

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄烨, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国锋, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α-FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Sheewanella oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收诺氟沙星的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾伟铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

气相中乙酸乙酯光解的光子效率：波长和催化剂的影响

方雪慧^{1,2}, 赵洁¹, 舒莉¹, 高永¹, 叶招莲^{1,2*}

(1. 江苏理工学院化学与环境工程学院, 常州 213001; 2. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室, 南京 210044)

摘要: 采用4种不同波长的准分子光源(XeCl^* 、 KrCl^* 、 XeBr^* 和 KrBr^*)降解气相的乙酸乙酯。对比了外加3种负载型光催化剂(有机膜负载 TiO_2 、有机膜负载石墨烯和纱网负载 TiO_2)条件下乙酸乙酯的去除率,考察了光源类型、辐射功率和气体初始浓度对去除率的影响。同时,测定了不同光源的辐射光谱和辐射功率,计算了不同反应条件下的光子效率。结果表明,乙酸乙酯去除率按 $\text{KrBr}^* > \text{KrCl}^* > \text{XeCl}^* > \text{XeBr}^*$ 依次降低,而 XeCl^* 和 KrBr^* 光源降解乙酸乙酯气体可以得到较高的光子效率;有机膜负载 TiO_2 比不加催化剂时乙酸乙酯去除率和光子效率都有所提高,但提高幅度不大。气体流速和乙酸乙酯初始浓度升高,光子效率升高。采用 KrBr^* 准分子灯直接光解乙酸乙酯,实验条件为:辐射功率0.76 W,乙酸乙酯初始浓度 $946 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,气体流速 $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,光子效率为5.63%。

关键词: 光子效率; 乙酸乙酯; 辐射光谱; $\text{XeCl}^*/\text{KrCl}^*/\text{XeBr}^*/\text{KrBr}^*$; 催化剂

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2010-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.014

Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst

FANG Xue-hui^{1,2}, ZHAO Jie¹, SHU Li¹, GAO Yong¹, YE Zhao-lian^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, School of Environmental Sciences and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Four kinds of excilamps with different wavelengths (XeCl^* , KrCl^* , XeBr^* and KrBr^*) were used for removing ethyl acetate in gas phase. The removal efficiencies of ethyl acetate by three loaded catalysts (TiO_2 loaded on organic film, graphene loaded on organic film, and TiO_2 loaded on mesh) were compared, and the effects of lamp sources, irradiation power and initial concentration on the removal efficiency were also investigated. Moreover, irradiation spectra and power of light sources were determined, and photonic efficiencies under different reaction conditions were calculated. The experimental results showed that the removal efficiency of ethyl acetate decreased in the order of $\text{KrBr}^* > \text{KrCl}^* > \text{XeCl}^* > \text{XeBr}^*$, while the photonic efficiency seemed to be relatively high with both XeCl^* and KrBr^* excilamps. In the presence of the catalyst of TiO_2 loaded on organic film, both the removal efficiency and the photonic efficiency were higher than those without catalyst, but the increment was not significant. The photonic efficiency increased with increasing initial concentration and gas flow rate. With KrBr^* excilamp, a photonic efficiency of 5.63% was obtained when the experimental conditions were set as: irradiation power of 0.76 W, initial concentration of $946 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, and gas flow rate of $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Key words: photonic efficiency; ethyl acetate; irradiation spectrum; $\text{XeCl}^*/\text{KrCl}^*/\text{XeBr}^*/\text{KrBr}^*$; catalyst

介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)能够激发惰性气体、惰性气体-卤素混合气体等产生各种波长的准分子紫外辐射,构成DBD准分子紫外灯。准分子紫外灯由于具有强辐射、窄辐射光谱、可塑性强等优点而成为一种新颖的非相干性光源^[1,2]。目前,DBD准分子光源用于环境污染治理的报道相对较少,且已有的研究主要集中在水相^[3-5],用于气相中污染物降解的研究罕见。本课题组与复旦大学电光源系合作研发了DBD激发的 KrBr^* 准分子灯,并用于降解有机胺类气体。研究表明^[6], KrBr^* 准分子灯可以直接光解有机胺类气体,当灯的输入功率为79.8 W,初始浓度为 2897

$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$,一甲胺去除率达56.8%。

评价直接光解或光催化反应器的性能,除了考虑目标污染物的去除率,另一个重要的因素就是光利用率。目前,绝大多数文献用光量子产率来衡量水相或气相中污染物光解时的光利用率^[7-9]。光量子产率可用于评价反应物的光化学反应活性,但提

收稿日期: 2014-11-27; 修订日期: 2015-01-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51108211); 常州市科技计划项目(CJ20130033); 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室开放基金项目(KHK1409); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介: 方雪慧(1989~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境化学与污染控制, E-mail: fangxuehui1204@yeah.net

* 通讯联系人, E-mail: bess_ye@jst.edu.cn

供给实际光化学反应的工程应用方面信息太少. 因为除了目标污染物, 体系中的其它物质(例如 O_2 、 SO_2) 也会吸收光子解离出自由基, 这些自由基将引发一系列的链反应, 从而影响目标污染物的解离. 同时, 光量子产率需要测定目标物吸收的光子数, 通常只能用于均相反应, 非均相反应(典型的如光催化)中由于催化剂的反射、散射等, 导致测定非常困难^[10]. 为此, Serpone^[11] 提出用光子效率来表示光利用率, 其定义为被转化的目标分子与进入体系的总的光子数的比值^[12]. 目前, 采用光子效率表征直接光解和光催化反应器性能的文献国外已有报道, 但国内报道罕见, 其主要原因是光催化反应中采用的光源大多数是非单色光^[13, 14], 较难得到体系的总光子数.

