

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第3期

Vol.38 No.3

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国人为源挥发性有机物反应性排放清单	梁小明, 张嘉妮, 陈小方, 石田立, 孙西勃, 范丽雅, 叶代启 (845)
上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征	高爽, 张坤, 高松, 修光利, 程娜, 潘研 (855)
京津冀地区主要排放源减排对 PM _{2.5} 污染改善贡献评估	吴文景, 常兴, 邢佳, 王书肖, 郝吉明 (867)
北京冬季 PM _{2.5} 中金属元素浓度特征和来源分析	乔宝文, 刘子锐, 胡波, 刘景云, 逢妮妮, 吴方堃, 徐仲均, 王跃思 (876)
2015 年石家庄市采暖期一次重污染过程细颗粒物在线来源解析	路娜, 李治国, 周静博, 赵鑫, 杨丽丽, 冯媛, 靳伟 (884)
利用 SPAMS 研究南宁市四季细颗粒物的化学成分及污染来源	刘慧琳, 陈志明, 毛敬英, 梁桂云, 黄炯丽, 李宏姣, 杨俊超, 莫招育 (894)
南半球海洋大气气溶胶单颗粒的理化特性分析	迟建伟, 李传金, 孙俊英, 张剑, 王辉, 王瀚韬, 李卫军 (903)
喷泉产生的细菌气溶胶空间分布特性	张崇森, 袁琳, 许鹏程, 刘可欣 (911)
生物滴滤塔净化含硫混合废气	叶杰旭, 缪孝平, 诸葛蕾, 赵翔宇, 江宁馨, 章晶晓, 陈东之, 陈建孟 (918)
西安城市不同功能区街道灰尘磁学特征及环境污染分析	房妮, 张俊辉, 王瑾, 姜珊, 夏敦胜 (924)
城乡交错带典型溪流沟渠沉积物氮污染特征及硝化-反硝化潜力	秦如彬, 李如忠, 高苏蒂, 张瑞钢 (936)
三峡库区小江支流沉积物硝化反硝化速率在蓄水期和泄水期的特征	王静, 刘洪杰, 雷禹, 徐晶, 宋立岩, 李勇 (946)
隔河岩水库二氧化碳通量时空变化及影响因素	赵登忠, 谭德宝, 李翀, 申邵洪 (954)
白洋淀多环芳烃与有机氯农药季节性污染特征及来源分析	王乙震, 张俊, 周绪申, 孔凡青, 徐铭霞 (964)
唐山陡河水库沉积物汞的分布、来源及污染评价	吴婷婷, 王明猛, 陈旭锋, 刘文利, 李太山, 闫海鱼, 何天容, 李仲根 (979)
三峡库区消落带优势草本植物淹水后汞的释放特征	邓晗, 张翔, 张成, 王永敏, 王定勇 (987)
电镀厂周边地表水中重金属分布特征及健康风险评估	余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 黄庭, 尹伊梦, 赵珍丽 (993)
九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险	林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 韩璐 (1002)
厦门筼筮湖表层沉积物金属元素赋存形态及污染评价	杨秋丽, 于瑞莲, 胡恭任, 林承奇, 韩璐 (1010)
龙口市污水灌溉区农田重金属来源、空间分布及污染评价	李春芳, 王菲, 曹文涛, 潘健, 吕建树, 吴泉源 (1018)
碳化稻壳-铁锰氧化菌耦合净化严寒村高铁锰地下水效能与机制	孙楠, 湛燕丽, 张颖, 鲁岩, 宋秋霞, 李春艳, 姜昭 (1028)
高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成势	张赛, 胡学斌, 古励, 李莉, 郭显强 (1038)
预处理对短流程超滤工艺不可逆膜污染影响的中试试验	杨海燕, 邢加建, 王灿, 孙国胜, 赵焱, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1046)
Cu-Al ₂ O ₃ 中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物	徐丹, 张丽丽, 柳丽芬 (1054)
过硫酸钾氧化去除 Cu(CN) ₂ 中的氰污染物	王云飞, 李一兵, 王彦斌, 齐璠静, 赵凯, 田世超, 郭涛, 关伟, 赵旭 (1061)
微生物燃料电池强化去除农药 2,4-二氯苯氧乙酸及同步产电性能	全向春, 全燕苹, 肖竹天 (1067)
桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征	李超, 朱宗强, 曹爽, 朱义年, 谭笑, 丁慧 (1074)
基于 A ² /O 处理工艺的生活污水的成组生物毒性评价	张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1084)
污水氮浓度对粉绿狐尾藻去氮能力的影响	马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭碧玲, 孙学成, 吴金水 (1093)
全海水盐度抑制下厌氧氨氧化工艺的恢复特性	齐泮晴, 于德爽, 李津, 管勇杰, 魏思佳 (1102)
饥饿对疏自养反硝化反应器生物群落结构的影响	李芳芳, 施春红, 李海波, 袁蓉芳, 马方曙 (1109)
快速启动厌氧氨氧化工艺	闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, 程朝阳 (1116)
一种 CANON 工艺处理低氨氮废水的新模式	完颜德卿, 袁怡, 李祥, 毕贞 (1122)
侧流磷回收对低溶解氧 EBPR 系统性能的影响	马娟, 宋璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟 (1130)
厌氧氨氧化污泥群体感应信号分子检测及影响研究	陈舒涵, 李安婕, 王越兴, 吴玲娟 (1137)
有机负荷对醋糟厌氧消化系统启动的影响	戴晓虎, 于春晓, 李宁, 董滨, 戴翎翎 (1144)
过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制	白润英, 陈湛, 张伟军, 王东升 (1151)
不同工况蚯蚓人工湿地表层污泥处理效果	董梦珂, 李怀正, 徐一啸 (1159)
全氟辛酸对大肠杆菌的氧化胁迫和膜损伤	杨蒙, 李伟, 叶锦韶, 龙焰, 秦华明 (1167)
纳米银在环境水样和实验介质中的理化性质和毒性效应	衣俊, 程金平 (1173)
血吸虫病疫区鱼体器官中氯苯化合物的污染特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 张盼伟, 刘巧娜, 赵晓辉, 李东佼, 任敏, 赵丹丹 (1182)
纳米沸石对大白菜生长、抗氧化酶活性及镉形态、含量的影响	秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟苏琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1189)
利用 <i>in vitro</i> 方法研究不同铁矿对土壤砷生物可给性的影响	钟松雄, 尹光彩, 黄润林, 何宏飞, 陈志良, 林亲铁, 王文科 (1201)
不锈钢电极对重金属污染土壤的强化电动修复及电极腐蚀结晶现象与机制	温东东, 付融冰, 张卫, 顾莹莹 (1209)
施用无害化污泥影响土壤碳库组分和碳库管理指数的演变	刘晓, 黄林, 郭康莉, 张雪凌, 杨俊诚, 姜慧敏, 张建峰 (1218)
施氮和水分管理对光合碳在土壤-水稻系统间分配的量化研究	王婷婷, 祝贞科, 朱捍华, 汤珍珠, 庞静, 李宝珍, 苏以荣, 葛体达, 吴金水 (1227)
模拟酸雨对次生林土壤呼吸及异养呼吸的影响	陈书涛, 孙鹭, 桑琳, 胡正华 (1235)
土壤硝化和反硝化微生物群落及活性对大气 CO ₂ 浓度和温度升高的响应	刘远, 王光利, 李恋卿, 潘根兴 (1245)
岩性对喀斯特灌丛土壤固氮菌与丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧 (1253)
板栗产区有机堆肥产物磷形态特征及其对叶片磷含量的影响	宋影, 郭素娟, 张丽, 孙慧娟, 谢明明, 武燕奇, 王静 (1262)
酸性物质对猪粪秸秆堆肥过程中氮素转化的影响	姜继超, 尧倩 (1272)
《环境科学》征稿简则 (1092)	
《环境科学》征订启事 (1158)	
信息 (1166, 1261, 1271)	

