

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第8期

Vol.33 No.8

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

南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源 李琦路, 李军, 刘向, 徐维海, 张干 (2533)

河北张家口市大气污染观测研究 邵平, 王莉莉, 安俊琳, 周彦丽, 王跃思 (2538)

大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟 黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 贾龙 (2551)

膜生物反应器处理甲苯性能及机制 叶杞宏, 魏在山, 肖盼, 李华琴, 张再利, 樊青娟 (2558)

厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析 张红玉, 邹克华, 杨金兵, 李国学, 杨青原, 张锋 (2563)

北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究 徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 孙晓敏, 王效科, 王升忠 (2569)

枯、平、丰水期长江3条支流表层水中多氯联苯的分布特征及风险评价 李昆, 赵高峰, 周怀东, 曾敏, 廖柏寒, 吴正勇, 张盼伟, 柳敏 (2574)

三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险 吴正勇, 赵高峰, 周怀东, 李科林, 李昆, 张盼伟 (2580)

东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征 陈静, 王琳玲, 朱湖地, 王贝贝, 刘黄诚, 曹梦华, 苗竹, 胡丽, 陆晓华, 刘光虹 (2586)

三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征 安立会, 张艳强, 郑丙辉, 刘玥, 宋双双, 李子成, 陈浩, 赵兴茹, 林进 (2592)

长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价 王岚, 王亚平, 许春雪, 安子怡 (2599)

江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性 李磊, 王云龙, 蒋玫, 袁骥, 沈新强 (2607)

扰动强度对太湖沉积物中磷释放及其形态转化的影响 李大鹏, 黄勇 (2614)

干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用 张宇, 刘德富, 纪道斌, 杨正健, 陈媛媛 (2621)

常年淹水和干旱对三峡库区消落带菖蒲生长恢复的影响 李强, 高祥, 丁武泉, 朱启红, 欧媛, 刘瑜 (2628)

温州城市降雨径流磷的负荷及其初始冲刷效应 周栋, 陈振楼, 毕春娟 (2634)

沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征 于兴修, 李振炜, 刘前进, 井光花 (2644)

城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响 杨峰, 王鹏举, 杨珊珊, 吴金水, 胡荣桂 (2652)

基于 AnnAGNPS 模型四岭水库小流域氮磷流失特征的模拟研究 边金云, 王飞儿, 杨佳, 俞洁, 楼莉萍, 俞丹萍 (2659)

基于 GIS 和 L-THIA 模型的深圳市观澜河流域非点源污染负荷变化分析 白凤姣, 李天宏 (2667)

黄土丘陵区坡面水蚀对降雨和下垫面微观格局的响应 卫伟, 贾福岩, 陈利顶, 吴东平, 陈瑾 (2674)

强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究 周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 张一清 (2680)

九龙江下游水源水中新发病原微生物和抗生素抗性基因的定量 PCR 检测 王青, 林惠荣, 张舒婷, 于鑫 (2685)

布吉河丰水期总细菌和氨氧化细菌的定性和定量研究 孙海美, 白姣姣, 孙卫玲, 邵军 (2691)

曝气生物滤池工艺脱氮性能及反硝化细菌群落结构特征研究 彭晓兰, 刘聪, 陈吕军 (2701)

城市污水处理厂氧化沟工艺微生物种群分析 郭云, 杨殿海, 卢文健 (2709)

IC 反应器处理啤酒废水的效能及其微生物群落动态分析 朱文秀, 黄振兴, 任洪艳, 阮文权 (2715)

原子力显微镜液池成像技术应用于微絮凝过滤工艺过程中的实验条件优化 郑蓓, 葛小鹏, 于志勇, 原盛广, 张文婧, 孙景芳 (2723)

UV/H₂O₂ 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果 李新, 刘勇弟, 孙贤波, 徐宏勇, 钱飞跃, 李欣珏, 李暮 (2728)

蛋白核小球藻 *Chlorella pyrenoidosa*-15 的异养培养条件优化及污水养殖 王秀锦, 李兆胜, 邢冠岚, 李卓凝, 袁红莉, 杨金水 (2735)

“Fe⁰/优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 特性及机制研究 戴友芝, 郭丽丽, 史雷, 刘智勇, 高宝钗 (2741)

树脂 D201 上粗漆酶的固定化及对孔雀石绿的脱色 戚绪亮, 刘翔, 刘波, 王林, 王小春, 方超 (2747)

TiO₂/PS/Fe₃O₄ 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能 王雪姣, 任学昌, 念娟妮, 肖举强, 王刚, 常青 (2752)

微波加热下苯的催化氧化性能研究 张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 刘海楠, 张浩 (2759)

纳米磁粉协同解偶联剂作用下活性污泥性能的研究 高丽英, 汤兵, 梁玲燕, 黄绍松, 付丰连, 罗建中 (2766)

好氧颗粒污泥沉降选择实验研究与定量描述 苏德足, 邓绣坤, 郑丽, 王畅, 金旺红, 沈俊 (2773)

超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中水解酶活性变化研究 叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝建, 许燕滨, 占星星, 刘敬勇 (2780)

微生物营养剂浓度对生物沥浸法促进城市污泥脱水性能的影响 宋永伟, 刘奋武, 周立祥 (2786)

实验室条件下蓝藻结皮对低温光照胁迫的响应与微结构变化 饶本强, 李华, 熊瑛, 兰书斌, 李敦海, 刘永定 (2793)

西南地区紫色水稻土活性碳库的季节动态 吴艳, 江长胜, 郝庆菊 (2804)

典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究 尹春艳, 骆永明, 滕应, 章海波, 陈永山, 赵永刚 (2810)

土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响 胡斌, 梁东丽, 赵文龙, 缪树寅 (2817)

土壤微生物群落对多环芳烃污染土壤生物修复过程的响应 张晶, 林先贵, 刘魏魏, 尹睿 (2825)

可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复 张志远, 王翠苹, 刘海滨, 孙红文 (2832)

广西茶山梯矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究 蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 张国平, 李海霞, 付志平 (2840)

北京市近郊区土壤砷累积特征 戚浩, 王美娥, 汪自强, 欧阳志云 (2849)

抗氧化酶基因作为多环麝香污染分子标志物研究 陈春, 周启星, 刘潇威 (2855)

臭氧污染对不同品种小麦干物质与生物量碳积累与分配的影响 寇太记, 于伟伟, 朱建国, 朱新开 (2862)

尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响 陆英, 程翔, 邢波, 孙中恩, 孙德智 (2868)

铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究 胡田田, 仓龙, 王玉军, 司友斌, 周东美 (2875)

pH 和 Ni²⁺ 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响 罗沛, 孙红文, 张鹏 (2882)

铀在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究 刘娟, 陈迪云, 张静, 宋刚, 罗定贵 (2889)

环丙沙星在潮土中的吸附特性 崔皓, 王淑平 (2895)