DBD 准分子紫外光源是一种窄辐射光源, 有研究表明^[15], DBD 准分子辐射中超过 80% 的辐射强度集中在某一特定的窄谱带内(半宽为几个纳米), 因此可以看成单色光. 本研究采用 4 种不同波长的准分子紫外灯($XeCl^*$ 、 $KrCl^*$ 、 $XeBr^*$ 和 $KrBr^*$) 光解和光催化降解气相中的乙酸乙酯气体, 考察准分

子光源的波长、初始浓度和气体流速对去除率和光子效率的影响, 对比外加 3 种不同催化剂时的光解性能, 以期为深入研究准分子光源降解挥发性有机化合物的可行性提供参考.

1 材料与方法

1.1 负载型光催化剂的制备

称取 0.050 g 粉末状 TiO_2 (Degussa P25, 锐钛矿/金红石 = 80/20, 比表面积 $55\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 粒径 30 nm) 或氧化石墨烯(用 Hummers 氧化还原法制备), 加入 50 mL 去离子水, 用超声波振荡成浆状悬浮液, 将有机膜(醋酸纤维膜, 上海兴亚净化材料厂)或纱网(商店购买)浸入悬浮液中, 在有机膜或纱网表面均匀负载 TiO_2 或石墨烯, 100°C 烘干, 重复上述步骤 4 次, 制备出有机膜负载 TiO_2 、纱网负载 TiO_2 和有机膜负载石墨烯 3 种负载型催化剂, 其负载量分别为 0.014、0.033 和 0.020 g. 图 1 是有机膜负载 TiO_2 和纱网负载 TiO_2 的 X 射线衍射图. 从中可知, 衍射角 2θ 为 25° 时有明显的衍射峰, 说明负载的 TiO_2 主要为锐钛矿型.

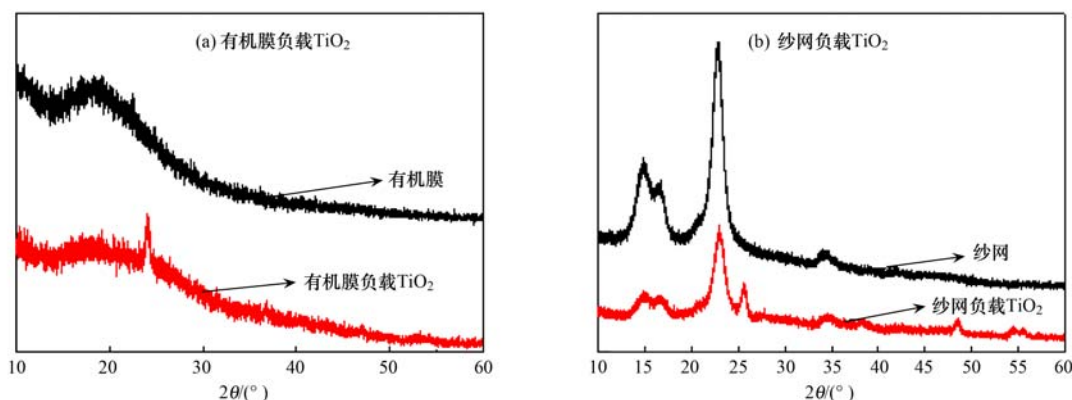


图 1 负载型 TiO_2 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of loaded TiO_2

1.2 实验装置和方法

实验装置如图 2 所示, 光反应器主体为卧式不锈钢夹套式圆柱体, 同轴夹套间通冷却水使被处理气体在保持基本不变的温度下进行光解实验. 不锈钢圆柱体内部放置外径为 65 mm 的石英套管, 外径 40 mm 的准分子灯通过聚四氟乙烯支架固定在石英套管内部. 套管与灯管之间持续通入 N_2 对灯管表面进行冷却. 被处理气体从反应器的左端进气口进入石英套管与不锈钢圆柱体间的间隙中被光解, 光解后的气体从右端出气口流出并通过六通阀定量进入气相色谱分析.

光解实验: 每次实验前先用压缩空气从进气口通入光反应器约 5 min, 直至出口气体中检测不到残留的乙酸乙酯气体. 打开真空泵将反应器抽真空至 20 Pa 以下. 从钢瓶出来的压缩空气通过盛装乙酸乙酯液体的玻璃瓶鼓泡, 载带出该温度下的乙酸乙酯饱和蒸气, 经缓冲瓶与另一路压缩空气稀释混合, 进入到光反应器进行直接光解反应.

光催化降解实验: 将预先制备好的催化剂装入光反应器中, 乙酸乙酯气体连续通入反应器中使催化剂表面吸附达到饱和(即进口和出口检测的乙酸乙酯气体浓度一致), 开启准分子紫外灯进行光催

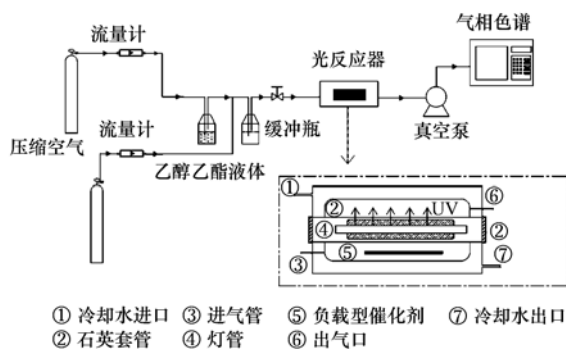


图2 乙酸乙酯气体光解工艺流程

Fig. 2 Schematic diagram of photolysis of ethyl acetate gas

化降解实验。

1.3 分析方法

反应前后的乙酸乙酯气体浓度通过 Agilent 公司的 7820A 型气相色谱仪在线分析, 色谱柱型号: HP-5ms 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm 毛细管柱。去除率(η)为降解前后的乙酸乙酯浓度之差除以初始浓度。

