

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.7  
第40卷 第7期

目次

《大气污染防治行动计划》实施的环境健康效果评估 ..... 武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇, 冯涛, 蔡泽林 (2961)

基于达标约束的南京市环境空气质量情景模拟 ..... 谢放尖, 史之浩, 李婧祎, 郑新梅, 胡建林, 刘春蕾, 杨峰 (2967)

郑州市 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子特征及来源分析 ..... 杨留明, 王申博, 郝祺, 韩士杰, 李晨, 赵庆炎, 燕启社, 张瑞芹 (2977)

能见度与 PM<sub>2.5</sub> 浓度关系及其分布特征 ..... 王继康, 张恒德, 桂海林, 饶晓琴, 张碧辉 (2985)

基于扩散模式反演的橡胶轮胎制造行业 VOCs 排放特征 ..... 白红祥, 魏巍, 王雅婷, 任云婷, 臧佳欣, 程水源 (2994)

太原市环境空气中挥发性芳香烃碳同位素组成及来源 ..... 李颖慧, 闫雨龙, 李志生, 郝爱胜, 李如梅, 杨帆, 彭林 (3001)

办公楼聚集区空气中 PBDEs 谱分布与污染特征 ..... 王琳, 邓雅佳, 廖晓勇, 曹红英, 焦春春 (3008)

南北水调东线中游枢纽湖泊有色可溶性有机物来源组成特征 ..... 张柳青, 彭凯, 周蕾, 石玉, 李元鹏, 周永强, 龚志军, 张运林, 杨艳 (3018)

黄土丘陵沟壑区小流域不同水体氢氧同位素特征 ..... 张荷惠子, 于坤霞, 李占斌, 李鹏, 赵宾华, 柯浩成, 蒋凯鑫 (3030)

基于碳氮同位素的澜沧江水库 TOC 来源差异性分析 ..... 王从锋, 胡子龙, 杨正健, 丹勇, 赵萍, 郝文超, 聂小芬, 聂睿, 徐刘得, 刘德富 (3039)

李家河水库污染物来源及水体分层对水质的影响 ..... 徐进, 黄廷林, 李凯, 杨尚业, 温成成, 林子深, 李衍庆, 刘雪晴 (3049)

水库淹没带土壤有机氯农药分布特征及风险评价 ..... 王霞, 张青琢, 赵高峰, 王晓燕 (3058)

银川市湿地表层水中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价 ..... 田大年, 党丽慧, 丁润梅, 蔡倩, 张鹏举, 汪岭, 杨慧芳 (3068)

人类活动影响下的垂直气候带岩溶泉地球化学特征对比: 以重庆金佛山水房泉、碧潭泉为例 ..... 谢国文, 杨平恒, 盛婷, 邓书金, 洪爱花 (3078)

渝江冲洪积扇地下水化学特征及控制因素分析 ..... 唐金平, 张强, 胡谦, 张宇, 聂保伟 (3089)

三峡库区蓄水期和非蓄水期附石藻类群落变化及其影响因素分析 ..... 付君珂, 刘黎, 贺新宇, 张红波, 董聪聪, 杨燕君, 施军琼, 吴忠兴 (3099)

降雨对香溪河库湾主要藻种原位生长的影响 ..... 翁传松, 刘德富, 张佳磊, 龚川, 沈旭舟 (3108)

绿狐尾藻分解及其氮磷释放特征 ..... 童雄, 罗沛, 刘锋, 黄敏, 陈哲, 肖润林, 吴金水 (3118)

微藻固定化条件优化及其污水氨氮去除潜力分析 ..... 刘祥, 王婧瑶, 吴娟娟, 鹏飞, 王凯军 (3126)

钛酸盐纳米管对水中氨氮的吸附特性 ..... 张政, 冯长生, 张晓瑞, 郑建奎, 蒋彩云, 李攀杰, 王玉萍 (3135)

基于缺陷重构的类芬顿光催化剂在降解染料废水中的应用 ..... 唐清文, 安晓强, 兰华春, 刘会娟, 李海翔 (3146)

N 原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解 RBk5 染料废水 ..... 于永波, 黄湾, 董正玉, 吴丽颖, 张倩, 洪俊明 (3154)

Cu<sup>2+</sup> 对以 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 为电子受体反硝化过程的影响 ..... 买文可, 彭永臻, 吉建涛 (3162)

CANON 中试反应器启动及性能优化 ..... 孙庆花, 吴迪, 周家中, 郑志佳 (3169)

好氧段碳源浓度对同步去除和富集磷酸盐生物膜的影响 ..... 徐林建, 潘杨, 章豪, 冯鑫, 魏攀龙, 尤星怡 (3179)

有机物特性对 AAO 系统污泥沉降性能的影响 ..... 刘小博, 袁林江, 陈希, 薛欢婷 (3186)

不同污泥浓度下缺氧 FNA 对硝化菌活性的影响 ..... 吕心涛, 周桐, 田夏迪, 谷鹏超, 杨岸明, 王伟佳, 张树军 (3195)

ANAMMOX 菌铁自养反硝化工艺的稳定性 ..... 张文静, 黄勇, 毕贞, 胡羽婷, 董石语 (3201)

在线 NaClO 反洗对倒置 A<sup>2</sup>O-MBR 系统微生物群落的影响 ..... 王旭东, 高森, 王莹莹, 杨永哲, 刚家斌, 符国力, 王磊 (3208)

基于有机物释放和经济性的污泥预处理方法评价 ..... 袁悦, 谭学军, 郑舍予 (3216)

北京市清水与再生水协同利用优化模型 ..... 张田媛, 谭倩, 王淑萍 (3223)

N-亚硝酸胺在不同处理工艺污水处理厂中的分布及其去除 ..... 柳王荣, 赵建亮, 杨愿愿, 姚理, 刘有胜, 应光国 (3233)

北京市生活污水中曲马多和芬太尼的赋存 ..... 周子雷, 杜鹏, 白雅, 韩胜, 黄红梅, 徐泽琼, 李喜青 (3242)

贵阳市污水处理厂中典型抗生素的污染水平及生态风险 ..... 杨钊, 李江, 张圣虎, 向福亮, 唐涛涛, 杨娅男 (3249)

紫色土丘陵区畜禽养殖场土壤中抗生素抗性基因分布特征 ..... 程建华, 唐翔宇, 刘琛 (3257)

四环素对污泥蚯蚓粪中微生物种群和抗性基因的影响 ..... 陈景阳, 夏慧, 黄魁, 吴颖 (3263)

热水解污泥厌氧消化过程中肠球菌抗生素抗性基因与毒力基因的转归 ..... 李慧莉, 裴媛玫, 李姗, 何芙蓉, 杨月婷, 魏源送, 佟娟 (3270)

鸡粪与中药渣共堆肥对抗生素抗性基因的影响 ..... 武晋萍, 陈建文, 刘勇, 张红, 李君剑 (3276)

宁武亚高山湖泊细菌群落的时空格局及驱动机制 ..... 王雪, 刘晋仙, 柴宝峰, 罗正明, 赵鹏宇, 暴家兵 (3285)

石家庄市春季景观水体 nirS 型反硝化细菌群落特征分析 ..... 张艺冉, 李再兴, 孙悦, 霍然, 孟文茹, 王凌霄, 申邵恒, 杨子程, 周石磊 (3295)

磷差异性调控水稻根际 nirK/nirS 型反硝化菌组成与丰度 ..... 湛钰, 高丹丹, 盛荣, 魏文学, 秦红灵, 张文钊, 侯海军, 汤亚芳 (3304)

会仙岩溶湿地、稻田与旱地土壤细菌群落结构特征比较 ..... 贾远航, 靳振江, 袁武, 程跃扬, 邱江梅, 梁锦桃, 潘复静, 刘德深 (3313)

湘中典型稻田系统 Cd 平衡分析 ..... 蒋凯, 邓潇, 周航, 龙坚, 李欣阳, 董霞, 王树兵, 刘文辉, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (3324)

改良剂对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响 ..... 李义纯, 王艳红, 唐明灯, 巫彬芳, 李林峰, 艾绍英, 凌志祥 (3331)

重金属固定植物促生细菌的筛选及其阻控小麦富集重金属效应 ..... 韩辉, 王晓宇, 蔡红, 姚伦广, 蔡倩迪, 王逸雪, 陈兆进 (3339)

不同品种辣椒镉亚细胞分布和化学形态特征差异 ..... 彭秋, 李桃, 徐卫红, 焦璐琛, 邓继宝 (3347)

添加磷对水稻-油菜轮作土壤 N<sub>2</sub>O 排放影响 ..... 孙正, 苏荣琳, 徐鹏, 吴宏涛, 胡金丽, 赵劲松, 胡荣桂 (3355)

渭北旱原土地利用方式对土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响 ..... 刘杰, 马艳婷, 王宪玲, Sompouviset Thongsouk, 李利敏, 秦亚旭, 赵志远, 郑伟, 翟丙年 (3361)