中高温区水合肼 SNCR 脱硝反应机制和特性研究 洪塗, 陈德珍, 王渡, 黄慷 (2901)

H₂S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状 郝郑平, 姜广玉, 张鑫, 曲思秋 (2909)

《环境科学》征稿简则 (2550) 《环境科学》征订启事 (2568) 信息 (2684, 2714, 2848, 2916)

TiO₂/PS/Fe₃O₄ 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能

王雪姣,任学昌*,念娟妮,肖举强,王刚,常青

(兰州交通大学环境与市政工程学院,寒旱地区水资源综合利用教育部工程研究中心,兰州 730070)

摘要:以聚苯乙烯(PS)包覆油酸修饰过的纳米 Fe₃O₄ 为磁核,在低温(90℃)、中性(pH=7左右)条件下,制备了以 PS 为惰性隔离层的磁载 TiO₂ 光催化剂。用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶红外分光光度计(FT-IR)、振动样品磁强计(VSM)对催化剂的物相组成、形貌、表面性质、磁学性质进行了表征。以苯酚为模拟污染物,考察了其光催化活性,以自制的磁回收装置,考察其回收特性。结果表明,低温制备的 TiO₂ 为锐钛矿结构,平均粒径为 2~5 nm,催化剂 TiO₂/PS/Fe₃O₄ [其中物质的量比为 $n(\text{TiO}_2):n(\text{St}):n(\text{Fe}_3\text{O}_4)=60:2.5:1$] 具有结构完整的壳/壳/核结构, TiO₂ 在 PS/Fe₃O₄ 表面负载牢固;光催化降解苯酚遵循一级反应动力学方程, TiO₂/PS/Fe₃O₄ [$n(\text{TiO}_2):n(\text{St}):n(\text{Fe}_3\text{O}_4)=60:2.5:1$] 的反应速率常数 $K=0.0258$,与纯 TiO₂ 的活性接近($K=0.0262$);循环使用 5 次后,反应速率常数仅降低 0.0034。所制催化剂具有较强的磁感应强度,平均回收率可达到 92% 以上。该低温水解法制备的磁载 TiO₂ 光催化剂具有良好的应用前景。

关键词:二氧化钛;磁载光催化剂;低温;光催化活性;磁回收

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)08-2752-07

Low-Temperature Preparation of TiO₂/PS/Fe₃O₄ and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery

WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, XIAO Ju-qian, WANG Gang, CHANG Qing

(Engineering Research Center for Cold and Arid Regions Water Resource Comprehensive Utilization of the Ministry of Education, School of Environmental & Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: This study reports the fabrication of magnetically responsive titania catalyst, which consisted of a magnetic core surrounded by a titania shell. The magnetic core (oleic acid-modified Fe₃O₄ nanoparticles) was modified with polystyrene as inert isolating layer. The magnetic photocatalyst was prepared at low temperature (90℃) and a neutral pH (about 7). The phase composition, morphology, surface properties and magnetic properties of the composite particles were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), fourier infrared photometer (FT-IR) and vibrating sample magnetometer (VSM). The photocatalytic activity of the samples were determined by degradation of phenol and their recovery characteristics were determined by a self-regulating magnetic recycling equipment. The results illustrated that the mean diameter of anatase titanium dioxide synthesized at low temperature was 2-5 nm, the catalyst TiO₂/PS/Fe₃O₄ [the molar ratio of the magnetic photocatalyst was $n(\text{TiO}_2):n(\text{St}):n(\text{Fe}_3\text{O}_4)=60:2.5:1$] had the structural integrity of shell/shell/core, and titanium dioxide was loaded firmly on the PS/Fe₃O₄ surface. The photocatalytic degradation of phenol followed first-order reaction kinetics and the reaction rate constant K of the TiO₂/PS/Fe₃O₄ [$n(\text{TiO}_2):n(\text{St}):n(\text{Fe}_3\text{O}_4)=60:2.5:1$] was 0.0258, which was close to that of pure TiO₂ ($K=0.0262$). After 5 times recycling, the K value reduced only by 0.0034. The catalyst had a strong magnetic induction, and the average recovery rate reached 92%. The magnetic TiO₂ photocatalyst prepared by this low-temperature hydrolysis method has a good application prospect.

Key words: titanium dioxide; magnetic photocatalyst; low temperature; photocatalytic activity; magnetic recovery

纳米 TiO₂ 由于其自身无毒、无害、无腐蚀性、催化活性高、氧化能力强和无二次污染等优点,在有机废水处理及空气净化方面引起国内外学者的广泛关注^[1~4]。由于粉末态 TiO₂ 存在着分离困难、容易团聚、不能重复利用等缺点^[5],已有学者将 TiO₂ 负载在块体材料(玻璃、陶瓷、金属等)^[6~8]和粉体材料(玻璃微珠、活性炭、膨润土等)表面^[9]。在块体材料的负载虽解决了 TiO₂ 回收难的问题,但又出现了催化效率降低的问题^[10,11];而在粉体材料的负

载依然存在着回收及重复利用困难的问题。

将 TiO₂ 负载在软磁材料的表面,既保持了粉末态光催化剂高比表面积和传质效率的优点,又可在外加磁场下回收利用^[12]。目前制备磁载 TiO₂ 光催

收稿日期: 2011-10-05; 修订日期: 2011-12-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51068016); 长江学者和创新团队发展计划项目(IRT0966); 兰州交通大学第四批“青蓝”人才基金项目(OL-06-04-A)

作者简介: 王雪姣(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为水处理高级氧化技术, E-mail: xiaopihaixuejiao@163.com

* 通讯联系人, E-mail: rxchang1698@hotmail.com

化剂主要有 2 种方法:一是直接在磁性材料表面上负载 TiO₂^[13-15],但由于磁核与 TiO₂ 直接接触,在催化反应中,会产生诱导光溶解,导致磁核的溶解和光催化活性的下降^[16];为了克服上述缺点,有学者在磁核表面负载惰性隔离层如 SiO₂,虽然在一定程度上防止了磁核物质的扩散以及磁核的光化学腐蚀,减小了对 TiO₂ 光催化活性的影响.但是上述 2 种方法制备磁载 TiO₂ 光催化剂,目前大多采用热处理的方法使 TiO₂ 晶化,以达到高的催化活性.然而热处理存在很多缺点:首先,热处理可导致磁核的氧化,降低饱和磁化率,使回收性能下降^[17,18];其次,热处理会使 TiO₂ 比表面积降低以及表面羟基遗失,从而降低光催化活性^[19];最后,热处理时,较薄的无机惰性隔离层如 SiO₂、Al₂O₃ 等并不能完全阻止磁核物质向 TiO₂ 的扩散,从而降低了 TiO₂ 的光催化活性;而惰性隔离层过厚,将屏蔽磁核的磁性,降低回收性能.