准分子灯在 200 ~ 320 nm 处的光谱由 Avantes 八通道光谱仪测得, 由标准辐照度氙钨灯 (Mikropack DH2000-CAL) 对 220 ~ 320 nm 辐射强度进行定标, 标准氙灯 (国家同步辐射实验室, 德国物理技术研究院标定) 对 200 ~ 220 nm 辐射强度进行校正。准分子灯瞬时电压和电流分别用高压探头和电流探头测量, 由数字存储示波器存储。4 种准分子光源 (XeCl*, KrCl*, XeBr* 和 KrBr*) 辐射主波长处的辐射功率 P 可由 Keitz 公式 (1) 计算得到^[16]:

$$P = \frac{2\pi^2 DL}{2\alpha + \sin 2\alpha} E(\lambda) \quad (1)$$

式中, $E(\lambda)$ 是波长 λ 处测量得到的辐照度 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$), D 是灯中心到紫外探头的距离 (m), L 是

灯的发光长度 (m), α 是在传感器位置被灯包围的半顶角 (弧度), $\tan \alpha = L/2D$ 。实验中灯的放电长度 L 为 88 mm, D 为 0.4 m, α 为 0.11, 如图 3 所示。

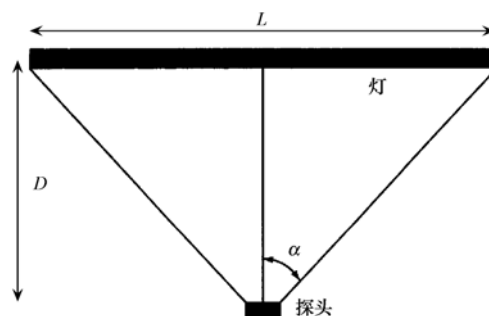


图3 灯和探头的距离示意

Fig. 3 Schematic diagram of distance between lamp and probe

2 结果与讨论

2.1 准分子灯辐射光谱图

准分子灯的辐射光谱如图 4(a) 所示。XeCl*、KrCl*、XeBr* 和 KrBr* 这 4 种准分子灯的辐射主波长分别为 308、222、282 和 207 nm。从中可知, 4 种光源辐射光谱中超过 90% 的辐射强度集中在某一特定的窄谱带内, 因此可以看成单色光。图 4(b) 显示了乙酸乙酯水溶液的紫外可见 (UV-vis) 吸收光谱图。从中可知, 乙酸乙酯在 207 nm 显示非常强的吸收, 222 nm 也有一定的吸收, 但在 282 nm 和 308 nm 处吸收很弱或者基本没有吸收。值得说明的是, 图 4(b) 是乙酸乙酯在水相中的 UV-vis 谱图, 气相中的 UV-vis 谱图与这个有一定差异。

2.2 流动相反应器中光子效率计算方法

文献[17]定义光子效率为被消耗的反应物与进入反应器的光子数量的比值。假定目标污染物 i 进入反应器的初始浓度为 c ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), 反应器体积为 V (m^3), 则单位时间污染物 i 去除的分子数 R

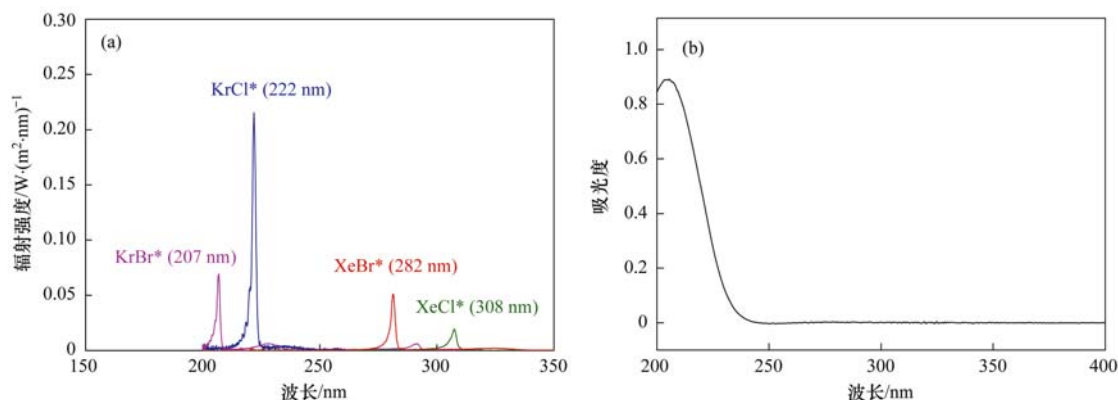


图4 准分子灯辐射光谱和乙酸乙酯紫外可见吸收光谱

Fig. 4 Irradiation spectra of UV excilamps and UV-vis absorption spectrum of ethyl acetate

($\text{molecule} \cdot \text{s}^{-1}$) 可以表示为:

$$R = -V \frac{dc}{dt} \quad (2)$$

光源在某个波长(λ)处的辐射功率为 P , 每个光子的能量为 hC/λ (h 为普朗克常数, C 为真空中的光速), 则辐射功率为 P 的光源单位时间进入反应器的光子个数 N_e ($\text{photon} \cdot \text{s}^{-1}$):

$$N_e = \frac{P\lambda}{hC} \quad (3)$$

光子效率 (photonic efficiency, PE) 定义为每进入反应体系中的 1 个光子能分解多少个 i 分子, 即:

$$\text{PE} = \frac{R}{N_e} = \frac{-V \frac{dc}{dt}}{P\lambda/hC} \quad (4)$$

对于流动态反应体系, $V/dt = Q$ ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), Q 为体积流量, $-dc = c\eta$ (η 为污染物 i 的去除率), 则公式(4)可以表示为:

$$\text{PE} = \frac{c \times N_A \times \eta \times Q \times h \times C}{P \times \lambda} \quad (5)$$

式中, c 为气体初始浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; N_A 为阿伏加德罗常数, 6.023×10^{23} ; η 为污染物 i 的去除率; Q 为气体流量, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; h 为普朗克常数, 6.626×10^{-34} ; C 为真空中的光速, $3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; λ 为光源的波长, cm ; P 为光源的辐射功率, W .

