

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, 庄焯, 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, 刘国峰, 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锕钍沙星的影响	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)	

纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 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

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京水资源与环境工程重点实验室, 北京 100083)

摘要: 以浸渍法制备的新型纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 为催化剂, 3,4-二氯三氟甲苯(3,4-DCBTE)为目标污染物, 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 非均相类 Fenton 体系中对目标污染物的降解进行研究, 考察催化剂的催化效果和温度、pH、 H_2O_2 投加量等因素对催化剂催化效果的影响。结果表明, 以纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 作为催化剂的非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的处理效果极佳; 随着温度的升高, 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 的催化效果不断提高; 在偏酸性环境中, pH 越低催化效果越好, pH = 2 时反应去除效率可达 96.67%; 随着 H_2O_2 投加量的增加, 3,4-二氯三氟甲苯的降解效率先提高后降低, 投加量为 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除效果最好可达 99.47%; 随着催化剂投加量的增加, 同样出现了处理效果先升高后降低的现象, 投加量为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时催化效果最好可达 99.64%。在以纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 为催化剂的非均相类 Fenton 体系中, 3,4-二氯三氟甲苯的降解符合一级反应动力学, 反应所需活化能较低只需 $30.26\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$; 影响因素; 非均相类 Fenton 体系; 3,4-二氯三氟甲苯(3,4-DCBTE)

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2154-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.032

Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ Heterogeneous Fenton-Like Systems

SUN Zheng-nan, YANG Qi*, JI Dong-li, ZHENG Lin

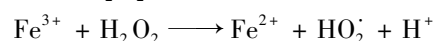
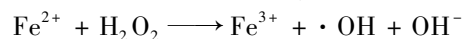
(Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, Institute of Water Resources and Environment, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The 3,4-Dichlorobenzotrifluoride (3,4-DCBTE) was dehalogenated with oxidation treatment by heterogeneous Fenton-like system, using nanoscale $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ as a catalyst. This nanoscale catalyst was prepared by the impregnated method. As a highly active new heterogeneous Fenton-like catalyst, nanoscale $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ not only has the characteristics of the traditional Fenton-like catalyst but also can prevent the secondary pollution which caused by Fe^{2+} . To find the optimum catalytic conditions for nanoscale $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$, the influence factors were investigated. The results indicated that the degradation ratio of 3,4-DCBTE was significantly improved by adding nanoscale $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$, with the removal ratio reaching 97.76% in 120 minutes and 79.85% in 20 minutes. As the temperature increasing, the catalytic effect of nanoscale $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ catalyst had been constantly improved obviously. As the pH decreased, the degradation ratio of 3,4-DCBTE increased. With the increase of dosage of hydrogen peroxide (H_2O_2), the degradation efficiency of 3,4-DCBTE initially increased and then decreased, because oxygen (O_2) was generated in preferential self-reaction when an excess of (H_2O_2) was added. The optimum removal efficiency was observed with the dosage of $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. With the increased amount of catalyst, there was a same trend as dosage of hydrogen peroxide (H_2O_2). The degradation ratio of 3,4-DCBTE initially increased and then decreased, the optimum amount of catalyst was $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. The results also suggested that the reaction process followed the first-order kinetics and the thermodynamic analysis demonstrated that the reaction was only needed low reaction activation energy.

Key words: nanoscale $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$; influence factor; heterogeneous Fenton-like system; 3,4-Dichlorobenzotrifluoride (3,4-DCBTE)

19 世纪 90 年代, 法国科学家 Fenton 发明的 Fenton 试剂以其氧化反应迅速、温和、药剂常见, 价格低廉等诸多优势, 在现今污染物氧化降解中得到越来越广泛的应用^[1]。经典的 Fenton 试剂的作用原

理主要是 H_2O_2 和溶液中铁离子之间的电子传输, 进而产生活性很强的羟基自由基, 主要的反应为^[2]:



收稿日期: 2014-11-28; 修订日期: 2015-01-25

基金项目: 北京市产学研项目(51900265005); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07207-008, 2009ZX07419-002, 2009ZX07207-001, 2015ZX07406005); 中央高校基本科研业务费专项(2652013101, 2652013086, 2652013087, 2652015118, 2652015005, 2652015006); 重点防控重金属汞、铬、铅、镉、砷便携/车载/在线监测仪器开发与应用示范项目(2012YQ060115)

作者简介: 孙正男(1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: 453106324@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: yq@cugb.edu.cn

