

环境科学

(HUANJING KEXUE)

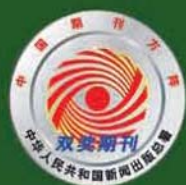
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2015 年北京市两次红色预警期间 PM _{2.5} 浓度特征	
..... 程念亮, 张大伟, 陈添, 石爱军, 孙峰, 刘保献, 邹本东, 王琴, 李倩, 王小菊, 姜磊, 孟凡 (2409)	
北京市冬季雾霾天人体呼吸高度 PM _{2.5} 变化特征对气象因素的响应	张南, 熊黑钢, 葛秀秀, 段鹏程, 毛先如, 王亚龙 (2419)
兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析	李英红, 饶志国, 谭吉华, 段晋春, 马永亮, 贺克斌 (2428)
南京北郊冬季 PM _{2.5} 中芳香酸的测定及来源解析	张亚飞, 马嫣, 仝鲁, 王振, 王利朋, 朱麟 (2436)
海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响	孔亚文, 盛立芳, 刘骞, 李秀镇 (2443)
新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价	杨春, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 高宇潇, 刘芳, 夏楠 (2453)
重庆地区大气场降水氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系	温艳茹, 王建力 (2462)
湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因素分析	
..... 徐敬争, 肖薇, 肖启涛, 王伟, 温学发, 胡诚, 刘诚, 刘寿东, 李旭辉 (2470)	
河水-地下水侧向交互带地球化学特征: 以重庆市马鞍溪为例	
..... 张宇, 杨平恒, 王建力, 谢世友, 陈峰, 詹兆君, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 孟元可 (2478)	
亚热带典型岩溶流水气界面 CO ₂ 交换通量变化过程及其环境影响	李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶 (2487)
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 紫外-可见吸收光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2496)	
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 荧光光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2506)	
华东地区某水源水中 13 种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价	
..... 金磊, 姜蕾, 韩琪, 薛佳怡, 叶辉, 曹国民, 林匡飞, 崔长征 (2515)	
北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平	张华方, 杨军, 杜鹏, 王琮淙, 李喜青 (2522)
输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险	昌盛, 赵兴茹, 付青, 郭睿, 王山军 (2530)
卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征	何明靖, 李琦, 赵佳渊, 王登祥 (2539)
岩溶地下水水中多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 廖昱, 江泽利, 王尊波, 梁作兵 (2547)
哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性	孙夕涵, 刘硕, 万鲁河, 王宏 (2556)
降水对泃河水质和水体微生物的影响	卢思丹, 孙寓姣, 赵轩, 王蕾, 郑丹阳 (2563)
不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对砷酸盐的响应	王振红, 张汉鹏, 罗专溪 (2570)
布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究	景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 万翔, 邹义萍, 樊静静 (2577)
化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响	蔡广强, 傅学敏, 刘丽君, 卢小艳, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (2586)
活性炭负载 Co ₃ O ₄ 活化过一硫酸盐降解金橙 G	王忠明, 陈家斌, 张黎明, 李文卫, 黄天寅 (2591)
碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙 G 过程及动力学	张黎明, 陈家斌, 李文卫, 王忠明, 黄天寅 (2601)
碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素	邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 汤民, 刘江 (2610)
铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果研究	
..... 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 朱静娜, 赵远, 刘锐, 陈吕军 (2618)	
Fenton 氧化去除制药企业活性污泥中 AOX 的效果研究	陈思, 徐灿灿, 刘锐, 李国华, 陈吕军, 郑伟 (2625)
中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估	刘春, 张晶, 张静, 陈晓轩, 张磊, 曹丽亚 (2632)
基于 CANON 工艺的新型 HABR 反应器生物脱氮性能研究	鲍林林, 陈婉秋 (2639)
异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究	李祥, 马航, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵, 朱强 (2646)
基于高通量测序的 ABR 厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析	
..... 陈重军, 张海芹, 汪瑶琪, 喻徐良, 王建芳, 沈耀良 (2652)	
NUA-DAS 生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究	汪龙眠, 仇皓雨, 车昱晓, 张松贺, 郭照冰, 张毅敏 (2659)
葡萄藻生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合	程鹏飞, 王艳, 杨期勇, 汤明, 刘天中 (2666)
拉乌尔菌 sari01 的分离及其异养硝化好氧反硝化特性	颜薇芝, 郝健, 孙俊松, 史吉平 (2673)
海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌 SLWX ₂ 的筛选及脱氮特性	成钰, 李秋芬, 费聿涛, 张艳 (2681)
焦化废水活性污泥中降解硫化物细菌种群多样性分析	徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 张玉秀, 李海波, 曹宏斌 (2689)
浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应	戴文芳, 阳石页, 阙治家, 熊金波 (2696)
磷脂脂肪酸 (PLFA) 法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构	左易灵, 贺学礼, 王少杰, 赵丽莉 (2705)
半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应	赵慢, 王蕊, 李如剑, 杜兰兰, 吴得峰, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (2714)
三峡库区消落带 N ₂ O 排放及其影响因素	李睿, 雷利国, 江长胜, 柴雪思, 黄哲, 范志伟, 郝庆菊 (2721)
不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与 N ₂ O 排放研究	高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 夏永秋 (2731)
冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征	易建婷, 杨雨洽, 张成, 陈宏, 赵秀兰, 木志坚 (2738)
藏东南春季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析	罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强 (2745)
基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析	宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 刘潇威, 张铁亮 (2756)
水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响	丁长欢, 王莲阁, 唐江, 慈恩, 谢德体 (2763)
减磷施肥有机肥对紫色土旱坡地磷素流失的消减效应	韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳, 陈晨 (2770)
水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律	
..... 杜光辉, 饶伟, 李鑫, 张亚楠, 王代长, 杨军, 化党领, 刘世亮, 李培培, 刘红恩 (2779)	
组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较	
..... 吴玉俊, 周航, 杨文骏, 邹紫今, 朱维, 辜娇峰, 彭佩钦, 张平, 曾敏, 廖柏寒 (2791)	
生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制	商儒, 朱能武, 康乃馨, 石超宏 (2799)
热处理天然褐铁矿制备 γ-Fe ₂ O ₃ 及其 NH ₃ -SCR 活性探究	徐彬, 陈天虎, 刘海波, 朱承驻, 陈冬, 邹雪华, 蒋阳 (2807)
《环境科学》征订启事 (2569) 《环境科学》征稿简则 (2576) 信息 (2744, 2769, 2790)	

碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙 G 过程及动力学

张黎明¹, 陈家斌¹, 李文卫², 王忠明¹, 黄天寅^{1*}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026)

摘要: 采用碳纳米管(CNT)作为固体活化剂, 活化过一硫酸盐(PMS)氧化降解偶氮染料金橙 G(OG)。结果表明, CNT 活化 PMS 降解 OG 的效果要比活性炭(GAC)好, 45 min 可使 OG 的脱色率达到 99%; 并研究了 CNT 活化 PMS 降解 OG 的机制及反应过程的动力学, 发现 CNT 活化 PMS 产生的自由基主要是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 活化场所在 CNT 的表面。通过对 CNT/PMS 体系降解 OG 的主要影响因素(温度、OG 初始浓度、CNT 投加量、PMS 浓度、初始 pH)进行一级动力学拟合。最后通过紫外可见光谱分析, 发现 OG 在 479 nm 和 330 nm 处吸收峰强度明显减少, 表明 OG 分子中偶氮键及萘环结构均一定程度被破坏; 且 CNT/PMS 降解体系对染料 OG 具有一定矿化率。

关键词: 碳纳米管; 动力学; 活化剂; 过一硫酸盐; 金橙 G

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2601-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.07.024

Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes

ZHANG Li-ming¹, CHEN Jia-bin¹, LI Wen-wei², WANG Zhong-ming¹, HUANG Tian-yin^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Carbon nanotube (CNT) was used as an activator to activate peroxymonosulfate (PMS) to degrade azo dye orange G (OG) in aqueous solution. The results indicated that CNT exhibited a much better performance in activating PMS to decolorize OG than activated carbon (GAC), with 99% decolorization of OG achieved within 45 min. Afterwards, the degradation mechanism of OG in CNT activated PMS system was explored, and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ was found to be dominantly responsible for OG degradation, which mainly took place on the surface of CNT. Effects of various factors, including temperatures, initial concentration of OG, CNT loadings, PMS dosage, and initial pH, on degradation of OG were then investigated, and OG degradation in these cases well conformed to first-order kinetics. From the analysis of UV-vis spectra of OG during the reaction, the peaks at 479 nm and 330 nm were found to be significantly decreased, suggesting that the azo band and naphthalene ring were destructed, respectively. Finally, TOC analysis indicated that a certain degree of OG mineralization was obtained in CNT activated PMS system.

Key words: carbon nanotubes; kinetics; activator; peroxymonosulfate; Orange G

偶氮染料是分子结构中含有一个或者多个偶氮基($-\text{N}=\text{N}-$)的染料, 是纺织、造纸、制革等工业常用染料, 其生产废水具有毒性、致突变、致癌、难降解等特点^[1-3], 不经处理直接排放会对环境造成严重污染。偶氮染料废水的常用处理方法有吸附^[4, 5]、絮凝^[6, 7]、光催化^[8, 9]、臭氧化^[10]。

近年来, 硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)作为一种强氧化性自由基, 受到很多学者的关注^[11-13], 它不仅具有较高的氧化还原电位^[14], 而且相比于羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 对溶液具有更宽的 pH 适用范围, 半衰期较长, 有利于水中污染物的去除。过硫酸盐(PS)和过一硫酸盐(PMS)是能够产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的常用氧化剂, 在常温下比较稳定很难分解, 但在紫外光^[15, 16]、热^[17-19]、超声波^[20, 21]、过渡金属离子^[22, 23]等条件下, 能够被活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。这些方法都存在一些缺点, 比如能耗和经济成本高、操作过于复杂、会造

成二次污染等, 限制了它们的应用。有学者发现用 GAC、活性炭纤维(ACF)能有效活化 PMS 或者 PS 降解偶氮染料废水^[24-26], 由于 AC 和 ACF 可重复使用性好, 经济成本低, 所以具有很大的优势。

碳纳米管(CNT)作为一种新型碳质材料拥有更优异的性能, 它是具有一维管状结构的中空管, 由单层或多层石墨片层卷曲而成, 直径为纳米级, 长度约为几十纳米到数毫米。CNT 因具有比表面积大、热稳定性高、独特管腔和吸附特性以及特有的电学特性等性质, 已作为新型催化材料引起了人们的极大兴趣, 取得了广泛的应用^[27]。本文采用 CNT 活化

收稿日期: 2015-11-30; 修订日期: 2016-01-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51478283); 苏州科技学院学术学位研究生科研创新计划项目(SKCX15_026)

作者简介: 张黎明(1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理与回用技术, E-mail: zhangliming@163.com

* 通讯联系人, E-mail: huangtianyin111@sohu.com

PMS 降解 OG, 分析其降解过程, 研究反应的主要影响因素, 并拟合实验数据建立动力学模型。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

CNT(含量 95%, 内直径 2~5 nm, 长度 10~30 μm) 购于南京先丰纳米材料科技有限公司, 过一硫酸盐 ($\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$, PMS) 购于 Sigma-Aldrich; 金橙 G (OG) 购于国药集团化学试剂有限公司, 化学结构式如图 1 所示, 亚硝酸钠 (NaNO_2)、甲醇 (CH_3OH)、叔丁醇 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)、苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)、硝酸 (HNO_3)、硫酸 (H_2SO_4) 均为分析纯购于国药集团化学试剂有限公司。实验用水为超纯水。

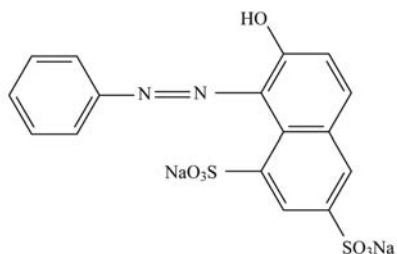


图 1 金橙 G 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of Orange G

1.2 降解实验

在一定的温度下, 将 250 mL 配好的 OG 溶液注入锥形瓶, 锥形瓶采用磁力搅拌混合。加入一定量的 PMS, 用稀 H_2SO_4 或 NaOH 调节 pH 值, 然后迅速加入一定量的 CNT 启动反应, 每隔一段时间取样, 迅速加入过量淬灭剂 NaNO_2 终止反应, 淬灭后的样品经 0.45 μm 滤膜过滤后, 收集滤液待后续测定。