不同土地利用类型的土壤中多环芳烃的纵向迁移特征 ..... 鲁垠涛, 向鑫鑫, 张士超, 刘明丽, 王静, 李爽, 姚宏, 孙绍斌 (3369)

西湖景区土壤中邻苯二甲酸酯污染水平、来源分析和空间分布特征 ..... 廖健, 邓超, 陈怡, 周文钊, 林春绵, 张辉 (3378)

生物炭对壤土土壤容重和团聚体的影响 ..... 李倩倩, 许晨阳, 耿增超, 张久成, 陈树兰, 王慧玲, 张妍, 负方悦, 杨林, 董胜虎 (3388)

《环境科学》征订启事(3194)      《环境科学》征稿简则(3222)      信息(3256, 3284, 3323)

# N原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解 RBk5 染料废水

于永波<sup>1,2</sup>, 黄湾<sup>1,2</sup>, 董正玉<sup>1,2</sup>, 吴丽颖<sup>1,2</sup>, 张倩<sup>1,2</sup>, 洪俊明<sup>1,2\*</sup>

(1. 华侨大学环境科学与工程系, 厦门 361021; 2. 福建省工业废水生化处理工程技术研究中心, 厦门 361021)

**摘要:** 过硫酸盐高级氧化技术使用过程中, 活化剂的大量流失与其环境二次危害是影响该技术应用的主要限制因素. 针对这一问题本研究采用改进的 Hummers 法结合水热法制备环境友好型的 N 原子掺杂石墨烯作为催化剂, 活化过一硫酸盐(PMS)产生硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )降解活性黑 5 (RBk5)染料. 利用傅立叶红外光谱, X-射线光电子能谱, 拉曼光谱和透射电子显微镜对 N 原子掺杂石墨烯进行表征. 对催化剂催化性能进行研究, 考察了初始 pH、催化剂投加量和 PMS 投加量等因素对降解过程的影响. 结果表明, N 元素掺杂能够有效提升石墨烯材料的 PMS 催化活性, 且活性受 N 掺杂比例影响较大; 废水的初始 pH 对降解效率无明显影响. 催化剂投加量为  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , PMS 投加量为  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下, 反应 25 min 后 RBk5 染料废水的降解率可达到 99% 以上, 反应过程符合一级反应动力学. 自由基猝灭实验显示, N 掺杂石墨烯/PMS 体系降解 RBk5 为表面反应,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  为降解 RBk5 的主要自由基. 循环实验证明催化剂稳定性良好.

**关键词:** N 掺杂石墨烯; 活性黑染料 (RBk5); 催化; 过一硫酸盐 (PMS); 高级氧化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)07-3154-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.201812042

## Degradation of RBk5 with Peroxymonosulfate Efficiently Activated by N-Doped Graphene

YU Yong-bo<sup>1,2</sup>, HUANG Wan<sup>1,2</sup>, DONG Zheng-yu<sup>1,2</sup>, WU Li-ying<sup>1,2</sup>, ZHANG Qian<sup>1,2</sup>, HONG Jun-ming<sup>1,2\*</sup>

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China; 2. Fujian Province Engineering Research Center of Industrial Wastewater Biochemical Treatment, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** The large loss of catalysts and secondary pollution problems are bottlenecks for the utilization of persulfate advanced oxidation processes. Thus, a modified Hummers method combined with a hydrothermal method was used to prepare N-doped graphene as a catalyst for peroxydisulfate (PMS) activation. The produced sulfate radical ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) and hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) were able to degrade RBk5. N-doped graphene was characterized by Fourier transform infrared, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, and transmission electron microscopy. The influences of vital parameters (i. e., initial pH, catalyst dosage, and PMS dosage) on RBk5 removal were investigated systematically to examine the catalytic performance. The results showed that the N element doping can effectively improve the catalytic activity of graphene, and the activity is greatly affected by the N doping ratio. The initial pH of the wastewater had no significant effect on the degradation efficiency. Under the condition of  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  catalyst dosage and  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  PMS dosage, the removal rate of RBk5 dye reached 99% after 25 min of reaction. The reaction process accorded with first-order reaction kinetics. Radical quenching experiments were done and indicated that the degradation of RBk5 in N-doped graphene/PMS systems was a surface reaction, and  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  and  $\cdot\text{OH}$  were identified as the main radical species. The catalyst exhibited excellent stability over five successive degradation cycles.

**Key words:** N-doped graphene; RBk5; catalysis; peroxydisulfate; advanced oxidation processes

过一硫酸盐 (peroxymonosulfate, PMS) 是高级氧化中常见的氧化剂, 具有化学性能稳定、易溶于水<sup>[1]</sup>等优点, 但由于 PMS 具有较高的键能, 致使其表现出一个相对较低的氧化电位, 因而 PMS 需要活化才能产生自由基, 活化后产生的硫酸根自由基能降解多种有机污染物<sup>[2]</sup>, 使其断裂或者矿化, 生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[3]</sup>. 激活方式有紫外线活化<sup>[4]</sup>和热活化<sup>[5, 6]</sup>;  $\text{Co}^{2+}$  等<sup>[7]</sup>金属离子活化;  $\text{MnO}_2$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  等<sup>[8]</sup>金属氧化物激活, 这些方法都需要能量投入、化学品的投放, 或产生金属离子浸出等二次污染问题. 因此, 开发一种无环境负担的催化材料是提升 PMS 在环境领域应用的重要突破点.

碳元素作为环境中人类最早利用的元素之一, 广泛存在于自然界中, 其环境流失不会造成新的环境负担, 因而是最具应用潜力的催化材料之一. 其中, 石墨烯是一层原子厚度的碳材料, 具有独特的性能, 包括电荷传输、导电性、光学特性、机械强度和孔隙度大等<sup>[9]</sup>. 若进行适当的结构修饰则会具有较高的化学活性, N 原子掺杂石墨烯会使碳原子

收稿日期: 2018-12-04; 修订日期: 2019-01-25

基金项目: 福建省科技计划基金项目(2017101010015); 厦门市科技计划基金项目(3502Z20173050, 3502Z20173052); 泉州市科技计划基金项目(2016Z074); 华侨大学研究生科研创新基金项目(18013087055)

作者简介: 于永波(1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染物控制与资源化, E-mail: Yuyongbo0017@163.com

\* 通信作者, E-mail: jmhong@hqu.edu.cn

的自旋密度和电荷分布受到相邻 N 原子的诱导影响而成为活性位点<sup>[10]</sup>, 并且 C 原子被 N 原子取代的位点会显示出更好的光学特性和电学特性, 使其成为更高效的催化剂<sup>[11]</sup>. 周雪君等<sup>[12]</sup>用尿素高温制备 N 掺杂石墨烯, 并活化 PMS 成功降解酸性橙 II, 55 min 降解率达 100%.

本文采用改进的 Hummers 法<sup>[13]</sup>结合水热法制备环境友好型 N 原子掺杂石墨烯作为催化剂活化 PMS 来处理活性偶氮染料 RBk5 废水, 探究了 N 原子掺杂前后石墨烯的结构特征, 考察了 N 掺杂比、初始 pH、催化剂投加量和 PMS 投加量等因素对降解过程的影响, 通过自由基抑制实验确定参与反应的主要活性物种, 并进行重复实验考察材料的稳定性, 以期对石墨烯活化过一硫酸盐处理难降解有机废水提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 N 掺杂石墨烯的制备

采用改进的 Hummers 法来进行氧化石墨烯的制备, 采用水热法制备杂原子掺杂石墨烯. 氮源为氨水, 碳源为 Hummers 法制备的氧化石墨烯, 取 6 mL 氧化石墨烯 (GO) 溶液加入到 80 mL 去离子水中, 分别加入不同量的氨水, 超声 5 min; 转移到水热反应釜中, 在 180℃ 的条件下水热反应 6 h, 自然冷却至室温, 静置后倒去上层清液, 70℃ 恒温烘干, 随即得到不同掺杂比的 N 掺杂石墨烯材料. 将掺杂氨水 0、2、4 和 8 mL 的石墨烯材料分别记为 Graphene (GN)、N-graphene<sub>2</sub>、N-graphene<sub>4</sub> 和 N-graphene<sub>8</sub>.

### 1.2 表征仪器与方法

使用透射电子显微镜 (TEM, JEOL-2100F) 分析催化剂的微观形态. 使用 Nicolet iS50 傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR, Thermo Scientetific) 分析催化剂表面官能团和化学键. 使用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific Escalab 250Xi) 分析 N 原子在石墨烯结构中的掺杂形态. 使用拉曼光谱仪 (Renishaw in Via) 分析催化剂的缺陷程度.

### 1.3 催化性能测试

取 100 mL 浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup> 的 RBk5 溶液于 250 mL 烧杯中, 在磁力搅拌的条件下改变初始 pH、催化剂投加量、PMS 投加量进行因素实验. 前 15 min 为吸附实验, 定时从反应体系中取样, 于波长 600 nm 处测其吸光度的变化.