高分子聚合物聚苯乙烯(PS)具有无毒、无臭、刚性好和耐酸、耐碱等优点,以 PS 作为隔离层,不仅提供了可使颗粒黏结的基质,对磁性颗粒进行有效的包覆,而且还可控制磁性颗粒的生长尺寸和团聚,目前已有学者制备了聚苯乙烯包覆的 Fe₃O₄ 纳米粒子^[20].如果在低温下再对其进行 TiO₂ 负载,将能避免现有磁载光催化剂的缺点,关于这方面的研究,目前鲜见报道.

本研究以 Fe₃O₄ 为磁核,以 PS 为中间隔离层,在低温(90℃)、中性(pH = 7 左右)条件下,制备出了具有高催化活性及高回收性能的磁载 TiO₂ 光催化剂(TPF).以 XRD、TEM、FT-IR、VSM 进行了表征.以苯酚为模拟污染物,考察了其光催化活性及其催化活性寿命;以自制的磁回收设备考察了其磁回收率及其磁回收寿命.

1 材料与方 法

1.1 光催化剂(TiO₂/PS/Fe₃O₄)的制备

1.1.1 Fe₃O₄ 纳米粒子的制备

Fe₃O₄ 纳米粒子的制备参见文献[21].

1.1.2 磁性聚苯乙烯珠(PS/Fe₃O₄)的制备

用细乳液法合成磁性聚苯乙烯珠.将一定量的苯乙烯单体 St(在使用前先用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 洗涤 3 次,用分液漏斗分液,最后用去离子水洗涤至中性)和十六烷混合,加入到适量的十二烷基硫酸钠的水溶液中,搅拌 1 h 后,在冷水浴中超声 2 min(450 W 的振荡器,90% 的振幅),得到苯乙烯的细乳液.

将苯乙烯的微乳液和水相的 Fe₃O₄ 混合[其中物质的量比为 $n(\text{St}):n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 2.5:1$].混合液在冰水浴中超声振荡 1 min(450 W 的振荡器,50% 的振幅),并把其放在 2 层的玻璃反应器中开始聚合过程,在反应液中加入 2 mL 的过硫酸钾溶液,温度升高到 80℃.40 min 后,将 2 mL 的丙烯酸加入到反应体系中,反应液搅拌回流 24 h,得到磁性的聚苯乙烯微球^[21].将上述合成的磁性聚苯乙烯珠用无水乙醇和 H₂O 洗涤多次,于 80℃ 下烘干,研磨过 300 目筛待用.

1.1.3 光催化剂(TiO₂/PS/Fe₃O₄)的制备

取一定量的无水乙醇,在磁力搅拌下缓慢加入钛酸四正丁酯,搅拌 30 min,形成溶液 A;再将 1 g 上述合成的磁性聚苯乙烯珠 PS/Fe₃O₄ 加入到含有去离子水的三角瓶中,超声 30 min,形成溶液 B;在磁力搅拌下,将溶液 A 缓慢地加入到溶液 B 中,搅拌 30 min^[22],[其中物质的量比为 $n(\text{Ti}^{4+}):n(\text{乙醇}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:30:50$, $n(\text{Ti}^{4+}):n(\text{St}):n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 60:2.5:1$]将最终得到的溶胶在 90℃ 水浴下,冷凝回流 6 h,离心分离并用蒸馏水洗涤 3 次,80℃ 下烘干,得到以 PS 为隔离层,Fe₃O₄ 为磁核,TiO₂ 为壳的催化剂,记为 TiO₂/PS/Fe₃O₄(TPF).

以 Fe₃O₄ 为磁核,用相同的方法制备光催化剂,记为 TiO₂/Fe₃O₄(TF).不加磁性材料,以上述方法制备的纯 TiO₂ 记为 Pure TiO₂.

1.2 光催化剂(TiO₂/PS/Fe₃O₄)的表征

样品物相分析用 Rigaku X 射线粉末衍射仪表征,Cu 靶,波长 0.154 18 nm,管电压 40.0 kV,管电流 30.0 mA,扫描范围 20° ~ 80°,扫描速度为 8(°)·min⁻¹;样品的形貌用 JEM-1200EX 型透射电镜观察,工作电压 120 kV;用 IRprestige-21 傅里叶红外分光光度计来表征样品的表面性质,KBr 压片,扫描范围为 400 ~ 4 000 nm;样品磁性能用 VSM-15-55 型振动样品磁强计在室温下测定.

1.3 光催化活性实验

采用如图 1 所示的实验装置进行光催化实验,500 W 中压汞灯(主波长 $\lambda = 365$ nm)为光源,置于石英冷阱内,光距反应液中心约 8 cm.蒸馏水在石英冷阱内循环流动,起到冷却光源的作用.反应器所用材料为硼硅酸盐玻璃,可以过滤 300 nm 以下的紫外光.以浓度为 25 mg·L⁻¹ 的 500 mL 苯酚作为模拟污染物,降解 120 min 评价其光催化活性.每次催化实验催化剂的用量为 TiO₂ 0.5 g(计 1 g·L⁻¹),同时磁力搅拌,曝气.

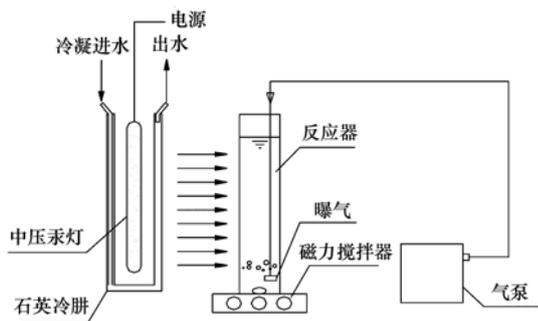


图 1 光催化实验装置示意

Fig. 1 Reactor system used for photocatalytic experiments

1.4 催化剂活性寿命及磁回收性能实验

通过催化剂循环使用时反应速率常数 K 值大小评价催化剂的使用寿命. 以催化活性及回收性能最佳的 $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [$n(\text{TiO}_2):n(\text{St}):n(\text{Fe}_3\text{O}_4)=60:2.5:1$] 做催化活性寿命实验. 首次称取 2.0 g 上述催化剂进行光催化实验, 结束后用自制磁回收装置^[23] 进行磁回收, 用蒸馏水洗涤 3 次, 再次回收, 后在 80℃ 下烘干, 继续进行催化实验, 循环 5 次后, 精确称取 0.625 g 上述催化剂 (计 TiO_2 用量为 0.5 g), 同时称取 0.625 g $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{TiO}_2:n\text{St}:n\text{Fe}_3\text{O}_4=60:2.5:1$) 分别做催化实验, 通过考察催化剂在使用 5 次以后其反应速率常速 K 的降低程度, 评价该催化剂的使用寿命. 通过平均回收率来评价, 催化剂的磁回收性能.

