

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第4期

Vol.33 No.4

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO ₂ 的来源	刘卫, 位楠楠, 王广华, 姚剑, 曾友石, 范雪波, 耿彦红, 李燕 (1041)
广州大气降水中稳定同位素对 2008 年初华南地区冰雪灾害期间水汽来源的反映	廖聪云, 钟巍, 马巧红, 薛积彬, 尹焕玲, 龙昆 (1050)
北京雾霾天气期间气溶胶光学特性	于兴娜, 李新妹, 登增然登, 德庆央宗, 袁帅 (1057)
白马泉风景区夏季大气 PM _{2.5} 中二次有机物的初步研究	代东决, 李黎, 刘子芳, 赵敏, 冯加良, 赖玮, 曾燕梅, 周宇, 刘露云, 邓仕槐 (1063)
机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性	乔月珍, 王红丽, 黄成, 陈长虹, 苏雷燕, 周敏, 徐骅, 张钢锋, 陈宜然, 李莉, 陈明华, 黄海英 (1071)
法国梧桐叶片氮含量及氮同位素对城市大气湿沉降氮的响应研究	王燕丽, 肖化云, 肖红伟 (1080)
胶州湾及邻近海域表层海水中一氧化氮浓度分布及其影响因素探讨	薛超, 刘春颖, 杨桂朋, 祝陈坚, 张洪海 (1086)
基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评价	郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 冯承莲, 张瑞卿, 李会仙 (1091)
流域水质时空分布特征及其影响因素初析	黄金良, 黄亚玲, 李青生, 周增荣, 冯媛, 张祯宇 (1098)
潮白河周丛生物群落元素组成与水质变化的生态计量学关系研究	崔经国, 单保庆, 王帅 (1108)
春季盘溪水质日变化规律及水质评价	张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强 (1114)
西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究	肖琼, 沈立成, 杨雷, 伍坤宇, 陈展图 (1122)
三峡水库开县消落区水域冬季蓄水期间藻类群落结构与水质评价	郭劲松, 谢丹, 李哲, 陈园, 孙志禹, 陈永柏, 龙曼 (1129)
淀山湖水华高发期浮游植物群落变化特征研究	徐春燕, 杨洁, 马明睿, 胡雪芹, 由文辉 (1136)
三峡库区典型消落带草本植物氮磷养分浸泡释放实验	王建超, 朱波, 汪涛, 易礼军 (1144)
沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征	李振伟, 于兴修, 刘前进, 井光花 (1152)
合肥城区地表灰尘氮磷形态分布及生物有效性	李如忠, 周爱佳, 童芳, 李峰, 钱家忠 (1159)
鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析	张华俊, 陈修康, 韩博平, 罗勇, 杨浩文, 曾艳, 陈敬安 (1167)
三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价	敖亮, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (1176)
黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价	刘志杰, 李培英, 张晓龙, 李萍, 朱龙海 (1182)
竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算	姜霞, 王雯雯, 王书航, 金相灿 (1189)
雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析	赵利容, 孙省利, 柯盛 (1198)
中国与印度典型城市道路街尘中多环芳烃与黑碳的对比研究	潘苏红, 张千, 孙亚莉, 解启来 (1204)
三江平原典型灌区井灌地下水中铁的随水迁移特征	邹元春, 于晓菲, 霍莉莉, 吕宪国, 姜明 (1209)
海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究	田一梅, 刘扬, 赵鹏, 单金林, 杨所印, 刘伟 (1216)
新生态铁的混凝作用探索	杨雪, 张景成, 关小红 (1221)
饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究	岳婵媛, 缪恒锋, 任洪艳, 阮文权 (1227)
核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究	王懿萱, 张娣, 牛红云, 孟昭福, 蔡亚岐 (1234)
络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究	秦妹, 邵嘉慧, 何义亮, 李雯玺 (1241)
赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物	张钰, 顾彦, 杨慧, 何燕, 李瑞萍, 黄应平, 张爱清 (1247)
掺氮 Ta ₂ O ₅ 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究	赵璐, 邓一荣, 杜瑛珣, 傅翔 (1252)
O ₃ /H ₂ O ₂ 降解水中扑灭通效能研究	李绍峰, 孙楚 (1260)
Pr-N 共掺杂 TiO ₂ 光电催化降解孔雀石绿动力学	沙爽, 周少奇, 张小娜, 周晓 (1267)
铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究	张楠, 陈天虎, 周跃飞, 黎少杰, 金杰, 王延明 (1272)
聚合铝铁对 A ² /O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响	温沁雪, 刘爱翠, 陈志强, 施汉昌, 吕炳南 (1278)
温度对污水脱氮系统污染物去除效果及氧化亚氮释放的影响	张婷婷, 张建, 杨芳, 谢慧君, 胡振, 李一冉 (1283)
温度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能稳定性的影响	李祥, 黄勇, 郑宇慧, 袁怡, 李大鹏, 潘杨, 张春蕾 (1288)
好氧颗粒污泥处理制糖工业废水厌氧出水的除磷特性研究	王硕, 于水利, 时文歆, 暴瑞玲, 衣雪松, 李建政 (1293)
除磷颗粒污泥系统中不同粒径颗粒的理化特性分析	李志华, 张玉蓉, 杨帆, 李胜, 姬晓琴 (1299)
利用氧化亚氮还原酶基因 (nosZ) 评价人工湿地系统中的反硝化菌	王晓君, 陈少华, 张兆基, 肖俊超 (1306)
紫外诱变法提高好氧反硝化菌降解性能的研究	于佳佳, 陈浚, 杨宣, 陈建孟 (1313)
1 株异养硝化菌胞外聚合物的研究	陈哲, 张斌, 湛志强, 邱志刚, 郭迎庆, 李君文, 王景峰 (1318)
氨氮对稀有鮕鲫胚胎及卵黄囊期仔鱼的毒性效应研究	王志坚, 鲁增辉, 石萍 (1323)
多年蔬菜连作对土壤氨氧化微生物群落组成的影响	孟德龙, 杨扬, 伍延正, 吴敏娜, 秦红灵, 朱亦君, 魏文学 (1331)
生物质炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响	王廷廷, 余向阳, 沈燕, 张超兰, 刘贤进 (1339)
水稻光合同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: ¹⁴ C连续标记法	聂三安, 周萍, 葛体达, 童成立, 肖和艾, 吴金水, 张杨珠 (1346)
油田污染土壤残油组成与特征参数分析	王坚, 张旭, 李广贺 (1352)
挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究	孟凡勇, 刘锐, 小林刚, 万梅, 余素林, 陈吕军 (1361)
田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究	黄锦孙, 韦东普, 郭雪雁, 马义兵 (1369)
中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响	马敦超, 胡山鹰, 陈定江, 李有润 (1376)
基于 3MRA 模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究	袁英, 席北斗, 何小松, 魏自民, 李鸣晓, 姜永海, 苏婧, 安达 (1383)
填埋垃圾初始含水率对渗滤液产量的影响及修正渗滤液产量计算公式	兰吉武, 詹良通, 李育超, 陈云敏 (1389)
生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化	方程冉, 龙於洋, 沈东升 (1397)
岩溶区峰丛洼地植被指数的克里格分析	杨奇勇, 蒋忠诚, 马祖陆, 曹建华, 罗为群, 李文军, 段晓芳 (1404)
《环境科学》征订启事 (1062) 《环境科学》征稿简则 (1107) 信息 (1135, 1215, 1396)	

赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物

张钰¹, 顾彦¹, 杨慧¹, 何燕¹, 李瑞萍¹, 黄应平^{1*}, 张爱清²

(1. 三峡大学三峡库区生态环境教育部工程研究中心, 宜昌 443002; 2. 中南民族大学催化材料科学湖北省暨国家民委-教育部共建重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 可见光照射下 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 采用天然赤铁矿为催化剂降解罗丹明 B (rhodamine B, RhB) 和无色小分子 2,4-二氯苯酚 (2,4-dichlorophenol, DCP), 探讨了溶液 pH、催化剂用量、溶液中溶铁量对降解反应的影响, 通过紫外-可见分光光度计、红外光谱仪、苯甲酸荧光光度法以及 COD 等跟踪降解过程, 并对反应机制做了初步探讨. 结果表明, $\text{Cata/RhB}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{vis}$ 体系能有效地降解 RhB, 降解最佳条件为: 催化剂用量 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 3.0、 H_2O_2 浓度 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 180 min 可完全脱色, 且溶铁对催化体系的贡献较小; 对 2,4-DCP 的降解, 24 h 后, 降解率达 56%. 且该催化剂具有良好的稳定性, 循环使用 6 次, 催化剂活性无明显变化. 苯甲酸荧光光度法检测到反应体系中产生了高活性氧化物种 $\cdot\text{OH}$, 反应机制主要是 $\cdot\text{OH}$ 的异相类 Fenton 过程.

关键词: 赤铁矿; 光催化; 异相类 Fenton; 羟基自由基; 矿化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1247-05

Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite

ZHANG Yu¹, GU Yan¹, YANG Hui¹, HE Yan¹, LI Rui-ping¹, HUANG Ying-ping¹, ZHANG Ai-qing²

(1. China Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2. Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430070, China)

Abstract: Hematite was used as the catalyst to degrade the rhodamine B and 2,4-dichlorophenol under visible light irradiation. The effect of pH, catalyst dosage and dissolved iron on the degradation efficiency were studied. UV-Vis spectrophotometer, infrared spectrometer, fluorescence spectrophotometry and the chemical oxygen demand (COD) were employed to evaluate the mechanism during the degradation process. The result indicated that RhB could be degraded effectively by the $\text{Cata/RhB}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{vis}$ system. The optimum conditions were $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ catalyst; pH 3.0 and $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$. RhB was decomposed after 180 min and 56% of 2,4-DCP was degraded after 24 h by this system. Dissolved Fe ion was a relatively weak factor for the catalyst system. The catalyst had excellent stability with little loss of activity after 6 recycling experiments. The degradation process was dominated by the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) generated in the heterogeneous Fenton-like system.