Cu-Al₂O₃ 中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物

徐丹¹, 张丽丽^{2*}, 柳丽芬¹

(1. 大连理工大学食品与环境学院, 盘锦 124221; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 为解决传统铁基芬顿催化剂在水体通常酸碱(pH > 6)条件下活性低的问题, 采用简单共沉淀法制备了 Cu 掺杂的 Al₂O₃ 类芬顿催化剂。通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)和紫外可见(UV-vis)吸收光谱分析表明, Cu-Al₂O₃ 中铜掺杂的质量分数低于 4.77% 时, 催化剂中铜主要以 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 的形式共存于 Al₂O₃ 的骨架结构中, 形成 Al—O—Cu 键; 过量的铜掺杂会导致外骨架铜物种如铜氧化物团簇的存在。以难降解有机污染物 2-氯苯酚(2-chlorophenol, 2-CP)和染料罗丹明 B(Rhodamine B, RhB)为目标污染物, 对 Cu-Al₂O₃ 的类芬顿催化性能进行了详细地研究。结果表明, 骨架铜物种在中性温和条件下对 2-CP 和 RhB 显示出很高的催化去除效率和稳定性, 反应 2 h, Cu-Al₂O₃ (Cu 质量分数 4.77%) 对 2-CP 的去除率达到 54%, 相应的 TOC 去除率达到 49%, 而铜离子溶出浓度仅为 0.025 5 mg·L⁻¹, 而 Cu-Al₂O₃ (Cu 质量分数 7.58%) 由于外骨架铜的存在导致催化活性增加缓慢和稳定性下降。ESR 测试结果表明, ·OH 和 HO₂⁻/O₂⁻ 是反应中主要的活性物种。

关键词: Cu-Al₂O₃; 类芬顿催化剂; 骨架铜; 有机污染物; 活性物种

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)03-1054-07 DOI: 10.13227/j.hjks.201608058

Fenton-like Catalytic Removal of Organic Pollutants in Water by Framework Cu in Cu-Al₂O₃

XU Dan¹, ZHANG Li-li^{2*}, LIU Li-fen¹

(1. School of Food and Environment, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: To address the problem of low activity for Fe-based Fenton-like catalysts at neutral pH, Cu-Al₂O₃ Fenton-like catalyst was prepared by a simple co-precipitation method. The samples were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and diffuse reflectance UV-vis spectra (UV-vis DRS). The results showed that both Cu²⁺ and Cu⁺ mainly existed in the bulk framework of Al₂O₃ for Cu-Al₂O₃ with appropriate Cu doping (lower than 4.77% Cu), forming the bond of Al—O—Cu, while excessive Cu doping in Al₂O₃ (e. g. 7.58% Cu) could result in the occurrence of extraframework Cu species. The Fenton-like catalytic performance of the prepared samples was evaluated by the degradation of 2-chlorophenol (2-CP) and Rhodamine B (RhB). The results showed that the catalyst with framework Cu species had high catalytic activity and stability for the degradation of 2-CP and RhB. After reaction for 2 h, the degradation rate of 2-CP reached up to 54% over Cu-Al₂O₃ (4.77% Cu) in the presence of H₂O₂, the corresponding TOC removal reached 49%, and the Cu release concentration was only 0.025 5 mg·L⁻¹. However, the existence of extraframework Cu in Al₂O₃ would lead to the reduction of the catalytic performance. ESR analysis showed that ·OH and HO₂⁻/O₂⁻ were the primary active species.

Key words: Cu-Al₂O₃; Fenton-like catalyst; framework Cu; organic pollutants; active species

作为高级催化氧化技术的一种, 芬顿氧化法由于能够快速产生高浓度的羟基自由基(·OH), 通常作为生物氧化的前处理或后处理单元技术应用于难降解工业废水处理和饮用水深度净化^[1]。均相芬顿反应虽然催化效率较高, 但进出水不仅需要大量的酸碱调节 pH, 而且处理过程中产生大量的铁泥, 不仅造成二次污染, 还使废水处理成本大幅度提高^[2]。而非均相芬顿反应由于可以克服这些缺点而逐渐引起研究者的广泛关注。非均相芬顿催化反应的关键是高效稳定催化剂的研发。目前国内外所研制的非均相芬顿催化剂多是含铁的固相催化剂, 如铁氧化物和金属复合氧化物^[3,4]、铁离子或铁氧化物负载于分子筛、

黏土、碳材料等^[5,6]。这些非均相芬顿催化剂在 pH 4~5 的条件下, 实现了 Fe(II)/Fe(III) 循环, 减少了污泥的产生, 提高了催化效率。但是在 pH > 6, 水体通常酸碱条件下, Fe(III) 难以被 H₂O₂ 还原为 Fe(II), 其速率常数仅为 0.001~0.02 L·(mol·s)⁻¹^[7], 限制了芬顿反应速率, 通常需要光、电、超声等外能辅助。根据已有报道, Cu⁺ 可以催化 H₂O₂ 分解产生羟基自

收稿日期: 2016-08-09; 修订日期: 2016-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(21407165, 51538013); 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室课题项目(15Z04KLDWST)

作者简介: 徐丹(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为非均相芬顿催化氧化, E-mail: 1552599143@qq.com