Fenton 法在实际应用过程中要考虑对出水中的铁离子的去除,费用较高. 在经典 Fenton 法基础上改进发明的以固体 Fe_3O_4 为催化剂的非均相类 Fenton 体系不仅拥有传统 Fenton 方法的优点,同时还具有反应速度快,减少铁泥的产生和铁离子对水体色度的影响等更多的优点^[3]. 张钰等^[4]报道的赤铁矿助 Fenton 法降解有毒有机污染物表明非均相催化剂具有有限的溶铁,状态稳定能重复使用有很好的环境自洁性. 张瑛洁等^[5]研究的树脂负载草酸铁光助类 Fenton 降解水中孔雀石绿,此方法能强化类 Fenton 法的去除效果,并拓宽适用的 pH 范围. 基于传统非均相类 Fenton 法,为了得到一种处理含氟有机氯代化合物更为高效的方法,本研究将 Fe_3O_4 附着在纳米 CeO_2 上制备成纳米复合新型催化剂,以此新型复合物为催化剂的非均相类 Fenton 法既保留了传统 Fenton 法的优点,还拓宽了 Fenton 体系的 pH 适用范围;同时 CeO_2 提供的表面位点可以提高化学反应中的电子转移速率,使得催化剂的催化效果得到明显提升;而且反应中的 Fe^{2+} 只是从固体催化剂中析出,避免了铁离子造成的二次污染,降低了铁离子对水体色度的影响. 本研究对这种新型催化剂做了详细阐述,并对纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 对非均相类 Fenton 体系的催化性能及其影响因素作了相应考察.

本研究所用目标污染物为 3,4-二氯三氟甲苯 ($\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}_3$), 是典型的含氟有机氯代化合物,伴随着农药除草剂的使用大量进入环境水体之中. 目前我国对于农药废水的处理率只有 7%,处理达标率只占 1%^[6]. 大量未经处理的含氟有机氯代化合物进入环境后,将长期滞留或蓄积于人体、生物体内,从而引起严重的不良环境生态效应和人体毒害作用. 本研究用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 非均相类 Fenton 法将此污染物氧化降解减少其滞留时间,降低其对生态和人体的毒害作用.

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

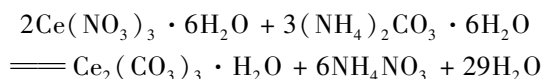
本实验所用药品和试剂有 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、表面活性剂聚乙二醇 4000 (PEG 4000)、氢氧化钠、硫酸亚铁、硫酸铁、浓硫酸、甲醇、乙醇,均为标准分析纯级; 3,4-二氯三氟甲苯溶液为实验室自制饱和溶液(纯水中加入 3,4-二氯三氟甲苯至有饱和液滴析出);过氧化氢为北京化工厂生产的质量分数为 30% 的分析纯过氧化氢溶液.

GL-20M 型高速冷冻离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司; Waters-2487 型高压液相色谱仪,美国 Waters 公司; SHA-B 型恒温水浴振荡器,国华企业; 智能恒温电热套,郑州长城科工贸有限公司; D40-2F 型电动搅拌机,杭州仪表电机厂.

1.2 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 复合物的制备

1.2.1 纳米 CeO_2 的制备

纳米 CeO_2 的制备根据文献^[7]报道的方法,采用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为沉淀剂. 在圆底烧瓶反应器中配置浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的表面活性剂聚乙二醇 4000 (PEG 4000) 溶液 100 mL,将浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为沉淀剂快速加入到反应器中;使得 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以 2:3 的摩尔比进行化学反应生成前驱体,反应时间为 10 min,反应温度为 40°C ,保持搅拌.



前驱体溶胶过滤后用蒸馏水洗涤两次以除杂,并将滤干的前驱体放入装有无水乙醇的烧杯中,用超声波(99 Hz)分散 10 min 以减少前驱体颗粒间的“水桥”,然后再次进行过滤,真空干燥后于 300°C 的空气中焙烧 1 h,得到 CeO_2 粉末.

1.2.2 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 的制备

纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 复合物采用浸渍法制备^[8]. 首先称取一定量的纳米 CeO_2 粉末放入四口圆底烧瓶反应器中,将恒温水浴锅调至 80°C ; 配制 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液 100 mL 置于反应器中,搅拌并通入氮气使反应器处于无氧状态; 配制 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 混合溶液 100 mL,并加入 0.2 mL 浓硫酸防止 Fe^{2+} 的氧化; 将此混合液加入加液装置以一定速度滴入反应器,与反应器中的 NaOH 溶液反应后生成纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 混合物. 加液装置中的溶液持续滴加反应 1.5 h 后,继续搅拌 0.5 h 以保证反应充分. 之后将反应器移除恒温水浴锅,使纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 复合物冷却沉淀,去离子水或者无水乙醇洗涤两遍后,分离,备用.