1.5 分析方法

苯酚的分析方法采用 4-氨基安替比林直接光度法^[24].

2 结果与讨论

2.1 X 射线分析

图 2 分别是 Fe_3O_4 、 $\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、Pure TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 XRD 谱图. 图 2 曲线 (a) 中 2θ 为 30.4°、35.83°、43.53°、53.8°、57.53°、62.8° 处的衍射峰均为 Fe_3O_4 的特征峰, 曲线 (b) 中在 2θ 为 19° 左右有 PS 的特征峰^[25], 说明 Fe_3O_4 已被 PS 所包覆. 从曲线 (c)、(d) 中可以看出, 用该方法在 Fe_3O_4 表面负载的 TiO_2 是以锐钛矿型 (anatase) 存在. 它们在 2θ 值为 25.31°、38.26°、48.07°、54.54°、63.37° 处出现的峰分别归属锐钛矿型 TiO_2 的特征峰. 观察图 2 中曲线 (d), 在 25.31°、38.10°、47.28°、54.70°、63.12° 处均为锐钛矿型 TiO_2 的特征峰, 在 2θ 为 35.83° 处出现了微弱的 Fe_3O_4 特征吸收峰, 说明经过负载后, Fe_3O_4 完全被 TiO_2 所覆盖.

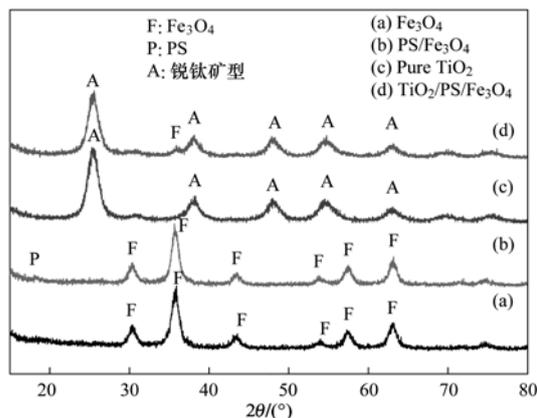


图 2 样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the samples

由谢乐方程^[26] 计算样品的晶粒尺寸, 纯 TiO_2 为 2.95 nm; Fe_3O_4 为 4.04 nm; $\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中 Fe_3O_4 为 4.26 nm; $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中 TiO_2 为 4.32 nm. 可以看出, 用该低温水解法制备的催化剂有效地避免了高温条件下粒子的烧结和相互之间的影响, 因此所制备的催化剂的粒径均小于 5 nm, 催化剂的比表面积增大, 因此具有高的催化活性, 这与后面催化实验结果是相一致的.

2.2 催化剂形貌

图 3 分别是油酸修饰的 Fe_3O_4 、 $\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 TEM 图. 从图 3 (a) 可知, 油酸修饰的 Fe_3O_4 纳米粒子基本呈球形, 粒子很小, 分散均匀; 从图 3 (b) 可看到, 深色的 Fe_3O_4 核心周围均匀地包覆了一层浅色的 PS, 而且 $\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子分散均匀, 呈球形状; 图 3 (c) 可以观察到, 有一层致密的、完整的, 但是不规则的 TiO_2 包覆在黑色 Fe_3O_4 的磁核周围, 并且在它们之间有浅灰色的 PS 存在, 说明本实验成功地在磁核 $\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面上包覆了 TiO_2 .

2.3 红外光谱图分析

图 4 分别是油酸修饰的 Fe_3O_4 、 $\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、纯 TiO_2 、P25 的红外谱图. 图 4 中曲线 (c)、(d)、(e)、(f) 在 1140 cm^{-1} 左右处为 Ti—O 不对称伸缩振动, 且在 $580\sim 723\text{ cm}^{-1}$ 处没有出现 Fe_3O_4 的特征峰^[27,28], 说明磁性物质已被 TiO_2 包覆, 1760 cm^{-1} 处为样品中缔合水分子中的 O—H 伸缩吸收, 说明催化剂表面保留了大量的 —OH, 它们能接受光生空穴, 抑制电子—空穴的复合, 从而增强了光催化活性^[22]. 图 4 中曲线 (a)、(b) 中 430 cm^{-1} 处为 Fe—O 特征峰^[28], 在 850 cm^{-1} 处出现 C—N 的特征吸收峰^[29], 而在曲线 (c)、

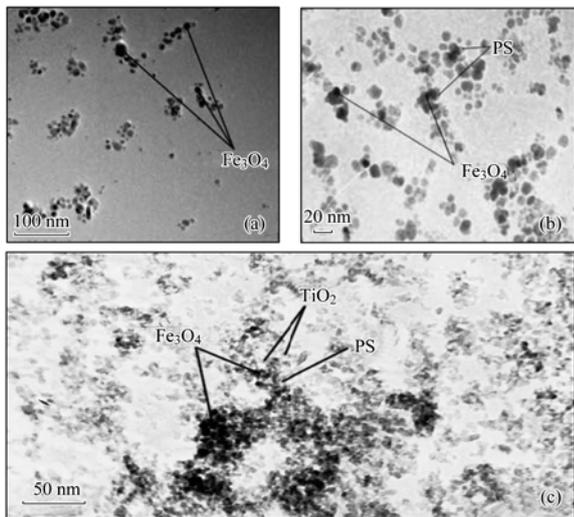


图 3 样品的透射电镜图

Fig. 3 TEM images of the samples

(d)、(e)上没有出现相应的吸收峰,说明 TiO₂ 完全包覆在 Fe₃O₄ 表面上. 图 4 中曲线(b)在 1 479 cm⁻¹ 为芳香族 C—C 的拉伸^[21],为 PS 的特征峰,说明了该磁性物质为 PS 和 Fe₃O₄ 的复合物.

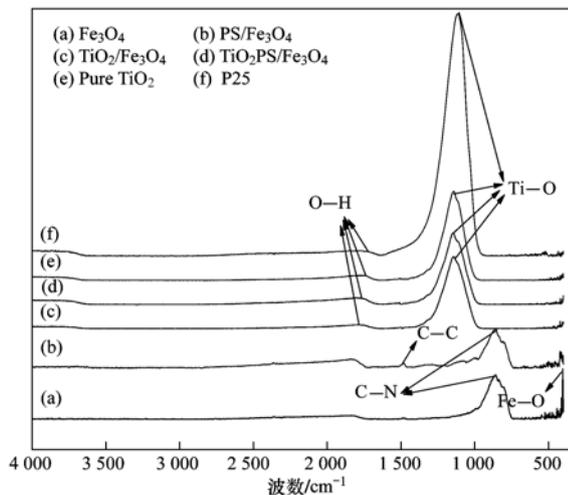


图 4 样品的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of the samples

2.4 VSM 分析

图 5 分别是油酸修饰的 Fe₃O₄、PS/Fe₃O₄、TiO₂/Fe₃O₄、TiO₂/PS/Fe₃O₄、TiO₂/PS/Fe₃O₄ 重复使用 5 次后的磁滞回线. 从中可以看出,所制样品均具有较强的磁感应强度且基本没有出现磁滞现象,说明它们具有超顺磁性,可以通过外加磁场对催化剂进行循环利用. 从磁滞回线还可以看出,所制得磁性粒子的饱和磁化强度均低于 Hafeli 等^[30]报道的 Fe₃O₄ 粒子的饱和磁化强度 (73 ~ 78 emu·g⁻¹). 这

是由于纳米粒子的量子尺寸效应所致^[31]. 在纳米尺度内,粒子的直径减小,饱和磁化强度亦相应地降低.