1.3 分析方法

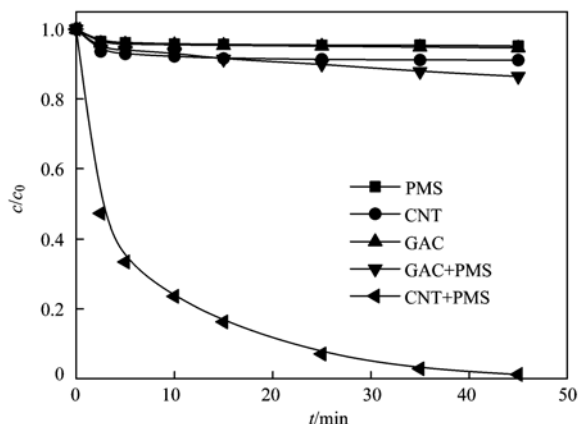
使用 Mapada UV-1600 (PC) 紫外可见分光光度计, 于 OG 最大吸收波长 479 nm 处测定滤液的吸光度, 代入标准曲线求得浓度 c 。TOC 采用总有机碳分析仪 (TOC-LCPH, 岛津) 测定。

2 结果与讨论

2.1 CNT 活化性能与机制

图 2 显示了 OG 在不同反应体系中的降解效果。从中可看出, 在 45 min 内, PMS 单独氧化体系脱色率仅为 5%, 同时活性炭和 CNT 对 OG 的吸附效果也不明显, 脱色率分别为 5% 和 9%, 在 PMS/GAC 体系中 OG 的脱色率可达 14%, 然而在 CNT/PMS 体系中 OG 的脱色率可达到 99%。由此得出,

PMS 单独氧化降解 OG 速率较低, GAC 和 CNT 对 OG 的吸附作用也不明显, 但 PMS/CNT 体系能够高效氧化降解 OG, 其效果远优于 PMS/GAC 体系。Zhang 等^[25]曾报道 GAC 可以活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化降解染料酸性橙 7, 由此可认为, CNT 活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的效率要比 GAC 强得多, 更利于偶氮染料 OG 的氧化降解。

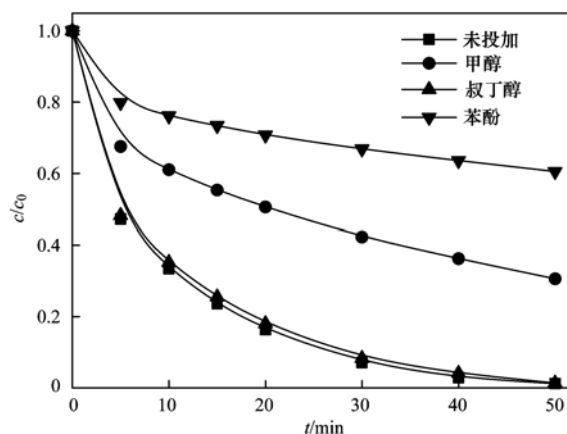


[OG] = 0.08 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, [GAC] = 0.1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, [CNT] = 0.1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 7.0, $T = 298 \text{ K}$, $n(\text{PMS})/n(\text{OG}) = 20/1$

图 2 不同体系 OG 的降解效果

Fig. 2 Degradation of OG in different systems

在活化 PMS 体系中, 通常产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 而通过加入自由基淬灭剂来判别哪种自由基在污染物降解中起作用^[25]。为了鉴别 CNT/PMS 体系氧化降解 OG 的自由基, 利用甲醇和叔丁醇作为抑制剂。甲醇对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭效果很好, 而叔丁醇对 $\cdot\text{OH}$ 淬灭效果强, 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭效果很弱。如图 3



[OG] = 0.08 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, [CNT] = 0.1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 7.0, $T = 298 \text{ K}$, $n(\text{PMS})/n(\text{OG}) = 20/1$, [甲醇] = 0.16 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [叔丁醇] = 0.16 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, [苯酚] = 8 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 3 CNT/PMS 体系中不同的自由基抑制剂对 OG 的降解

Fig. 3 Degradation of OG in the CNT/PMS system in the presence of different radical scavengers

所示,往 CNT/PMS 降解 OG 的体系投加 0.16 mol·L⁻¹甲醇或叔丁醇,OG 在 45 min 内的降解率分别为 69% 和 98%. 由此可知,甲醇对 OG 降解的抑制较明显,而叔丁醇的抑制作用很弱,所以 CNT 活化 PMS 产生的自由基主要是SO₄⁻·.

除了以上两种抑制剂外,苯酚也是常用的自由基抑制剂. 苯酚可以与SO₄⁻·和·OH反应,同时苯酚具有疏水性,易吸附于固相物质(GAC)表面,从而阻止 PMS 与 GAC 的活性点位接触,导致降解效果下降^[25]. 往 CNT/PMS 体系中加入 8 mmol·L⁻¹苯酚后,OG 在 45 min 只降解了 39% (图 3),远小于甲醇和叔丁醇作为抑制剂时的 69% 和 98%. 可见,苯酚对 CNT 活化 PMS 降解 OG 的抑制作用很强,可以推断 CNT 活化 PMS 产生SO₄⁻·发生在 CNT 的表面.

2.2 CNT/PMS 体系降解 OG 动力学的建立

有研究表明,CNT 活化 PMS 降解低浓度苯酚的过程遵循一级动力学^[28],为了更好地研究 CNT/PMS 体系降解 OG 的动力学,可以借鉴 GAC 活化 PS 降解 OG 的动力学研究方法^[29]. 从 PMS 浓度、CNT 投加量、反应温度 *T*、初始 pH 及溶液初始浓度这 5 个方面,研究 CNT/PMS 体系降解 OG 的表观动力学常数 *k*,并应用于下面的经验公式:

$$k = f(T, [c_0], [PMS], [CNT], [pH])$$
$$= A \exp(-E_a/RT) [c_0]^a [PMS]^b [CNT]^c [pH]^d$$

式中,*A* 为指前因子 [L·(mol·min)⁻¹]; *E_a* 为反应活化能 (J·mol⁻¹); *R* 为普适常数 [*R* = 8.314 J·(mol·K)⁻¹]; *a*、*b*、*c*、*d* 分别为 OG 初始浓度、PMS 浓度、CNT 投加量、初始 pH 的反应级数; OG 降解的动力学方程见表 1.