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 催化氧化 3,4-二氯三氟甲苯实验

实验在批量 150 mL 反应瓶中加入 100 mL 饱和 3,4-二氯三氟甲苯溶液,放入转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的水浴摇床在不同反应影响因素下进行降解反应,用 $0.45 \mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯滤膜过滤取样,取样时间为

0、2、5、10、15、20、30、60、120 min,用高压液相色谱检测样品中的目标有机物(3,4-DCBTE)浓度.考察的影响因素有不同催化条件、pH、温度、催化剂投加量、 H_2O_2 投加量.

1.4 反应动力学和热力学

1.4.1 反应动力学

在环境科学研究中,对于反应速率(通常称为降解速率)的估计一般是污染物降解的核心问题^[9],引入各级反应动力学的模拟来估计反应速度,本研究采用一级动力学模拟3,4-二氯三氟甲苯的降解反应.

一级动力学的方程为:

$$c = c_0 \exp(-kt)$$

式中待估计的参数是初始浓度 c_0 和反应速率常数 k .

1.4.2 反应热力学

在动力学模拟中得到的不同温度下的反应速率常数之后,根据阿伦尼乌斯公式、艾琳公式和吉布斯自由能的定义公式可以分别求出反应活化能 E_a ,反应的焓变 ΔH ,反应的熵变 ΔS 以及反应的吉布斯

自由能 ΔG ^[10].

阿伦尼乌斯公式:

$$\ln k = - (E_a/RT) + \ln A$$

艾琳公式:

$$\ln(k/T) = - (\Delta H/RT) + \Delta S/R + \ln(K_B/h)$$

吉布斯自由能的定义:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

1.5 3,4-二氯三氟甲苯的检测分析方法

本实验用3,4-二氯三氟甲苯为水溶饱和溶液,通过高效液相色谱检测3,4-二氯三氟甲苯的浓度变化,推测降解情况.本实验用高效液相色谱为 Waters 1525,检测器为 Waters2487,液相(HPLC)检测方法如表1.

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4/CeO_2 的电镜表征

图1为纳米 Fe_3O_4/CeO_2 的扫描电镜(SEM)结果,可以看出,本实验研究的自制纳米 Fe_3O_4/CeO_2 为较不规则的颗粒状物质,呈大小不一的石棉状.

表1 3,4-二氯三氟甲苯的液相检测方法
Table 1 HPLC detection method of 3,4-DCBTE

色谱柱	流动相		进样量/ μL	检测波长/nm	流速/ $\mu L \cdot min^{-1}$
	甲醇	亚沸水			
C18 反相色谱柱	0.8	0.2	20	254	1

因为本次制备的纳米催化剂为超细含金属元素颗粒,由于超细颗粒表面作用力的存在,使制备的颗粒出现明显的团聚现象.团聚颗粒表面凹凸性明显,颗粒比表面积较大.一般来说比表面积越大暴露出来的表面活性位点越多,催化效果也会越好.

图2可以清晰地看出 Fe_3O_4 在 CeO_2 表面上的附着现象,由于制备产生的 Fe_3O_4 和 CeO_2 均为超细含金属元素颗粒,且 Fe_3O_4 同时具有较强的磁性,所以制备的纳米催化剂并非细小颗粒相互附着,而是团聚形成近微米级的团聚颗粒后再进行附着.从图2中可以看到很好的附着性,负载效果良好,这也从侧面解释了催化剂性能较好的原因.负载的固体类 Fenton 催化剂在实际的催化过程中, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的溶出是十分有限的,酸性条件下基本不超过离子色谱的检出限,这也很好地控制了铁离子的二次污染问题^[2].