* 通信作者, E-mail: llzhang@rcees.ac.cn

由基($\cdot\text{OH}$)^[8],其反应速率常数为 $4.1 \times 10^3 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 比 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应的速率常数 $76 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 高将近 2 个数量级,而且 Cu^{2+} 可以与 H_2O_2 作用转化为 Cu^+ ,其反应速率常数为 $460 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[9,10],远远高于 Fe^{3+} 还原返回到 Fe^{2+} 的速率常数,所以 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 较容易循环.但是, Cu^+ 在水中的不稳定性限制了其应用. Cu^+ 和 Cu^{2+} 的固定化是铜基芬顿催化剂应用的关键.国内外对铜基多相芬顿催化剂的研发已经取得了一些进展,主要包括两种类型:一类是复合氧化物,如 CuFeO_2 ^[11]、Cu 掺杂 αFeOOH ^[12]、 CuFe_2O_4 ^[13] 等.另一类是铜离子或铜氧化物负载于金属氧化物^[14,15]、分子筛(如 Y 和 SBA-15)^[16,17]、黏土^[18]、活性炭^[19] 等.目前所报道的这些含铜类芬顿催化剂的结构中铜主要以 Cu^{2+} 离子或者氧化铜的形式存在,虽然实现了在近中性温和条件下进行催化反应,但是仍然存在铜离子溶出严重、 H_2O_2 无效分解产生氧气的问题,导致催化效率低, H_2O_2 消耗量过大.有研究发现 Cu^+ 和 Cu^{2+} 可以稳定地共存于 LaTiO_3 结构中,在 pH 4~9 的范围内对罗丹明 B 的脱色均显示出较高的芬顿催化效率^[20].其原因之一是催化剂结构中 Cu^+ 和 Cu^{2+} 在常温条件下易于发生循环反应,加速界面电子转移,从而提高了芬顿反应效率和催化剂稳定性.本文针对水中难降解有机污染物的去除问题,以酚类化合物 2-氯苯酚(2-chlorophenol, 2-CP) 和染料罗丹明 B(Rhodamine B, RhB) 为模型污染物,通过简单的共沉淀法将 Cu^{2+} 和 Cu^+ 共同掺入 Al_2O_3 的骨架结构中,得到高活性高稳定性的非均相类芬顿催化剂,系统地研究了其结构特征和催化特性,并提出了其催化反应机制.

1 材料与方法

1.1 实验材料及试剂

三水硝酸铜,九水硝酸铝,氨水(25%),2-氯苯酚(2-CP),过氧化氢(H_2O_2 ,质量分数 30%)均购自国药集团化学试剂有限公司;5-叔丁羧基-5-甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(5-tert-butoxycarbonyl-5-methyl-1-pyrroline-*N*-oxide, BMPO)来自于 Sigma Aldrich 公司;所有化学试剂至少是分析纯.

1.2 催化剂的制备

$\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 的制备如下:准确称取 1.88 g 九水硝酸铝和 0.12 g 三水硝酸铜,溶于去离子水.逐滴加入氨水(25%),调 pH 至 9.0,80℃ 水浴搅拌过夜,然后离心,水洗 3 次,干燥,得到的材料在 500℃

空气条件下煅烧 4 h,得到绿色的 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 样品.此外,利用硝酸和氢氟酸溶解材料,然后通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, OPTIMA 2000 Perkin Elmer Co.)测定材料中铜的含量,计算得到此制备过程所得催化剂中铜的质量分数约为 4.77%.通过改变铜盐的投加量,可制备得到不同 Cu 掺杂量的 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$.为了对比,在不加铜盐的情况下,制备得到纯 Al_2O_3 .

1.3 催化剂的表征

采用 Scintag-XDS-2000 型 X 射线衍射仪测定了催化剂的晶体结构;采用英国 Kratos 公司 AXIS Ultra X 射线光电子能谱(XPS)对 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 表面各元素形态及含量进行分析;Cu 的 K 边(8.979 keV)扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)谱图采用上海光源同步辐射装置(SSRF)在室温光束传输模式(BL14W1)下测定;采用 Hitachi U-3900 型紫外-可见分光光度计测定固体催化剂的紫外可见漫反射吸收光谱.

1.4 催化剂类芬顿催化降解有机污染物

以 2-CP 和 RhB 为目标物考察所制备样品的类芬顿催化性能.①对 2-CP 的降解:室温下将 0.07 g 催化剂加入到 50 mL 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2-CP 溶液中,于暗处搅拌 20 min,使其达到吸附平衡.然后加入 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$,进行类芬顿催化降解.溶液初始 pH = 6.5,由于整个反应过程中 pH 基本不发生变化,因此反应过程中不调节溶液 pH.每隔固定时间取样,经 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤,然后用高效液相色谱仪(1200 series; Agilent)测定 2-CP 的浓度.测定条件为:Zorbax SB-Aq 柱($5 \mu\text{m}$, $4.6 \times 250 \text{ mm}$; Agilent),检测波长为 275 nm;流动相为甲醇:水(60:40),进样量为 $20 \mu\text{L}$,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.②对 RhB 的降解:室温下将 0.025 g 催化剂加入到 50 mL 浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液中,暗吸附 20 min 后,加入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$,进行类芬顿催化降解,反应过程中不调节溶液 pH.每隔固定时间取样,离心后立即用紫外可见光谱仪(Hitachi U3900)在最大吸收波长处测定其浓度.总有机碳(TOC)用 TOC-V_{CPH}(Shimadzu)总有机碳分析仪测定.使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, OPTIMA 2000 Perkin Elmer Co.)分析反应过程中溶液里金属离子的浓度.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

通过简单的共沉淀法制备得到一系列铜掺杂铝

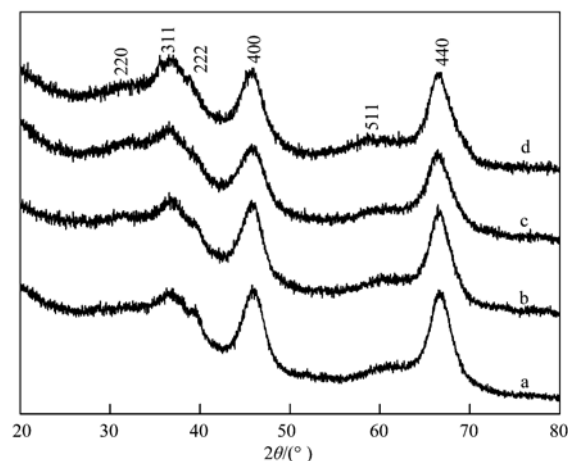
氧化物催化剂,图1为不同样品的X射线衍射(XRD)图谱.不同铜含量的催化剂样品 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (Cu所占质量分数:3.53%、4.77%、7.58%)的衍射峰与未掺杂铝氧化物具有相同的晶型结构,根据X射线衍射标准谱图对比可知,所制备样品 Al_2O_3 和不同铜含量的 Al_2O_3 均显示 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 29-0063)晶相的(220)、(311)、(222)、(400)、(511)和(440)的特征衍射峰,且没有含铜或铜氧化物杂峰的出现,这可能由于铜物种在 Al_2O_3 表面分散性良好、以无定形态存在或者取代Al进入 Al_2O_3 结构中.此外,如表1所示,随着 Al_2O_3 中铜的质量分数增加到4.77%,样品的晶格参数明显地增加,而当铜的质量分数进一步增加到7.58%时,晶格参数仅略微增加.由于 Cu^{2+} 或 Cu^+ 的离子半径均比 Al^{3+} 大,以上晶格参数的明显增加说明Cu取代Al进入 Al_2O_3 的晶格中,暗示Al—O—Cu键在 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 中的形成.而晶格参数的略微增加说明铜含量高于4.77%的部分几乎没有取代Al进入晶格结构中.