由光子效率的表达式即公式(5)可知, PE 与目标污染物的初始浓度、去除率、流速、光源辐射功率有关, 测定相对简单, 是反应器光化学效率的一个重要标志. PE 越高, 说明反应器光化学效率越高.

考虑到反应器中准分子灯置于石英套管内, 因此辐射的紫外光中作用于乙酸乙酯分子的功率应该为实际的功率乘以石英套管在该波长处的透过率 ξ . 因此本文中 PE 最终的表示方式为:

$$\text{PE} = \frac{c \times N_A \times \eta \times Q \times h \times C}{P \times \lambda \times \xi} \quad (6)$$

为此, 采用 Acton VM-505 真空紫外单色仪测定了石英套管对不同波长的紫外光的透过率 (测定方法同文献[18]), 结果见图 5. 从中可知, 本实验所采用的石英套管在 207、222、282 和 308 nm 处的紫外光透过率分别为 56.2%、75.1%、86.6% 和 86.4%.

2.3 乙酸乙酯去除率分析

图 6 是 4 种紫外光源 (XeCl^* 、 KrCl^* 、 KrBr^* 和 XeBr^*) 光解和光催化降解乙酸乙酯气体的去除率, 所用的催化剂为有机膜负载 TiO_2 、纱网负载 TiO_2 和有机膜负载石墨烯这 3 种. 实验条件: 气体流速

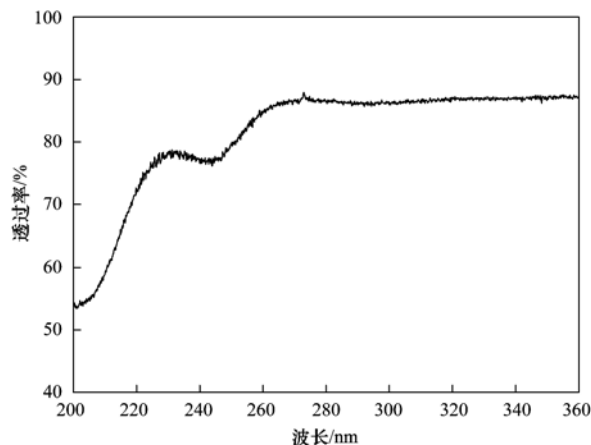


图 5 石英玻璃透过率

Fig. 5 Transmittance percentage of quartz glass

$200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 乙酸乙酯初始浓度为 $946 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 从图 6 可以看出, 4 种光源光照下, 有机膜负载 TiO_2 时乙酸乙酯的去除率最好, 其它两种催化剂对去除率没有明显的提高作用. 采用有机膜负载 TiO_2 光催化降解时, KrBr^* 准分子灯光催化乙酸乙酯的去除率比不加催化剂时最高可提高 23.2% (从 42.5% 提高到 65.7%), KrCl^* 准分子灯提高 16.5% (39.7% 提高到 56.2%), XeCl^* 和 XeBr^* 灯提高得较少 (分别为 8.4% 和 7.0%), 相同条件下, 乙酸乙酯去除率按 $\text{KrBr}^* > \text{KrCl}^* > \text{XeCl}^* > \text{XeBr}^*$ 依次降低. 众所周知^[19, 20], 直接光解时, 污染物对光子的吸收与吸收截面有很大关系. 从图 4(b) 可知, 水相中, 随着光源波长的增加, 乙酸乙酯的吸光度逐渐下降, 说明短波长的紫外光有利于乙酸乙酯的降解. 同时, 短波长的紫外光的光子能量高, 使乙酸乙酯分子间的键更容易断裂而分解, 因此 KrBr^* 灯光解效果最好, 其次为 222 nm 的 KrCl^* 灯. 然而, 图 4(b) 中可以看出, 水相中乙酸乙酯在 308 nm 和 282 nm 处基本无吸收, 但主波长为 282 nm 的 XeBr^* 和 308 nm 的 XeCl^* 却能使乙酸乙酯发生光解, 可能的原因: 一是气相中乙酸乙酯 UV-vis 与水相中有差异, 气相中 UV-vis 谱图发生红移; 二是体系中空气中的 O_2 吸收 UV 产生 $\cdot\text{O}$ 自由基, 生成的自由基与乙酸乙酯反应而使之降解. 文献[21]表明, 300K 时, 气相中反应 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \cdot\text{O} \rightarrow \text{产物} + \cdot\text{OH}$ 的二级速率常数为 $5.59 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$; 产生的 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 反应的二级速率常数为 $1.69 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot (\text{molecule} \cdot \text{s})^{-1}$ (298 K)^[22]. 从图 6 还可以看出, 光源辐射功率升高, 乙酸乙酯去除升高.