Key words: hematite; photo-catalytic; heterogeneous Fenton-like; hydroxyl radical; mineralization

传统的 Fenton 反应已被广泛地研究及应用于处理各种污染物如化工和纺织印染废水^[1]. 此过程主要是通过产生高活性的无选择性的氧化物种 $\cdot\text{OH}$ 从而氧化降解各种有机污染物. 但是该过程存在着不足: 容易产生二次污染, 难以回收利用铁离子等^[2]. 为了克服这些不足, 人们致力于寻找稳定的利于回收重复利用的异相类 Fenton 催化剂, 含铁矿物在自然界中广泛存在, 且在地表的发生和发展过程, 总是伴随着铁的氧化和还原等化学反应, 从而矿物表面、地理催化可能成为自然环境中重要的异相催化过程^[3]. 目前采用地球化学方法处理废水受到关注, 并提出矿物类 Fenton 反应处理有机污染物^[4]. Teel 等^[5]研究 H_2O_2 在铁锰矿物表面的分解转化以及采用不同的含铁矿物催化降解 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT)^[6] 表明该矿物催化体系是修复 TNT

污染水体的有效途径. Cohn 等^[7]发现在含铁矿物/ H_2O_2 体系中, 酵母 RNA 可被损伤, 并指出此体系中有 $\cdot\text{OH}$ 产生. 含铁矿物中电气石因其独特的电极性引起关注, 不仅提供铁反应位点降解污染物^[2], 同时可以产生电场对催化体系起到积极的作用^[8]. 铁矿物在催化过程中由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 多以氧化物的形式存在, 不易形成铁氢氧化物沉淀, 同时有限的溶铁使催化剂更易回收重复利用并保持良好的活性. 本研究分析了天然赤铁矿在催化降解污染物中的催化性能, 探讨了体系 pH、催化剂用量及催化过程中体系

收稿日期: 2011-06-06; 修订日期: 2011-07-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20877048, 21177072); 中南民族大学催化材料重点实验室开放课题项目 (CHCL10007); 湖北省自然科学基金创新群体项目 (2009CDA020); 湖北省环境保护专项 (2008HB08)

作者简介: 张钰 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境催化及污染控制, E-mail: chem_ctgu@126.com

* 通讯联系人, E-mail: huangyp@ctgu.edu.cn

中溶铁等影响因素,并跟踪测定反应过程中的氧化物物种及中间产物的变化.表明赤铁矿可活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 原位氧化有机污染物,具有良好的环境自洁作用,能够用于污染土壤和水体的修复.

1 材料与方法

1.1 催化剂表征

实验用赤铁矿(采自湖北,元素含量 Fe 44.21%、Mn 0.24%、Si 7.52%、Al 3.41%、Mg 1.3%、Ca 11.58%)经机械粉碎碾磨,过 200 目筛.使用 AXSD8 X 射线衍射仪(XRD)(德国 Bruker)表征天然赤铁矿的物相.

1.2 光催化降解 RhB

在 70 mL 圆柱形硬质玻璃瓶中,加入 1 mL 浓度为 $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 定容到 50 mL,然后加入一定量赤铁矿,用 1:100 的高氯酸和氢氧化钠调节 pH,置于黑暗条件下磁搅拌 30 min 达吸附-解吸平衡,然后加光(光源为 250 W 金卤灯)同时加入一定浓度的 H_2O_2 ,计时并于不同时间间隔取样、离心,用 Lambda25 紫外-可见分光光度计(美国 PE)在 554 nm 处测量其吸光度值.体系中溶铁采用 SPECTRA-240FS 型原子吸收光谱仪(美国 VARIAN)测定.

1.3 $\cdot\text{OH}$ 的测定

苯甲酸荧光光度法:在 10 mL 具塞比色管中,加入 1 mL 苯甲酸(浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)以及 1 mL 不同反应时间反应样品溶液,定容到 5 mL,用 F-4500 荧光分光光度计在 $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$,狭缝均为 10 nm 测定 $\cdot\text{OH}$ 相对含量^[9].

1.4 红外光谱的测定

分别在降解 0、6、12、24 h 的反应混合液中加入一定量的固体溴化钾,60℃ 旋转蒸发干燥, NEXUS670 FTIR 红外光谱仪(美国 Thermo Electron)进行红外光谱测定.

1.5 降解 DCP 的 COD 测定

取 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DCP 溶液 10 mL 稀释至 20 mL,加入 30 mg 赤铁矿,暗反应磁搅拌 30 min 达到吸附平衡,引入可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$),同时加入 H_2O_2 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,取反应前后样品;另外按同样的方法取暗反应后的样品,采用重铬酸钾法^[10]测定反应前后反应液的 COD 值.

2 结果与分析

2.1 催化剂表征

XRD 图谱分析结果(图 1)中 * 标注为标准卡(89-0597)对应的物相,样品是三方晶系结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[11](符合 JCPDS)晶胞常数 $a = 0.5036 \text{ nm}$, $c = 1.3749 \text{ nm}$, $z = 6$. 除此之外矿物中还含有其他的物相,这些是在天然成矿复杂过程中形成的.

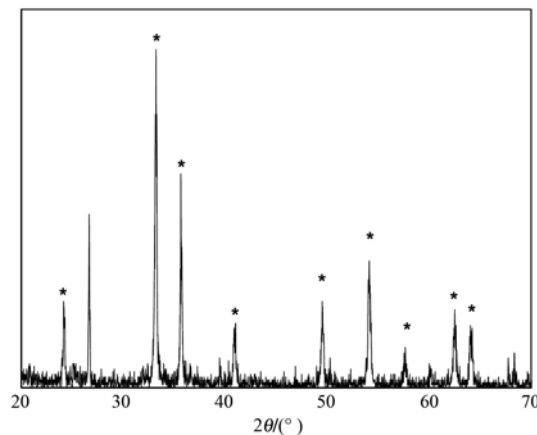
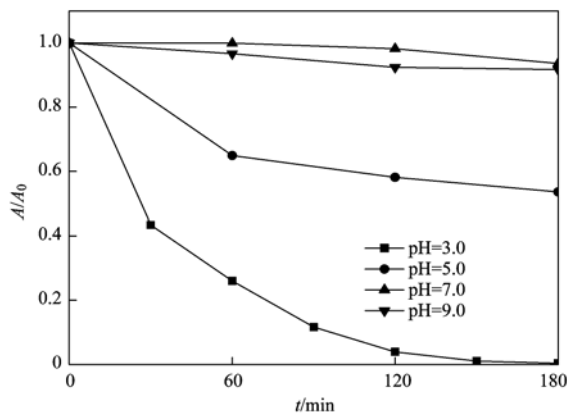