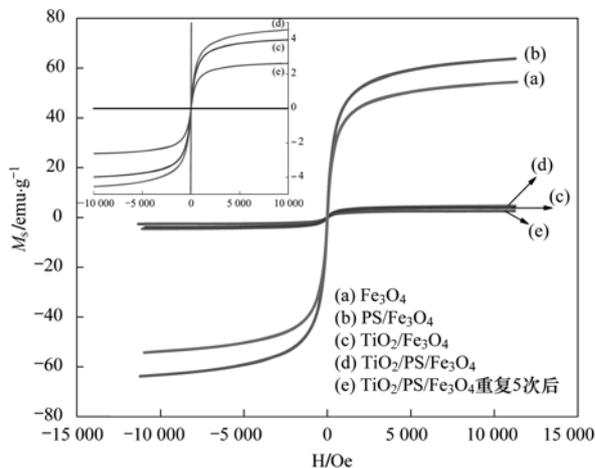


图 5 载体及催化剂的磁性能

Fig. 5 Magnetic properties of the carrier and the photocatalysts

图 5 中 Fe₃O₄ [曲线(a)] 的磁饱和强度 M_s 要比 PS/Fe₃O₄ [曲线(b)] 的小,这是由于当表面包覆 PS 后,PS 的亲油基与油酸反应,PS 在 Fe₃O₄ 表面包覆后的透明度和表明光滑度比油酸高. 当在 2 种磁性材料上包覆 TiO₂ 后,TiO₂ 在 Fe₃O₄ 和 PS/Fe₃O₄ 上高度结晶,包覆层均匀致密,对磁场的屏蔽效应更强. 从图 5 中曲线(d)、(e)可以看到,催化剂 TPF 的 M_s 为 4.63 emu·g⁻¹,使用 5 次后 M_s = 2.64 emu·g⁻¹,具有超顺磁性,可回收重复使用.

2.5 催化剂光催化活性的评价

从图 6 可以看出,光催化反应遵循一级反应动力学方程,对应的模拟方程可以用 ln(c₀/c_t) = kt 来拟合. 根据反应得到的实验结果进行拟合,最终结果

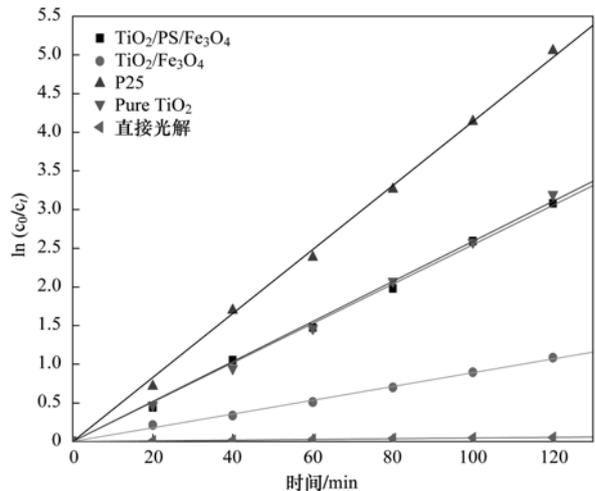


图 6 不同催化剂降解苯酚的反应速率

Fig. 6 Phenol degradation reaction rates of different catalysts

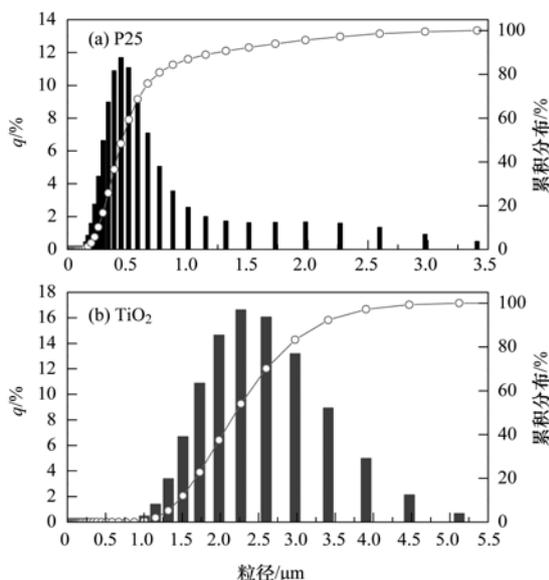
如表 1 所示. 从中可以看出, 在没有光催化剂的情况下, 反应速率常数 $K = 0.0005$, 由于实验中采用硼硅酸盐玻璃反应器, 只能透过 300 nm 以上紫外光, 对苯酚的直接光降解作用很弱, 而当加入光催化剂后, 苯酚具有明显的降解作用. 从图 6 及表 1 可知, 在低温下所制备的纯 TiO_2 光催化活性要低于商用 P25 的催化活性, 主要原因是本研究自制的纯 TiO_2 在反应溶液中的分散性较 P25 差, 在实验过程中明显可以看出, P25 分散性非常好, 而自制的纯 TiO_2 分散性比 P25 要差; 此外 P25 是一种锐钛矿和金红石的混晶催化剂, 具有很高的催化活性^[32].

在 Fe_3O_4 上直接包覆锐钛型 TiO_2 的活性要远

表 1 不同催化剂其降解苯酚速率的 K 值和 R^2

Table 1 K values and R^2 of phenol degradation rate for different catalysts

催化剂	K	R^2
TPF	0.0258	0.9967
TF	0.0089	0.9970
P25	0.0414	0.9983
Pure TiO_2	0.0259	0.9967
直接光解	0.0005	0.9973



低于纯 TiO_2 ; 当增加了 PS 层时, 催化剂的活性得到了显著的提高, 避免了 TiO_2 和 Fe_3O_4 的直接接触. 其主要原因有以下两方面: ①磁核和 TiO_2 直接接触, 导致了不同半导体之间的电子相互作用, 使得他们之间的结合点上的电子发生反应, 光生载流子可以从活跃的 TiO_2 转移到 Fe_3O_4 相上, Fe_3O_4 窄的禁带导致了其成为电子-空穴复合中心, 降低了 TF 的催化活性了^[33,34]; ②磁核物质在 TiO_2 的扩散及与 TiO_2 直接接触, 在催化反应中产生诱导光溶解^[16], 也使 TF 的催化活性下降. 催化剂 TPF 催化活性略低于纯 TiO_2 , 主要原因是经过负载后, 整体粒径大于纯 TiO_2 , 比表面积减小, 导致催化活性的下降.

