试验研究

铁铜柱撑黏土催化 4-氯酚氧化降解研究

徐 睿[1,2],周世伟[2],张 华[2],邹旭华[1]
(1. 烟台大学化学化工学院,山东烟台 264005;
2. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所),山东烟台 264003)

[摘要] 采用共沉淀法制备了 Fe-Cu-柱撑黏土,应用 X 射线衍射、扫描电镜及比表面积测定对其进行表征,并以 4-氯酚废水为处理对象,对该材料催化 H_2O_2 氧化降解 4-氯酚的影响因素进行了研究。结果表明:Fe 和 Cu 已成功插入黏土层间,形成高活性及高稳定性的柱撑黏土催化剂,60 min 内即可催化 4-氯酚完全氧化降解,而且能够循环使用 6 次。实验获得的适宜反应条件为:c(4-CP)=2 mmol/L、c(H_2O_2)=30 mmol/L、ρ(催化剂)=1 g/L、pH 为 2.7~6.8、温度 40 ℃、反应时间 2 h。

[关键词] 催化湿式过氧化氢氧化;柱撑黏土;4-氯酚
[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2015)04-0020-05

Research on Fe-Cu pillard clay for catalyzing 4-chlorophenol oxidation degradation

Xu Rui[1,2], Zhou Shiwei[2], Zhang Hua[2], Zou Xuhua[1]
(1. *School of Chemistry & Chemical Engineering, Yantai University, Yantai* 264005, *China*;
2. *Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai* 264003, *China*)

Abstract: Fe-Cu pillared clay has been prepared by co-precipitation method, and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, and specific surface area determination. Taking 4-chlorophenol wastewater as the treatment object, the influencing factors of Fe-Cu pillared clay on the catalysis of H_2O_2 oxidation degradation of 4-chlorophenol (4-CP) are studied. The results show that iron and copper has been successfully intercalated to the interlayer of clay, forming highly active and stable pillared clay catalyst. Within 60 min the 4-chlorophenol oxidation and degradation can be catalyzed successfully, and can be recycled six times. The appropriate reaction conditions obtained from experiments are as follows: c(4-CP)=2 mmol/L, c(H_2O_2)=30 mmol/L, ρ(catalyst)=1 g/L, pH 2.7-6.8, temperature 40 ℃, and reaction time 2 h.

Key words: catalysis of wet peroxide oxidation; pillared clay; 4-chlorophenol

氯酚是工业废水中常见的污染物,具有高毒性和难生物降解性,因此,氯酚的消减始终是环境治理的热点和难点[1-2]。近年来,催化湿式过氧化氢氧化(CWPO)作为一项较为安全、简单、高效和有发展前景的有机污染物消减技术,广泛用于各种有机废水处理中[3]。

制备高效稳定的催化剂是 CWPO 技术的关键。目前过渡金属(Fe、Cu 等)-柱撑黏土(PILCs)催化剂因拓宽了催化剂适用的 pH 范围、可减少催化剂活性组分的流失,成为 CWPO 发展的主流[3-4]。Cu-PILCs 通常有更广的 pH 适用范围和更低的活性组分流失,而 Fe-PILCs 常有更高的催化活性[5],所以结合二者优点的 Fe-Cu-PILCs 将是未来催化剂研究的重点。不过现有的研究多是针对苯酚降解,有关常温常压下催化降解氯酚的研究还甚少[6]。由于氯原子的 p 电子和苯环上的 π 电子可形成稳定的共

[基金项目] 国家自然科学基金项目(41271254);中国科学院重点部署项目(KZZD-EW-14)

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

轭体系,所以氯酚比苯酚有更强的热稳定性;另外,氯原子的存在也抑制了苯环裂解酶的活性,从而增加了氯酚的抗生物降解能力[7]。可见,含氯酚废水处理不仅是有机废水处理的一个难题,也是长期以来传统生化处理技术难以克服的瓶颈。基于这些考虑,笔者采用共沉淀法制备了 Fe-Cu-PILC 催化剂,并考察其催化 H_2O_2 氧化降解 4-氯酚(4-CP)的反应活性与影响因素,旨在发展温和、高效、价廉的 CWPO 技术,以用于含氯酚废水的消减研究中。

