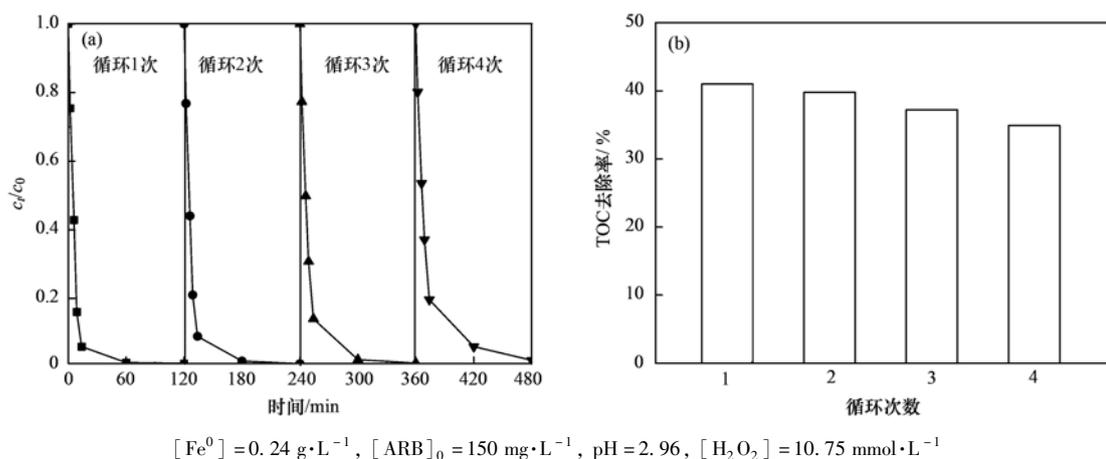


图 12 重复氧化性能

Fig. 12 Recycled oxidation performance

Fenton 氧化时, 微球具有较好的催化氧化稳定性.

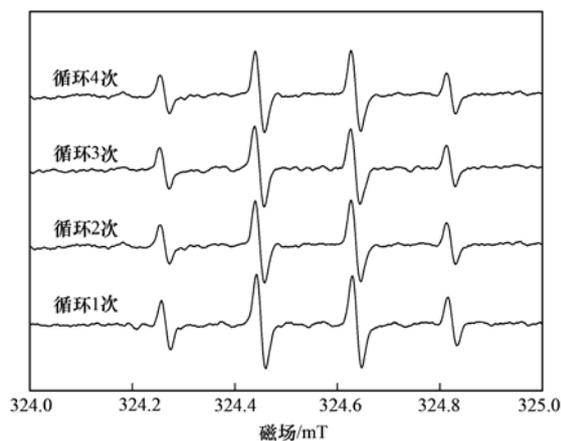
图 13 重复催化氧化体系中产生  $\cdot\text{OH}$  自由基的 ESR 图谱

Fig. 13 ESR spectra of radicals produced in the recycle oxidation systems

### 3 结论

(1) 本研究通过  $\text{Fe}$  离子与海藻酸钠的交联作用, 制备了具有多级孔道结构的  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球. 研究发现海藻酸钙微球中的  $\text{Fe}^0$  能够释放电子使 ARB 的偶氮键还原断键转化为小分子有机物,  $\text{Fe}^0$  转化为  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  离子, 随后 Fenton 氧化显著提高了染料的矿化效果,  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球对 ARB 具有还原和 Fenton 氧化协同降解转化特性.

(2)  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  与海藻酸钙中羧基配位交联而被固定在微球中, 即使在酸性条件下,  $\text{Fe}$  离子流失到溶液的量也较低,  $\text{Fe}^0$ /海藻酸钙微球还原 ARB 以及随后的 Fenton 氧化能够在较宽的 pH 值下进行.

(3) 由于海藻酸钙中与  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  配位稳定, 微球对 ARB 重复 Fenton 氧化四次后, 仍然表现出较好的催化氧化性能.

参考文献:

[1] Le T X H, van Nguyen T, Yacouba Z A, *et al.* Toxicity removal assessments related to degradation pathways of azo dyes: toward

an optimization of Electro-Fenton treatment [J]. *Chemosphere*, 2016, **161**: 308-318.