图 7 分别是 P25、纯 TiO_2 、TPF 和 TF 的粒径分布图. 从中可以看出, 纯 TiO_2 、TPF 和 TF 的颗粒分布较宽, 分别在 1 000 ~ 2 970 nm、150 ~ 2 260 nm、170 ~ 2 590 nm 累积达到 80%, 而 P25 的颗粒分布较窄, 在 150 ~ 760 nm 就已经累积达到 80%, 表明所制备的催化剂出现团聚现象, 二次粒径较大, 在溶液中的分散性比 P25 差, 由此导致了所制备的所有催化剂的催化活性均低于 P25.

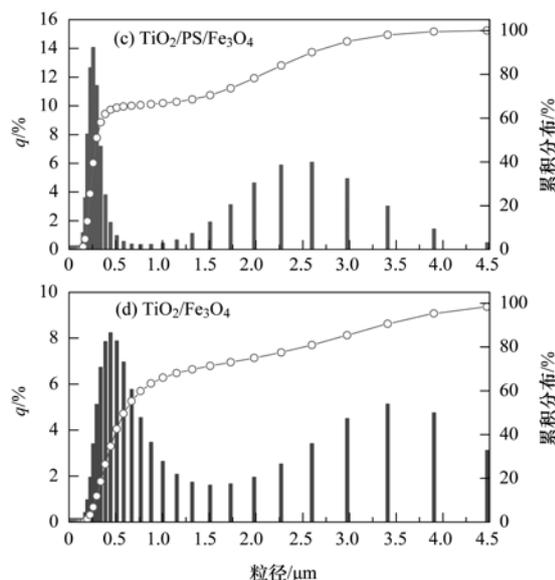


图 7 不同催化剂的粒度分布示意

Fig. 7 Particle size distribution of different catalysts

2.6 催化剂使用寿命的评价

图 8 是 $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 使用寿命的评价. 可以看出, 在循环使用 5 次后, $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 仍具有较高的催化活性, 反应速率常数 K 值下降很低, 从第一次使用时的 0.0258, 下降到 0.0224, 仅下降了 0.0034.

图 9 分别是 TF、TPF 和 TF、TPF 循环 5 次后的红外谱图. 从中可看出在循环使用 5 次后, 在 1 140

cm^{-1} 左右处仍有很强的 Ti—O 不对称伸缩振动, 说明 TiO_2 负载非常牢固. 图 9 中曲线 (c)、(d) 在 1 467 cm^{-1} 处 C—C^[29] 的吸收峰可能是吸附在表面的苯酚. 图 9 中曲线 (c) 在 430 cm^{-1} 处 Fe_3O_4 的特征吸收峰明显变强, 而 (d) 中并没有出现这一峰值, 说明直接在 Fe_3O_4 表面负载 TiO_2 存在者诱导光腐蚀, 与文献^[16] 的报道是一致的; 而以 PS 作为惰性

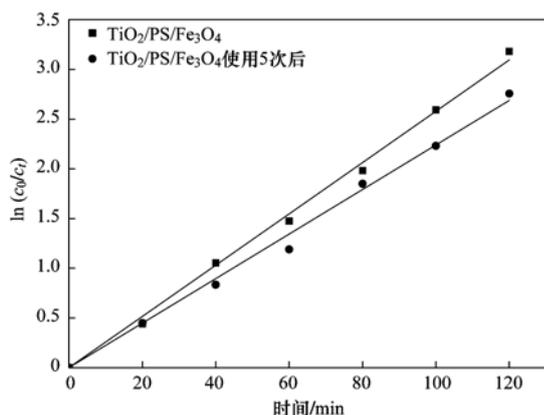


图 8 循环 5 次后 $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的光催化活性

Fig. 8 Catalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ after 5 cycles

隔离层,则有效避免了光腐蚀,使磁载催化剂在循环使用 5 次后仍保持良好的催化活性.

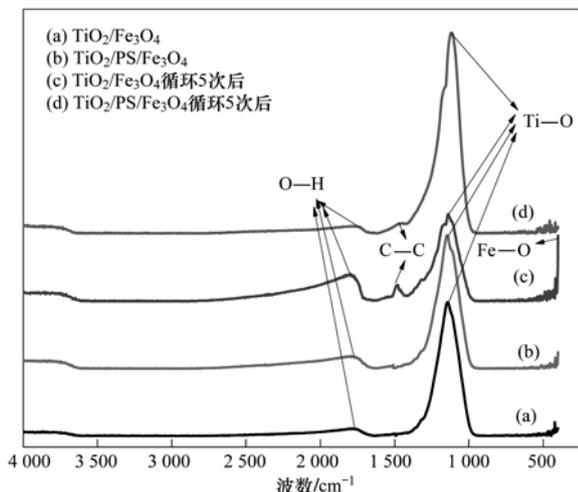


图 9 TPF 和 PF 循环 5 次后的红外光谱图

Fig. 9 FT-IR spectra of $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ after 5 cycles

2.7 催化剂回收性能的评价

TPF 循环利用 5 次,磁回收实验表明平均回收率约为 92.7%,说明所制得的催化剂具有良好的磁回收性能.图 10 分别为 TPF 未使用和使用 5 次后在磁场作用下正面和侧面的磁感应效果图片,从中可以看出所制备的催化剂具有良好的磁回收性能,可以回收重复利用,这与 VSM 分析结果是相一致的.

3 结论

(1) 采用低温水解法成功制备了一种结构完整的壳/壳/核结构的 $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁载光催化剂, TiO_2 可以牢固地负载在 $\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁载体上.

(2) $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [其中物质的量比为 n



(a)、(b)未使用,(c)、(d)使用 5 次后;其中黑色物质为永磁铁

图 10 $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 未使用和使用 5 次后实际图

Fig. 10 Actual pictures of $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ before use and after use for 5 times

(TiO_2): $n(\text{St})$: $n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 60:2.5:1$]具有良好的光催化活性,降解苯酚遵循一级反应动力学方程,反应速率常数 $K = 0.0258$,与纯 TiO_2 相当;在循环使用 5 次后,反应速率常数仅下降 0.0034.

(3) $\text{TiO}_2/\text{PS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{TiO}_2 : n\text{St} : n\text{Fe}_3\text{O}_4 = 60 : 2.5 : 1$)具有较强的磁感应强度和良好的磁回收性能,循环利用 5 次,平均磁回收率约为 92.7%.