1　实验部分

1.1　实验材料

Na-膨润土、4-CP(质量分数 99%),Alfa Aesar 公司;$AlCl_3 \cdot 6H_2O$、$FeCl_3 \cdot 6H_2O$、$CuCl_2 \cdot 2H_2O$、NaOH、H_2O_2(质量分数 30%)等,均为分析纯,购自国药集团上海化学试剂公司;实验用水为超纯水(18.2 MΩ·cm)。

1.2　Fe-Cu-PILC 催化剂的制备与表征

柱撑溶液的制备:向 1 L 三口瓶中预先加入 100 mL 水,在 60 ℃水浴加热及磁力搅拌下,将等体积的 $AlCl_3$ 溶液、$FeCl_3$ 溶液、$CuCl_2$ 溶液和 NaOH 溶液同时、逐滴滴入三口瓶(Al^{3+}、Fe^{3+}、Cu^{2+}、OH^-的物质的量比为 10:1:1:24)。滴入完成后,仍保持 60 ℃水浴及磁力搅拌,反应 3 h,再经静置、室温过夜后,得到柱撑溶液。

Fe-Cu-PILC 的制备:在 80 ℃水浴加热及磁力搅拌下,将预先搅拌分散 24 h 的膨润土悬液(质量分数 2%)逐滴滴入上述柱撑溶液中〔比例为 1 g 膨润土加入 10 mmol 的 Fe+Cu+Al〕。滴入完成后,仍保持 80 ℃水浴及磁力搅拌,反应 3 h。混合溶液经静置、室温老化 24 h,然后离心获得固体,多次水洗至无 Cl^-检出(硝酸银比色法),再将固体冷冻干燥、磨碎、过 100 目筛。最后,将固体样品在 300 ℃焙烧 2 h(加热速率 2 ℃/min),得到 Fe-Cu-PILC 催化剂。

催化剂表征:采用 S-4800 冷场发射扫描电镜-能谱仪(Hitachi 公司)测定样品形貌及元素构成;采用 XRD-6100 粉末 X 射线衍射仪(Shimadzu 公司)测定样品物相组成及层间距;比表面积(S_{BET})及孔径采用 NOVA3000 自动吸附仪(美国 Quantachrome 公司)测量。

1.3　4-CP 氧化实验

实验设计反应条件分别为:4-CP 浓度(1、2、4 mmol/L),催化剂剂量(0.3、0.5、0.8、1.0、1.5、2.0 g/L),$n(H_2O_2):n(4\text{-CP})$(10、13、15、20、25),反应温度(30、40、50 ℃),pH(2.7、4.3、4.8、5.2、6.0、6.8、8.0、8.8)。

取 150 mL 一定浓度的 4-CP 溶液与催化剂放入 250 mL 三口瓶,磁力搅拌,并加入少量 HCl 溶液及 NaOH 溶液调节至需要的 pH。待水浴加热到设定温度后,加入一定量的 H_2O_2 启动氧化反应,于不同时间内(5、10、20、30、45、60、90、120 min)取出少量反应液,立即加入 0.1 g MnO_2 消除残余的 H_2O_2[8],然后离心、收集上清液,测定剩余的 4-CP 及总有机碳(TOC)。

采用 ACQUITY UPLC H-Class 超高效液相色谱(Waters 公司)测定 4-CP 浓度,流动相为甲醇-水(体积比 50:50);TOC 由 TOC-5000 总有机碳分析仪(Shimadzu 公司)测定。