[2] Azizi A, Alavi Moghaddam M R, Maknoon R, *et al.* Comparison of three combined sequencing batch reactor followed by enhanced Fenton process for an azo dye degradation: bio-decolorization kinetics study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **299**: 343-350.

[3] Yeruva D K, Sravan J S, Butti S K, *et al.* Spatial variation of electrode position in bioelectrochemical treatment system: design consideration for azo dye remediation [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **256**: 374-383.

[4] Li X H, Jin X D, Zhao N N, *et al.* Novel bio-electro-Fenton technology for azo dye wastewater treatment using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **228**: 322-329.

[5] 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 等. 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 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(7): 2618-2624.

Shu X M, Xu C C, Wen X G, *et al.* Removal of AOX, chroma and TOC in chemical dyestuff wastewater with iron Scraps-Fenton-Coagulation combined process [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(7): 2618-2624.

[6] Punzi M, Anbalagan A, Börner R A, *et al.* Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: evaluation of toxicity and microbial community structure [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **270**: 290-299.

[7] Machado F M, Bergmann C P, Fernandes T H M, *et al.* Adsorption of reactive red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(3): 1122-1131.

[8] Chidambaram T, Oren Y, Noel M. Fouling of nanofiltration membranes by dyes during brine recovery from textile dye bath wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **262**: 156-168.

[9] Dias F F, Oliveira A A S, Arcanjo A P, *et al.* Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **186**: 136-142.

[10] Epolito W J, Yang H, Bottomley L A, *et al.* Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye Reactive Blue 4 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **160**(2): 594-600.

- [11] Espinoza C, Romero J, Villegas L, *et al.* Mineralization of the textile dye acid yellow 42 by solar photoelectro-Fenton in a lab-pilot plant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **319**: 24-33.
- [12] Thiam A, Sirés I, Centellas F, *et al.* Decolorization and mineralization of Allura Red AC azo dye by solar photoelectro-Fenton: identification of intermediates[J]. *Chemosphere*, 2015, **136**: 1-8.
- [13] Ribeiro K, de Andrade T M, Fujiwara S T. Preparation and application of cellulose acetate/Fe films in the degradation of Reactive Black 5 dye through photo-Fenton reaction [J]. *Environmental Technology*, 2016, **37**(13): 1664-1675.
- [14] Segura Y, Martínez F, Melero J A. Effective pharmaceutical wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **136-137**: 64-69.
- [15] Yin X C, Liu W, Ni J R. Removal of coexisting Cr(VI) and 4-chlorophenol through reduction and Fenton reaction in a single system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **248**: 89-97.
- [16] Kuang Y, Du J H, Zhou R B, *et al.* Calcium alginate encapsulated Ni/Fe nanoparticles beads for simultaneous removal of Cu(II) and monochlorobenzene[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **447**: 85-91.
- [17] Zhang H, Deng R, Wang H Y, *et al.* Reduction of bromate from water by zero-valent iron immobilized on functional polypropylene fiber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **292**: 190-198.
- [18] Zhu H J, Jia Y F, Wu X, *et al.* Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**(2-3): 1591-1596.
- [19] Shu H Y, Chang M C, Chen C C, *et al.* Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **184**(1-3): 499-505.
- [20] Li B, Dong Y C, Li M, *et al.* Comparative study of different Fe(III)-carboxylic fiber complexes as novel heterogeneous Fenton catalysts for dye degradation [J]. *Journal of Materials Science*, 2014, **49**(22): 7639-7647.
- [21] Li B, Dong Y C, Zou C, *et al.* Iron(III)-alginate fiber complex as a highly effective and stable heterogeneous Fenton photocatalyst for mineralization of organic dye [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(11): 4199-4206.
- [22] Huang J F, Li Y T, Wu J H, *et al.* Floatable, macroporous structured alginate sphere supporting iron nanoparticles used for emergent Cr(VI) spill treatment [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, **146**: 115-122.
- [23] Kim H, Hong H J, Jung J, *et al.* Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**(1-3): 1038-1043.
- [24] Sriamornsak P, Thirawong N, Cheewatanakornkool K, *et al.* Cryo-scanning electron microscopy (cryo-SEM) as a tool for studying the ultrastructure during bead formation by ionotropic gelation of calcium pectinate [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2008, **352**(1-2): 115-122.
- [25] Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials [J]. *Applied Surface Science*, 2008, **254**(8): 2441-2449.
- [26] 孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 等. 铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能[J]. *环境科学*, 2016, **37**(3): 1016-1022.
- [27] Fan J, Guo Y H, Wang J J, *et al.* Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(2-3): 904-910.
- [28] 周庆, 陈杏娟, 郭俊, 等. 零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用[J]. *环境科学*, 2013, **34**(7): 2855-2861.
- Zhou Q, Chen X J, Guo J, *et al.* Zero-valent iron-enhanced azoreduction by the *Shewanella decolorationis* S12 [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(7): 2855-2861.
- [29] Kim S A, Kamala-Kannan S, Lee K J, *et al.* Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite-nanoscale zero-valent iron composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **217**: 54-60.
- [30] 曾滢宁, 武晓, 郑林, 等. 负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中 Cr(VI) 的研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 530-536.
- Zeng G N, Wu X, Zheng L, *et al.* Preparation of nano zero-valent iron/*Sargassum horneri* based activated carbon for removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 530-536.