表 1 不同操作条件下 OG 降解的动力学特征

Table 1 Kinetic values for degradation of OG at various operating conditions								
序号	<i>n</i> (PMS)/ <i>n</i> (OG)	CNT /g·L ⁻¹	OG /mmol·L ⁻¹	<i>T</i> /K	pH	表观速率常数 (<i>k</i>)/min ⁻¹	<i>R</i> ²	动力学方程
P-1	5/1	0.1	0.08	298	7	0.015 68	0.968 55	-0.015 68 <i>t</i> - 0.383 26
P-2	10/1	0.1	0.08	298	7	0.030 58	0.995 82	-0.030 58 <i>t</i> - 0.464 33
P-3	20/1	0.1	0.08	298	7	0.074 07	0.986 46	-0.074 07 <i>t</i> - 0.389 07
P-4	50/1	0.1	0.08	298	7	0.153 89	0.984 23	-0.153 89 <i>t</i> - 0.373 69
P-5	100/1	0.1	0.08	298	7	0.349 61	0.988 27	-0.349 61 <i>t</i> - 0.674
C-1	20/1	0.01	0.08	298	7	0.008 93	0.968 48	-0.008 93 <i>t</i> - 0.277 75
C-2	20/1	0.05	0.08	298	7	0.031 96	0.994 68	-0.031 96 <i>t</i> - 0.291 24
C-3	20/1	0.1	0.08	298	7	0.074 07	0.986 46	-0.074 07 <i>t</i> - 0.389 07
C-4	20/1	0.2	0.08	298	7	0.165 41	0.979 30	-0.074 07 <i>t</i> - 0.263 96
C-5	20/1	0.3	0.08	298	7	0.451 83	0.983 23	-0.451 83 <i>t</i> - 0.232 67
O-1	20/1	0.1	0.04	298	7	0.208 51	0.991 75	-0.208 51 <i>t</i> - 0.556 1
O-2	20/1	0.1	0.08	298	7	0.074 07	0.986 46	-0.074 07 <i>t</i> - 0.389 07
O-3	20/1	0.1	0.2	298	7	0.027 14	0.998 84	-0.027 14 <i>t</i> - 0.502 93
O-4	20/1	0.1	0.4	298	7	0.013 45	0.994 80	-0.013 45 <i>t</i> - 0.433 4
O-5	20/1	0.1	0.8	298	7	0.007 78	0.989 80	-0.007 78 <i>t</i> - 0.340 46
T-1	20/1	0.1	0.08	298	7	0.074 07	0.986 46	-0.074 07 <i>t</i> - 0.389 07
T-2	20/1	0.1	0.08	313	7	0.187 40	0.998 05	-0.187 4 <i>t</i> - 0.468 71
T-3	20/1	0.1	0.08	323	7	0.426 78	0.971 49	-0.426 78 <i>t</i> - 0.085 2
T-4	20/1	0.1	0.08	333	7	0.614 61	0.992 06	-0.614 61 <i>t</i> - 0.183 93
H-1	20/1	0.1	0.08	298	2	0.006 39	0.989 24	-0.006 39 <i>t</i> - 0.287 64
H-2	20/1	0.1	0.08	298	4	0.031 64	0.995 80	-0.031 64 <i>t</i> - 0.194 37
H-3	20/1	0.1	0.08	298	6	0.097 30	0.993 61	-0.097 30 <i>t</i> - 0.181 86
H-4	20/1	0.1	0.08	298	8	0.147 58	0.993 90	-0.147 58 <i>t</i> - 0.412 71
H-5	20/1	0.1	0.08	298	10	0.244 33	0.999 10	-0.244 33 <i>t</i> - 1.213 72

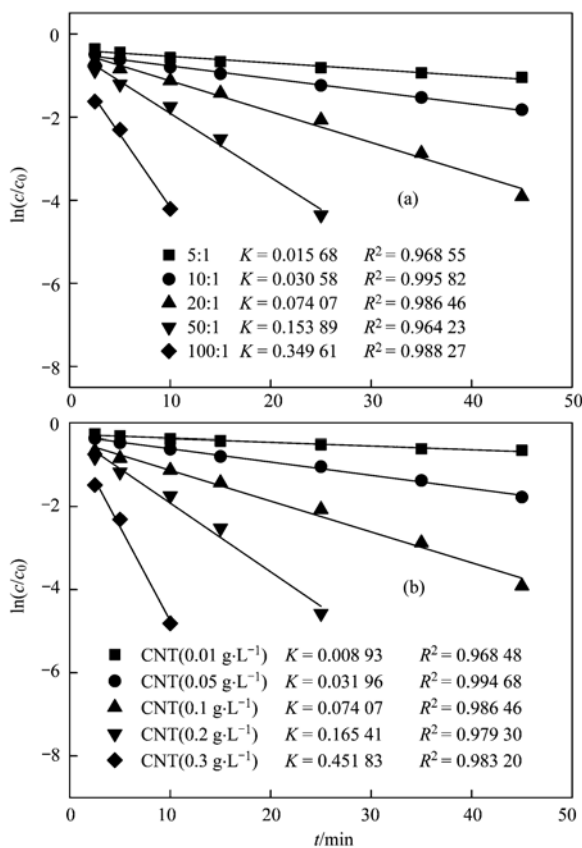
2.3 PMS 浓度和 CNT 投加量对 OG 降解的影响

为了研究 PMS 浓度对 CNT/PMS 体系降解 OG 的影响,固定 CNT 投加量为 0.1 g·L⁻¹,从图 4(a) 可看出,*n*(PMS)/*n*(OG) 分别为 5/1、10/1、20/1、50/1、100/1 时,OG 降解的表观速率常数 *k* 分别为 0.015 68、0.030 58、0.074 07、0.153 89、

0.349 61 min⁻¹. 结果表明,*n*(PMS)/*n*(OG) 比值越大 OG 的降解速率越快,有研究发现过多的 PMS 会抑制SO₄⁻·产生^[26],然而本研究高 PMS 浓度时并未出现抑制现象,说明 CNT 可以提供足够多的活性点位来活化 PMS. 设表观速率常数 *k* 与不同 PMS 浓度存在如下关系 *k* = *k_p*[PMS]^{*a*},根据表 1 中 PMS 浓度

与表观速率常数的数据,利用 Origin 软件对 k 与 $[PMS]$ 之间的关系进行了趋势模拟,可得 $k = 3.02 \times 10^{-3} [PMS]^{1.02669}$.