(4) 以聚苯乙烯为惰性隔离层的磁载光催化剂克服了常规热处理及无机隔离层所造成的催化活性及磁回收性能下降的不利影响.能满足实际生产需要,比商用的 P25 具有更广泛的应用前景.

(5) 制备的磁载光催化剂具有一定的团聚现象,降低了光催化能力,将在今后的工作中进一步深入研究.

参考文献:

- [1] Hoffman M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Reviews, 1995, **95**(1): 69-96.
- [2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, **1**(1): 1-21.
- [3] Farrauto R J, Heck R M. Environmental catalysis into the 21st century [J]. Catalysis Today, 2000, **55**(1-2): 179-187.
- [4] 张彭义,余刚,蒋展鹏. 固定化 TiO_2 的制备及其光催化性能

- [J]. 中国环境科学, 2000, **20**(5): 436-440.
- [5] 鲍兴旺, 张金龙, 梁学海, 等. 二氧化钛薄膜的低温制备及其性能表征[J]. 物理化学学报, 2005, **21**(1): 69-73.
- [6] Que W X, Zhou Y, Lam Y L, *et al.* Optical and microstructural properties of sol-gel derived titania/organically modified silane thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **358**(1-2): 16-21.
- [7] Sonawane R S, Hegde S G, Dongare M K. Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **77**(3): 744-750.
- [8] Zoppi R A, Trasferetti B C, Davanzo C U. Sol-gel titanium dioxide thin films on platinum substrates: preparation and characterization [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, **544**: 47-57.
- [9] Carp O, Huisman C L, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, **32**(1-2): 33-177.
- [10] Modestov A D, Lev O. Photocatalytic oxidation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst: Comparison of supported and suspended TiO₂[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998, **112**(2-3): 261-270.
- [11] Rachel A, Subrahmanyam M, Boule P. Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **37**(4): 301-308.
- [12] Rana S, Srivastava R S, Sorensson M M, *et al.* Synthesis and characterization of nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: Anatase TiO₂-NiFe₂O₄ system[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2005, **119**(2): 144-151.
- [13] Watson S, Beydoun D, Amal R. Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO₂ crystals onto a magnetic core[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, **148**(1-3): 303-313.
- [14] Chen Y H, Liu Y Y, Lin R H, *et al.* Photocatalytic degradation of *P*-phenylenediamine with TiO₂-coated magnetic PMMA microspheres in an aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(2-3): 973-981.
- [15] 包淑娟, 张校刚, 刘献明. 磁载光催化剂 TiO₂/SiO₂/Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄ 的制备及其催化氧化性能 [J]. *无机化学学报*, 2003, **19**(9): 925-928.
- [16] Litter M I, Navio J A. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1996, **98**(3): 171-181.
- [17] Wu N L, Lee M S, Pon J Z, *et al.* Effect of calcination atmosphere on TiO₂ photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **163**(1-2): 277-280.
- [18] Beydoun D, Amal R, Low G, *et al.* Novel photocatalyst: titania-coated magnetite. activity and photodissolution [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**(18): 4387-4396.
- [19] Martra G, Coluccia S, Marchese L, *et al.* The role of H₂O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst: A FTIR study [J]. *Catalysis Today*, 1999, **53**(4): 695-699.
- [20] Pu H T, Jiang F J, Yang Z L. Preparation and properties of soft magnetic particles based on Fe₃O₄ and hollow polystyrene microsphere composite [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, **100**(1): 10-14.
- [21] Agrawal M, Gupta S, Pich A, *et al.* Template-assisted fabrication of magnetically responsive hollow titania capsules [J]. *Langmuir*, 2010, **26**(22): 17649-17655.
- [22] 任学昌, 于学华, 刘宏飞, 等. 低温种子聚合法制备磁载纳米 TiO₂ 光催化剂及其对苯酚的光催化降解 [J]. *环境化学*, 2011, **30**(3): 609-615.
- [23] 展宗城, 任学昌, 陈学民, 等. Mn-Fe 氧体/SiO₂/TiO₂ 磁载光催化剂的制备及性能 [J]. *环境科学与技术*, 2009, **32**(4): 62-69.
- [24] 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. 460-462.
- [25] 殷华茹, 姜继森. 均匀磁性聚苯乙烯纳米微粒的制备 [J]. *华东师范大学学报 (自然科学版)*, 2005, **12**(Z1): 198-201.
- [26] 张彩红, 盛毅, 田红, 等. 全谱拟合法研究聚丙烯腈基碳纤维形成过程中晶态结构演变 [J]. *物理学报*, 2011, **3**(3): 1-9.
- [27] 余宗宝, 吴雪莲, 任丽宏, 等. 油酸包覆 Fe₃O₄ 纳米粒子的红外光谱研究 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2008, **31**(5): 69-71.
- [28] 林本兰, 崔升, 沈晓冬. 分散剂对纳米四氧化三铁磁流体稳定性的影响 [J]. *无机盐工业*, 2011, **43**(8): 25-28.
- [29] 孟令芝, 龚淑玲, 何永炳. 有机波谱分析 [M]. (第二版). 武汉: 武汉大学出版社, 2003. 230, 295.
- [30] Hafeli U, Teller J, Schutt W, *et al.* Scientific and clinical applications of magnetic carriers [M]. New York: Plenum Press, 1997. 63-64.
- [31] Sobn B H, Cohen R E, Papaefthymiou G C. Magnetic properties of iron oxide nanoclusters within microdomains of block copolymers [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998, **182**(1-2): 216-224.
- [32] 胡军文, 张渊明, 杨俊, 等. 尿素作为加剂低温制备高活性的 TiO₂ 光催化剂 [J]. *化学研究与应用*, 2006, **18**(6): 671-675.
- [33] Beydoun D, Amal R. Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide-titanium dioxide photocatalyst [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2002, **94**(1): 71-81.
- [34] Xu J J, Ao Y H, Fu D G, *et al.* Low-temperature preparation of anatase titania-coated magnetite [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, **69**(8): 1980-1984.