## CONTENTS

Influence of Mountain Valley Breeze and Sea Land Breeze in Winter on Distribution of Air Pollutants in Beijing-Tianjin-Hebei Region .....	LI Qing-chun, LI Ju, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> ( 513 )
A Method of Aerosol Particle Number Size Distribution Inversed by PM <sub>2.5</sub> Mass Concentration in PRD .....	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> ( 525 )
Light Absorption and Fluorescence Characteristics of Atmospheric Water-soluble Organic Compounds and Humic-like Substances During the Winter Season in Guangzhou .....	FAN Xing-jun, YU Xu-fang, CAO Tao, <i>et al.</i> ( 532 )
Source Apportionment and Health Risk Quantification of Heavy Metals in PM <sub>2.5</sub> in Yangzhou, China .....	DONG Shi-hao, XIE Yang, HUANGFU Yan-qi, <i>et al.</i> ( 540 )
Pollution Characteristics and Source Analysis of <i>n</i> -alkanes and Saccharides in PM <sub>2.5</sub> During the Winter in Liaocheng City .....	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> ( 548 )
Pollution Characteristics, Dry Deposition Fluxes, and Sources for Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Bosten Lake Watershed .....	SONG Shi-jie, HUANG Tao, ZHAO Liu-yuan, <i>et al.</i> ( 558 )
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in PM <sub>2.5</sub> of a Concentrated Broiler Feeding Operation .....	LIU Fei, XU Xia, TU Bo-wen, <i>et al.</i> ( 567 )
Effects of Water Vapor Source and Local Evaporation on the Stable Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation .....	HU Yong-bo, XIAO Wei, QIAN Yu-fei, <i>et al.</i> ( 573 )
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Formation in Atmospheric Deposition in Dianchi Lake and Their Contributions to Lake Loading .....	REN Jia-guo, JIA Hai-bin, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> ( 582 )
Temporal-spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in Lake Taihu Based on Geostatistical Analysis .....	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> ( 590 )
Effects of Cyanobacterial Blooms in Eutrophic Lakes on Water Quality of Connected Rivers .....	YU Mao-lei, HONG Guo-xi, XU Hai, <i>et al.</i> ( 603 )
Contamination and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of Yilong Lake, Southwest China .....	LI Xiao-lin, LIU En-feng, YU Zhen-zhen, <i>et al.</i> ( 614 )
Temporal and Spatial Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particulate Matter in Pearl River Estuary and Its Influencing Factors .....	DU Jia, WANG Yong-hong, HUANG Qing-hui, <i>et al.</i> ( 625 )
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Microorganism Pollutions in the Beiyun River .....	CHEN Lei, LI Lei-fang, ZHI Xiao-sha, <i>et al.</i> ( 633 )
Speciation and Transformation of Phosphorus in Sediments During the Redox Cycle .....	HAO Wen-chao, WANG Cong-feng, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> ( 640 )
Effect of Magnetic Zirconium/Iron-Modified Bentonite Addition on Phosphorus Mobilization and Species Transformation in River Sediments .....	WANG Yan, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> ( 649 )
Influence of Calcium Ion Pre-treatment on Phosphate Adsorption onto Magnetic Zirconium/Iron-modified Bentonite .....	ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, ZHANG Hong-hua, <i>et al.</i> ( 658 )
Effect of Nitrogen on Magnesium Modified Biochar Adsorption to Phosphorus .....	ZHI Meng-meng, WANG Peng-fei, HOU Ze-ying, <i>et al.</i> ( 669 )
Removal Performance and Mechanism for Treating Phosphorus in Agricultural Wastewater by Three Adsorbents .....	WU Lu, LIU Feng, LONG Rui, <i>et al.</i> ( 677 )