2.2 不同催化体系对反应的影响

3,4-二氯三氟甲苯在 $30^\circ C$, pH 为 5,不同催化体系下的降解结果如图3所示,在单独 $45 mg \cdot L^{-1}$

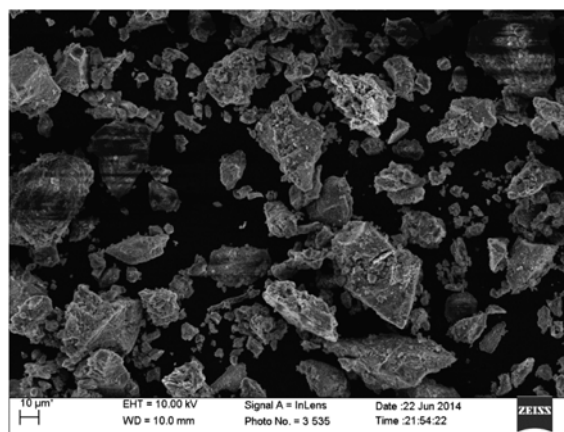
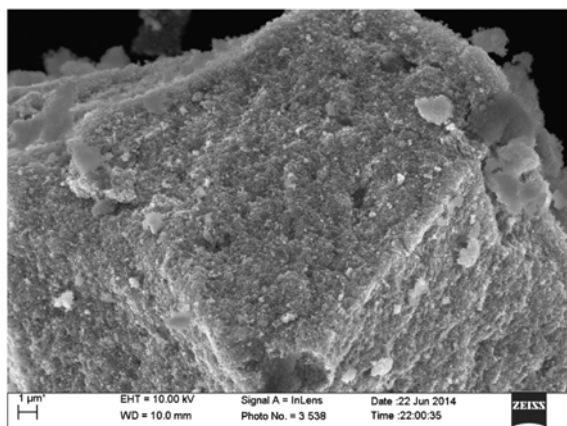


图1 纳米 Fe_3O_4/CeO_2 的扫描电镜(SEM)谱图

Fig. 1 SEM image of nanoscale Fe_3O_4/CeO_2

H_2O_2 、单独 $0.5 g \cdot L^{-1}$ 纳米复合物 Fe_3O_4/CeO_2 、 $0.5 g \cdot L^{-1}$ 纳米 CeO_2 - $45 mg \cdot L^{-1} H_2O_2$ 这 3 种体系中,反应 120 min 后目标有机物的浓度减低量很少,去除率均为 20% 左右.在 $0.5 g \cdot L^{-1} Fe_3O_4$ - $45 mg \cdot L^{-1} H_2O_2$ 的经典 Fenton 体系中,3,4-二氯三氟甲苯的降

图2 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 负载情况的扫描电镜(SEM)谱图Fig. 2 SEM image about load condition of nanoscale $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$

解效率较高,120 min 去除率可达到 88.43%。而在以新型纳米复合物 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 为催化剂的非均相类 Fenton 体系中,催化剂浓度为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,过氧化氢投加量为 $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应 60 min 3,4-二氯三氟甲苯的去除率就高达 96.67%,120 min 的去除率更是达到 97.76%。比较可知,在纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ - H_2O_2 体系中,3,4-二氯三氟甲苯的降解速率和降解率都得到明显的提升,这说明纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 是非均相类 Fenton 体系的有效催化剂。

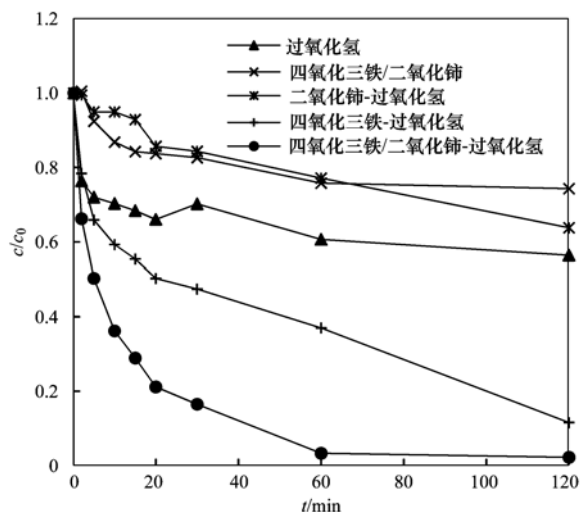


图3 不同催化体系下 3,4-二氯三氟甲苯的降解过程

Fig. 3 Removal of 3,4-DCBTE under different catalytic conditions

2.3 溶液 pH 值对于反应的影响

以纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 为催化剂的非均相类 Fenton 反应的适宜 pH 值的范围较宽。在催化剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,过氧化氢投加量为 $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应温度为 30°C ,对不同 pH 进行批实验,考察 pH 对反应的影响。结果如图 4,随着 pH 的降低目标污

染物的去除率从 pH = 7 时的 48.58% 增加到 pH = 2 时的 96.67%,推测是因为酸性环境增加了催化剂离子的溶解性,因为 pH 升高时可以观察到纳米催化剂出现絮凝沉淀现象,影响催化剂的溶解性,降低了催化效率。