2　结果与讨论

2.1　Fe-Cu-PILC 催化剂表面性质

图 1 为 Fe-Cu-PILC 催化剂的 XRD 图谱。

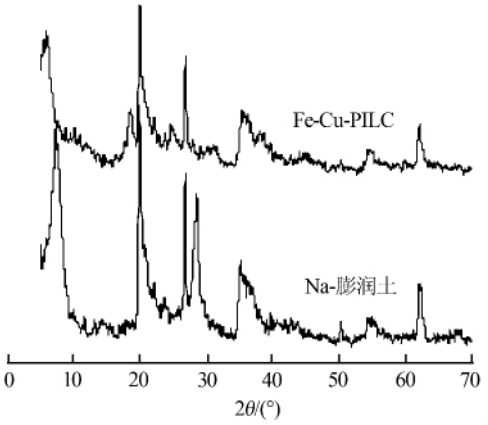


图 1　Na-膨润土和 Fe-Cu-PILC 的 XRD 谱图

图 1 显示:原始黏土(Na-膨润土)在 7.3°出现一个强衍射峰,被认为是基面(001)衍射[5],对应其层间距(d_{001})为 1.21 nm;Fe 和 Cu 柱撑后,(001)衍射峰向低角度(5.46°)迁移,相应的 d_{001} 增加到 1.62 nm,然而黏土结构没有受到明显影响[9]。这表明金属已成功插入黏土层间。

Na-膨润土与 Fe-Cu-PILC 催化剂的比表面积(S_{BET})及元素构成(EDX)如表 1 所示。

表 1　Na-膨润土与 Fe-Cu-PILC 催化剂的 BET 和 EDX 分析结果

项目	S_{BET}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm	孔容/($m^3 \cdot g^{-1}$)	元素质量分数/%							
				O	Si	Al	Na	Mg	Fe	Cu	Cl
Na-膨润土	20.9	190	0.07	57.4±2.0	27.4±0.9	10.0±0.9	1.8±0.2	1.5±0.1	1.9±0.4	—	—
Fe-Cu-PILC	136	193	0.08	61.8±0.9	17.1±0.1	13.6±0.3	—	1±0.0	4.4±0.1	1.3±0.3	0.8±0.0

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

由表 1 可见，柱撑后黏土的 S_{BET}和金属含量(Fe、Cu、Al)均明显增加，表明 Fe 和 Cu 都已成功插入黏土层间。不同选择区域的 EDX 分析结果表明，Fe 和(或)Cu 几乎均匀地分布于黏土材料的外表面，说明笔者采用的柱撑方法是有效的，能够获得分散度较高的活性金属-柱撑黏土催化剂。

由 Na-膨润土与 Fe-Cu-PILC 催化剂的 SEM谱图(图 2a、b)可知：膨润土是典型的层状结构，有光滑的表面；金属柱撑后，黏土表面变得粗糙、破碎而多孔。这与 S_{BET} 数据一致：金属柱撑后 S_{BET} 增加了 5 倍多。

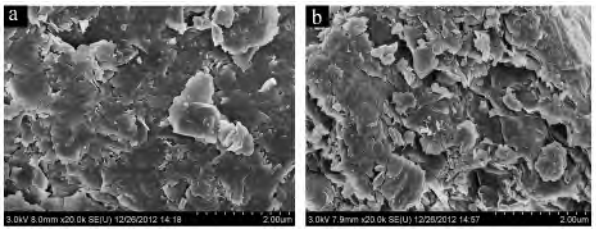


图 2　Na-膨润土和 Fe-Cu-PILC 的 SEM 谱图

2.2　Fe-Cu-PILC 催化剂活性

在 4-CP 为 2 mmol/L、H_2O_2 为 30 mmol/L、催化剂为 1 g/L、pH=6.8、40 ℃条件下，研究 4-CP 氧化反应动力学，结果如图 3 所示。