值得说明的是, 本实验结果的相关图中每个点

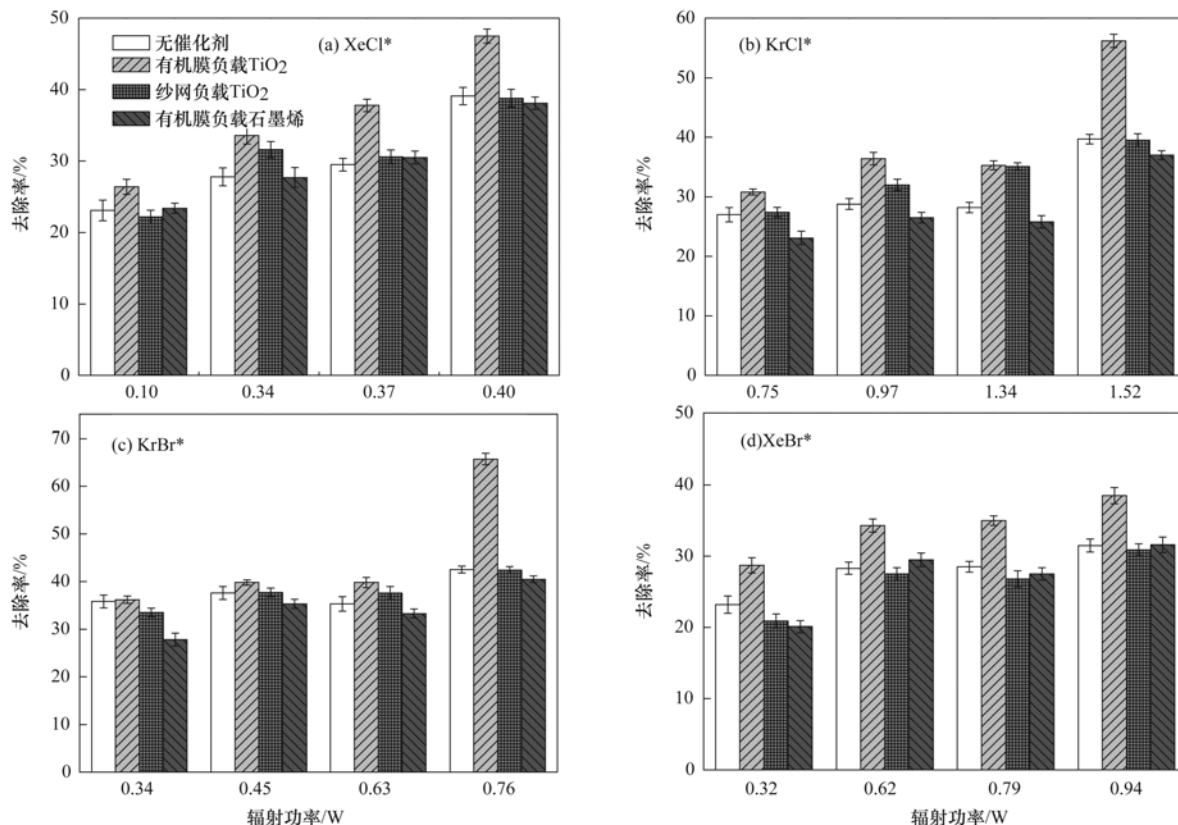


图6 不同光源光解和光催化降解乙酸乙酯的去除率

Fig. 6 Removal efficiency of ethyl acetate under photolysis with different lamps and photolytic degradation conditions

的值都是取5次平行实验测定值的均值,误差线通过计算标准差得到。

图7对比了 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 不同初始浓度下 XeCl^* 和 KrBr^* 两种准分子灯光解和有机膜负载 TiO_2 光催化降解乙酸乙酯的效果(以下分别称为 XeCl^* 、 KrBr^* 、 $\text{XeCl}^* + \text{TiO}_2$ 、 $\text{KrBr}^* + \text{TiO}_2$)。从中可知,初始浓度升高,乙酸乙酯去除率先升高后下降,无催化剂 XeCl^* 光解时,低辐射功率下,初始浓度为 $946\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时去除率最高,而高辐射功率下, $1352\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时去除率最高;其它3种条件下,初始浓度为 $946\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的乙酸乙酯去除率最高,说明,4种准分子光源对乙酸乙酯降解适合的浓度范围为: $900\sim 1500\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间。

过高的初始浓度下,当光源辐射功率一定,体系中的光子数一定,导致单位目标分子得到的光子数下降,去除率降低;过低的初始浓度下,催化剂表面富集的目标分子少,分子与催化剂表面产生的空穴或表面的活性粒子的碰撞机会减少,去除率下降。

2.4 反应器光子效率分析

2.4.1 光源和催化剂对光子效率的影响

表1是4种不同光源下,光解和光催化降解时

反应器降解乙酸乙酯时的光子效率。气体流速为 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,乙酸乙酯初始浓度为 $946\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。从中可知,随主波长辐射功率的增加,光子效率基本是下降的趋势。然而,由于本研究中采用的准分子光源辐射功率偏低,功率变化范围较小,因此光子效率随功率的变化不是特别明显。

对比不同光源发现, XeCl^* 和 KrBr^* 两种光源条件下,能取得较高的光子效率,且有机膜负载 TiO_2 条件下光子效率优于无催化剂条件下。例如 0.76 W 时, 207 nm KrBr^* 灯光催化时光子效率为 3.19% ,无催化剂时为 2.06% ,提高了 1.13 个百分点。综合考虑去除率和光子效率,4种光源中 KrBr^* 灯降解乙酸乙酯气体性能最好。

2.4.2 气体流速对光子效率的影响

为进一步考察光子效率的影响因素,图8考察了两个不同气体流速($200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $600\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)下 KrBr^* 灯降解乙酸乙酯的光子效率和去除率。实验分别在光解和有机膜负载 TiO_2 光催化降解条件下进行,乙酸乙酯初始浓度为 $946\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。从中可知,无论是光解还是光催化降解,高流速下总是能获得较高的光子效率。流速升高,