表1 不同样品的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of different samples

样品	Cu 的质量分数 /%	晶格参数	
		a、b、c/nm	α 、 β 、 $\gamma/^\circ$
Al_2O_3	0	0.79135	90
$\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$	3.53	0.79266	90
	4.77	0.79321	90
	7.58	0.79331	90

进一步通过XPS分析了 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 表面元素形态,见图2. $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (4.77% Cu)的 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 光电子能谱可以利用XPS分峰软件进行拟合分峰,由分峰谱可以看出,该催化剂表面存在 Cu^{2+} (934.6 eV)和低价Cu (932.7 eV)^[21]. Cu^{2+} 也可以由941.3 ~ 943.5 eV范围的伴峰来确定.由于低价Cu物种

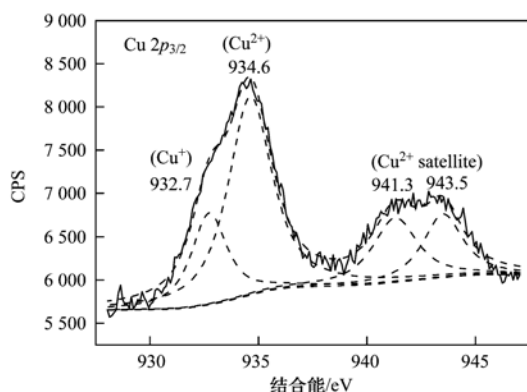
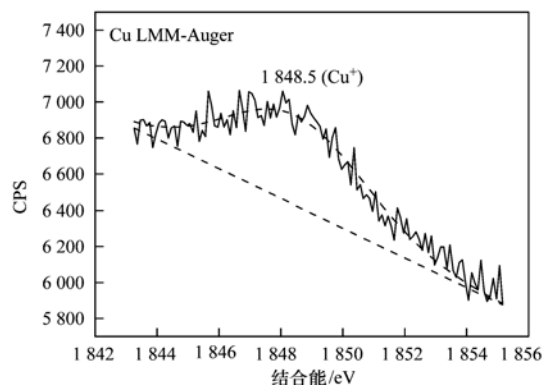


a. Al_2O_3 ; b. $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (3.53% Cu);
c. $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (4.77% Cu); d. $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (7.58% Cu)

图1 不同催化剂的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of different catalysts

(即 Cu^0 或 Cu^+) 的结合能很相近,因此它们难以由单一的XPS数据来确定,而需要由俄歇参数来分辨还原性Cu物种^[22].通过俄歇电子能谱(AES)进行进一步的测定,俄歇参数为1848.5 eV证实 Cu^+ 的存在^[23].催化剂表面 Cu^{2+} 和 Cu^+ 的原子比约为2.64:1.此外,根据XPS分析结果,表面Cu/Al原子比为1/19.5,略高于体相Cu/Al原子比(1/24.1),这说明 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (4.77% Cu)中铜比较均匀地分散于体相中,即Cu很可能部分取代Al进入 Al_2O_3 晶格中.如图3所示,进一步从 Al_2O_3 的 $\text{Al } 2p$ XPS谱图中可以看出,Al 2p的结合能为74.3 eV,归属于Al—O—Al中 Al^{3+} 的特征峰;当Cu引入 Al_2O_3 后,Al 2p的结合能降低为74.1 eV,说明Al周围的键合环境发生了变化,预示Al—O—Cu键的形成.不同样品中Cu的K边傅里叶变换EXAFS信号图如图4所示. $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (4.77% Cu)样品中出现了两个壳层,其中一个壳层在0.144 nm附近,归属于Cu—O

图2 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (4.77% Cu)表面Cu的XPS谱图Fig. 2 XPS spectra of surface Cu for $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (4.77% Cu)

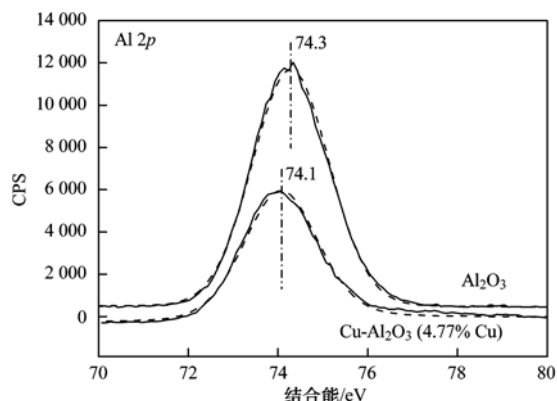
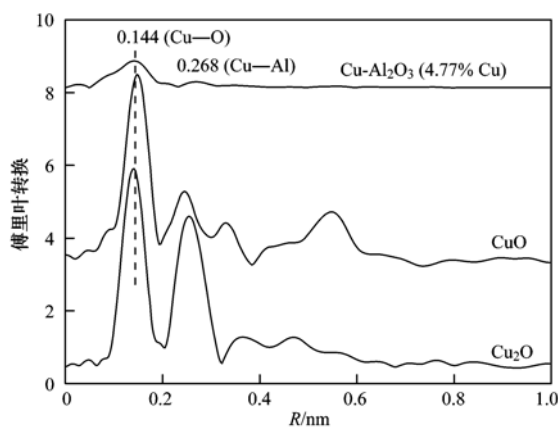
图3 Al₂O₃ 和 Cu-Al₂O₃ (4.77% Cu) 表面 Al 的 XPS 谱图Fig. 3 XPS spectra of surface Al for Al₂O₃ andCu-Al₂O₃ (4.77% Cu)

图4 不同样品的 Cu K 边 EXAFS 傅里叶变换谱图

Fig. 4 Fourier transforms of Cu K-edge EXAFS for different samples

壳层^[24]. 另一个壳层位于 0.268 nm, 比 CuO (0.244 nm) 和 Cu₂O (0.255 nm) 中的 Cu—Cu 壳层都长^[25], 说明该壳层归属于 Cu—Al 壳层, 即 Cu-Al₂O₃ (4.77% Cu) 中形成了 Al—O—Cu 键.

另外, 铜在 Cu-Al₂O₃ 中的形态通过 UV-vis DRS 进一步地测定 (图 5). 与未掺杂的 Al₂O₃ 相比, Cu-

Al₂O₃ 在 750 nm 左右出现一个明显的吸收带, 这是 Cu²⁺ 在尖晶石晶格八面体位点的电子转换产生的^[26], 说明铜掺杂进入了 Al₂O₃ 晶格, 进一步说明了 Al—O—Cu 键的形成. 此外, Cu-Al₂O₃ (7.58% Cu) 在 520 nm 左右的紫外可见吸收明显增加, 这是外骨架铜聚物或者铜氧化物团簇存在导致的, 说明过量的 Cu 掺杂致使催化剂中外骨架铜氧化物的存在.