图 1 赤铁矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of hematite

2.2 溶液 pH 对催化降解的影响

赤铁矿在不同 pH 条件下的降解 RhB(图 2),在酸性条件下催化剂有较高的活性, pH = 3.0 时 180 min 可完全脱色,随着酸度的减小,在中性和碱性环境中,催化活性明显降低.有报道指出酸性条件下铁矿物溶解度增大^[12],且其表面能迅速吸附多种有机分子并形成有机配体,从而加速催化反应.为此本研究进行了溶铁对照实验,首先测定 pH = 3.0 时反应液中溶铁的含量[图 3(a)],经实验测定不同催化剂用量时体系中溶铁的量基本相同的,说明在此酸度下体系中溶铁的多少与催化剂的量没有的太大关



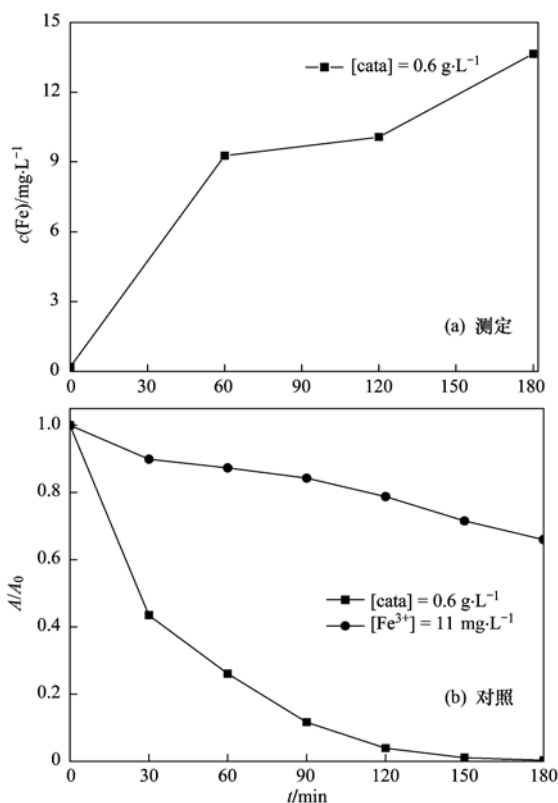
[cata] = $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; [H_2O_2] = $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

[RhB] = $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 2 不同 pH 下催化活性的比较(赤铁矿/ H_2O_2 /RhB/Vis)

Fig. 2 Comparison of catalytic activity under different pH

系. 与单纯的铁离子溶液 (浓度为体系中溶铁的平均值 $11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的对照实验[图 3(b)], 由对照可以看出体系中溶解的铁离子对 RhB 的降解是有贡献的, 说明此赤铁矿在酸性条件下的降解包含了 2 个方面, 一方面是催化剂表面 Fe 位点对 RhB 的异相类 Fenton 反应, 另一方面是溶铁的均相 Fenton 反应. 且从图 3 中可以观察到超过 70% 的 RhB 褪色是在前 60 min 中, 而此时溶解的铁离子为 $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 因此异相类 Fenton 反应在 RhB/dark 褪色的过程中起着主要的作用.



$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{RhB}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 3 溶铁量测定及对照实验

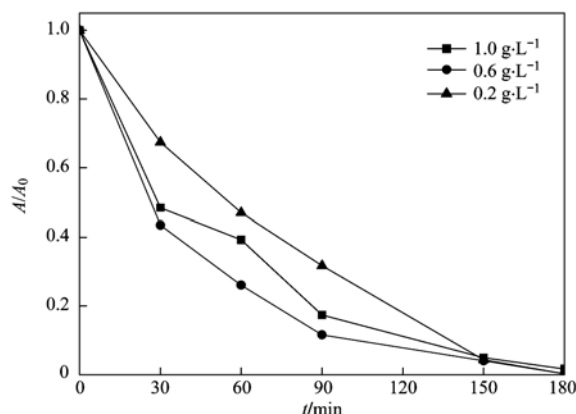
Fig. 3 Amount of iron dissolved in solution and control experiment

2.3 催化剂用量对催化降解的影响

图 4 是体系中不同的催化剂投加量对 RhB 脱色效果的影响. 从中可以看出, 当催化剂的用量在 $0.2 \sim 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 催化剂用量对 RhB 完全脱色时间没有明显区别, 但是脱色的速率有所不同, 催化剂用量相对较多和较少时速率都会相应的减小, 这与 2.2 节中溶铁测定时溶铁的量与催化剂的用量没有太大关系是相对应和吻合的.