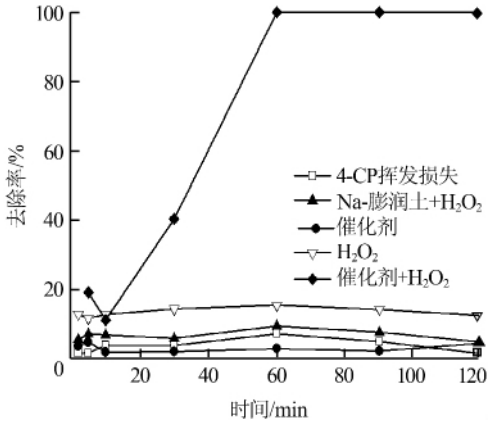


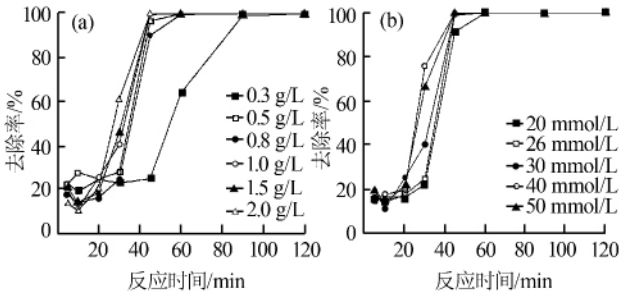
图 3　4-CP 氧化反应动力学

由图 3 可以看出，4-CP 在 40 ℃时的挥发损失及催化剂对其吸附作用都十分有限(约 3%)，可以忽略不计；催化剂与 H_2O_2 存在下，反应 60 min 即可完全氧化 4-CP；H_2O_2 对 4-CP 的氧化作用也较弱，反应 2 h 后仅有约 13%的 4-CP 被氧化降解；未经改性的 Na-膨润土与 H_2O_2 同时存在下，对 4-CP 的去除率也仅有 7%，可以认为其基本不具有催化效果。因此，4-CP 主要是通过催化氧化反应得以去除，且实验制备的 Fe-Cu-PILC 催化剂对该反应显示出很好的催化活性。

在相同的实验条件下考察 Fe-Cu-PILC 催化剂的循环使用情况(反应时间 2 h)。实验发现，催化剂使用 5 次时对 4-CP 的去除率仍可达 100%，使用 6 次后对 4-CP 的去除率达 99.7%，说明催化活性没有明显降低。TOC 转化率(4-CP 矿化)尽管有所下降，但仍保持在 50%以上，暗示该催化剂经过水洗、干燥等简单处理后可重复应用至少 6 次(确保 4-CP 完全氧化、一半有机物被矿化)。多次循环应用后，催化剂表面有一定程度的积炭，金属活性组分特别是 Fe 也有一定程度的流失(EDX 分析结果表明 Fe 质量分数由 4.4%降到 2.2%，而 Na-膨润土中铁的质量分数为 1.9%，即黏土层间有活性的 Fe 流失较多)，导致活性降低或失去活性。Mingliang Luo 等[10]制备的 Fe-PILC 催化剂用于苯酚氧化实验时，催化剂的循环使用次数仅为 3 次。笔者应用的 Fe-Cu-PILC 催化剂对 4-氯酚氧化循环次数较多，可能在于其具有高含量的活性 Cu(EDX 分析结果表明：6 次循环后 Cu 的质量分数由 1.3%降为 1.2%，即 Fe-Cu-PILC 催化剂中 Cu 几乎没有流失)。

2.3　4-CP 氧化反应的影响因素

催化湿式过氧化氢氧化反应通常受多种因素影响，如催化剂剂量、氧化剂浓度、反应温度、体系初始 pH 等，图 4~图 6 显示了这些因素对 4-CP 的影响。



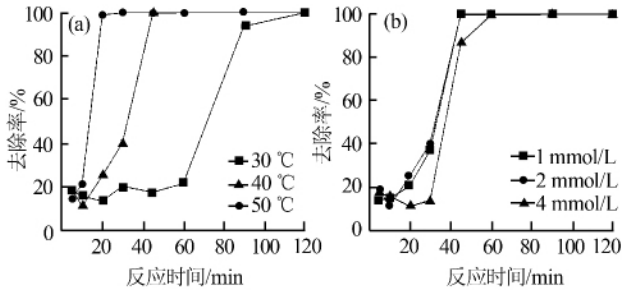
(a)反应条件：4-CP 2 mmol/L、H_2O_2 30 mmol/L、pH 为 6.8、40 ℃；
(b)反应条件：4-CP 2 mmol/L、催化剂 1 g/L、pH 为 6.8、40 ℃。