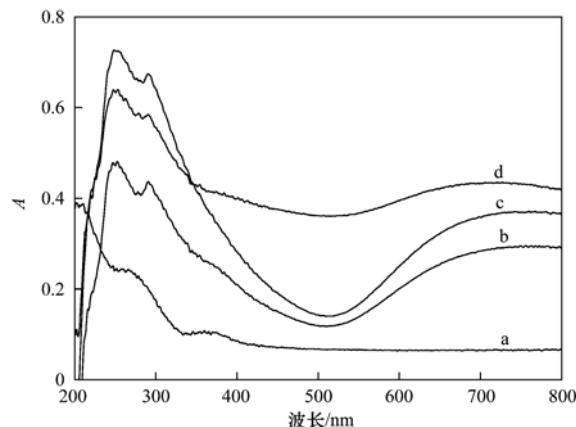
a. Al₂O₃; b. Cu-Al₂O₃ (3.53% Cu);c. Cu-Al₂O₃ (4.77% Cu); d. Cu-Al₂O₃ (7.58% Cu)

图5 不同催化剂的 UV-vis DRS 谱图

Fig. 5 UV-vis DRS spectra of different catalysts

2.2 Cu-Al₂O₃ 类芬顿催化降解有机污染物的活性及稳定性

催化剂的催化活性和稳定性是评价催化剂催化性能的两个主要因素. 图 6 显示了不同催化剂对 2-CP 的催化降解和矿化情况. 从中可以看出, 在 H₂O₂ 存在下, 未掺杂的 Al₂O₃ 对 2-CP 几乎无降解作用. 随着 Cu 掺杂量的增加, 催化剂的催化活性呈现逐渐增加的趋势, 催化反应 120 min, 对 2-CP 底物的去除率由 Cu-Al₂O₃ (3.53% Cu) 的 30% 提高到

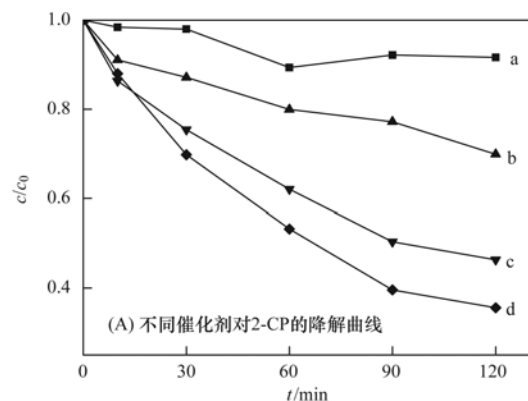
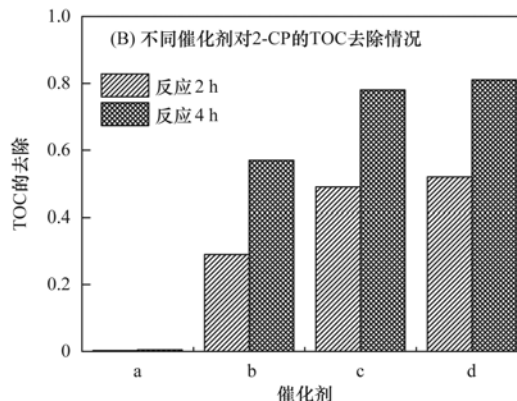
a. Al₂O₃; b. Cu-Al₂O₃ (3.53% Cu); c. Cu-Al₂O₃ (4.77% Cu); d. Cu-Al₂O₃ (7.58% Cu)

图6 Cu 掺杂量对催化剂类芬顿催化降解和矿化 2-CP 的影响

Fig. 6 Effect of Cu dosage in Al₂O₃ on the Fenton-like catalytic degradation and mineralization of 2-CP

$\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (4.77% Cu) 的 54%, 而继续增加 Cu 的掺杂量, 催化活性的增加变缓, $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (7.58% Cu) 对 2-CP 底物的去除率约为 64%. Cu 掺杂量对催化剂矿化活性的影响呈现同样的趋势, 反应 2 h, $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (3.53%, 4.77%, 7.58% Cu) 对 2-CP 的 TOC 去除率分别为 29%、49% 和 52%, 进一步反应 4 h, TOC 去除率可分别达到 57%、78% 和 81%. 对比反应 2 h 内 2-CP 底物和 TOC 的去除率, 可以看出 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (3.53%, 4.77% Cu) 几乎能够同步去除 2-CP 底物和 TOC, 说明骨架铜物种对 2-CP 具有显著地矿化效果, 而 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (7.58% Cu) 中外骨架铜物种的存在对 2-CP 底物去除具有一定的效果, 而对 TOC 的去除效果不显著.

反应过程中金属离子的溶出是评价催化剂稳定性的一个重要因素. 图 7 考察了不同催化剂 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (3.53%、4.77%、7.58% Cu) 催化降解 2-CP 反应 2 h 后的金属溶出情况. 从中可知, 在反应过程中不同催化剂的铝溶出量很少, 可以忽略不计. 而随着催化剂中 Cu 掺杂量的增加, 催化剂的铜溶出量逐渐增加, $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (3.53% Cu) 在反应过程中没有检测到铜离子溶出, 反应 2 h 后, $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (4.77% Cu) 的反应溶液中铜离子浓度约为 $0.0255 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (7.58% Cu) 体系中铜离子溶出量约为 $0.0945 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

类似地, 不同催化剂 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (3.53%、4.77%、7.58% Cu) 催化降解水中染料 RhB 的实验也证明相比 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (3.53% 和 7.58% Cu), $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (4.77% Cu) 具有较高的催化活性和较低的铜离子溶出 (见图 8). 由此可以确定 Cu 的最佳掺杂量为 4.77%. $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的结构表征已经表明 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (3.53%, 4.77% Cu) 中 Cu 主要以骨架

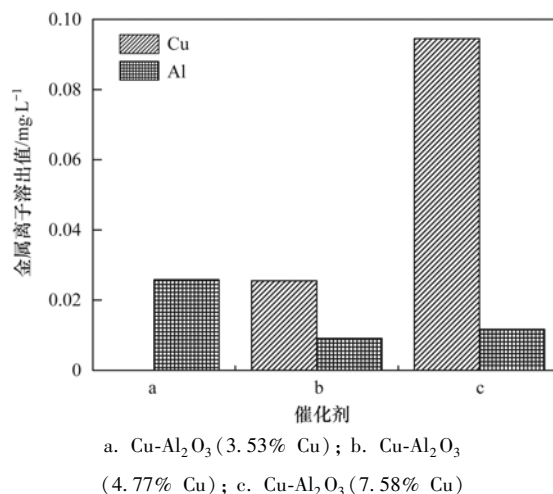


图 7 Cu 掺杂量对催化剂稳定性的影响

Fig. 7 Effect of Cu dosage in Al_2O_3 on the stability of catalysts

铜的形式存在, 而过量的 Cu 掺杂, 如 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (7.58% Cu), 将导致外骨架铜物种的存在, 这也是催化活性增加减慢和稳定性下降的主要原因.