### 1.4 分析方法

染料浓度测定采用 TU-1900 双光束紫外可见分光光度计, 在 600 nm 波长下测定, 通过公式(1)

计算出浓度<sup>[14]</sup>.

$$A/A_0 = c/c_0 \quad (1)$$

式中,  $A_0$  为初始 RBk5 的吸光度值;  $A$  为  $t$  时刻 RBk5 的吸光度值;  $c_0$  为溶液的初始浓度;  $c$  为溶液  $t$  时刻的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳 N 掺杂量的确定

在 RBk5 浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup>, PMS 投加量为 0.3 g·L<sup>-1</sup>, 催化剂投加量为 1.5 g·L<sup>-1</sup>, 初始 pH 为 8.4 的条件下, 考察 N 掺杂量对降解效率的影响, 结果如图 1 所示. Graphene、N-graphene<sub>2</sub>、N-graphene<sub>4</sub> 和 N-graphene<sub>8</sub> 的 15 min 吸附效率分别为 27.24%、54.17%、33.20% 和 29.59%, N-graphene<sub>2</sub> 吸附效率最高. 投加 PMS 后, Graphene、N-graphene<sub>2</sub>、N-graphene<sub>4</sub> 和 N-graphene<sub>8</sub> 在反应 15 min 时对 RBk5 染液降解效率分别为 91.47%、97.92%、89.08% 和 79.17%. 本研究结果显示, N 原子掺杂后 N-graphene<sub>2</sub> 对 RBk5 的吸附效果明显高于 Graphene, 活化 PMS 降解 RBk5 的效果也略有提升. 这一现象是由于在石墨烯中加入 N 原子, 提高了材料的缺陷程度, 并使得周围的碳原子受到诱导而变成独立的活性位点<sup>[15]</sup>, 从而促进吸附和 PMS 活化. Sun 等<sup>[16]</sup>的研究结果也证明, 掺氮的石墨烯材料具有更高的活性, 其研究表明, 吡啶型氮和吡咯型氮掺杂材料相较于石墨型氮掺杂材料具有更高的氧化还原能力, 而石墨型氮掺杂材料能显著提高材料的导电能力. 然而, 过量的 N 掺杂使催化材料吸附效果明显降低, 催化效果也显著减小, 这种效应可能是由于过量的掺杂氮破坏了共价石墨烯电子系统的电荷平衡并破坏电荷再分配造成的<sup>[15]</sup>. 因此, 最佳 N 掺杂材料为 N-graphene<sub>2</sub>, 反应 25 min 后 RBk5 染料废水的降解率可达到 99% 以上.

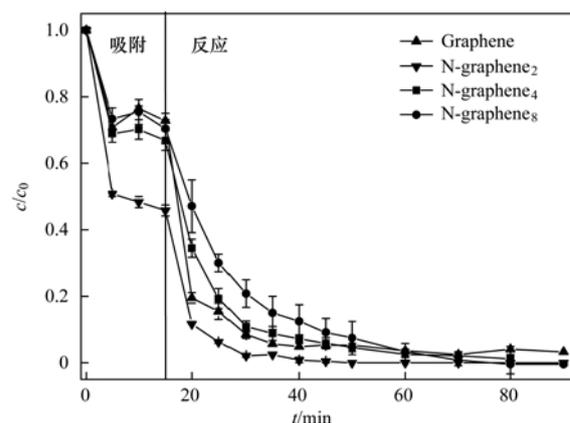


图 1 N 掺杂量对 RBk5 降解效率的影响

Fig. 1 Effects of different nitrogen contents on RBk5 degradation

## 2.2 N-graphene<sub>2</sub> 的表征

### 2.2.1 TEM 分析

通过透射电子显微镜(TEM)对 Graphene 和 N-graphene<sub>2</sub> 进行微观形态观察,结果如图 2 所示.未进行 N 掺杂的石墨烯材料可以观察到典型的褶皱状结构,但存在多片层堆叠的现象.N 掺杂后的 GN

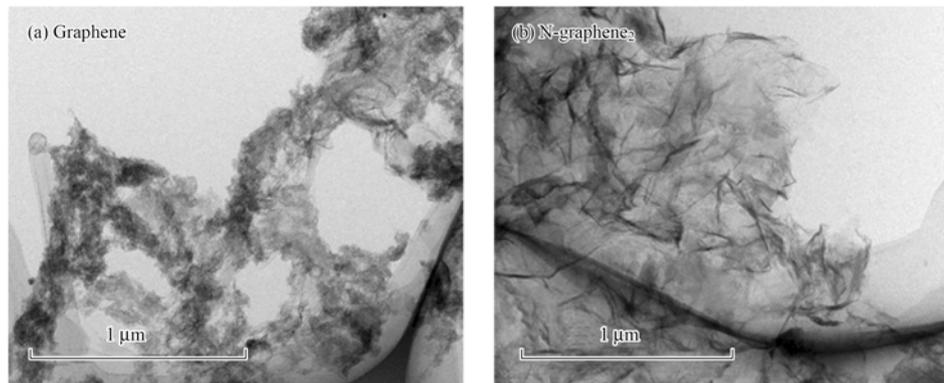


图 2 Graphene 和 N-graphene<sub>2</sub> 的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of Graphene and N-graphene<sub>2</sub>

电子转移提供良好的介质平台<sup>[17]</sup>.

### 2.2.2 FTIR 光谱分析

为了解 Graphene 和 N-graphene<sub>2</sub> 的表面官能团和化学键,采用 FTIR 对 Graphene 和 N-graphene<sub>2</sub> 进行表征,其研究结果如图 3 所示.在 Graphene 和 N-graphene<sub>2</sub> 中,3 440 cm<sup>-1</sup> 处为 O—H 伸缩振动吸收峰<sup>[18]</sup>;在 3 000 ~ 3 400 cm<sup>-1</sup> 范围内的峰是由—OH 基团的拉伸和弯曲振动引起的<sup>[19]</sup>;在 1 634 cm<sup>-1</sup> 的峰是材料表面羧基及内酯基中的 C=O 特征伸缩振动峰<sup>[20]</sup>;C—O 的伸缩振动与 1 110 cm<sup>-1</sup> 处的强峰相关;在 616 cm<sup>-1</sup> 处的强峰与 C—C 的收缩振动有关.以上特征峰的出现证明自制催化材料在经过水热反应后,表面出现大量的含氧官能基团,这些基团的存在能够有效提升材料的亲水性和催化活性<sup>[21]</sup>.而在 1 400 cm<sup>-1</sup> 处出现了在 Graphene 中未发现的 C—N 伸缩振动峰,这充分说明氮原子成功地掺杂到了石墨烯片层结构中<sup>[22]</sup>.

### 2.2.3 XPS 谱图分析

为进一步深入了解 N 原子在石墨烯结构中的掺杂形态,研究采用 XPS 对 N-graphene<sub>2</sub> 进行分析,图 4 为 N-graphene<sub>2</sub> 的典型 XPS 谱图以及 C 1s、O 1s 和 N 1s 核心能级谱的解卷积分析.在图 4(b)中,所制备样品的 C 1s XPS 谱显示,在 284.8 eV 对应于 sp<sup>2</sup> 碳原子的一个主峰,这个结果表明大多数碳原子构成了一个共轭蜂窝格子<sup>[23]</sup>.同时,287.0 eV 的峰归因于 C=O 或 O—C—O 键的构型<sup>[24]</sup>,该研究结果与 FTIR 结果相一致,进一步证实了材料表面含氧官能基团的存在.O 1s 光谱的反卷积[图 4

材料仍呈现典型的平滑褶皱形态,说明 N 的掺杂并未影响石墨烯的典型二维层状结构.N 的掺杂有效地改善了石墨烯的表面活性,抑制了石墨烯二维结构的堆叠,使得褶皱结构更加明显.该平面结构的保存和优化有利于在后续催化反应中为材料提供足够的表面区域与活性点位,并且可为反应过程中的