固定 $n(PMS)/n(OG)$ 的比值为 20/1,投加不同量的 CNT 到 CNT/PMS 体系中,研究 CNT 投加量对 OG 降解的影响,结果如图 4(b) 所示,当 CNT 投加量分别为 0.01、0.05、0.1、0.2、0.3 $g \cdot L^{-1}$, CNT/PMS 体系降解 OG 的表观速率常数 k 分别是 0.008 93、0.031 96、0.074 07、0.165 41、0.451 83 min^{-1} . 可以看出 OG 的降解速率随着 CNT 投加量变大而提高,这可能是 CNT 的量增多,吸附 OG 分子的 CNT 孔隙容积变大,使得 CNT 活化 PMS 的活性点位增加,降解 OG 的速率就变快. 当 CNT 投加量大于 0.1 $g \cdot L^{-1}$ 时,OG 的降解速率显著增大,这可能是吸附占的比重越来越大. 通过对实验结果的 k 值进行趋势模拟,得出 $k = 1.14 [CNT]^{1.102}$.



$[OG] = 0.08 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$, $pH = 7.0$, $T = 298 \text{ K}$

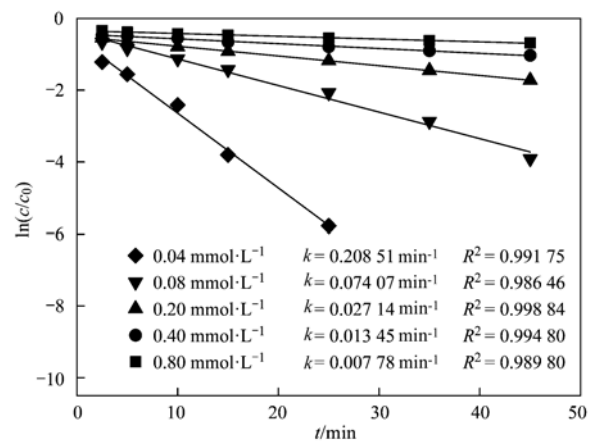
图 4 CNT/PMS 体系中 PMS 浓度和 CNT 投加量对 OG 降解的影响

Fig. 4 Effect of PMS concentration and CNT dosage on the degradation of OG in the CNT/PMS system

2.4 OG 初始浓度对 OG 降解的影响

将 CNT 投加量控制在 0.1 $g \cdot L^{-1}$ 和 $n(PMS)/$

$n(OG) = 20/1$, 改变 CNT/PMS 体系中 OG 初始浓度,研究 OG 初始浓度对 OG 降解的影响. 如图 5 所示,OG 初始浓度分别为 0.04、0.08、0.2、0.4、0.8 $mmol \cdot L^{-1}$, OG 降解的表观速率常数 k 分别为 0.208 51、0.074 07、0.027 14、0.013 45、0.007 78 min^{-1} . 可以看出 OG 的初始浓度越大,反应过程中 OG 的降解速率就越小,分析原因,可能是 OG 降解过程中的降解产物和矿化产物过多,与目标污染物 (OG) 对 $SO_4^{\cdot -}$ 形成竞争;也可能是反应过程中活化产生 $SO_4^{\cdot -}$ 的速率一定,当 OG 的浓度较高时,多余的 OG 分子无法被 $SO_4^{\cdot -}$ 氧化降解. 通过对实验结果的 k 值进行趋势模拟,得出 $k = 5.29 \times 10^{-3} [PMS]^{-1.091}$.



$[CNT] = 0.1 \text{ g} \cdot L^{-1}$, $pH = 7.0$, $T = 298 \text{ K}$, $n(PMS)/n(OG) = 20/1$

图 5 不同的 OG 浓度对 CNT/PMS 体系降解 OG 的影响

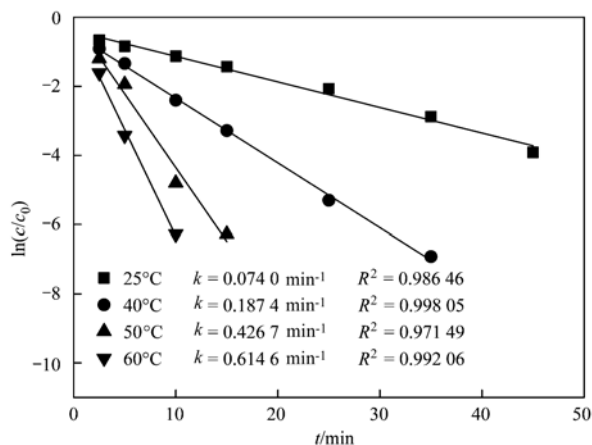
Fig. 5 Effect of OG concentration on the degradation of OG in the CNT/PMS system

2.5 反应温度对 OG 降解的影响

为了研究温度对 CNT/PMS 体系降解 OG 的影响,反应过程中控制 CNT 投加量为 0.1 $g \cdot L^{-1}$ 和 $n(PMS)/n(OG)$ 比例为 20/1. 如图 6 所示,在反应温度从 25℃ 升高到 60℃ 的过程中, CNT/PMS 体系降解 OG 的表观速率常数 k 越来越大,分别是 0.074 07、0.187 40、0.426 78、0.614 61 min^{-1} . 说明提高温度有利于反应的进行,分析原因可能是提高温度加大反应体系中分子的运动速率,使得生成 $SO_4^{\cdot -}$ 速率变快,并且 $SO_4^{\cdot -}$ 与 OG 分子的接触频率也更快. 假设 k 与温度间存在如下关系:

$$k = k_T \exp(-E_a/RT)$$

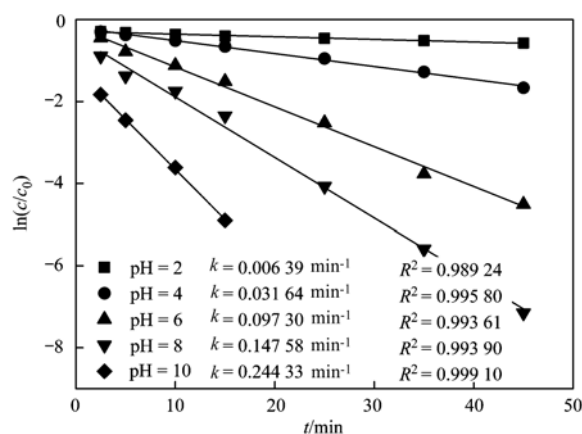
对 $\ln(k)$ 和 $1/T$ 进行线性拟合,得到的直线的斜率为 -6 204.64,即 $-E_a/R$ 的值, R 的值已知,可以求出反应过程中的活化能为 51.59 $kJ \cdot mol^{-1}$.



$[OG] = 0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[CNT] = 0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $\text{pH} = 7.0$, $n(\text{PMS})/n(\text{OG}) = 20/1$

图6 不同的反应温度对 CNT/PMS 体系降解 OG 的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on the degradation of OG in the CNT/PMS system



$[OG] = 0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[CNT] = 0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $T = 298 \text{ K}$, $n(\text{PMS})/n(\text{OG}) = 20/1$

图7 初始 pH 对 CNT/PMS 体系降解 OG 的影响

Fig. 7 Effect of initial pH on the degradation of OG in the CNT/PMS system

2.6 初始 pH 对 OG 降解的影响

将 CNT 投加量控制在 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $n(\text{PMS})/n(\text{OG}) = 20/1$, 改变 CNT/PMS 体系的初始 pH, 研究反应初始 pH 对染料 OG 氧化降解的影响. 如图 7 所示, 反应初始 pH 分别为 2、4、6、8、10 时, CNT/PMS 体系氧化降解 OG 的表观速率常数 k 分别为 0.006 39、0.031 64、0.097 3、0.147 58、0.244 33 min^{-1} , 可以得出随反应体系初始 pH 升高, 染料 OG 降解速率越快. 当 $\text{pH} = 2$ 时反应体系为强酸性条件, 溶液中 H^+ 与 HSO_5^- 中的 O—O 形成氢键^[30], 导致活化产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 减少, 使得氧化降解 OG 的速率下降; 而 $\text{pH} = 10$ 时, 在强碱性条件下 PMS 可自发产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[31], 使得反应体系中生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 量增加, 表现为 OG 氧化降解速率提高; 在 pH 为 4~8 时, OG 氧化降解效果可能与 CNT 表面零电荷点 (pH_{pzc}) 有关, 经测得 CNT 的 pH_{pzc} 为 7.2, 当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, CNT 表面为正电性, 有利于阴离子染料 OG 的吸附; 当溶液 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, CNT 表面为负电性, 不利于阴离子染料 OG 的吸附; 在 pH 为 2、4 的条件下, 吸附到 CNT 表面的 OG 分子, 会阻止 CNT 与 PMS 有效接触, 不利于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生, 使得氧化降解 OG 的速率下降; 而 $\text{pH} = 8$ 时, CNT 表面为负电性, 不利于染料 OG 吸附, 使得 CNT 接触活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的几率变大, 进而加快 OG 氧化降解速率. 通过对实验结果的 k 值进行趋势模拟, 得出 $k = 1.367 \times 10^{-3} [\text{pH}]^{2.2799}$.

2.7 CNT/PMS 体系氧化降解 OG 的动力学模型

对 CNT/PMS 体系氧化降解 OG 的反应进行一

级动力学拟合, 结果表明该反应体系符合一级动力学. 并且反应的降解速率与 PMS 浓度、CNT 投加量、OG 初始浓度、初始 pH 及反应温度有着量的关系. 通过对上述的实验结果进行分析, 可以得出 CNT/PMS 体系氧化降解 OG 反应的动力学方程:

$$k = A \exp(-51585/RT) c_0^{-1.091}.$$

$$[CNT]^{1.102} \cdot [PMS]^{1.0269} \cdot [\text{pH}]^{2.2799}$$

将表 1 中的数据代入上式, 可求出 A 的平均值为 3.26×10^6 , 那么 CNT 活化过一硫酸盐降解 OG 的动力学方程可表示为下式:

$$\ln(c_t/c_0) = 4.22 \times 10^4 \exp(-51585/RT) c_0^{-1.091}.$$

$$[CNT]^{1.102} \cdot [PMS]^{1.0269} \cdot [\text{pH}]^{2.2799} t$$

从上式可以看出, 在 CNT/PMS 体系氧化降解 OG 的反应中, 各因素的影响顺序为初始 pH > CNT 投加量 > OG 初始浓度 > PMS 浓度, 其中初始 pH、CNT 投加量及 PMS 浓度对 OG 的降解是促进作用, OG 初始浓度增加对 OG 的降解是抑制作用.

为了进一步验证模型的正确性, 通过 4 组实验对模型进行验证. 第一组实验条件[图 8(a)], pH 为 7、OG 初始浓度为 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 T 为 295 K、 $n(\text{PMS})/n(\text{OG})$ 为 20/1、CNT 投加量为 $0.15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 第二组实验条件[图 8(b)], pH 为 7、OG 初始浓度为 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 T 为 295 K、 $n(\text{PMS})/n(\text{OG})$ 为 30/1、CNT 投加量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 第三组实验条件[图 8(c)], pH 为 7、OG 初始浓度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 T 为 295 K、 $n(\text{PMS})/n(\text{OG})$ 为 20/1、CNT 投加量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 第四组实验条件[图 8