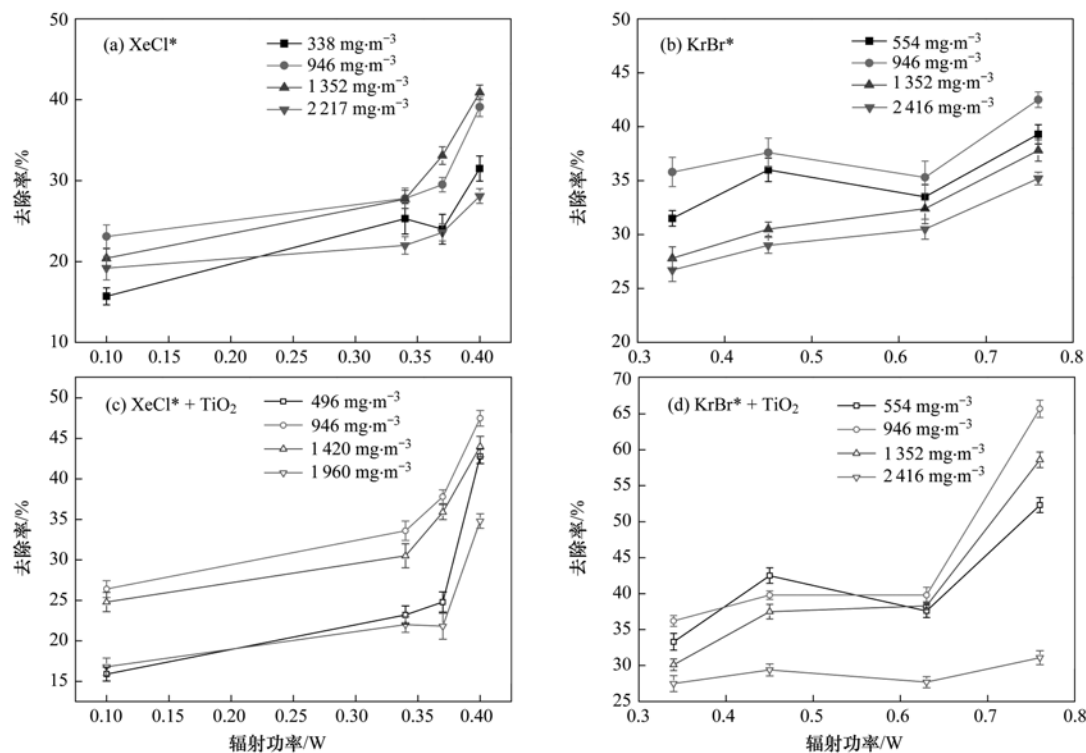


图 7 初始浓度对 XeCl^{*}/KrBr^{*} 光解和光催化降解乙酸乙酯的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration of ethyl acetate on the removal efficiency under XeCl^{*} and KrBr^{*} excilamp with/without catalyst

表 1 不同准分子光源降解乙酸乙酯的光子效率¹⁾

Table 1 Photonic efficiency of ethyl acetate degradation with different excilamps

光源	灯功率/W	辐射功率/W	光子效率/%			
			无催化剂	有机膜负载 TiO ₂	有机膜负载石墨烯	纱网负载 TiO ₂
XeCl [*] (308 nm)	13.2	0.10	3.72 ± 0.23	4.26 ± 0.17	3.77 ± 0.11	3.58 ± 0.15
	47.4	0.34	1.32 ± 0.06	1.59 ± 0.06	1.31 ± 0.07	1.50 ± 0.06
	110.9	0.37	1.29 ± 0.04	1.65 ± 0.04	1.33 ± 0.04	1.33 ± 0.04
	153.8	0.40	1.58 ± 0.05	1.91 ± 0.04	1.54 ± 0.03	1.56 ± 0.05
KrCl [*] (222 nm)	28.5	0.75	0.93 ± 0.07	1.06 ± 0.04	0.79 ± 0.05	0.94 ± 0.05
	42.7	0.97	0.76 ± 0.03	0.97 ± 0.04	0.70 ± 0.04	0.85 ± 0.03
	72.5	1.34	0.54 ± 0.04	0.68 ± 0.03	0.50 ± 0.03	0.67 ± 0.04
	84.0	1.52	0.67 ± 0.04	0.95 ± 0.05	0.63 ± 0.03	0.67 ± 0.03
KrBr [*] (207 nm)	28.7	0.34	3.88 ± 0.15	3.93 ± 0.09	3.02 ± 0.15	3.63 ± 0.10
	42.7	0.45	3.08 ± 0.11	3.26 ± 0.05	2.89 ± 0.08	3.09 ± 0.08
	65.1	0.63	2.07 ± 0.09	2.33 ± 0.06	1.95 ± 0.06	2.20 ± 0.08
	79.8	0.76	2.06 ± 0.04	3.19 ± 0.06	1.97 ± 0.04	2.06 ± 0.03
XeBr [*] (282 nm)	27.6	0.32	1.27 ± 0.08	1.58 ± 0.09	1.10 ± 0.06	1.15 ± 0.05
	59.0	0.62	0.80 ± 0.03	0.97 ± 0.04	0.84 ± 0.05	0.78 ± 0.04
	89.8	0.79	0.63 ± 0.04	0.78 ± 0.03	0.61 ± 0.03	0.60 ± 0.04
	119.7	0.94	0.59 ± 0.03	0.72 ± 0.04	0.59 ± 0.04	0.58 ± 0.03

1) $Q = 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $c = 946 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$

乙酸乙酯去除率有所下降,但下降幅度不大,导致高流速下体系的光子效率比低流速高得多. 气体流速为 $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 207 nm 辐射功率分别为 0.34 W 和 0.63 W 时,光催化作用下光子效率分别为

9.53% 和 7.11%.

2.4.3 初始浓度对光子效率的影响

除了光源的波长和气体流速,初始浓度也是影响光子效率的重要因素之一. 图 9 考察了不同初始

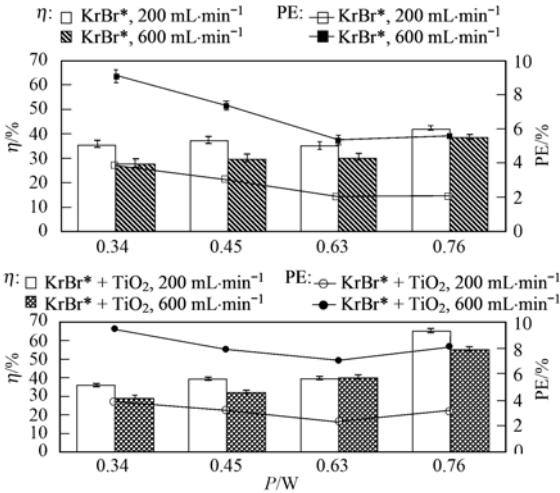


图 8 KrBr* 灯降解乙酸乙酯的光子效率和去除率

Fig. 8 Photonic efficiency and removal efficiency of ethyl acetate degradation with KrBr* lamp