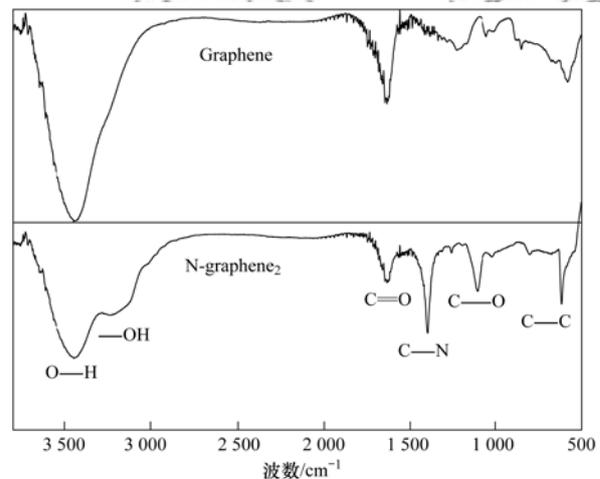
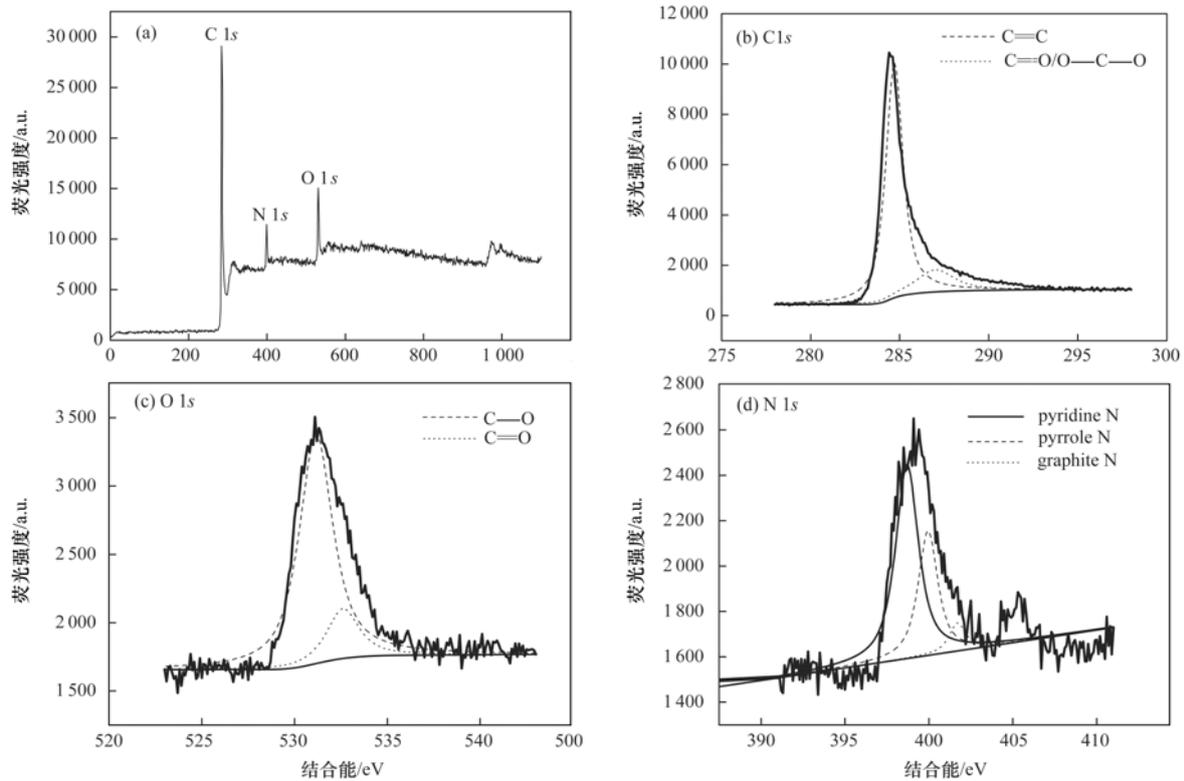


图 3 Graphene 和 N-graphene<sub>2</sub> 的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR spectra of Graphene and N-graphene<sub>2</sub>

(c)]也证明了 C=O (532.6 eV) 和 C—O (531.5 eV) 的存在<sup>[25]</sup>.用 N 1s XPS 图来研究掺杂的 N 的种类[图 4(d)].N 1s 在 398.7、399.9 和 401.7 eV 显示出 3 个强峰,即吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N,其中吡啶型氮掺杂是氮元素位于石墨烯结构的边缘,取代一个碳原子和两个碳原子相连进行 sp<sup>2</sup> 杂化,该结构中氮原子可以向石墨烯的 π 系统中提供一个 p 电子<sup>[26]</sup>.吡咯型氮掺杂则为氮原子与碳原子形成五元环结构,该结构中氮原子可以向石墨烯的 π 系统中提供两个 p 电子而形成 sp<sup>3</sup> 杂化<sup>[27]</sup>.石墨型氮掺杂是氮元素取代六元环结构中的碳元素与 3 个碳原子相连,从而形成 sp<sup>2</sup> 杂化的平面结构<sup>[28]</sup>.本文制备的 N-graphene<sub>2</sub> 材料主要以吡啶 N 和吡咯 N 掺杂为主,XPS 分析结果显示吡啶 N 和吡咯 N 的

图4 N-graphene<sub>2</sub>的XPS谱图Fig. 4 XPS spectra of N-graphene<sub>2</sub>

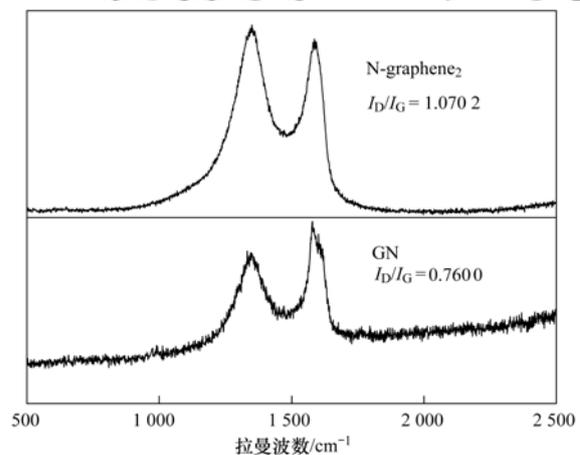
含量要远高于石墨 N. 这一结果进一步证实了氮有效地结合到了石墨烯的碳蜂窝结构中.

#### 2.2.4 拉曼光谱分析

采用拉曼光谱表征碳的结晶质量, 如图 5 可见, Graphene 和 N-graphene<sub>2</sub> 的拉曼光谱在 1350 cm<sup>-1</sup> 和 1590 cm<sup>-1</sup> 附近分别显示出对应于 D 和 G 带的两个显著的峰. 与 sp<sup>2</sup> 碳域的 E<sub>2g</sub> 振动模式有关的 G 带可以用来解释石墨化的程度, 而 D 带则与 sp<sup>2</sup> 域的结构缺陷和部分无序结构有关<sup>[29]</sup>, I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 强度比用于评估材料缺陷. 本研究结果显示, 掺杂后 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 强度比为 1.070 2, 缺陷程度明显高于未掺杂 N 的石墨烯 (约 0.760 0), 这种现象归因于氮掺杂的增加导致了额外的缺陷产生.

#### 2.3 N-graphene<sub>2</sub> 投加量对 RBk5 去除率的影响

在 RBk5 浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup>, PMS 投加量为 0.3 g·L<sup>-1</sup>, 初始 pH 为 8.4 的条件下, 考察了 N-graphene<sub>2</sub> 投加量分别为 0.5、1.5 和 2.5 g·L<sup>-1</sup> 条件下对 RBk5 吸附效果和去除率, 结果如图 6(a) 所示, 动力学影响为图 6(b), 具体动力学参数见表 1, N 掺杂石墨烯活化 PMS 降解 RBk5 基本符合一级动力学反应. N-graphene<sub>2</sub> 投加量为 0.5、1.5 和 2.5 g·L<sup>-1</sup> 的 15 min 吸附效率分别为 10%、54.17% 和 53.34%, 表明增加 N-graphene<sub>2</sub> 的投加量可以提高吸附效率, 但过量的催化剂投加并未继续增加其

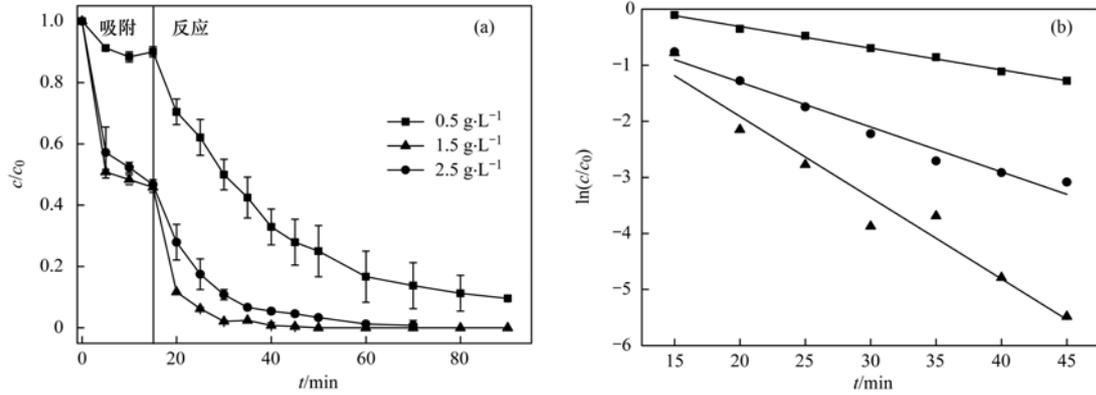
图5 Graphene 和 N-graphene<sub>2</sub> 的拉曼光谱Fig. 5 Raman spectra of Graphene and N-graphene<sub>2</sub>

吸附量, 这是由于 N-graphene<sub>2</sub> 颗粒之间会产生团聚现象.