2.4 RhB 降解过程的动力学测定和光催化降解 RhB 吸收光谱变化

cata/RhB/ H_2O_2 /vis 体系降解 RhB 吸收光谱变



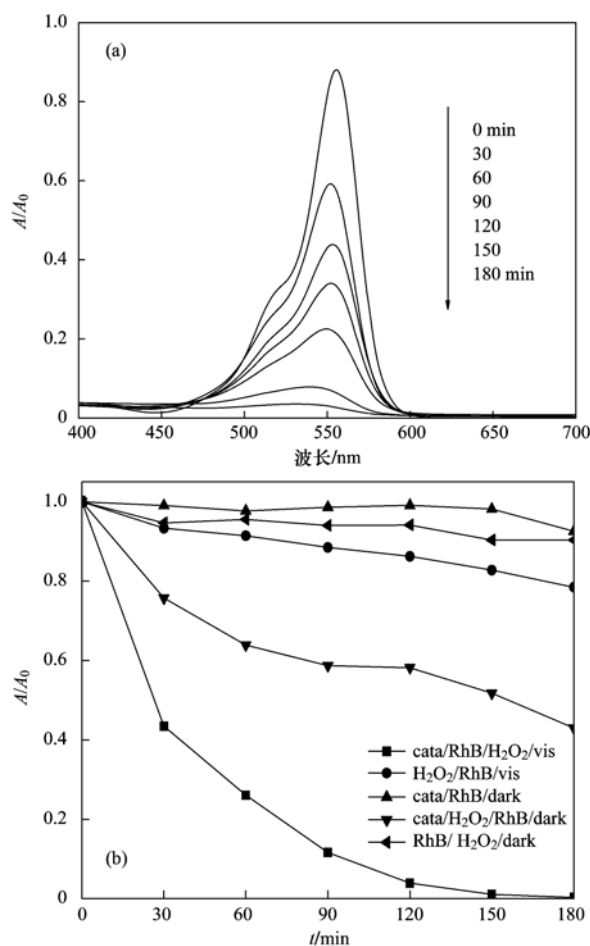
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 3.0$;

$[\text{RhB}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 4 催化剂用量对赤铁矿降解过程的影响

Fig. 4 Influence of cata concentration

化[图 5(a)], RhB 在 554 nm 处有最大吸收峰, 随着反应时间的延长, 其特征吸收峰不断降低, 反应 180



$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 3.0$;

$[\text{RhB}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{cata}] = 0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

图 5 光催化降解 RhB 的吸收光谱曲线和动力学曲线

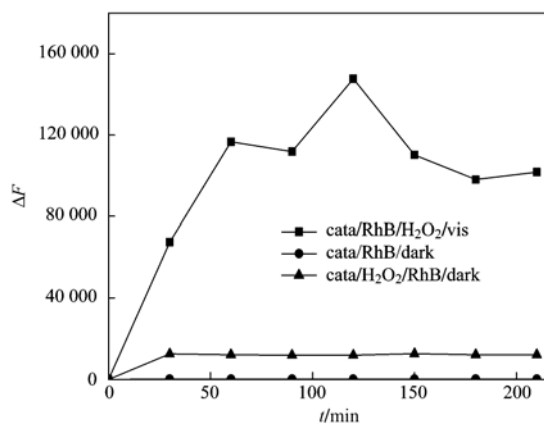
Fig. 5 UV-visible spectral changes and kinetic curve for photocatalytic degradation of RhB

min 时, RhB 完全脱色. 表明在实验条件下赤铁矿对 RhB 较好的降解效果.

在不同的条件下, RhB 的降解动力学曲线[图 5 (b)], 从中可见暗反应条件下 cata/RhB 体系几乎不脱色, 说明赤铁矿对 RhB 的物理吸附很小; cata/H₂O₂/RhB/dark 体系, 180 min 脱色率为 57.1%. 而可见光下 cata/RhB/H₂O₂ 180 min RhB 脱色完全, 说明可见光的引入能更有效协同催化剂活化 H₂O₂, 从而明显提高体系对 RhB 的降解效率.

2.5 ·OH 的测定

采用苯甲酸荧光光度法跟踪光反应过程测定 ·OH, 结果见图 6, 此测定结果可以初步的判断氧化反应涉及到 ·OH 氧化物种. 从中可以看到 cata/RhB/H₂O₂/vis 体系在 120 min 时 ·OH 的产生达到最大, 随后随着反应的进行消耗的大于产生时体系中氧化物种出现下降趋势. 在 cata/RhB/H₂O₂/dark 体系检测到微弱的荧光强度的变化. 说明在光的作用下异相类 Fenton 过程产生的 ·OH 起着主导的作用, 与 2.2 节中的赤铁矿异相反应过程占主要作用的结论是相吻合的.



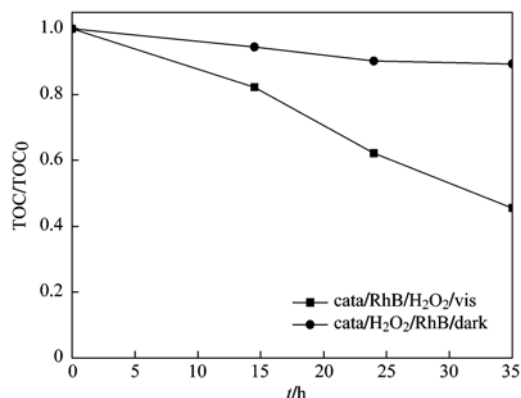
[H₂O₂] = 1.5 × 10⁻³ mol·L⁻¹; pH = 3.0;
[RhB] = 1.0 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹; [cata] = 0.6 g·L⁻¹

图 6 ·OH 相对含量的变化

Fig. 6 Changes in the relative content of ·OH

2.6 RhB 的深度矿化(氧化)

总有机碳(TOC)反应的是体系中有有机物含量的多少, 图 7 是赤铁矿降解 RhB 时 TOC 的变化. 光反应与暗反应对照, RhB 在赤铁矿和可见光照射下可被矿化, 说明降解并不是一个单纯的脱色反应, 而是伴随着氧化的过程, 在最优反应条件下反应 35 h, TOC 去除率达到 54.7%. 实验表明可见光可有效的激发催化剂活化 H₂O₂ 产生高活性氧化物种 ·OH, 从而促使染料的有效氧化矿化.