CONTENTS

Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea	LI Qi-lu, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (2533)
Observation and Analysis of Air Pollution in Zhangjiakou, Hebei	SHAO Ping, WANG Li-li, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2538)
Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane	HUANG Li-hua, MO Chuang-rong, XU Yong-fu, <i>et al.</i> (2551)
Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors	YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, <i>et al.</i> (2558)
Analysis of Odor Pollutants in Kitchen Waste Composting	ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, <i>et al.</i> (2563)
Spatial Changes and Sources of Nitrate in Beijing Urban Ecosystem Surface Water	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2569)
Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from Three Tributaries of Yangtze River in Different Periods	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2574)
Distribution Characteristics and Potential Risks of Phenols in the Rainy Season Surface Water from Three Gorges Reservoir	WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2580)
Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake	CHEN Jing, WANG Lin-ling, ZHU Hu-di, <i>et al.</i> (2586)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Daninghe River and Modaoxi River of Three Gorges Reservoir Areas	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2592)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Yangtze River	WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, <i>et al.</i> (2599)
Analysis of the Source, Potential Biological Toxicity of Heavy Metals in the Surface Sediments from Shellfish Culture Mudflats of Rudong Country, Jiangsu Province	LI Lei, WANG Yun-long, JIANG Mei, <i>et al.</i> (2607)
Effect of Disturbance Intensity on Phosphorus Release and Its Transformation in the Sediment from Taihu Lake	LI Da-peng, HUANG Yong (2614)
Effects of Intrusions from Three Gorges Reservoir on Nutrient Supply to Xiangxi Bay	ZHANG Yu, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2621)
Influence of Perennial Flooding and Drought on Growth Restoration of <i>Acorus calamus</i> in Water-level-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Qiang, GAO Xiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> (2628)
Pollution Load and the First Flush Effect of Phosphorus in Urban Runoff of Wenzhou City	ZHOU Dong, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan (2634)
Output Characteristics of Rainfall Runoff Phosphorus Pollution from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area	YU Xing-xiu, LI Zhen-wei, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (2644)
Influence of Land Use Structure on Nitrogen Output in the Watershed of Suburban Agriculture Regions	YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, <i>et al.</i> (2652)
Simulation of Nitrogen and Phosphorus Loss in Siling Reservoir Watershed with AnnAGNPS	BIAN Jin-yun, WANG Fei-er, YANG Jia, <i>et al.</i> (2659)
GIS and L-THIA Based Analysis on Variations of Non-point Pollution in the Guanlan River Watershed, Shenzhen	BAI Feng-jiao, LI Tian-hong (2667)
Response of Sloping Water Erosion to Rainfall and Micro-earth Pattern in the Loess Hilly Area	WEI Wei, JIA Fu-yang, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2674)
Comparison Study of Enhanced Coagulation on Humic Acid and Fulvic Acid Removal	ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji, YE He-xiu, <i>et al.</i> (2680)
Real-time PCR Detection and Quantification of Emerging Waterborne Pathogens (EWPs) and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Downstream Area of Jiulong River	WANG Qing, LIN Hui-rong, ZHANG Shu-ting, <i>et al.</i> (2685)
Quantitative and Qualitative Analysis of Total Bacteria and Ammonia-oxidizing Bacteria in Buji River in Wet Season	SUN Hai-mei, BAI Jiao-jiao, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (2691)
Study on the Nitrogen Removal Performance and the Characteristics of Denitrification Bacterial Community Structure of Biological Aerated Filter	PENG Xiao-lan, LIU Cong, CHEN Li-jun (2701)
Analysis of Microbial Community Structure at Full-scale Wastewater Treatment Plants by Oxidation Ditch	GUO Yun, YANG Dian-hai, LU Wen-jian (2709)
Performance and Microbial Community Dynamic Characteristics of an Internal Circulation Reactor Treating Brewery Wastewater	ZHU Wen-xiu, HUANG Zhen-xing, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (2715)
Coupling AFM Fluid Imaging with Micro-Flocculation Filtration Process for the Technological Optimization	ZHENG Bei, GE Xiao-peng, YU Zhi-yong, <i>et al.</i> (2723)
Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H ₂ O ₂ Process	LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, <i>et al.</i> (2728)
Optimization of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 Photoheterotrophic Culture and Its Use in Wastewater Treatment	WANG Xiu-jin, LI Zhao-sheng, XING Guan-lan, <i>et al.</i> (2735)
Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the "Fe ⁰ /Enriched-Bacteria" System	DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, <i>et al.</i> (2741)
Immobilization of Crude Laccase onto Anion Exchange Resin and Its Application in Decoloration of Malachite Green	QI Xu-liang, LIU Xiang, LIU Bo, <i>et al.</i> (2747)
Low-Temperature Preparation of TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery	WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, <i>et al.</i> (2752)
Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating	ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, <i>et al.</i> (2759)
Synergistic Effects of Nano-sized Magnetic Particles and Uncoupler to the Characteristics of Activated Sludge	GAO Li-ying, TANG Bing, LIANG Ling-yan, <i>et al.</i> (2766)
Experimental and Modeling Research on the Settlement of Aerobic Granular Sludge	SU Kui-zu, DENG Xiu-kun, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2773)
Analysis of Hydrolytic Enzyme Activities on Sludge Aerobic/Anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2780)
Effect of Microbial Nutrient Concentration on Improvement of Municipal Sewage Sludge Dewaterability Through Bioleaching	SONG Yong-wei, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang (2786)
Response of the Artificial Cyanobacterial Crusts to Low Temperature and Light Stress and the Micro-structure Changes Under Laboratory Conditions	RAO Ben-jiang, LI Hua, XIONG Ying, <i>et al.</i> (2793)
Seasonal Dynamics of Soil Active Carbon Pool in a Purple Paddy Soil in Southwest China	WU Yan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2804)
Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils	YIN Chun-yan, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (2810)
Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil	HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, <i>et al.</i> (2817)
Response of Soil Microbial Community to the Bioremediation of Soil Contaminated with PAHs	ZHANG, Jing, LIN Xian-gui, LIU Wei-wei, <i>et al.</i> (2825)
Bioremediation of PAHs Contaminated Soil from Beijing Coking Plant by <i>Lasiodiplodia theobromae</i>	ZHANG Zhi-yuan, WANG Cui-ping, LIU Hai-bin, <i>et al.</i> (2832)
Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China	CAI Yong-bing, LI Ling, WEI Xiao-fei, <i>et al.</i> (2840)
Accumulation Characteristics of Arsenic in Suburban Soils of Beijing	QI Jie, WANG Mei-e, WANG Zi-qiang, <i>et al.</i> (2849)
Antioxidant Enzyme Gene Expression as Molecular Biomarkers of Exposure to Polycyclic Musks	CHEN Chun, ZHOU Qi-xing, LIU Xiao-wei (2855)
Effects of Ozone Pollution on the Accumulation and Distribution of Dry Matter and Biomass Carbon of Different Varieties of Wheat	KOU Tai-ji, YU Wei-wei, ZHU Jian-guo, <i>et al.</i> (2862)
Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption	LU Ying, CHENG Xiang, XING Bo, <i>et al.</i> (2868)
Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous Pb ²⁺ and Cu ²⁺ on Nano-HAP Surfaces	HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875)
Effects of pH and Ni ²⁺ on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica	LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng (2882)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Uranium on Attapulgite	LIU Juan, CHEN Di-yun, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2889)
Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols	CUI Hao, WANG Shu-ping (2895)
Kinetic Mechanism and Characteristics Researches for Hydrazine-based NO _x Removal at Moderate to High Temperatures	HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901)
Current Research Situation of H ₂ S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts	HAO Zheng-ping, DOU Guang-yu, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (2909)

《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8月15日 33卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 8 Aug. 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