投加过一硫酸盐后, N-graphene<sub>2</sub> 投加量为 0.5 g·L<sup>-1</sup> 时, 反应 25 min 去除率仅仅为 67.09%; 投加量为 1.5 g·L<sup>-1</sup> 时, 反应 25 min 去除率可达到 99.17%, 有了明显提高; 投加量继续增加到 2.5 g·L<sup>-1</sup> 时, 反应 25 min 去除率为 94.59%. N-graphene<sub>2</sub> 投加量为 0.5 g·L<sup>-1</sup> 时, RBk5 的降解速率常数为 0.039 min<sup>-1</sup>; 投加量为 1.5 g·L<sup>-1</sup> 时, RBk5 的降解速率常数为 0.145 min<sup>-1</sup>; 投加量继续增加到 2.5 g·L<sup>-1</sup> 时, RBk5 的降解速率常数为 0.080 min<sup>-1</sup>.

随着 N-graphene<sub>2</sub> 投加量的增加, 去除效果以及降解效率均呈现先升高后降低的趋势. N-graphene<sub>2</sub> 投加量过少时, 其不能提供足够的活性位点, 故不能完全激活体系中过量的 PMS, 去除率较低; 随着 N-

graphene<sub>2</sub> 投加量增多, 会为 PMS 提供更多的活性位点, 生成更多自由基, 当 N-graphene<sub>2</sub> 过量时, N-graphene<sub>2</sub> 颗粒之间产生团聚现象, 减少了其中暴露出来的活性位点, 去除效率略有下降<sup>[30, 31]</sup>.



(a) N-graphene<sub>2</sub> 投加量对 RBk5 去除率的影响; (b) N-graphene<sub>2</sub> 投加量对动力学参数的影响

图 6 N-graphene<sub>2</sub> 投加量对 RBk5 去除率及动力学参数的影响

Fig. 6 Effect of N-graphene<sub>2</sub> dosage on the removal rate and kinetic parameters of RBk5

表 1 不同 N-graphene<sub>2</sub> 投加量下 RBk5 降解的动力学速率常数

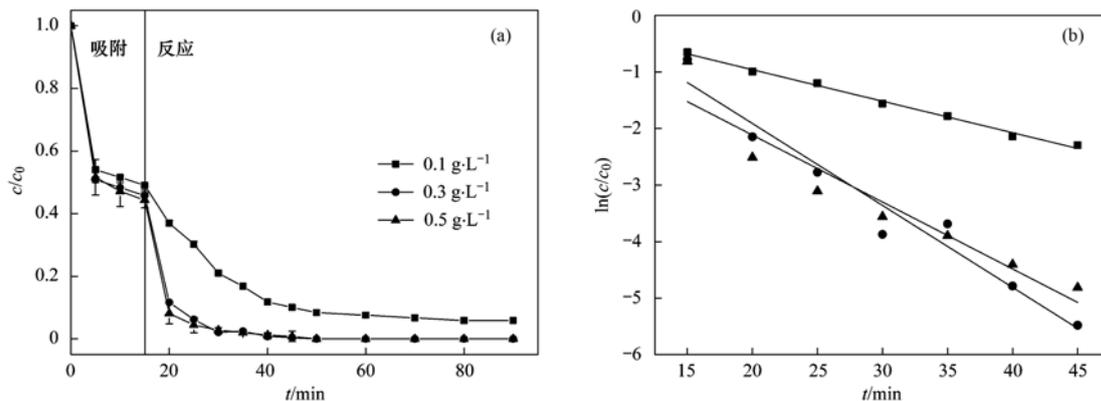
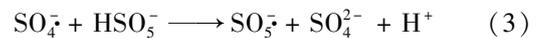
Table 1 Reaction rate constant of RBk5 degradation at different catalyst dosages

| N-graphene <sub>2</sub> 投加量/g·L <sup>-1</sup> | k/min <sup>-1</sup> | R <sup>2</sup> |
|---|---------------------|----------------|
| 0.5   | 0.039               | 0.995          |
| 1.5   | 0.145               | 0.948          |
| 2.5   | 0.080               | 0.967          |

#### 2.4 PMS 投加量对 RBk5 去除率的影响

在 RBk5 浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup>, N-graphene<sub>2</sub> 投加量为 1.5 g·L<sup>-1</sup>, 初始 pH 为 8.4 的条件下, 考察了 PMS 投加量分别为 0.1、0.3 和 0.5 g·L<sup>-1</sup> 这 3 种条件下对 RBk5 去除率的影响, 结果如图 7(a) 所示, 动力学影响如图 7(b) 所示, 具体动力学参数见表 2. PMS 投加量为 0.1 g·L<sup>-1</sup> 时, 反应 25 min RBk5 去除率为 88.24%; PMS 投加量增加到 0.3 g·L<sup>-1</sup>

时, 反应 25 min RBk5 去除率为 99.19%; 继续增加到 0.5 g·L<sup>-1</sup>, 反应 25 min RBk5 去除率几乎没有任何变化. PMS 投加量为 0.1 g·L<sup>-1</sup> 时, RBk5 的降解速率常数为 0.056 min<sup>-1</sup>; PMS 投加量增加到 0.3 g·L<sup>-1</sup> 时, RBk5 的降解速率常数增加到 0.145 min<sup>-1</sup>; 继续增加到 0.5 g·L<sup>-1</sup>, RBk5 的降解速率常数变为 0.118 min<sup>-1</sup>. 随着 PMS 投加量增多, 去除效果以及降解效率均为先加快, 后不变. 这是因为 N-graphene<sub>2</sub> 只能提供有限的活性催化位点. 且当 PMS 浓度过高时, 自由基之间存在猝灭反应, 同时硫酸根自由基也会和过硫酸氢根离子发生反应, 生成氧化能力较弱的 SO<sub>5</sub><sup>-</sup>·<sup>[32, 33]</sup>, 如方程式 (2) 和式 (3) 所示:



(a) PMS 投加量对 RBk5 去除率的影响; (b) PMS 投加量对动力学参数的影响

图 7 PMS 投加量对 RBk5 去除率及动力学参数的影响

Fig. 7 Effect of PMS dosage on the removal rate and kinetic parameters of RBk5

表 2 不同 PMS 的浓度下 RBk5 降解的动力学速率常数

Table 2 Reaction rate constant of RBk5 degradation at different PMS concentrations

| PMS 投加量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | $k/\text{min}^{-1}$ | $R^2$ |
|---------------------------------------|---------------------|-------|
| 0.1                                   | 0.056               | 0.992 |
| 0.3                                   | 0.145               | 0.948 |
| 0.5                                   | 0.118               | 0.892 |

## 2.5 初始 pH 对 RBk5 去除率的影响

在 RBk5 浓度为  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , N-graphene<sub>2</sub> 投加量为  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , PMS 投加量为  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下, 考察了初始 pH(3.0、7.0 和 9.0) 对 RBk5 去除率的影响和 pH 变化趋势, 实验结果如图 8(a) 和 8(b) 所示. 动力学影响如图 8(c) 所示, 具体动力学参数见表 3.

在初始 pH 分别为 3.0、7.0 和 9.0 时, 反应 45 min RBk5 的去除率分别为 99.17%、96.32% 和 96.78%, RBk5 的降解速率常数分别为 0.080、0.060 和 0.061  $\text{min}^{-1}$ , 体系的初始 pH 对 RBk5 的降解效果和反应速率影响不大, 这是因为在投加 PMS 后, 体系 pH 都会迅速降低到 3~4 左右, 这也说明了 N-graphene<sub>2</sub> 在 PMS 体系中有较强的适应能力, 可以不受废水初始 pH 的干扰. 而 Zhao 等<sup>[34]</sup> 研究的 PMS/ $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$  去除环丙沙星的催化氧化体系效果受 pH 影响较大, 因此本研究制备的 N-graphene<sub>2</sub> 材料能够有效克服环境 pH 对效率的影响, 具有更广泛的应用空间.