[H₂O₂] = 1.5 × 10⁻³ mol·L⁻¹; pH = 3.0;

[RhB] = 1.0 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹; [cata] = 0.6 g·L⁻¹

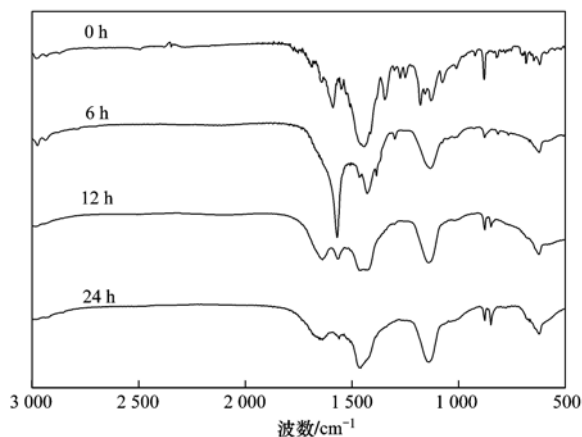
图 7 RhB 降解过程中 TOC 的测定

Fig. 7 Determination of TOC during RhB degradation

2.7 降解 RhB 红外图谱分析

在图 8 中, 1 589、1 340、1 180 cm⁻¹ 分别是 RhB 苯环骨架振动、C—CH₃ 伸缩振动以及 Ar—N 伸缩振动. 1 446 cm⁻¹ 和 1 072 cm⁻¹ 分别为苯环—C—C—和醚键 C—O—C 的伸缩振动光谱. 图 8 中 4 条曲线分别是降解 0、6、12、24 h 降解中间产物的红外光谱. 解析可见随着光反应的进行, 1 446、1 340、1 180、1 072 cm⁻¹ 峰消失, 苯环的特征峰 1 589、923 cm⁻¹ 也逐渐消失, 并伴随着新的红外峰 1 135、622 cm⁻¹ 出现, 表明 RhB 化合物分子中 Ar—N 键和 C—O—C 断开, 并伴随着伯胺和羧酸产物的生成. 说明降解过程中 RhB 的结构逐渐被破坏产生新的物质.

2.8 小分子 DCP 的深度矿化



[H₂O₂] = 1.5 × 10⁻³ mol·L⁻¹; pH = 3.0;

[RhB] = 1.0 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹; [cata] = 0.6 g·L⁻¹

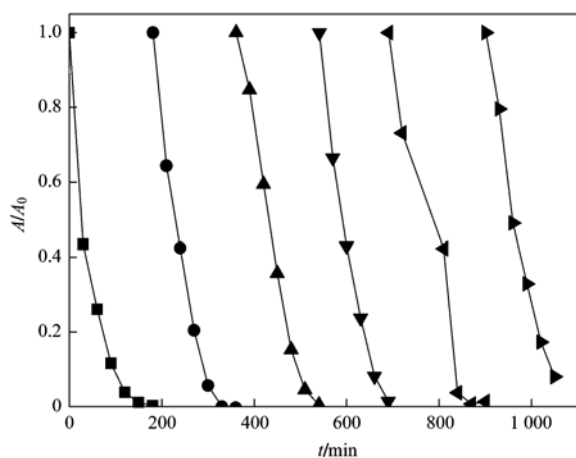
图 8 RhB 降解过程的红外光谱图

Fig. 8 IR spectrogram of the intermediates during the degradation of RhB

以 COD 消减衡量赤铁矿对 DCP 的光催化降解. 在可见光照射, $[DCP] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$ 条件下赤铁矿能有效矿化 DCP, 24 h 时 COD 去除率达 56% ($\text{COD}_{\text{initial}} = 420 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{COD}_{\text{final}} = 184 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 而相同条件, 暗反应体系 $\text{cata}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{DCP}$ 对 DCP 降解仅有 10% ($\text{COD}_{\text{initial}} = 420 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{COD}_{\text{final}} = 378 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 表明赤铁矿/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{vis}$ 体系对 DCP 有较好的矿化效果, 进一步表明天然赤铁矿可在可见光激发下催化活化 H_2O_2 氧化降解有机污染物.

2.9 催化剂的稳定性

催化剂的稳定性对于在实际应用矿物材料的催化降解来说是很重要的. 为了考察其稳定性, 进行了循环降解实验. 在下一个循环之前, 将上一轮循环溶液通过高速离心分离, 保留催化剂, 加入同等量的 RhB, 吸附-解吸平衡之后, 加光加 H_2O_2 进行下一轮的循环反应. 赤铁矿催化剂循环使用 5 次后, 虽然随着催化剂重复使用次数的增加, 处理效果略有下降, 但仍保持着良好的光催化活性 (如图 9). 说明催化剂具有良好的稳定性. 催化剂的重复使用可以大大降低处理成本, 有很好的应用价值.