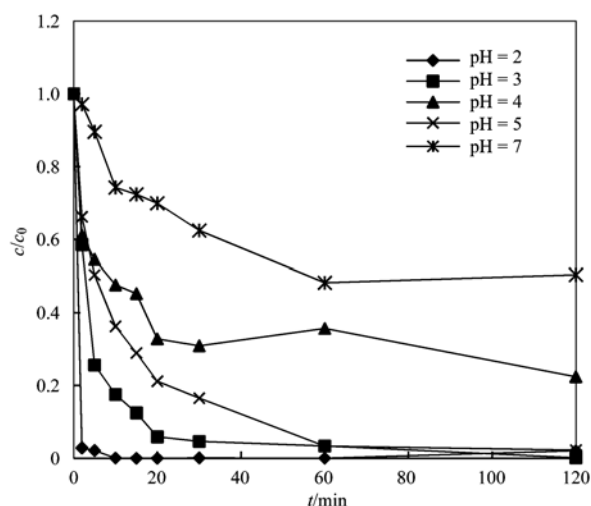
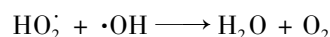
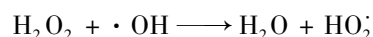


图4 溶液 pH 对 3,4-二氯三氟甲苯降解速率的影响

Fig. 4 Effects of pH on the removal rate of 3,4-DCBTE

2.4 不同 H_2O_2 用量对于反应的影响

在催化剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,反应温度为 30°C ,pH 为 5 的条件下对不同 H_2O_2 用量进行批实验,不同 H_2O_2 用量对于 3,4-二氯三氟甲苯处理反应的影响可见图 5,随着 H_2O_2 用量的增加,3,4-二氯三氟甲苯的处理速率出现先增大,后下降的趋势。推测是因为当用量增加时,产生的羟基自由基的浓度先增加,会促使反应的进行,提高反应的速率和程度;当 H_2O_2 浓度超过一定值时,产生的羟基自由基大量跟 H_2O_2 发生反应,造成无效的分解释放 O_2 ,而没有起到氧化作用:



同时高浓度的 H_2O_2 也会影响固体催化剂的溶解,造成反应速率降低,效果也下降。当 H_2O_2 的用量为 $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,去除率达到最高为 99.47%。

2.5 催化剂投加量对反应的影响

图 6 所示为在反应温度为 30°C ,pH 为 5,过氧化氢投加量为 $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下对不同催化剂用量进行批实验时,不同纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 投加量对于反应的影响,当催化剂投加量增加时,反应的速率和反应程度出现先升高后降低的趋势。当催化剂浓度提高,表面提供的活性位点数量增加,提高了羟基自

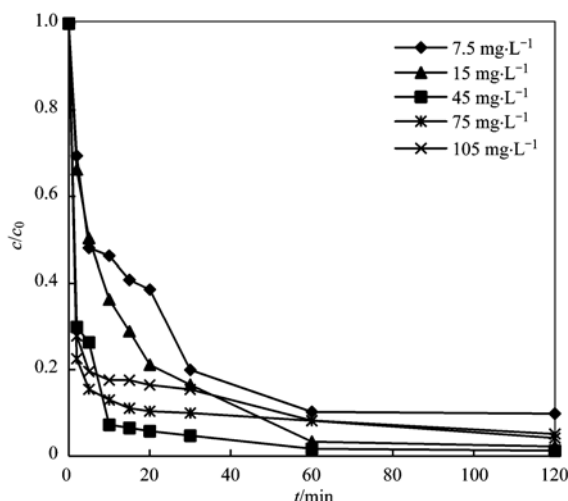


图5 不同 H_2O_2 投加量对3,4-二氯三氟甲苯降解速率的影响

Fig. 5 Effects of different amounts of H_2O_2 on the removal rate of 3,4-DCBTE

由基的氧化速率,使3,4-二氯三氟甲苯的去除效率得到提高,浓度越大提高效果越明显.而当达到一定浓度后推测催化剂之间的磁化效应导致催化剂溶解性下降,催化效果也随之下降.本实验研究的催化剂浓度梯度中,当催化剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,3,4-DCBTE的去除效率高达99.64%.