图 4　催化剂剂量及氧化剂浓度对 4-CP 氧化效果的影响

由图 4 可以看出：随着催化剂剂量和氧化剂浓度的增加，4-CP 的氧化反应速率增加。这主要是因为 CWPO 是表面催化 H_2O_2 分解产生 HO·的反应[11]，在一定范围内，随着催化剂剂量和氧化剂浓度的增加，H_2O_2 分解产生的 HO·随之增加，4-CP 的反应速率也相应提高[12]。当催化剂剂量>0.5 g/L、氧化剂浓度>26 mmol/L 后，4-CP 氧化反应速率增加不明显。根据 $C_6H_5OCl+13H_2O_2 \rightarrow 6CO_2+15H_2O+HCl$ 可知，理

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

论上 2 mmol/L 的 4-CP 完全氧化所需 H_2O_2 浓度为 26 mmol/L,即 $n(H_2O_2):n(4\text{-CP})=13$。而通常在实际 CWPO 反应中,$H_2O_2$ 浓度要比理论值高。此外,结合图 4 及成本考虑,催化剂用量选取与多数研究一致的数值 1 g/L[13]。综合反应活性、经济性和环境友好性,推荐较佳的 4-CP 氧化条件:催化剂用量 1 g/L、$n(H_2O_2):n(4\text{-CP})=15$。



(a)反应条件:4-CP 2 mmol/L、H_2O_2 30 mmol/L、催化剂 1 g/L、pH 为 6.8;(b)反应条件:H_2O_2 30 mmol/L、催化剂 1 g/L、pH 为 6.8、40 ℃。

图 5　反应温度及4-CP 浓度对氧化效果的影响

在低温条件下(如 30 ℃),4-CP 的氧化需较长的诱导期(60 min),随着反应温度增加诱导期明显缩短,且反应速率显著增加,以致在 40、50 ℃下完全去除 4-CP 分别只需约 45、20 min(见图 5)。这与 Shiwei Zhou 等的研究结果基本一致[14],考虑到成本,40 ℃是较为合理的选择。而郭茂峰等[15]制备的 Fe-Cu-PILC 催化剂催化苯酚氧化时,需要高于 40 ℃才能打破能垒限制,当其反应温度≤40 ℃、反应 3 h 仅有 30%苯酚被氧化。这也可证实笔者制备的 Fe-Cu-PILC 催化剂具有更好的催化活性。从图 5(b)可以看出,尽管 4-CP 浓度较高(4 mmol/L),其氧化诱导期延长、反应速率降低,但仍能被很好地催化氧化。Jing Guo[16]及 C. Catrinescu 等[13]均指出随反应物初始浓度增加,反应中产生的一些聚合物会越来越多地占据催化剂的酸性活性位,进而降低催化剂活性。而图 5(b)显示,该 Fe-Cu-PILC 催化剂可能对这些聚合物的积聚具有一定的抗性,可在较高的反应物浓度中维持高催化活性。

除反应温度外,对 4-CP 氧化效果影响显著的另一因素是反应体系的初始 pH。在 4-CP 为 2 mmol/L、H_2O_2 为 30 mmol/L、催化剂用量为 1 g/L、40 ℃、反应时间 2 h 条件下,从图 6 可看出,在较宽的 pH 范围内(2.7~6.8),4-CP 经 2 h 反应都能被完全去除。此 pH 范围不仅远宽于传统 Fenton 反应而且宽于 Fe 基非均相催化剂催化的类 Fenton 反应[17],强烈支持 S. Caudo 等[5]的观点:Cu 基非均相催化剂具有更宽的 pH 适用范围。pH 高于某一特定值(6.8 左右)后,反应进行程度降低,且 pH 达到 9 左右后催化氧化反应基本无法进行。这是因为,为维持 CWPO 中催化剂催化 H_2O_2 分解产生 HO·的能力,催化剂表面需要保持一定的酸度;pH 较高时 H_2O_2 主要分解成氧。J. M. Tatibouët 等[18]也发现 pH 在 HO·产生过程中发挥重要作用,pH 在 3.7 左右时 HO·出现最大值。总之,pH 显著影响 4-CP 的氧化反应,并在较宽的 pH 范围(2.7~6.8)都能保证 4-CP 被完全氧化。所以从节省成本及环境方面考虑,采用 CWPO 处理实际 4-CP 废水时不必加酸来调整体系 pH(即初始 pH 为 6.8)。