$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 3.0$;

$[\text{RhB}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{cata}] = 0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

图 9 催化反应循环

Fig. 9 Catalyst recycling in repetitive degradation of RhB

3 结论

(1) 天然赤铁矿在可见光的协同作用下可有效

地活化 H_2O_2 产生高活性的氧化物种 $\cdot\text{OH}$, 从而有效催化降解有机污染物.

(2) 天然赤铁矿在 $\text{pH} = 3.0$ 条件下催化降解的过程包括均相和异相这 2 个过程, 但实验表明异相过程起主要作用.

(3) 天然矿物具有良好的可循环使用性. 综上所述铁矿石的环境化学行为在环境自净方面有着广泛的应用前景.

参考文献:

- [1] 王利平, 蔡华, 陈毅忠, 等. Fenton 试剂深度处理印染废水的研究 [J]. 中国给水排水, 2010, **26**(7): 90-92.
- [2] Xu H Y, Prasad M, He X L, *et al.* Discoloration of Rhodamine B dyeing wastewater by schorl-catalyzed Fenton-like reaction [J]. Science in China Series E: Technological Sciences, 2009, **52**(10): 3054-3060.
- [3] Schoonen M A A, Xu Y, Strongin D R. An introduction to geocatalysis [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1998, **62**(1-3): 201-215.
- [4] Xu H Y, Prasad M, Liu Y. Schorl: a novel catalyst in mineral-catalyzed fenton-like system for dyeing wastewater discoloration [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **165**(1-3): 1186-1192.
- [5] Teel A L, Finn D D, Schmidt J T, *et al.* Rates of trace mineral-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide [J]. Journal of Environmental Engineering, 2007, **133**(8): 853-858.
- [6] Matta R, Hanna K, Chiron S. Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals [J]. Science of the Total Environment, 2007, **385**(1-3): 242-251.
- [7] Cohn C A, Laffers R, Schoonen M A A. Using yeast RNA as a probe for generation of hydroxyl radicals by earth materials [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(8): 2838-2843.
- [8] 胥焕岩, 彭明生, 刘羽, 等. 矿物类 Fenton 反应降解有机污染物的研究进展 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2009, **28**(4): 394-400.
- [9] 陈冠华, 田益玲, 杨更亮, 等. 荧光分光光度法测定中药对羟自由基的清除率 [J]. 光谱学与光谱分析, 2002, **22**(4): 634-636.
- [10] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境出版社, 2002.
- [11] Woo K, Lee H J, Ahn J P, *et al.* Sol-gel mediated synthesis of Fe_2O_3 nanorods [J]. Advanced Materials, 2003, **15**(20): 1761-1764.
- [12] Lu M C, Chen J N, Huang H H. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide [J]. Chemosphere, 2002, **46**(1): 131-136.