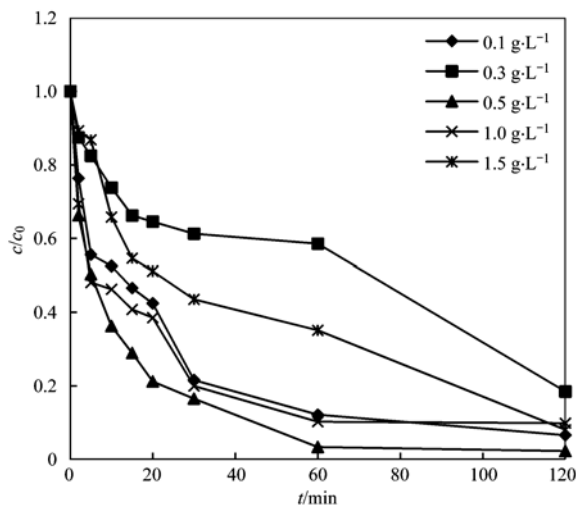


图6 不同催化剂投加量对3,4-二氯三氟甲苯降解速率的影响

Fig. 6 Effects of different amounts of catalyst on the removal rate of 3,4-DCBTE

2.6 温度对反应的影响及反应热力学分析

pH为5,过氧化氢投加量为 $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,催化剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下不同反应温度对反应的影响可见图7,随着反应温度的上升,反应物分子平均动能增大,3,4-二氯三氟甲苯的降解速率上升,符合阿伦尼乌斯定律.在非均相Fenton体系中,溶

液的温度上升,自由基的产生量增加,羟基自由基的活性增加,同时也促使 Fe^{2+} 的再生,从而有机物的降解速率也增加.50℃时,反应最终去除率高达99.37%.

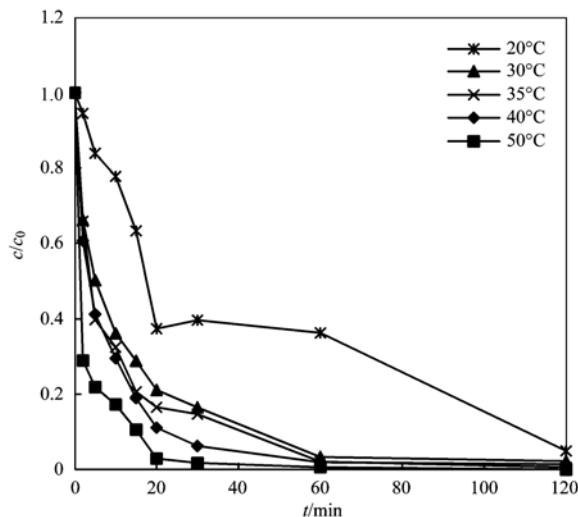


图7 不同温度对3,4-二氯三氟甲苯降解速率的影响

Fig. 7 Effects of different temperatures on the removal rate of 3,4-DCBTE

根据不同温度得到的实验结果对3,4-DCBTE在纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 非均相类Fenton体系进行反应热力学分析.

图8(a)为用 $\ln(k)$ 和 $1/T$ 作图,图8(b)为用 $\ln(k/T)$ 和 $1/T$ 作图,根据所得直线斜率和截距求出反应活化能 E_a ,焓变 ΔH ,熵变 ΔS 和吉布斯自由能 ΔG .由表2可知反应的活化能 E_a 的值为 $30.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而类似的化学反应活化能的范围为 $42 \sim 420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[10],这表明此反应的活化能较低,也就是说此催化反应发生的能量要求较低,容易发生.该反应的吉布斯自由能亦表明此反应易于发生.

2.7 反应动力学分析

表3为各影响因素下的一级动力学模拟结果,其中 $k(\text{min}^{-1})$ 为一级动力学反应速率常数,其数值越大表示反应进行得越快.反应速率常数的变化可以较为直观地表示出各影响因素对反应快慢的影响趋势.由表3可以看出:随着温度的升高反应速率不断增加;pH在2~7范围时,pH越小反应速率越快;随着 H_2O_2 投加量的增加,反应速率值出现先增大后降低的现象,在 H_2O_2 投加量为 $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时反应进行得最快;催化剂投加量作为考察影响因素时,反应同样出现了先加快后减慢的现象,在催化剂投