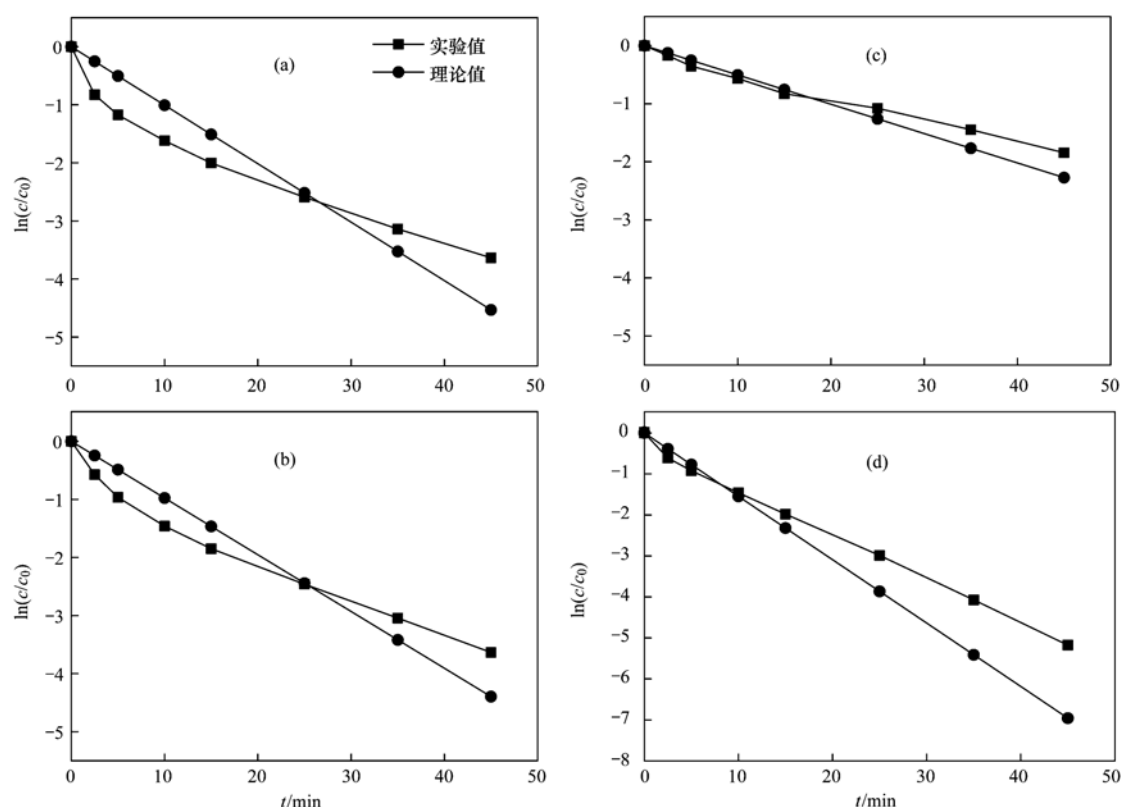


图8 理论与实验结果比较

Fig. 8 Comparison of theoretical and experimental results

(d)], pH 为 9、OG 初始浓度为 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 T 为 298 K 、 $n(\text{PMS})/n(\text{OG})$ 为 20/1、CNT 投加量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。结果如图 8 所示,可以看出模型的实验值与理论值相差不大,说明该模型有一定的实际意义。

2.8 OG 降解过程分析

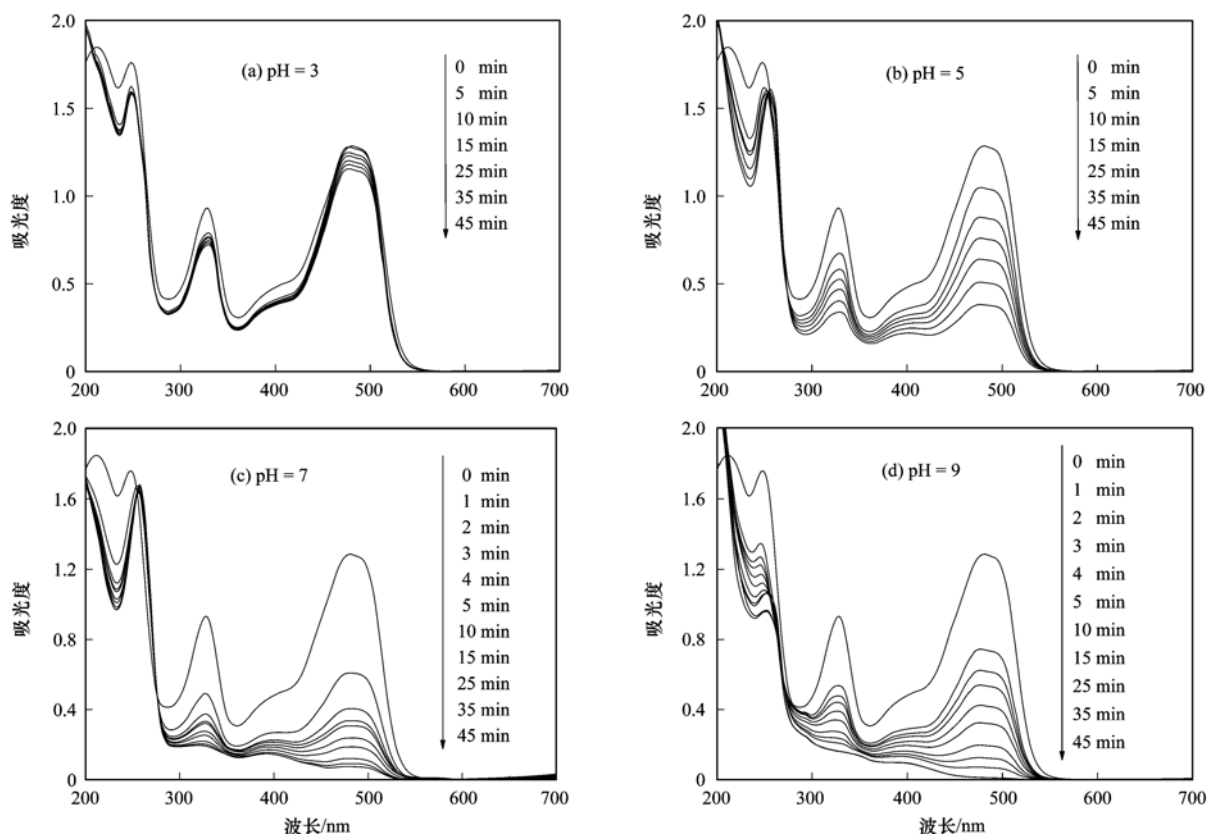
图 9 为不同 pH 条件下,OG 在 CNT/PMS 体系降解过程中的紫外可见光谱。可以看出,OG 有三处特征吸收波峰,分别在可见光区 479 nm 处以及在紫外光区 330 nm 和 250 nm 处,根据文献[32]可知, 479 nm 处对应的是发色基团偶氮键, 330 nm 和 250 nm 处分别对应的是萘环和苯环结构。在各个 pH 条件下,随着反应时间的增加,OG 在 479 nm 处和 330 nm 处的两处波峰强度都在减少,并且 pH 越高,OG 在 479 nm 和 330 nm 的两处波峰强度下降得越快,符合不同 pH 下,CNT 活化 PMS 降解 OG 的结果。由图 9(c)可以看出,当反应体系 pH 为 7.0 时随着反应的进行,位于 479 nm 和 330 nm 处分别代表偶氮键和萘环结构的特征峰强度不断下降,反应至 45 min 时两处特征峰接近于消失,这表