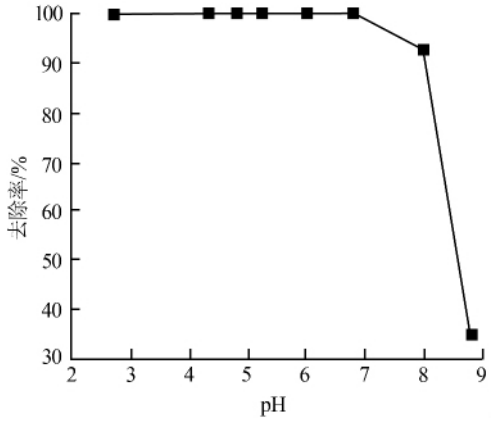


图 6　pH 对 4-CP 氧化反应的影响

3　结论

(1)采用共沉淀法合成了铁铜柱撑黏土(Fe-Cu-PILC)催化剂,经 XRD、SEM、EDX 及比表面积测定证实 Fe 和 Cu 已成功插入黏土层间。

(2)该 Fe-Cu-PILC 催化剂对 4-CP 的氧化反应有很好的催化活性,40 ℃、60 min 内即可使 4-CP 完全氧化降解,且该催化剂能够循环使用 6 次。

(3)Fe-Cu-PILC 催化剂催化 H_2O_2 氧化 4-CP反应明显受催化剂剂量、氧化剂浓度、反应温度、pH及反应物浓度等影响,推荐适宜的反应条件为:$c(4\text{-CP})=2$ mmol/L、$c(H_2O_2)=30$ mmol/L、催化剂用量 1 g/L、pH 为 2.7~6.8、反应温度 40 ℃、反应时间 2 h。

参考文献

[1] Pera-Titus M, García-Molina V, Baños M A, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(4): 219-256.

[2] 李君敬,刘惠玲,程修文. 氯酚废水处理方法研究进展[J]. 工业水处理, 2013, 33(9): 1-5.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[3] Liotta L F,Gruttadauria M,Di Carlo G,et al. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,162(2/3): 588-606.

[4] 吴金华,于少明,章璟嵩,等. CWPO 中催化剂的应用研究现状及趋势[J]. 污染防治技术,2007,20(3):46-50.

[5] Caudo S,Centi G,Genovese C,et al. Copper-and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production [J]. Applied Catalysis B:Environmental,2007,70(1/2/3/4):437-446.

[6] Bhattacharyya K G. Cu(Ⅱ)-kaolinite and Cu(Ⅱ)-montmorillonite as catalysts for wet oxidative degradation of 2-chlorophenol,4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol[J]. Chemical Engineering Journal,2013,233:88-97.

[7] 王建龙,Hegemann W. 微生物群落对多氯酚的脱氯特性及机理研究[J]. 中国科学:B 辑,2003,33(1):47-53.

[8] Liou R M,Chen S H. CuO impregnated activated carbon for catalytic wet peroxide oxidation of phenol[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,172(1):498-506.

[9] Kim S C,Lee D K. Preparation of Al-Cu pillared clay catalysts for the catalytic wet oxidation of reactive dyes [J]. Catalysis Today,2004,97(2/3):153-158.

[10] Luo Mingliang,Bowden D,Brimblecombe P. Catalytic property of Fe-Al pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H_2O_2[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2009,85(3/4):201-206.