2.3 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 的类芬顿催化机制

ESR 是测定短寿命自由基的一种非常有效的现代分析技术, 其测定信号有助于理解芬顿催化反应机理. 本实验中使用不饱和的抗磁性物质 BMPO 自旋捕捉剂与自由基生成寿命较长的自旋加合物而间接进行自由基的测定. 如图 9 所示, 在没有加入 H_2O_2 的条件下, 几乎没有自由基特征信号峰的生成, 加入 H_2O_2 , 在水体系中, 出现典型的 $\text{BMPO} \cdot \text{OH}$ 加合物信号 1:2:2:1 的四重峰. $\text{HO}_2^-/\text{O}_2^{\cdot-}$ 在水溶液中不稳定^[20], 所以在甲醇体系中进行 HO_2^- 的 ESR 测定. 由图 9 中可以看出, H_2O_2 存在体系的 ESR 波谱中检测到 $\text{BMPO} \cdot \text{HO}_2^-/\text{O}_2^{\cdot-}$ 加合物的特征峰. 活性氧物种的测定结果表明催化剂 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (4.77% Cu) 将 H_2O_2 分解成高活性的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2^-/\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由

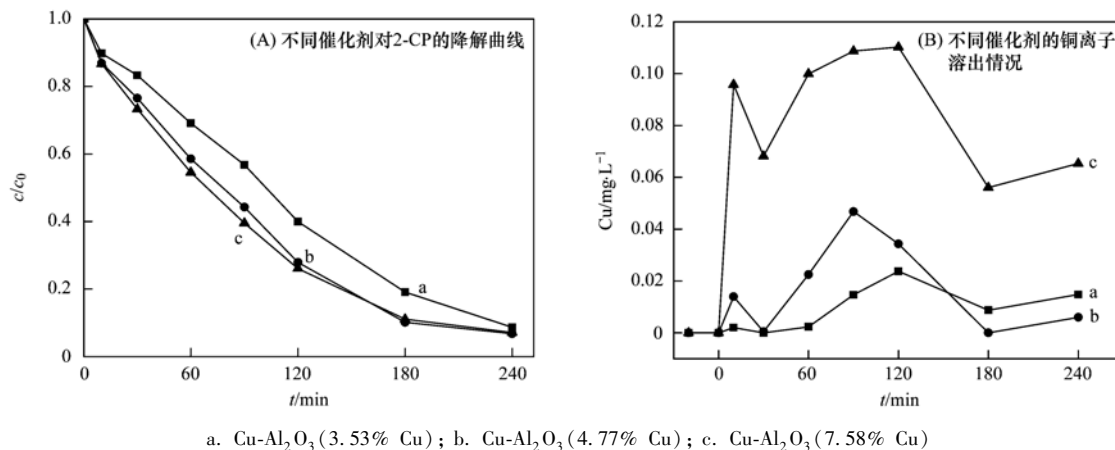


图 8 Cu 掺杂量对催化剂类芬顿催化降解 RhB 活性和稳定性的影响

Fig. 8 Effect of Cu dosage in Al_2O_3 on the Fenton-like activity stability of catalysts for the degradation of RhB

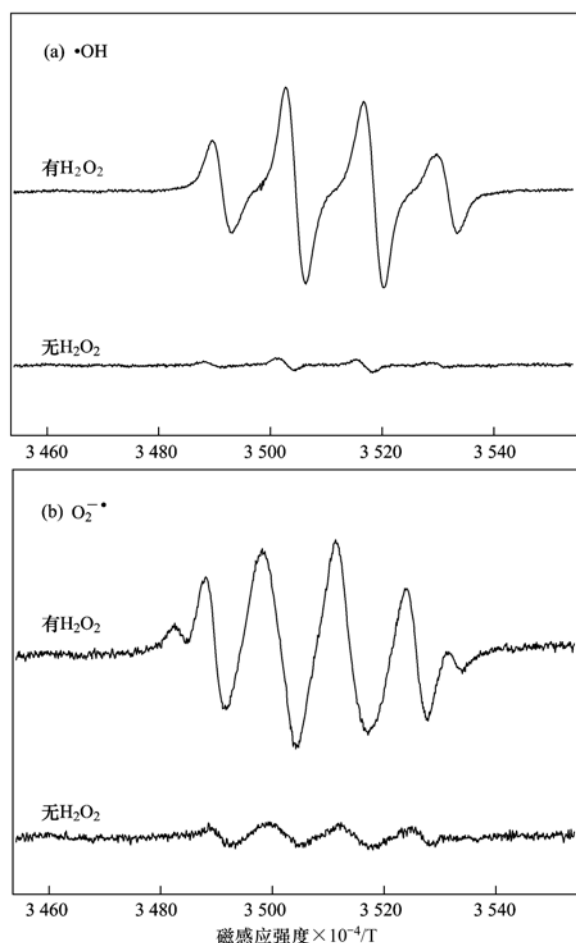


图9 Cu-Al₂O₃ (4.77% Cu)/H₂O₂ 体系中·OH和HO₂⁻/O₂^{·-}的生成情况

Fig. 9 BMPO spin trapping ESR spectra recorded in the dark at ambient temperature with Cu-Al₂O₃ (4.77% Cu) as catalyst in aqueous dispersion for BMPO-·OH and in methanol dispersion for BMPO-HO₂⁻/O₂^{·-}.

基。此外,根据XPS分析(图10),反应1、2 h和16 h后,Cu-Al₂O₃ (4.77% Cu)表面Cu²⁺和Cu⁺的原子比分别为0.71:1、0.62:1和1.47:1,相比反应前催

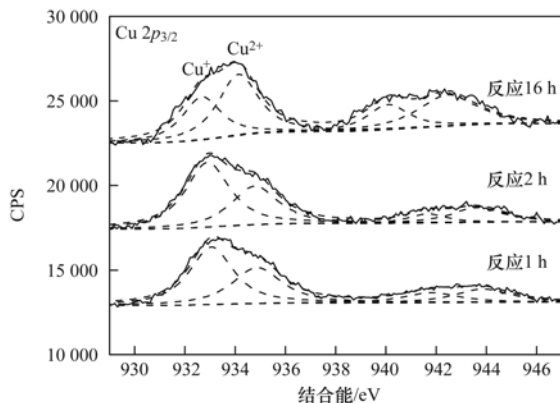


图10 反应后Cu-Al₂O₃ (4.77% Cu)表面Cu的XPS谱图

Fig. 10 XPS spectra of surface Cu for Cu-Al₂O₃ (4.77% Cu) after reaction

化剂表面Cu²⁺和Cu⁺的原子比2.64:1,可以看出反应过程中Cu²⁺迅速地还原为Cu⁺,最终Cu⁺又转化回Cu²⁺,此外,根据催化剂的表征结果,Cu²⁺和Cu⁺在Al₂O₃骨架结构中共存,而且催化反应后催化剂的铜离子溶出量非常低,说明催化剂在与H₂O₂相互作用的过程中,骨架铜物种Cu²⁺和Cu⁺能够快速地发生循环反应,加速电子转移,从而获得较高的芬顿催化效率和稳定性。

3 结论

(1)通过简单的共沉淀法制备了Cu掺杂的Al₂O₃类芬顿催化剂。结构表征结果表明铜主要以Cu²⁺和Cu⁺的形式共存于Al₂O₃的骨架结构中。

(2)铜的掺杂提高了催化剂类芬顿催化降解活性,其最佳掺杂量为4.77%;Cu-Al₂O₃中骨架铜的存在是提高催化活性和催化稳定性的主要原因。

(3)Cu-Al₂O₃类芬顿催化反应体系中,催化剂与H₂O₂相互作用,骨架铜物种Cu²⁺和Cu⁺能够快速地发生循环反应,催化H₂O₂产生·OH和HO₂⁻/O₂^{·-}。

参考文献:

- [1] Karthikeyan S, Gupta V K, Boopathy R, *et al.* A new approach for the degradation of high concentration of aromatic amine by heterocatalytic Fenton oxidation; kinetic and spectroscopic studies [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2012, **173**: 153-163.
- [2] 方嘉声, 于光认, 陈晓春, 等. 石墨烯掺杂分子筛负载氧化铁芬顿催化降解苯酚影响因素的研究[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(11): 3529-3537.
- [3] Fang J S, Yu G R, Chen X C, *et al.* The influence factors on the Fenton catalytic degradation of phenol using iron-loaded graphene modified molecular sieve catalyst [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(11): 3529-3537.
- [4] Wang M L, Fang G D, Liu P, *et al.* Fe₃O₄ @ β-CD nanocomposite as heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol (4-CP) [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **188**: 113-122.
- [5] Yang X J, Xu X M, Xu J, *et al.* Iron oxychloride (FeOCl): an efficient Fenton-like catalyst for producing hydroxyl radicals in degradation of organic contaminants [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(43): 16058-16061.
- [6] 宿程远, 李伟光, 刘兴哲, 等. 以海泡石为载体的双金属多相类芬顿催化剂的制备及表征[J]. *环境科学*, 2013, **34**(9): 3513-3519.
- [7] Su C Y, Li W G, Liu X Z, *et al.* Preparation bimetallic heterogeneous Fenton-like catalyst as sepiolite supported and its surface chemical characterization [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(9): 3513-3519.
- [8] 汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 等. 生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(3): 995-999.
- [9] Wang K B, Fang D, Xu Z H, *et al.* Biosynthetic schwertmannite

- as catalyst in Fenton-like reactions for degradation of Methyl Orange[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 995-999.
- [7] Wang Z H, Ma W H, Chen C C, *et al.* Light-assisted decomposition of dyes over iron-bearing soil clays in the presence of H_2O_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(2-3): 1246-1252.
- [8] 张剑桥, 迟惠中, 宋阳, 等. Ce^{3+} 与 Cu^{2+} 协同强化芬顿体系氧化苯酚的效能与机制研究[J]. *环境科学*, 2016, **37**(8): 3067-3072.
- Zhang J Q, Chi H Z, Song Y, *et al.* Synergistic enhancement on oxidation of phenol by Fenton processes by adding Ce^{3+} and Cu^{2+} ions[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(8): 3067-3072.
- [9] Pham A N, Xing G W, Miller C J, *et al.* Fenton-like copper redox chemistry revisited: hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, **301**: 54-64.
- [10] Nichela D A, Berkovic A M, Costante M R, *et al.* Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II) - and Fe(III) -based systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **228**: 1148-1157.
- [11] Zhang X Y, Ding Y B, Tang H Q, *et al.* Degradation of bisphenol a by hydrogen peroxide activated with CuFeO_2 microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: efficiency, stability and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **236**: 251-262.
- [12] Xu J G, Li Y Q, Yuan B L, *et al.* Large scale preparation of Cu-doped $\alpha\text{-FeOOH}$ nanoflowers and their photo-Fenton-like catalytic degradation of diclofenac sodium[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **291**: 174-183.
- [13] Fontecha-Cámara M A, Moreno-Castilla C, López-Ramón M V, *et al.* Mixed iron oxides as Fenton catalysts for gallic acid removal from aqueous solutions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **196**: 207-215.
- [14] Inchaurredo N S, Massa P, Fenoglio R, *et al.* Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **198-199**: 426-434.
- [15] Zhang Y T, Liu C, Xu B B, *et al.* Degradation of benzotriazole by a novel Fenton-like reaction with mesoporous Cu/MnO_2 : combination of adsorption and catalysis oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **199**: 447-457.
- [16] Singh L, Rekha P, Chand S. Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, **170**: 321-336.
- [17] Karthikeyan S, Pachamuthu M P, Isaacs M A, *et al.* Cu and Fe oxides dispersed on SBA-15: a Fenton type bimetallic catalyst for *N*, *N*-diethyl-*p*-phenyl diamine degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **199**: 323-330.
- [18] Zhou S W, Zhang C B, Hu X F, *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al-Fe-, Al-Cu-, and Al-Fe-Cu-pillared clays: sensitivity, kinetics and mechanism[J]. *Applied Clay Science*, 2014, **95**: 275-283.
- [19] Wang Y B, Zhao H Y, Zhao G H. Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **164**: 396-406.
- [20] Zhang L L, Nie Y L, Hu C, *et al.* Enhanced Fenton degradation of rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO_3 perovskite[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **125**: 418-424.
- [21] Gaudin P, Fioux P, Dorge S, *et al.* Formation and role of Cu^+ species on highly dispersed CuO/SBA-15 mesoporous materials for SO_x removal: an XPS study[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, **153**: 129-136.
- [22] Freitas I C, Damyanova S, Oliveira D C, *et al.* Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO_2 catalyst for ethanol dehydrogenation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **381**: 26-37.
- [23] Carrasco-Díaz M R, Castillejos-López E, Cerpa-Naranjo A, *et al.* Efficient removal of paracetamol using $\text{LaCu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Ti}$) perovskites as heterogeneous Fenton-like catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **304**: 408-418.
- [24] Gómez L E, Sollier B M, Mizrahi M D, *et al.* Preferential CO oxidation on $\text{Pt-Cu/Al}_2\text{O}_3$ catalysts with low Pt loadings[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(8): 3719-3729.
- [25] Zhang B, Yang C, Wang J Z, *et al.* PIXE, SR-XRD and EXAFS analysis of Cu-doped ZnO films[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2014, **332**: 126-129.
- [26] Fu L J, Yang H M. Tailoring the electronic structure of mesoporous spinel $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at atomic level: Cu-doped case[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(26): 14299-14315.