表 3 不同初始 pH 下 RBk5 降解的动力学速率常数

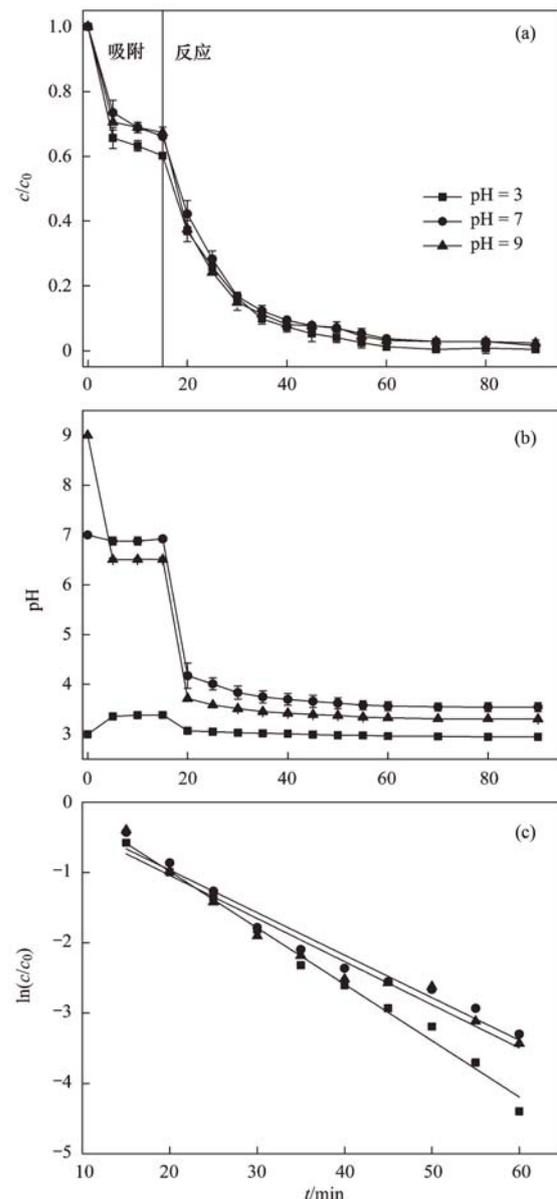
Table 3 Reaction rate constant of RBk5 degradation at different initial pH

| 初始 pH | $k/\text{min}^{-1}$ | $R^2$ |
|-------|---------------------|-------|
| 3.0   | 0.080               | 0.991 |
| 7.0   | 0.060               | 0.965 |
| 9.0   | 0.061               | 0.949 |

## 2.6 自由基猝灭剂对 RBk5 去除率的影响

在 RBk5 浓度为  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , N-graphene<sub>2</sub> 投加量为  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , PMS 投加量为  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下向 N-graphene<sub>2</sub>/PMS 体系中分别加入  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的甲醇(Methanol)、叔丁醇(TBA)和苯酚(Phenol), 考察了自由基猝灭剂对 RBk5 去除率的影响, 结果如图 9 所示.

N-graphene<sub>2</sub> 是通过激活 PMS 产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  攻击 RBk5 使其降解<sup>[12]</sup>. 因此, 本研究选用甲醇(Methanol)、叔丁醇(TBA)和苯酚(Phenol)作为自由基猝灭, 其可以与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  快速反应, 达到猝灭自由基的效果<sup>[35]</sup>. 其中 Methanol、TBA 和  $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 、



(a) 初始 pH 对 RBk5 去除率的影响; (b) 反应过程中 pH 的变化趋势; (c) 初始 pH 对动力学参数的影响

图 8 初始 pH 对 RBk5 去除率和动力学参数的影响以及反应过程中 pH 的变化趋势

Fig. 8 Effects of initial pH on the removal rate and kinetic parameters of RBk5 and the trend of pH during the reaction

$\cdot\text{OH}$  反应的速率常数分别为 Methanol [ $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{MA}}$  为  $1.6 \times 10^7 \sim 7.7 \times 10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ,  $k_{\text{HO}\cdot/\text{MA}}$  为  $1.2 \times 10^9 \sim 2.8 \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ]; TBA [ $k_{\text{HO}\cdot/\text{TBA}}$  为  $3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ,  $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{TBA}}$  为  $4 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ]. 因此 Methanol 可作为  $\cdot\text{OH}$  的猝灭剂, TBA 可作为  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的猝灭剂<sup>[36]</sup>. 从图 9 中看出, 在向体系中投加 Methanol 和 TBA 时, 均出现抑制效果, 但都不明显. 而另一种强猝灭剂 Phenol [ $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{phenol}} = 8.8 \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ,  $k_{\text{HO}\cdot/\text{phenol}} = 6.6 \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ] 加入反应体系中, RBk5

的降解效果出现了明显的抑制. 这一现象是由于 Methanol 和 TBA 的猝灭反应主要发生在液相主体中, 而 Phenol 可以与催化剂表面产生的自由基发生反应<sup>[37]</sup>, 因此可以推测 N-graphene<sub>2</sub> 激活 PMS 降解 RBk5 为表面反应, 且 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>· 和 ·OH 均参与 RBk5 的降解.

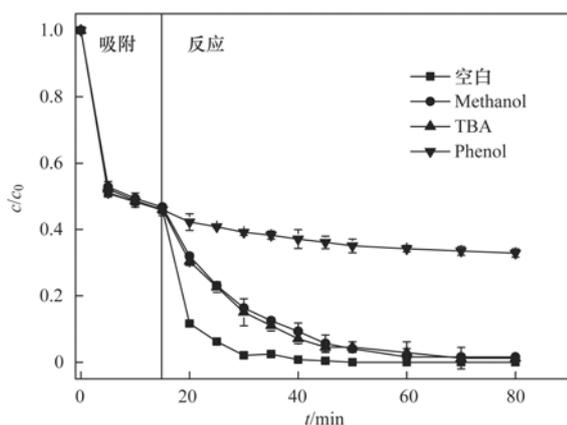


图 9 自由基猝灭剂对 RBk5 去除率的影响

Fig. 9 Effects of free radical quenchers on the removal rate of RBk5

## 2.7 N-graphene<sub>2</sub> 重复使用效果

在 RBk5 浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup>, N-graphene<sub>2</sub> 投加量为 1.5 g·L<sup>-1</sup>, PMS 投加量为 0.3 g·L<sup>-1</sup> 的条件下, 回收 N-graphene<sub>2</sub> 并重复使用, 考察 N-graphene<sub>2</sub> 的重复使用效果, 实验结果如图 10 所示. 每次反应后, 将反应溶液 4000 r·min<sup>-1</sup> 离心回收 N-graphene<sub>2</sub>, 于乙醇水(1:1)中超声 5 min 去除表面物质, 再用去离子水清洗两次, 离心后烘干, 进行下一次降解实验. 结果表明, RBk5 的降解率随着使用次数增加而降低, 但是在第 5 个周期时, RBk5 的降解率仍然超过 60%, N-graphene<sub>2</sub> 并没有完全丧失其催化性能. 推测降解率降低原因为: ①RBk5 反应的中间产物残留在 N-graphene<sub>2</sub> 表面, 且不能

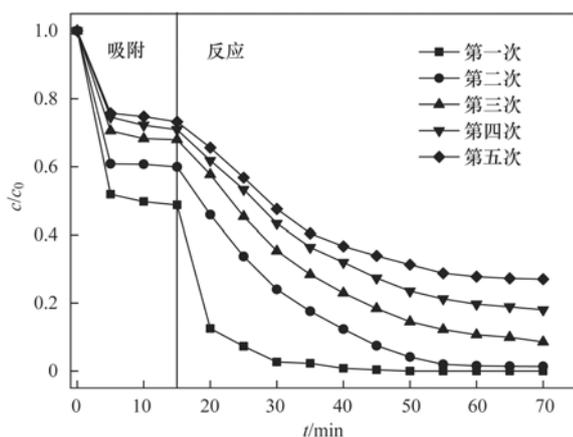


图 10 N-graphene<sub>2</sub> 重复使用实验

Fig. 10 Repetitive degradation of RBk5 using N-graphene<sub>2</sub> as a catalyst

完全洗净脱附, 不利于新反应吸附阶段的进行; ②RBk5 反应的中间产物阻塞活性位点, 阻碍 N-graphene<sub>2</sub> 激活 PMS<sup>[36]</sup>.

## 3 结论

(1) 用改进的 Hummers 法结合水热法可以制备出 N 掺杂石墨烯对 PMS 具有良好的催化活性, 反应过程中不会造成催化剂的流失与二次污染问题, 且催化效率不受环境 pH 影响, 具有应用优势.

(2) N 掺杂石墨烯/PMS 体系降解 RBk5 效果明显优于单纯石墨烯/PMS 体系, 且其降解过程基本符合准一级反应动力学, 对初始 pH 无显著要求. 该体系最佳条件为: N-graphene<sub>2</sub> 投加量为 1.5 g·L<sup>-1</sup>, PMS 投加量为 0.3 g·L<sup>-1</sup>, 反应 25 min 去除率可达 99% 以上.

(3) N 掺杂石墨烯/PMS 体系降解 RBk5 为表面反应, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>· 和 ·OH 均为降解 RBk5 的主要自由基, 催化剂使用 5 次后仍能有 60% 的降解效果.