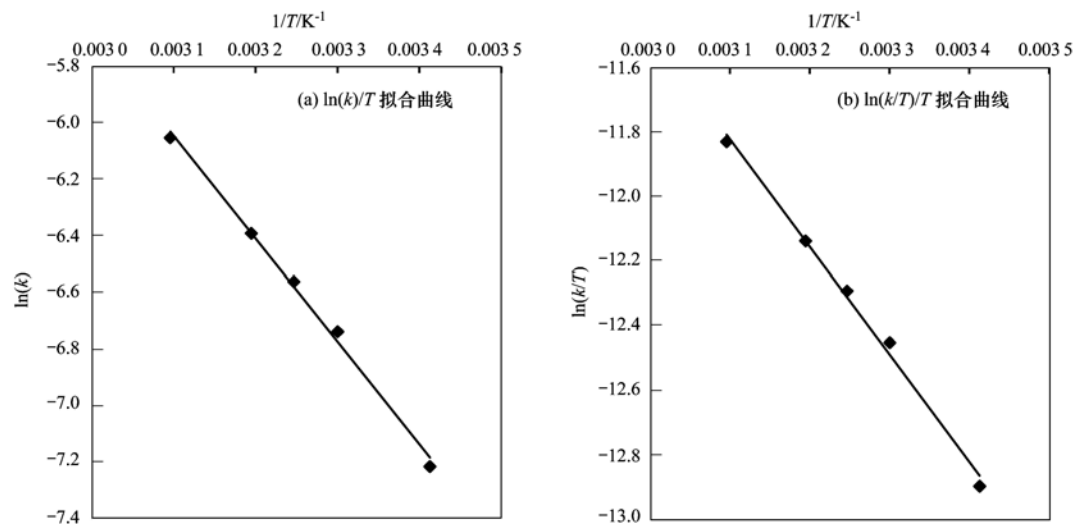


图 8 反应活化能 E_a 、焓变 ΔH 和熵变 ΔS

Fig. 8 Activation thermodynamics for 3,4-DCBTE degradation

表 2 反应的热力学参数计算值					
Table 2 Results of activation thermodynamics for 3,4-DCBTE degradation					
T/K	$k \times 10^{-3}/s^{-1}$	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S/J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$	$\Delta G/kJ \cdot mol^{-1}$
293	7.33	30.26	27.71	-153.99	72.83
303	11.83				74.37
308	14.12				75.14
313	16.73				75.91
323	23.48				77.45

表 3 不同影响因素下 3,4-二氯三氟甲苯降解的动力学模拟结果							
Table 3 Results of dynamics simulation of 3,4-DCBTE degradation under different influence factors							
反应温度/ $^{\circ}C$	k $/min^{-1}$	pH	k $/min^{-1}$	H ₂ O ₂ $/mg \cdot L^{-1}$	k $/min^{-1}$	催化剂 $/g \cdot L^{-1}$	k $/min^{-1}$
20	0.044 0	2	0.146 6	7.5	0.040 8	0.1	0.037 8
30	0.071 0	3	0.128 9	15	0.071 0	0.3	0.021 0
35	0.084 7	4	0.071 0	45	0.132 3	0.5	0.071 0
40	0.100 4	5	0.043 3	75	0.084 1	1.0	0.040 8
50	0.140 9	7	0.019 5	105	0.063 4	1.5	0.035 3

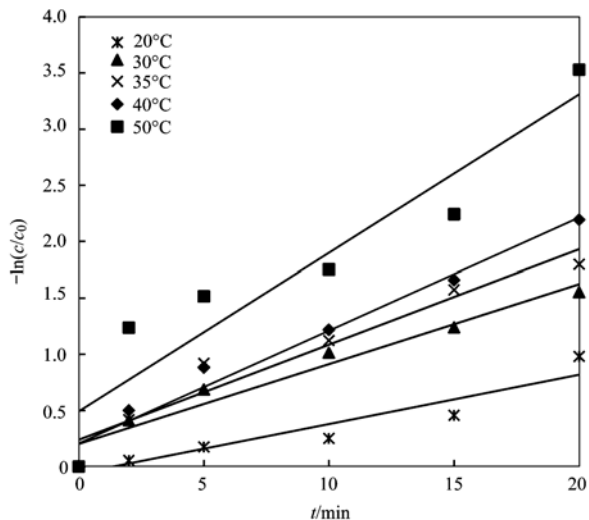


图 9 不同温度下 3,4-二氯三氟甲苯降解的动力学模拟

Fig. 9 Dynamics simulation of 3,4-DCBTE degradation under different temperatures

加量为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应速率最快。

图 9 所示不同温度时,3,4-二氯三氟甲苯降解反应的一级动力学模拟。由于反应在 20 min 之后,污染物降解基本完成所以只选择前 20 min 反应进行模拟。当温度升高时,反应的 k 值不断增大,表示反应的速率增加,且温度越高拟合效果越好,这表示当反应进行时,温度越高,其他因素越不易对反应产生较大影响。最适条件下的 R^2 值说明反应符合一级动力学,但是易受反应条件影响。