[11] Kim J K,Metcalfe I S. Investigation of the generation of hydroxyl radicals and their oxidative role in the presence of heterogeneous copper catalysts[J].Chemosphere,2007,69(5):689-696.

[12] 权真真, 尹平河. 铁柱撑膨润土/UV/Fenton 催化降解五氯苯酚研究[J]. 工业水处理,2011,31(7): 32-35.

[13] Catrinescu C,Arsene D,Teodosiu C. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays(AlFePILCs) prepared from different host clays[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2011,101(3/4):451-460.

[14] Zhou Shiwei,Gu Chuantao,Qian Zhenying,et al. The activity and selectivity of catalytic peroxide oxidation of chlorophenols over Cu-Al hydrotalcite/clay composite[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2011,357(2):447-452.

[15] 郭茂峰,于少明,杨杰茹,等. 铜铁复合层柱黏土的制备及其在含酚废水处理中的应用[J]. 工业催化,2007,15(7):56-61.

[16] Guo Jing. Catalytic wet oxidation over pillared clay catalyst in packed-bed reactors:experiments and modeling[D]. Saint Louis: Washington University,2005.

[17] 程丽华,黄君礼,高会旺. Fenton 试剂对水中酚类物质的去除效果研究[J]. 环境科学与技术,2004,27(4):3-4.

[18] Tatibouët J M,Guélou E,Fournier J. Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect[J]. Topics in Catalysis,2005,33(1):225-232.

[作者简介] 徐睿(1989—),在读硕士研究生。E-mail:xuruichn@163.com。通讯联系人:邹旭华,副教授,博士。E-mail:zouxhjm@tom.com。

[收稿日期] 2015-01-20(修改稿)

(上接第 17 页)

[25] de Oliveira I S,Viana L,Verona C,et al. Alkydic resin wastewaters by Fenton and photo-Fenton processes[J]. Journal of Hazardous Materials,2007,146(3):564-568.

[26] Balcioglu I A,Arslan T,Sacan M T,et al. Homogeneous, heterogeneous advanced oxidation of the two commercial reactive dyes[J]. Environmental Technology,2001,22(7):813-822.

[27] Trovó A G,Nogueira R F P,Agüera A,et al. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process-Chemical and toxicological assessment[J]. Water Research,2011,45(3):1394-1402.

[28] 郭新超,金奇庭,王艳芳,等. 光助芬顿法降解印制电路板脱膜废液[J]. 重庆建筑大学学报,2005,27(5):91-95.

[29] 丁巍, 尚艳. 光助 Fenton 氧化法降解水中的活性艳蓝 KN-R[J]. 化工环保,2009,29(3):212-215.

[30] 杨益,刘国光,吕文英,等. 光-Fenton 法处理电镀添加剂生产废水[J]. 环境工程学报,2013,7(3):879-882.

[31] Wang Nannan,Zheng Tong,Jiang Jiping,et al. Pilot-scale treatment of *p*-nitrophenol wastewater by microwave-enhanced Fenton oxidation process:effects of system parameters and kinetics study[J]. Chemical Engineering Journal,2014,239:351-359.

[32] Homem V,Alves A,Santos L. Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin[J]. Chemical Engineering Journal,2013,220: 35-44.

[33] 阮介兵. 微波均相/非均相芬顿法在废水处理中的研究[D]. 镇江:江苏大学,2009.

[34] 李亚峰,春艳,张晓宁,等. 微波-Fenton-活性炭法降解有机磷农药混合废水试验研究[J]. 工业水处理,2012,32(3):45-47.

[35] 伊茜. 新型芬顿法降解持久性多环芳烃有机污染物研究[D]. 重庆:重庆大学,2007.

[36] 丁绍兰,王睿,程春蕾,等. 微波与芬顿氧化联合处理染料废水[J]. 精细化工,2008,25(4):384-387.

[作者简介] 曾丹林(1977—),副教授,博士。E-mail:zdanly@163.com。

[收稿日期] 2015-02-26(修改稿)

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net