## 参考文献:

- [1] Liang C J, Wang Z S, Mohanty N. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20°C [J]. Science of the Total Environment, 2006, **370**(2-3): 271-277.
- [2] Khan N E, Adewuyi Y G. Absorption and oxidation of nitric oxide (NO) by aqueous solutions of sodium persulfate in a bubble column reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, **49**(18): 8749-8760.
- [3] 刘琰, 孙德智. 高级氧化技术处理染料废水的研究进展 [J]. 工业水处理, 2006, **26**(6): 1-5.  
Liu Y, Sun D Z. Study progress of dye wastewater treatment by advanced oxidation processes [J]. Industrial Water Treatment, 2006, **26**(6): 1-5.
- [4] Zhou G L, Sun H Q, Wang S B, et al. Titanate supported cobalt catalysts for photochemical oxidation of phenol under visible light irradiations [J]. Separation and Purification Technology, 2011, **80**(3): 626-634.
- [5] Tan C Q, Gao N Y, Deng Y, et al. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **203**: 294-300.
- [6] Tan C Q, Gao N Y, Yang D, et al. Degradation of antipyrine by heat activated persulfate [J]. Separation and Purification Technology, 2013, **109**: 122-128.
- [7] Shukla P, Sun H Q, Wang S B, et al. Nanosized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> for heterogeneous oxidation of phenolic contaminants in waste water [J]. Separation and Purification Technology, 2011, **77**(2): 230-236.
- [8] Liang H W, Sun H Q, Patel A, et al. Excellent performance of mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> nanoparticles in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, **127**: 330-335.
- [9] Kuila T, Bose S, Mishra A K, et al. Chemical functionalization of graphene and its applications [J]. Progress in Materials Science, 2012, **57**(7): 1061-1105.
- [10] Zhang L P, Xia Z H. Mechanisms of oxygen reduction reaction

- on nitrogen-doped graphene for fuel cells [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**(22): 11170-11176.
- [11] Yao Y J, Xu C, Yu S M, *et al.* Facile synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -reduced graphene oxide hybrids for catalytic decomposition of aqueous organics [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, **52**(10): 3637-3645.
- [12] 周雪君, 时鹏辉, 姚伟峰. 掺氮石墨烯的制备及其催化性能研究[J]. 上海电力学院学报, 2016, **32**(4): 333-338.  
Zhou X J, Shi P H, Yao W F. Preparation and research of nitrogen-modified graphene[J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2016, **32**(4): 333-338.
- [13] Perera S D, Mariano R G, Vu K, *et al.* Hydrothermal synthesis of graphene- $\text{TiO}_2$  nanotube composites with enhanced photocatalytic activity[J]. ACS Catalysis, 2012, **2**(6): 949-956.
- [14] 吴丽颖, 王炳煌, 张圆春, 等. 凝胶球负载零价铁活化过硫酸盐降解偶氮染料废水[J]. 化工进展, 2017, **36**(6): 2318-2324.  
Wu L Y, Wang B H, Zhang Y C, *et al.* Degradation of reactive black5 (RBk5) by gelatin balls loading iron activating sodium persulfate [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, **36**(6): 2318-2324.
- [15] Duan X G, O'donnell K, Sun H Q, *et al.* Sulfur and nitrogen Co-doped graphene for metal-free catalytic oxidation reactions [J]. Small, 2015, **11**(25): 3036-3044.
- [16] Sun L, Wang L, Tian C G, *et al.* Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage [J]. RSC Advances, 2012, **2**(10): 4498-4506.
- [17] Zhu S H, Cen Y L, Yang M, *et al.* Probing the intrinsic active sites of modified graphene oxide for aerobic benzylic alcohol oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **211**: 89-97.
- [18] Fierro V, Torné-Fernández V, Celzard A, *et al.* Influence of the demineralisation on the chemical activation of Kraft lignin with orthophosphoric acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **149**(1): 126-133.
- [19] Brindha A, Sivakumar T. Visible active N, S co-doped  $\text{TiO}_2$ /graphene photocatalysts for the degradation of hazardous dyes [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, **340**: 146-156.
- [20] 王莹, 魏成耀, 黄天寅, 等. 氮掺杂碳纳米管活化过一硫酸盐降解酸性橙 AO7[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(7): 2583-2590.  
Wang Y, Wei C Y, Huang T Y, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by nitrogen-doped carbon nanotubes to decolorize acid orange 7 [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(7): 2583-2590.
- [21] Wu J C S, Lin H M, Lai C L. Photo reduction of  $\text{CO}_2$  to methanol using optical-fiber photoreactor[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, **296**(2): 194-200.
- [22] Zhang T T, Li C, Gu Y, *et al.* Fabrication of novel metal-free "graphene alloy" for the highly efficient electrocatalytic reduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. Talanta, 2017, **165**: 143-151.
- [23] Sheng Z H, Shao L, Chen J J, *et al.* Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene *via* thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis[J]. ACS Nano, 2011, **5**(6): 4350-4358.
- [24] Wohlgenuth S A, White R J, Willinger M G, *et al.* A one-pot hydrothermal synthesis of sulfur and nitrogen doped carbon aerogels with enhanced electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction [J]. Green Chemistry, 2012, **14**(5): 1515-1523.
- [25] Xiong B, Zhou Y K, O'Hayre R, *et al.* Facile single-step ammonia heat-treatment and quenching process for the synthesis of improved Pt/N-graphene catalysts [J]. Applied Surface Science, 2013, **266**: 433-439.
- [26] Liang P, Zhang C, Duan X G, *et al.* An insight into metal organic framework derived N-doped graphene for the oxidative degradation of persistent contaminants: formation mechanism and generation of singlet oxygen from peroxymonosulfate [J]. Environmental Science: Nano, 2017, **4**(2): 315-324.
- [27] Biddinger E J, von Deak D, Ozkan U S. Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts [J]. Topics in Catalysis, 2009, **52**(11): 1566-1574.
- [28] Lin Z Y, Waller G H, Liu Y, *et al.* Simple preparation of nanoporous few-layer nitrogen-doped graphene for use as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. Carbon, 2013, **53**: 130-136.
- [29] Kudin K N, Ozbas B, Schniepp H C, *et al.* Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets [J]. Nano Letters, 2008, **8**(1): 36-41.
- [30] Sui N, Duan Y Z, Jiao X L, *et al.* Large-Scale preparation and catalytic properties of one-dimensional  $\alpha/\beta$ - $\text{MnO}_2$  nanostructures [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**(20): 8560-8565.
- [31] Xu L, Xu C, Zhao M R, *et al.* Oxidative removal of aqueous steroid estrogens by manganese oxides [J]. Water Research, 2008, **42**(20): 5038-5044.
- [32] Deng J, Feng S F, Ma X Y, *et al.* Heterogeneous degradation of Orange II with peroxymonosulfate activated by ordered mesoporous  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [J]. Separation and Purification Technology, 2016, **167**: 181-189.
- [33] 田凯勋, 杨超, 肖泉, 等. 超声强化零价铁/过硫酸钾体系降解 2,4,6-三氯苯酚废水[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(10): 3729-3734.  
Tian K X, Yang C, Xiao Q, *et al.* Degradation of 2,4,6-TCP in an ultrasound-enhanced zero-valent iron/potassium persulfate system [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(10): 3729-3734.
- [34] Zhao Z W, Zhao J H, Yang C. Efficient removal of ciprofloxacin by peroxymonosulfate/ $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - $\text{MnO}_2$  catalytic oxidation system [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **327**: 481-489.
- [35] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(20): 4790-4797.
- [36] Yang S Y, Yang X, Shao X T, *et al.* Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(1): 659-666.
- [37] Liang H Y, Zhang Y Q, Huang S B, *et al.* Oxidative degradation of *p*-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **218**: 384-391.