浓度下, 气体流速为 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, XeCl^* 、 KrBr^* 、 $\text{XeCl}^* + \text{TiO}_2$ 和 $\text{KrBr}^* + \text{TiO}_2$ 这 4 种条件下乙酸乙酯降解的光子效率. 从中可知, 初始浓度越高, 光子效率越高. 图 9 (b) 采用 KrBr^* 准分子灯光解, 207 nm 辐射功率 0.89 W 时, 乙酸乙酯初始浓度从 $554 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 升高到 $2416 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 光子效率从 1.12%

升高到 4.36% . 根据比尔-朗白定律, 当一定量的光子进入反应器中, 只有部分光子被吸收并诱发光化学反应, 大部分光子穿透到反应器的器壁. 目标污染物浓度越高, 越少的光子穿透到器壁而被消耗, 更多的光子用于光化学反应, 导致光子效率增加. Zhang 等^[23] 采用光催化降解气相中的氯苯也得出一致的结论, 即初始浓度越高, 光子效率越高.

2.4.4 与其它文献光子效率比较

目前, 计算污染物光解时的光子效率的文献还不多. 大部分研究^[17, 24, 25] 用目标污染物光解速率 $[\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}]$ 除以反应体系的光子流来表示光子效率 $[\text{Einstein} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}]$, 物理意义为体系中 1 mol 的光子分解掉的目标污染物的摩尔数, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{Einstein}^{-1}$, 与本研究的表示方法得到的数值物理意义和量纲一致. 表 2 列出了不同体系不同目标物光解的光子效率, 其中 I_0 表示光源的强度. 可以看出, 本研究采用 207 nm KrBr^* 和 308 nm XeCl^* 准分子灯降解乙酸乙酯气体得到的光子效率与文献^[23] 采用 254 nm 低压汞灯降解气态氯苯得到的光子效率基本一致, 而采用 KrCl^* 和 XeBr^* 时光子效率偏低.

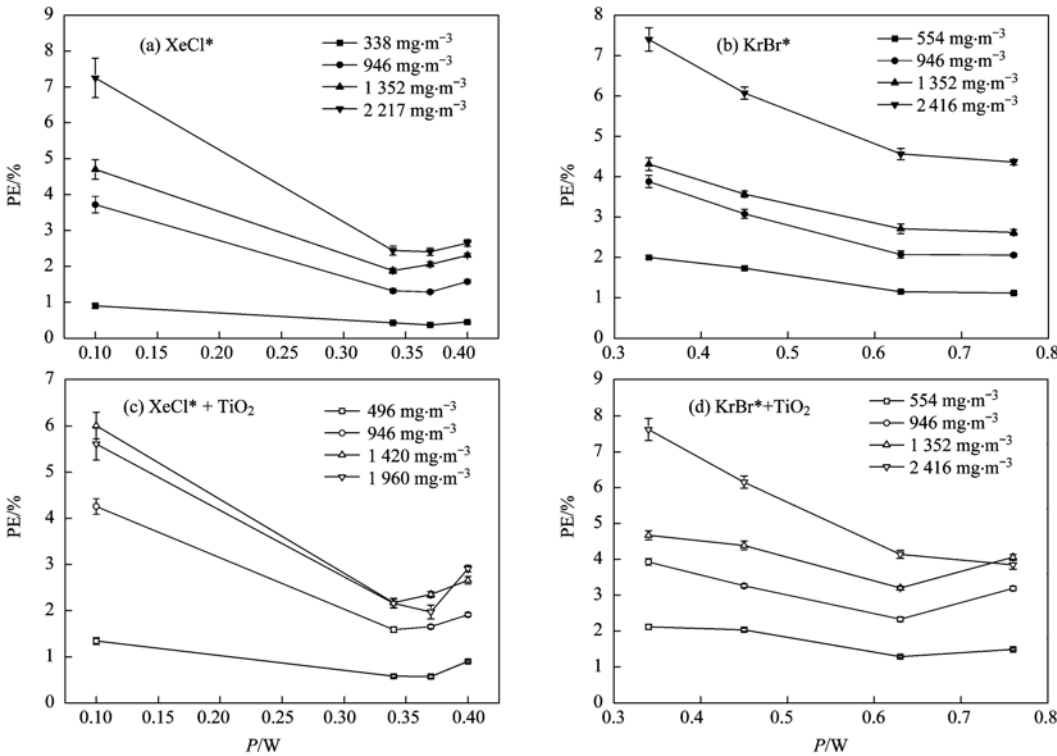


图 9 乙酸乙酯初始浓度与光子效率的关系

Fig. 9 Photonic efficiency as a function of initial concentration of ethyl acetate

表 2 与其它文献光子效率对比
Table 2 Comparison of photonic efficiency with literature values

技术	光源	反应物质及化学状态	参数	PE/%	文献
UV	254 nm Hg	氯苯, 气态	$c = 2\ 364\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	3. 19	[23]
UV/TiO ₂	254 nm Hg	酸性氯 16, 水相	$c = 2 \times 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $I_0 = 1.01 \times 10^{-6}\ \text{Einstein}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$,	7. 68	[24]
UV/TiO ₂	254 nm Hg	甲醇, 水相	$c = 30\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $I_0 = 1.1 \times 10^{-5}\ \text{Einstein}\cdot(\text{L}\cdot\text{s})^{-1}$	4. 30	[25]
UV	207 nm KrBr*	乙酸乙酯, 气态	$c = 946\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $Q = 200\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	2. 06 ~ 3. 88	本研究
	222 nm KrCl*	乙酸乙酯, 气态	$c = 946\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $Q = 200\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	0. 54 ~ 0. 93	本研究
	282 nm XeBr*	乙酸乙酯, 气态	$c = 946\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $Q = 200\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	0. 59 ~ 1. 27	本研究
	308 nm XeCl*	乙酸乙酯, 气态	$c = 946\ \text{mgm}^{-3}$, $Q = 200\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	1. 29 ~ 3. 72	本研究

3 结论

(1)对比 4 种光源,乙酸乙酯去除率按 KrBr* > KrCl* > XeCl* > XeBr* 依次降低. 气体流速为 200 mL·min⁻¹,207 nm 辐射功率为 0. 63 W,初始浓度为 946 mg·m⁻³的乙酸乙酯无催化剂光解时去除率为 42. 7%,而添加有机膜负载 TiO₂ 催化剂时,去除率提高到 65. 7%. 辐射功率升高,去除率升高,初始浓度在 900 ~ 1 500 mg·m⁻³ 范围内,乙酸乙酯获得较高的去除率.