CONTENTS

Reactivity-based Anthropogenic VOCs Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (845)
Characteristics of Reactive VOCs Species During High Haze-Pollution Events in Suburban Area of Shanghai in Winter	GAO Shuang, ZHANG Kun, GAO Song, <i>et al.</i> (855)
Assessment of PM _{2.5} Pollution Mitigation due to Emission Reduction from Main Emission Sources in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Wen-jing, CHANG Xing, XING Jia, <i>et al.</i> (867)
Concentration Characteristics and Sources of Trace Metals in PM _{2.5} During Wintertime in Beijing	QIAO Bao-wen, LIU Zi-rui, HU Bo, <i>et al.</i> (876)
Online Source Analysis of Particulate Matter (PM _{2.5}) in a Heavy Pollution Process of Shijiazhuang City During Heating Period in 2015	LU Na, LI Zhi-guo, ZHOU Jing-bo, <i>et al.</i> (884)
Analysis of Chemical Composition and Pollution Source of the Fine Particulate Matter by the SPAMS in the Four Seasons in Nanning	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, MAO Jing-ying, <i>et al.</i> (894)
Physico-chemical Characteristics of Individual Aerosol Particles in Marine Atmosphere on South Hemisphere	CHI Jian-wei, LI Chuan-jin, SUN Jun-ying, <i>et al.</i> (903)
Characteristics of Spatial Distribution of Bacterial Aerosols Produced by Fountain	ZHANG Chong-miao, YUAN Lin, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (911)
Removal of Volatile Sulfur Odor by the Biotrickling Filter	YE Jie-xu, MIAO Xiao-ping, ZHUGE Lei, <i>et al.</i> (918)
Magnetic Characteristics and Environmental Pollution Analysis of Street Dust in Different Functional Zones of Xi'an City	FANG Ni, ZHANG Jun-hui, WANG Jin, <i>et al.</i> (924)
Pollution Characteristics and Nitrification and Denitrification Potential of Superficial Sediments from Streams in an Urban-Rural Fringe	QIN Ru-bin, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> (936)
Nitrification and Denitrification Rates in a Small Tributary, Nanhe River, of Three Gorge Dam Reservoir During Water Collection and Release Events	WANG Jing, LIU Hong-jie, LEI Yu, <i>et al.</i> (946)
Tempo-spatial Variations and Influential Factors of Carbon Dioxide Emissions from the Geheyan Reservoir over the Qingjiang River Basin, China	ZHAO Deng-zhong, TAN De-bao, LI Chong, <i>et al.</i> (954)
Seasonal Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Surface Water of Baiyangdian Lake	WANG Yi-zhen, ZHANG Jun, ZHOU Xu-shen, <i>et al.</i> (964)
Distributions, Sources and Pollution Assessment of Hg in Sediment of Douhe Reservoir in Tangshan City	WU Ting-ting, WANG Ming-meng, CHEN Xu-feng, <i>et al.</i> (979)
Release Characteristics of Mercury from Submersed Typical Herbaceous Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area	DENG Han, ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (987)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water Around Electroplating Factories	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (993)
Speciation and Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments from Jiulong River	LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (1002)
Fractionation and Contamination Assessment of Metal Elements in the Surface Sediments of Yundang Lagoon in Xiamen	YANG Qiu-li, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1010)
Source Analysis, Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sewage Irrigation Area Farmland Soils of Longkou City	LI Chun-fang, WANG Fei, CAO Wen-tao, <i>et al.</i> (1018)
Efficiency and Mechanism of Purifying High Iron-Manganese from Ground Water in the Cold Villages and Towns Based on The Coupling of Rice Husk and Iron-Manganese Oxidizing Bacteria	SUN Nan, CHEN Yan-li, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1028)
Peroxidation of High Algae-laden Water by Ozone; Algae Organic Matter Transformation and Disinfection By-products Formation	ZHANG Sai, HU Xue-bin, GU Li, <i>et al.</i> (1038)
Effects of Pretreatment on Hydraulic Irreversible Membrane Fouling During Ultrafiltration Short Process: A Pilot Study	YANG Hai-yan, XING Jia-jian, WANG Can, <i>et al.</i> (1046)
Fenton-like Catalytic Removal of Organic Pollutants in Water by Framework Cu in Cu-Al ₂ O ₃	XU Dan, ZHANG Li-li, LIU Li-fen (1054)
Oxidation Destruction of Cu(CN) ₂ ²⁻ by Persulfate	WANG Yun-fei, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (1061)
Enhanced Removal of Herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid and Simultaneous Power Generation in Microbial Fuel Cells	QUAN Xiang-chun, QUAN Yan-ping, XIAO Zhu-tian (1067)
Adsorption Characteristics of Copper in Water by the Porous Biomorph-Genetic Composite of HAP/C with Eucalyptus Wood Template	LI Chao, ZHU Zong-qiang, CAO Shuang, <i>et al.</i> (1074)
Biological Toxicity Evaluation of Domestic Wastewater Based on A ² /O Treatment Processes Using a Battery of Bioassays	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1084)
Effect of Wastewater Nitrogen Concentrations on Nitrogen Removal Ability of <i>Myriophyllum aquaticum</i>	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> (1093)
Recovery Performance of ANAMMOX Process after Inhibition Resulting from Seawater	QI Pan-qing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1102)
Impact of Starvation Conditions on Biological Community Structure in Sulfur Autotrophic Denitrification Reactor	LI Fang-fang, SHI Chun-hong, LI Hai-bo, <i>et al.</i> (1109)
Quick Start-up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1116)
A New Model for the Treatment of Low Ammonia Nitrogen Wastewater by CANON Process	WANYAN De-qing, YUAN Yi, LI Xiang, <i>et al.</i> (1122)
Effects of Side-stream Phosphorus Recovery on the Performance of EBPR System Under Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (1130)
Identification and Influence of Quorum Sensing on Anaerobic Ammonium Oxidation Process	CHEN Shu-han, LI An-jie, WANG Yue-xing, <i>et al.</i> (1137)
Effects of Organic Loading Rate on Startup Performance of Anaerobic Digestion with Vinegar Residues	DAI Xiao-hu, YU Chun-xiao, LI Ning, <i>et al.</i> (1144)
Influencing Mechanism of Calcium Peroxide Pre-treatment on Dewatering Performance of Waste Activated Sludge	BAI Run-ying, CHEN Zhan, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1151)
Treatment Effects of Earthworm Constructed Wetlands in Different Working Conditions	DONG Meng-ke, LI Huai-zheng, XU Yi-xiao (1159)
Effect of PFOA on Oxidative Stress and Membrane Damage of <i>Escherichia coli</i>	YANG Meng, LI Yi, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1167)
Physicochemical Properties and Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles; A Comparison of Environmental and Laboratorial Conditions	YI Jun, CHENG Jin-ping (1173)
Pollution Characteristics of Chlorobenzenes in Organs of Fish from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (1182)
Effect of Nano Zeolite on Growth, Activity of Antioxidant Enzyme, and Chemical Fractions and Concentration of Cd in Chinese Cabbage	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (1189)
Effect of Different Iron Minerals on Bioaccessibility of Soil Arsenic Using <i>in vitro</i> Methods	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, HUANG Run-lin, <i>et al.</i> (1201)
Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals Contaminated Soils by Stainless Steel Electrodes as well as the Phenomenon and Mechanism of Electrode Corrosion and Crystallization	WEN Dong-dong, FU Rong-bing, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (1209)
Influence of the Application of Non-Hazardous Sewage Sludge on the Evolution of Soil Carbon Pool and Carbon Pool Management Index	LIU Xiao, HUANG Lin, GUO Kang-li, <i>et al.</i> (1218)
Input and Distribution of Photosynthesized Carbon in Soil-Rice System Affected by Water Management and Nitrogen Fertilization	WANG Ting-ting, ZHU Zhen-ke, ZHU Han-hua, <i>et al.</i> (1227)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Respiration and Heterotrophic Respiration in a Secondary Forest	CHEN Shu-tao, SUN Lu, SANG Lin, <i>et al.</i> (1235)
Response of Soil Nitrifier and Denitrifier Community and Activity to Elevated Atmospheric CO ₂ Concentration and Temperature	LIU Yuan, WANG Guang-li, LI Lian-qing, <i>et al.</i> (1245)
Effects of Lithology on the Abundance and Composition of Soil Nitrogen-fixing Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Karst Shrub Ecosystem	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1253)
Characterization of Phosphorus Forms in Organic Composts and Their Effects on Leaf Phosphorus Content of <i>Castanea mollissima</i> in Chinese Chestnut Producing Area	SONG Ying, GUO Su-juan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (1262)
Effects of Acidic Materials on the N Transformations During the Composting of Pig Manure and Wheat Straw	JIANG Ji-shao, YAO Qian (1272)