CONTENTS

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO ₂ by Carbon Isotope Composition	LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, <i>et al.</i> (1041)
Moisture Sources of Guangzhou During the Freezing Disaster Period in 2008 Indicated by the Stable Isotopes of Precipitation	LIAO Cong-yun, ZHONG Wei, MA Qiao-hong, <i>et al.</i> (1050)
Optical Properties of Aerosol During Haze-Fog Episodes in Beijing	YU Xing-na, LI Xin-mei, DENG Zen-grandeng, <i>et al.</i> (1057)
Secondary Organic Tracers in Summer PM _{2.5} Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province	DAI Dong-jue, LI Li, LIU Zi-fang, <i>et al.</i> (1063)
Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust	QIAO Yue-zhen, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1071)
<i>Platanus orientalis</i> Foliar N% and δ ¹⁵ N Responses to Nitrogen of Atmospheric Wet Deposition in Urban Area	WANG Yan-li, XIAO Hua-yun, XIAO Hong-wei (1080)
Distribution and Controlling Factors of Nitric Oxide Concentrations in Surface Seawater of Jiaozhou Bay and Adjacent Waters	XUE Chao, LIU Chun-ying, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (1086)
Uncertainty Characterization Approaches for Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Taihu Lake	GUO Guang-hui, WU Feng-chang, HE Hong-ping, <i>et al.</i> (1091)
Preliminary Analysis of Spatiotemporal Variation of Water Quality and Its Influencing Factors in the Jiulong River Watershed	HUANG Jin-liang, HUANG Ya-ling, LI Qing-sheng, <i>et al.</i> (1098)
Ecological Stoichiometric Relationships of Periphyton Community Elemental Composition and Variations of Water Quality in the Chaobai River	 CUI Jing-guo, SHAN Bao-qing, WANG Shuai (1108)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality of Panxi River in Spring	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (1114)
Weathering Seasonal Variations in Karst Valley in Southwest China	XIAO Qiong, SHEN Li-cheng, YANG Lei, <i>et al.</i> (1122)
Algal Community Structure and Water Quality Assessment on Drawdown Area of Kaixian Waters in Three Gorges Reservoir During Winter Storage Period	 GUO Jing-song, XIE Dan, LI Zhe, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics of Phytoplankton Community Changes in Dianshan Lake During Peak Period of Algal Blooms	XU Chun-yan, YANG Jie, MA Ming-rui, <i>et al.</i> (1136)
Nitrogen and Phosphorus Release from Herbaceous Vegetation Under Simulated Inundation Experiment of Water-Level Fluctuation Zone in the Three Gorges Reservoir Area	 WANG Jian-chao, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (1144)
Output Characteristics of Non-point Phosphorus from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area Under the Special Rainfall	LI Zhen-wei, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (1152)
Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Urban Dusts from Hefei City	LI Ru-zhong, ZHOU Ai-jia, TONG Fang, <i>et al.</i> (1159)
Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir	ZHANG Hua-jun, CHEN Xiu-kang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (1167)
Heavy Metals Distribution and Risk Assessment of Sediments in the Riverine Wetland of Sanmenxia Reservoir	AO Liang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1176)
Regional Distribution and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in Surface Sediments from Coastal Wetlands of the Yellow River Delta	 LIU Zhi-jie, LI Pei-ying, ZHANG Xiao-long, <i>et al.</i> (1182)
Calculation of Environmental Dredging Depth of Heavy Metal Polluted Sediments in Zhushan Bay of Taihu Lake	JIANG Xia, WANG Wen-wen, WANG Shu-hang, <i>et al.</i> (1189)
Characteristics of PAHs Pollution in Sediments from Leizhou Coastal Marine Area, Liusha Bay and Shenzhen Bay	ZHAO Li-rong, SUN Sheng-li, KE Sheng (1198)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Road Dusts from Typical Cities of China and India	PAN Su-hong, ZHANG Gan, SUN Ya-li, <i>et al.</i> (1204)
Waterborne Iron Migration by Groundwater Irrigation Pumping in a Typical Irrigation District of Sanjiang Plain	ZOU Yuan-chun, YU Xiao-fei, HUO Li-li, <i>et al.</i> (1209)
Research on Controlling Iron Release of Desalted Water Transmitted in Existing Water Distribution System	TIAN Yi-mei, LIU Yang, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (1216)
Exploration of Newly-Formed Ferric as the Coagulant	YANG Xue, ZHANG Jing-cheng, GUAN Xiao-hong (1221)
Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation	YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (1227)
Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment	 WANG Yi-xuan, ZHANG Di, NIU Hong-yun, <i>et al.</i> (1234)
Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process	QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, <i>et al.</i> (1241)
Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite	ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, <i>et al.</i> (1247)
Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta ₂ O ₅	ZHAO Lu, DENG Yi-rong, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1252)
Degradation of Prometon by O ₃ /H ₂ O ₂	LI Shao-feng, SUN Chu (1260)
Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO ₂ Photocatalyst	SHA Shuang, ZHOU Shao-qi, ZHANG Xiao-na, <i>et al.</i> (1267)
Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China	ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (1272)
Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A ² /O System	WEN Qin-xue, LIU Ai-cui, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Temperature on Pollutant Removal and Nitrous Oxide Emission of Wastewater Nitrogen Removal System	ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian, YANG Fang, <i>et al.</i> (1283)
Effect of Temperature on Stability of Nitrogen Removal in the ANAMMOX Reactor	LI Xiang, HUANG Yong, ZHENG Yu-hui, <i>et al.</i> (1288)
Phosphorus Removal Characteristics by Aerobic Granules in Normal Molasses Wastewater After Anaerobic Treatment	WANG Shuo, YU Shui-li, SHI Wen-xin, <i>et al.</i> (1293)
Physicochemical Characteristics of Granules with Different Size in a Granular Sludge System for Phosphorus Removal	LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, YANG Fan, <i>et al.</i> (1299)
Denitrifying Bacteria of Constructed Wetland System Based on Nitrous Oxide Reductase Gene (<i>nosZ</i>)	WANG Xiao-jun, CHEN Shao-hua, ZHANG Zhao-ji, <i>et al.</i> (1306)
Improving Degradation Ability of an Aerobic Denitrifier by Ultraviolet Mutagenesis	YU Jia-jia, CHEN Jun, YANG Xuan, <i>et al.</i> (1313)
Characteristics of the Extracellular Polymeric Substances of a Heterotrophic Nitrifying Bacterium Strain	CHEN Zhe, ZHANG Bin, SEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1318)
Study on Toxic Effects of Ammonia on Embryonic and Yolk-sac Stage Larvae of Rare minnow	WANG Zhi-jian, LU Zeng-hui, SHI Ping (1323)
Effects of Continuous Cropping of Vegetables on Ammonia Oxidizers Community Structure	MENG De-long, YANG Yang, WU Yan-zheng, <i>et al.</i> (1331)
Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils	WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, <i>et al.</i> (1339)
Quantifying Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Photo-assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	NIE San-an, ZHOU Ping, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1346)
Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields	WANG Jian, ZHANG Xu, LI Guang-he (1352)
Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils	MENG Fan-yong, LIU Rui, Kobayashi Takeshi, <i>et al.</i> (1361)
Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils	HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, <i>et al.</i> (1369)
Change Traits of Phosphorous Consumption Structure in China and Their Effects on Environmental Phosphorous Loads	MA Dun-chao, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, <i>et al.</i> (1376)
Research Based on 3MRA Model About the Risk Assessment Methods and Applications of the Landfill Waste	YUAN Ying, XI Bei-dou, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (1383)
Impacts of Initial Moisture Content of MSW Waste on Leachate Generation and Modified Formula for Predicting Leachate Generation	LAN Ji-wu, ZHAN Liang-tong, LI Yu-chao, <i>et al.</i> (1389)
Transformation of Dibutyl Phthalate in Bioreactor Landfill	FANG Cheng-ran, LONG Yu-yang, SHEN Dong-sheng (1397)
Kriging Analysis of Vegetation Index Depression in Peak Cluster Karst Area	YANG Qi-yong, JIANG Zhong-cheng, MA Zu-lu, <i>et al.</i> (1404)

《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)

2012年4月15日 33卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 4 Apr. 15, 2012

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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行