3 结论

(1) 本研究采用的纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 催化剂对于非均相类 Fenton 体系处理饱和 3,4-二氯三氟甲苯水溶液有很好的催化效果,反应条件允许范围较

宽,是一种具有创新性和实用性的类 Fenton 体系催化剂。

(2) 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 作为反应的催化剂催化非均相类 Fenton 体系处理饱和 3,4-二氯三氟甲苯水溶液时,在 50°C 、 $\text{pH} = 5$ 、 H_2O_2 投加量为 $45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂投加量为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应的去除率最大可以达到 99.64%。

(3) 非均相类 Fenton 体系处理 3,4-二氯三氟甲苯的反应符合一级动力学,纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 作为催化剂催化反应时的活化能低于类似的普通化学反应的活化能范围,说明催化剂有较好的降低反应活化能的效果。

参考文献:

- [1] 周亚梁, 黄东月. 芬顿反应技术的类型及研究进展[J]. 广东化工, 2013, **40**(1): 74.
- [2] 徐乐瑾. 非均相 Fenton 氧化法降解氯酚类有机污染物[D]. 北京: 清华大学, 2012.
- [3] Deng J H, Jiang J Y, Zhang Y Y, *et al.* FeVO_4 as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **84**(3-4): 468-473.
- [4] 张钰, 顾彦, 杨慧, 等. 赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物[J]. 环境科学, 2012, **33**(4): 1247-1251.
- [5] 张瑛洁, 马军, 陈雷, 等. 树脂负载草酸铁光助类芬顿降解水中孔雀石绿[J]. 环境科学, 2009, **30**(12): 3609-3613.
- [6] 矫彩山, 彭美媛, 王中伟, 等. 我国农药废水的处理现状及发展趋势[J]. 农药, 2007, **46**(2): 111-114.
- [7] 宋晓岚, 邱冠周, 曲鹏. 纳米 CeO_2 在热处理过程中的结构和性能变化[J]. 中国有色金属学报, 2004, **14**(11): 1934-1939.
- [8] Yee A, Morrison S J, Idriss H. The reactions of ethanol over M/CeO_2 catalysts: Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO_2 [J]. *Catalysis Today*, 2000, **63**(2-4): 327-335.
- [9] 向锋. 一级动力学反应方程参数估计中若干问题的讨论[J]. 农村生态环境, 1998, **14**(3): 20-25.
- [10] Tang S, Yang Q, Shang H T, *et al.* Removal of nitrate by autotrophic denitrifying bacteria: optimization, kinetics and thermodynamics study [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2010, **19**(12B): 3193-3198.
- [11] 卫建军. 纳米级 Pd/Fe 双金属对水中氯酚的催化脱氯研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004. 1-122.
- [12] 程荣, 王建龙, 张伟贤. 纳米金属铁降解有机卤化物的研究进展[J]. 化学进展, 2004, **18**(1): 93-99.
- [13] Arslan-Alaton I, Tureli G, Olmez-Hanci T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, **202**(2-3): 142-153.
- [14] Costa R C C, Moura F C C, Ardisson J D, *et al.* Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites prepared by controlled reduction of iron oxides [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **83**(1-2): 131-139.
- [15] Hassan H, Hameed B H. Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**(3): 912-918.
- [16] Hu X B, Liu B Z, Deng Y H, *et al.* Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17α -methyltestosterone on nano $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **107**(3-4): 274-283.
- [17] Panda N, Sahoo H, Mohapatra S. Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(1): 359-365.
- [18] Wang J L, Wan W. Optimization of fermentative hydrogen production process by response surface methodology [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**(23): 6976-6984.
- [19] Wang J L, Wan W. Optimization of fermentative hydrogen production process using genetic algorithm based on neural network and response surface methodology [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(1): 255-261.
- [20] Yan H, Zhang J C, You C X, *et al.* Influences of different synthesis conditions on properties of Fe_3O_4 nanoparticles [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **113**(1): 46-52.
- [21] Zhang S X, Zhao X L, Niu H Y, *et al.* Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3): 560-566.
- [22] Zhou T, Li Y Z, Ji J, *et al.* Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron $/\text{H}_2\text{O}_2$ Fenton-like system: Kinetic, pathway and effect factors [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, **62**(3): 551-558.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Zhang L Z, Zeng H H, Zeng Y M, *et al.* Heterogeneous Fenton-like degradation of 4-chlorophenol using a novel Fe^{III} -containing polyoxometalate as the catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **392**(1): 202-207.

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, TAN 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