Photolysis Mechanism of <i>p</i> -Nitrophenol by Nitrocellulose Membrane in Aqueous Solution .....	DAI Zhi-feng, ZHAO Tong-qian, YIN Yong-guang, <i>et al.</i> ( 685 )
Preparation of ZnTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> Photocatalyst and Its Mechanism on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants .....	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> ( 693 )
Adsorption and Photocatalytic Removal of Chromium on High-index TiO <sub>2</sub> Facet .....	ZHONG De-jian, ZHANG Jian-feng, LI Yao, <i>et al.</i> ( 701 )
Reduction Cooperated Fenton Oxidation of Zero-valent Iron (ZVI) Immobilized in Alginate Microsphere for Degradation of Acid Red B .....	ZHANG Huan, LI Shuang-shuang, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> ( 708 )
Mechanism of Removing Iron and Manganese from Drinking Water Using Manganese Ore Sand and Quartz Sand as Filtering Material .....	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> ( 717 )
Preparation of Sulfonated Graphene Oxide Modified Composite Nanofiltration Membrane and Application in Salts Separation .....	ZHANG Yan-jun, ZHANG Shao-feng, ZHAO Chang-wei, <i>et al.</i> ( 724 )
Purification Efficiency and Mechanism of Integrated Al Salt Flocculation-ultrafiltration Membrane Process .....	XUE Wen-jing, LI Wen-jiang, LIU Jian, <i>et al.</i> ( 730 )
Threshold Flux and Membrane Fouling Analysis of the Hybrid Pre-ozonation and CNTs Membrane Modification Process .....	WANG Kai-lun, LIU Fang, GUAN Yu-qi, <i>et al.</i> ( 738 )
Distribution and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in SBR/MBBR Process .....	LIU Shu-hui, TIAN Wei-jun, ZHOU Jian-ren, <i>et al.</i> ( 747 )
Biological Nitrogen Removal Process in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor Treating Low C/N Wastewater .....	LIU Chun, WANG Cong-cong, CHEN Xiao-xuan, <i>et al.</i> ( 754 )
Treatment of Simulated Saline Wastewater from the Coal Chemical Industry Using Ecological Floating Beds Enhanced with Arbuscular Mycorrhiza .....	DOU Wen-qing, HE Hao, SONG Wen-ping, <i>et al.</i> ( 761 )
Nitrification and Bioaugmentation of Biological Treatment System of Sewage Treatment Plant at High Temperature in Summer .....	SONG Tian-wei, SHENG Xiao-lin, WANG Jia-de, <i>et al.</i> ( 768 )
Characteristics of Ammonia Adsorption and Kinetics by Nitrifying Sludge Immobilized Pellets .....	YU De-shuang, LÜ Ting-ting, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> ( 774 )
Nitrite Accumulation Characteristics of Partial Denitrification in Different Sludge Sources Using Sodium Acetate as Carbon Source .....	BI Chun-xue, YU De-shuang, DU Shi-ming, <i>et al.</i> ( 783 )
Operating Characteristics of a DPR-SNED System Treating Low C/N Municipal Wastewater and Nitrate-containing Sewage .....	DU Shi-ming, YU De-shuang, BI Chun-xue, <i>et al.</i> ( 791 )
Simultaneous Nitrification and Denitrifying Phosphorus Removal in Continuous Flow Reactor with Intermittent Aeration .....	ZHAO Zhi-chao, HUANG Jian-ming, LI Jian, <i>et al.</i> ( 799 )
Start-up and Stable Operation of ABR-MBR Denitrifying Phosphorus Removal Process .....	WEI Jia-min, JIANG Zhi-yun, CHENG Cheng, <i>et al.</i> ( 808 )
Effect of Influent C/N Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of SNEDPR Systems .....	DU Ye-qi, YU De-shuang, ZHEN Jian-yuan, <i>et al.</i> ( 816 )
Carbon and Nitrogen Removal Characteristics of ABR Decarbonization-CANON Coupling Process .....	LI Tian, YIN Wen, WANG Xin-zhu, <i>et al.</i> ( 823 )
Effect of Aeration Density on Start-up of CANON Process .....	LI Dong, GAO Xue-jian, ZHANG Jie, <i>et al.</i> ( 829 )