(2)影响光子效率的因素包括:光源的波长、气体流速、初始浓度、灯辐射功率和催化剂. 高的初始浓度和气体流速条件下都能获得高的光子效率,而灯辐射功率与光子效率呈负相关性. 有机膜负载 TiO₂ 催化剂能提高体系的光子效率,但效果不明显. 4 种光源中, KrBr* 和 XeCl* 光解乙酸乙酯时光子效率较高.

(3) 虽然 4 种准分子光源都能使乙酸乙酯气体光解,但去除率和光子效率不是很高,最根本的原因是光源主波长处的辐射功率还很低,今后还需从光源上进一步优化或采用深紫外 LED 替代.

参考文献:

[1] 马莹,孙晓,何炼,等. 微波紫外无极碘灯降解硫化氢气体 [J]. 环境科学研究, 2010, **23**(5): 663-666.

[2] 刘玉海,叶招莲,文颖频,等. 准分子灯光照降解水相中烷基酚的动力学 [J]. 环境科学, 2014, **35**(6): 2209-2215.

[3] Murcia M D, Gómez M, Gómez E, *et al.* A new substrate and by-product kinetic model for the photodegradation of 4-chlorophenol with KrCl exciplex UV lamp and hydrogen peroxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **187**: 36-44.

[4] Murcia M D, Gómez M, Gómez E, *et al.* Photodegradation of congo red using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier discharge excilamps: A kinetics study [J]. Desalination, 2011, **281**: 364-371.

[5] Gomez M, Murcia M D, Gomez J L, *et al.* Testing a KrCl excilamp as new enhanced UV source for 4-chlorophenol degradation: Experimental results and kinetic model [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification,

2010, **49**(1): 113-119.

[6] 赵洁,刘玉海,韦连梅,等. KrBr* 准分子灯直接光解一甲胺气体 [J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4734-4742.

[7] Martínez C, Vilarinho S, Fernández M I, *et al.* Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, **142-143**(5): 633-646.

[8] 冯祥芬,侯惠奇,朱绍龙. 172 nm 真空紫外辐射降解水相有机染料的机理研究 [J]. 环境科学学报, 2005, **25**(6): 749-755.

[9] 全学军,杨露,程治良,等. 偶氮染料在气-液-固循环浆态光催化反应器中的降解脱氮 [J]. 化工学报, 2010, **61**(11): 2829-2835.

[10] Serpone N, Sauvé G, Koch R, *et al.* Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies ζ_r [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1996, **94**(2-3): 191-203.

[11] Serpone N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, **104**(1-3): 1-12.

[12] Wang C Y, Rabani J, Bahnemann D W, *et al.* Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO₂ photocatalysts [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, **148**(1-3): 169-176.

[13] 张雄军,彭书传,朱承驻,等. 高铁酸钾/254 nm 紫外光氧化降解水体中双酚 A [J]. 环境化学, 2014, **33**(4): 643-648.

[14] 张轶,黄若男,王晓敏,等. TiO₂ 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学 [J]. 环境科学, 2013, **34**(2): 596-603.

[15] Avdeev S M, Sosnin É A, Skakun V S, *et al.* Two-band emission source based on a three-barrier KrCl-XeBr excilamp [J]. Technical Physics Letters, 2008, **34**(9): 725-727.

[16] Zhuang X B, Han Q Y, Zhang H J, *et al.* The efficiency of coaxial KrCl* excilamps [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, **43**(20): 205202.

[17] Sagawe G, Brandi R J, Bahnemann D, *et al.* Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. I: a simplified analysis for batch reactors [J]. Chemical Engineering Science, 2003, **58**(12): 2587-2599.

[18] Ye Z L, Shen Y, Zhang R X, *et al.* Destruction of benzene in an air stream by the outer combined plasma photolysis method [J].

- Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, **41**(2): 025201.
- [19] Shin S K, Kim S K, Kim H L, *et al.* Two photon dissociation of acetone, acetaldehyde, and acetic acid at 243 nm: translational energy releases in the H atom channel [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, **143**(1): 11-16.
- [20] Khamaganov V G, Crowley J N. Pressure dependent photolysis quantum yields for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ at 300 and 308 nm and at 298 and 228 K [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, **15**: 10500-10509.
- [21] Herron J T. Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen $\text{O}(^3\text{P})$ with saturated organic compounds in the gas phase [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, **17**(3): 150-156.
- [22] Dagaut P, Liu R Z, Wallington T J, *et al.* Kinetic measurements of the gas-phase reactions of hydroxy radicals with hydroxy ethers, hydroxy ketones, and keto ethers [J]. Journal of Physical Chemistry, 1989, **93**(23): 7838-7840.
- [23] Zhang L F, Anderson W A. Kinetic analysis of the photochemical decomposition of gas-phase chlorobenzene in a UV reactor: Quantum yield and photonic efficiency [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **218**: 247-252.
- [24] Sakthivel S, Shankar M V, Palanichamy M, *et al.* Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO_2 catalyst [J]. Water Research, 2004, **38**: 3001-3008.
- [25] Marugán J, Hufschmidt D, López-Muñoz M J, *et al.* Photonic efficiency for methanol photooxidation and hydroxyl radical generation on silica-supported TiO_2 photocatalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, **62**(3-4): 201-207.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 15, 2015

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: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行