## CONTENTS

|  |   |
|--|---|
| Health Benefit Evaluation for Air Pollution Prevention and Control Action Plan in China .....  | WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (2961)            |
| Scenario Simulation Study Constrained by the Ambient Air Quality Standards in Nanjing .....  | XIE Fang-jian, SHI Zhi-hao, LI Jing-yi, <i>et al.</i> (2967)          |
| Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> in Zhengzhou .....  | YANG Liu-ming, WANG Shen-bo, HAO Qi, <i>et al.</i> (2977)             |
| Relationship Between Atmospheric Visibility and PM <sub>2.5</sub> Concentrations and Distributions .....   | WANG Ji-kang, ZHANG Heng-de, GUI Hai-lin, <i>et al.</i> (2985)        |
| Characteristics of VOCs Emitted from the Rubber Tire Manufacturing Industry Based on the Inverse-Dispersion Calculation Method .....   | BAI Hong-xiang, WEI Wei, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (2994)           |
| Stable Carbon Isotope Compositions and Source Apportionments of Volatile Aromatic Compounds in the Urban Atmosphere of Taiyuan, China .....  | LI Ying-hui, YAN Yu-long, LI Zhi-sheng, <i>et al.</i> (3001)          |
| Spectral Distribution and Pollution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Air of an Office Building Clustered Area .....  | WANG Lin, DENG Ya-jia, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (3008)           |
| Characterizing Chromophoric Dissolved Organic Matter in Key Lakes in the Middle Reaches of the East Route of the South-North Water Diversion Project .....   | ZHANG Liu-qing, PENG Kai, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (3018)              |
| Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes in Different Water Bodies in Hilly and Gully Regions of the Loess Plateau .....  | ZHANG He-hui-zi, YU Kun-xia, LI Zhan-bin, <i>et al.</i> (3030)        |
| Analysis of Total Organic Carbon Source Differences Between New and Old Cascade Reservoirs using Carbon and Nitrogen Isotopes .....  | WANG Cong-feng, HU Zi-long, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (3039)     |
| Pollution Sources and the Stratification Effects on Water Quality in Lijiahe Reservoir .....   | XU Jin, HUANG Ting-lin, LI Kai, <i>et al.</i> (3049)                  |
| Distribution and Potential Risk of Organochlorine Pesticides in the Soil of a Submerged Area Around Miyun Reservoir .....  | WANG Xia, ZHANG Qing-zhuo, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3058)        |
| Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Waters of the Yinchuan Wetlands .....   | TIAN Da-nian, DANG Li-hui, DING Run-mei, <i>et al.</i> (3068)         |
| Comparison of the Geochemical Characteristics of Karst Springs of a Vertically Zoned Climate Region under Human Activity: A Case of Shuifang Spring and Bitan Spring in the Jinfo Mountain Area, Chongqing ..... | XIE Guo-wen, YANG Ping-heng, SHENG Ting, <i>et al.</i> (3078)         |
| Groundwater Chemical Characteristics and Analysis of Their Controlling Factors in an Alluvial Fan of Jianjiang River .....   | TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (3089)             |
| Dynamics of Epilithic Algae Communities and Their Relationship with Environmental Factors During Storage and Non-storage Periods in the Three Gorges Reservoir .....   | FU Jun-ke, LIU Li, HE Xin-yu, <i>et al.</i> (3099)                    |
| Influence of Rainfall on the <i>in situ</i> Growth of Dominant Algae Species in Xiangxi River .....  | WENG Chuan-song, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (3108)       |
| Decomposition of <i>Myriophyllum aquaticum</i> and the Associated Release of Nitrogen and Phosphorus .....   | TONG Xiong, LUO Pei, LIU Feng, <i>et al.</i> (3118)                   |
| Optimization of the Parameters for Microalgae Immobilization and Analysis of Its Recovery Potential for Ammonia Nitrogen in Wastewater .....   | LIU Xiang, WANG Jing-yao, WU Juan-juan, <i>et al.</i> (3126)          |
| Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Titanate Nanotubes .....  | ZHANG Zheng, FENG Chang-sheng, ZHANG Xiao-nui, <i>et al.</i> (3135)   |
| Application of Fenton-like Photocatalysts Based on Defect Reconstruction in Degradation of Dye Wastewater .....  | TANG Qing-wen, AN Xiao-qiang, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (3146)      |
| Degradation of RBK5 with Peroxymonosulfate Efficiently Activated by N-Doped Graphene .....   | YU Yong-bo, HUANG Wan, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (3154)            |
| Effect of Cu <sup>2+</sup> on Denitrification Using NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> as an Electron Acceptor .....   | MAI Wen-ke, PENG Yong-zhen, JI Jian-tao (3162)                        |
| Start-up and Performance Optimization of a CANON Pilot Reactor .....   | SUN Qing-hua, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (3169)             |
| Effects of Aerobic Carbon Sources on Biofilm with Simultaneous Phosphate Removal and Enrichment .....  | XU Lin-jian, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (3179)                |
| Effect of Organic Characteristics on Sludge Settability in an AAO System .....   | LIU Xiao-bo, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (3186)            |
| Effect of Free Nitrous Acid on the Activity of Nitrifying Bacteria in Different Sludge Concentrations Under Anoxic Conditions .....  | LÜ Xin-tao, ZHOU Tong, TIAN Xia-di, <i>et al.</i> (3195)              |
| Stability of ZVI-dependent Autotrophic Denitrification by ANAMMOX Bacteria .....   | ZHANG Wen-jing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i> (3201)             |
| Effect of On-line NaClO Backwashing on Microbial Communities in an Inverted A <sup>2</sup> O-MBR System .....  | WANG Xu-dong, GAO Miao, WANG Ying-ying, <i>et al.</i> (3208)          |
| Evaluation of Organic Matter Release and Economy for Various Pretreatments of Sewage Sludge .....  | YUAN Yue, TAN Xue-jun, ZHENG She-yu (3216)                            |
| Model-based Optimization for the Coordinated Supply of Clear and Reclaimed Water in the Central Districts of Beijing, China .....  | ZHANG Tian-yuan, TAN Qian, WANG Shu-ping (3223)                       |
| Occurrence and Removal of N-nitrosamines in the Wastewater Treatment Plants Using Different Treatment Processes .....  | LIU Wang-rong, ZHAO Jiang-liang, YANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3233) |
| Occurrence of Tramadol and Fentanyl Use in Domestic Wastewater in Beijing .....  | ZHOU Zi-lei, DU Peng, BAI Ya, <i>et al.</i> (3242)                    |
| Pollution Level and Ecological Risk of Typical Antibiotics in Guiyang Wastewater Treatment Plants .....  | YANG Zhao, LI Jiang, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i> (3249)             |
| Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Various Livestock Feedlot Soils of the Hilly Purple Soil Region .....  | CHENG Jian-hua, TANG Xiang-yu, LIU Chen (3257)                        |
| Effects of Tetracycline on Microbial Communities and Antibiotic Resistance Genes of Vermicompost from Dewatered Sludge .....   | CHEN Jing-yang, XIA Hui, HUANG Kui, <i>et al.</i> (3263)              |
| Fate of Antibiotic Resistance Genes and Virulence Genes in Enterococci During Anaerobic Digestion Process of Thermal Hydrolyzed Sludge .....   | LI Hui-li, PEI Yuan-mei, LI Shan, <i>et al.</i> (3270)                |
| Effect of Co-composting of Chicken Manure with Chinese Medicinal Herbal Residues on Antibiotic Resistance Genes .....  | WU Jin-ping, CHEN Jian-wen, LIU Yong, <i>et al.</i> (3276)            |
| Spatio-temporal Patterns of Microbial Communities and Their Driving Mechanisms in Subalpine Lakes, Ningwu, Shanxi .....  | WANG Xue, LIU Jin-xian, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (3285)           |
| Community Structure Characteristics of <i>nirS</i> Denitrifying Bacteria of Spring Typical Parkland Waterbodies in Shijiazhuang City .....   | ZHANG Yi-ran, LI Zai-xing, SUN Yue, <i>et al.</i> (3295)              |
| Differential Responses of Rhizospheric <i>nirK</i> - and <i>nirS</i> -type Denitrifier Communities to Different Phosphorus Levels in Paddy Soil .....  | ZHAN Yu, GAO Dan-dan, SHENG Rong, <i>et al.</i> (3304)                |
| Comparison of Soil Bacterial Community Structure Between Paddy Fields and Dry Land in the Huixian Karst Wetland, China .....   | JIA Yuan-hang, JIN Zhen-jiang, YUAN Wu, <i>et al.</i> (3313)          |
| Cd Balance Analysis of a Typical Rice Paddy System in Central Hunan .....  | JIANG Kai, DENG Xiao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3324)                 |
| Effects of an Amendment on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System .....  | LI Yi-chun, WANG Yan-hong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (3331)       |
| Isolation of Heavy Metal Immobilizing and Plant Growth-Promoting Bacteria and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Wheat .....  | HAN Hui, WANG Xiao-yu, CAI Hong, <i>et al.</i> (3339)                 |
| Differences in the Cadmium-Enrichment Capacity and Subcellular Distribution and Chemical Form of Cadmium in Different Varieties of Pepper .....  | PENG Qiu, LI Tao, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (3347)                   |
| Effect of Phosphorus Addition on N <sub>2</sub> O Emissions from Rice-Rapeseed Rotation Soils .....  | SUN Zheng, SU Rong-lin, XU Peng, <i>et al.</i> (3355)                 |
| Impact of Land Use Type on the Stability and Organic Carbon Content of Soil Aggregates in the Weibei Dryland .....   | LIU Jie, MA Yan-ting, WANG Xian-ling, <i>et al.</i> (3361)            |
| Vertical Distribution Characteristics of PAHs in Soils with Different Land Use Types During Rapid Urbanization .....   | LU Yin-tao, XIANG Xin-xin, ZHANG Shi-chao, <i>et al.</i> (3369)       |
| Pollution Levels, Sources, and Spatial Distribution of Phthalate Esters in Soils of the West Lake Scenic Area .....  | LIAO Jian, DENG Chao, CHEN Yi, <i>et al.</i> (3378)                   |
| Impact of Biochar on Soil Bulk Density and Aggregates of Lou Soil .....  | LI Qian-qian, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (3388)      |