Adjusting Temperature and Settling Time to Achieve ANAMMOX Particles Rapid Start-up and Stable Operation .....	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> ( 837 )
Effect of C/N and Sludge Concentration on the pH-Regulated Nitrosation System .....	ZHANG Min, WEI Jia-min, HUANG Hui-min, <i>et al.</i> ( 845 )
Growth Features of Water Supply Pipeline Biofilms Based on Active Microorganisms .....	WANG Yang, ZHU Bin, TONG Jun, <i>et al.</i> ( 853 )
Elevational Distribution Characteristics of Soil Bacterial Community and Enzyme Activities in Mount Huangshan .....	YAO Lan, HU Li-huang, ZHANG Huan-chao, <i>et al.</i> ( 859 )
Microbial Community Structure Shift during Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil Using High Throughput Sequencing .....	QI Yan-yun, WU Man-li, ZHU Chang-cheng, <i>et al.</i> ( 869 )
Effect of Nitrification on N <sub>2</sub> O Emissions and Their Environmental Factors in Saline-alkali Wetlands .....	YANG Qu, GAO Wei-feng, LIU Feng-qin, <i>et al.</i> ( 876 )
Effect of Long-term Dairy Manure Amendment on N <sub>2</sub> O and NO Emissions from Summer Maize-Winter Wheat Cropping Systems .....	NIE Huang-hua, ZHANG Jia-sheng, HE Zhou-ming, <i>et al.</i> ( 885 )
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on N <sub>2</sub> O Emissions from a Vegetable Field .....	NI Xue, HAO Qing-ju, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> ( 893 )
Differences and Relationship Between Rhizosphere Characteristics and Methane Emissions of Double-cropping Rice Variety .....	XIAO Zhi-xiang, FU Zhi-qiang, XU Hua-qin, <i>et al.</i> ( 904 )
Effect of Long-Term Biochar Application on Soil Respiration in Flue-Cured Tobacco Planting Fields in Henan Province .....	LI Ya-sen, DING Song-shuang, YIN Quan-yu, <i>et al.</i> ( 915 )
Spatial Variability in Soil Respiration Under Different Land Use Patterns in Maocun Village, Guilin .....	DING Meng-kai, HU Xiao-nong, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> ( 924 )
Spatiotemporal Variability and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in a Industrially Developed City .....	LI Feng, LIU Si-yuan, LI Yan, <i>et al.</i> ( 934 )
Effects of Bentonite on Chemical Forms and Bioavailability of Heavy Metals in Different Types of Farmland Soils .....	LIN Hai, JIN Xiao-na, DONG Ying-bo, <i>et al.</i> ( 945 )
Characteristics of Soil Organic Carbon and Mineralization with Different Stands in Jinyun Mountain .....	CHEN Shi-qi, LÜ Sheng, GAO Ming, <i>et al.</i> ( 953 )
Contribution of Root Biomass to Soil Organic Carbon Under Complex Landforms Conditions .....	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li ( 961 )
Transformation and Distribution of Soil Organic Carbon and the Microbial Characteristics in Response to Different Exogenous Carbon Input Levels in Paddy Soil .....	WANG Ji-fei, TONG Yao-yao, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> ( 970 )
Analysis of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Assessment on Vegetation Leaves in Baoji City .....	ZHANG Jun-hui, LIN Qing, JIANG Shan, <i>et al.</i> ( 978 )
Effect of Biochar on Available Heavy Metals During Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost .....	ZHOU Ji, YU Ya-wei, JIANG Yue, <i>et al.</i> ( 987 )
Influence of Sludge Retention Time on the Performance and Stability of Mesophilic Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Waste Activated Sludge .....	YUAN Hong-lin, MA Jing, XING Bao-shan, <i>et al.</i> ( 994 )
Performance of Treating Straw and Animal Manure Mixture by an Integrated Process of Thermo-alkali-bi-enzyme Hydrolysis-anaerobic Digestion and Conditions of High Methane Yield .....	BIAN Ai-qin, YUAN Ye, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> ( 1003 )