明 OG 结构中的偶氮键和萘环结构不断被 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 氧化。

图 10 为 CNT 活化 PMS 氧化降解 OG 体系中 TOC 变化情况。在 0、15、30、45 min 分别取样,它们的 TOC 去除率分别是 0%、12%、19%、23%。结果表明,CNT/PMS 体系对 OG 不仅有很好的脱色率,也有一定的矿化能力。

2.9 CNT 的重复利用

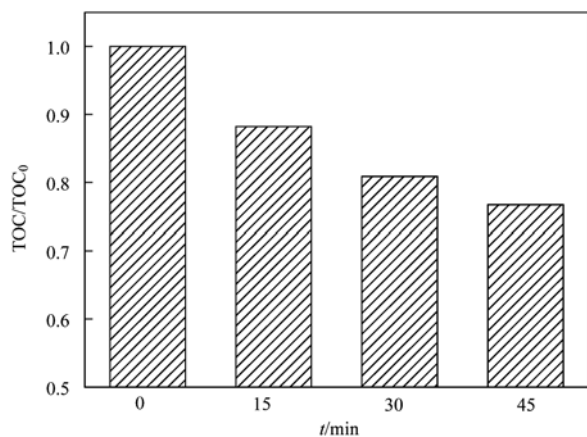
为了研究 CNT 在活化 PMS 降解 OG 的过程中,重复使用的性能如何,对反应结束后的 CNT 进行回收再利用。如图 11 所示,可以看出 CNT 在第 0、1、2、3、4 次重复使用时,OG 的脱色率分别是 99%、81%、76%、71%、67%。结果表明,CNT 在重复使用的过程中,OG 的脱色率虽然在不断减少,但是仍然有较好的降解效果。反应中 CNT 的重复利用性能下降,可能是 CNT 表面上能够活化 PMS 的官能团减少,导致活化 PMS 产生自由基的效果下降,也有可能是反应过程中 OG 分子或者中间产物附着在 CNT 的表面,使得 PMS 不能与 CNT 上的活性点位有效地接触,即 CNT 活化 PMS 的过程受到阻碍,进



$[OG] = 0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[CNT] = 0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $n(\text{PMS})/n(\text{OG}) = 20/1$

图 9 OG 降解过程紫外可见光谱

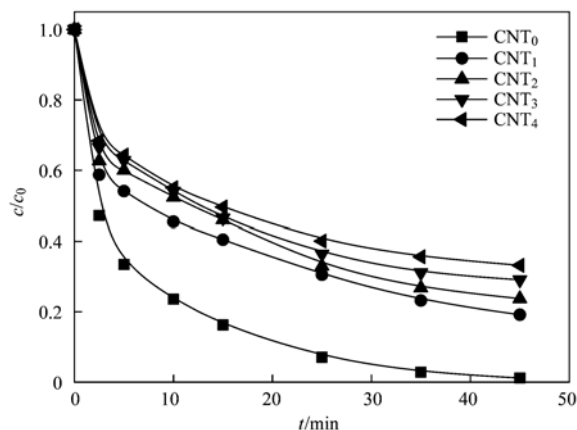
Fig. 9 UV-Vis spectra changes during OG degradation



$[OG] = 0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[CNT] = 0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 7.0$, $n(\text{PMS})/n(\text{OG}) = 20/1$

图 10 OG 降解过 TOC 的变化

Fig. 10 TOC changes during OG degradation



$[OG] = 0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[CNT] = 0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 7.0$, $n(\text{PMS})/n(\text{OG}) = 20/1$

图 11 CNT 重复使用对 OG 降解的影响

Fig. 11 Effects of repeated use of CNT on degradation of OG

而影响 CNT 的重复使用性能。

3 结论

(1) CNT 活化 PMS 降解 OG 有很好效果, 而且可以证实 CNT 活化 PMS 产生的自由基主要是

$\text{SO}_4^{\cdot -}$, PMS 被活化的场所在 CNT 的表面。

(2) 得出动力学方程为 $\ln(c_t/c_0) = 4.22 \times 10^4 \exp(-51585/RT) c_0^{-1.091} \cdot [CNT]^{1.102} \cdot [PMS]^{1.02669} \cdot [\text{pH}]^{2.2799} t$, 且该方程与实际操作中的实验值能够较好地吻合。

(3)CNT/PMS 体系对 OG 的脱色率很好,主要是因为 OG 降解过程中偶氮键、萘环均一定程度被破坏;而且 CNT/PMS 体系还能使 OG 分子得到一定程度的矿化。

(4)随着 CNT 重复使用次数的增加,CNT 活化 PMS 的作用减弱,但是对 OG 仍有一定的脱色率。

参考文献:

- [1] Saratale R G, Saratale G D, Chang J S, *et al.* Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, **42**(1): 138-157.
- [2] Chen K C, Wu J Y, Huang C C, *et al.* Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms [J]. *Journal of Biotechnology*, 2003, **101**(3): 241-252.
- [3] Zhang F, Feng C P, Li W Q, *et al.* Indirect Electrochemical oxidation of dye wastewater containing acid orange 7 using Ti/RuO₂-Pt electrode[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, **9**(2): 943-954.
- [4] Gupta V K, Gupta B, Rastogi A, *et al.* A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(1): 891-901.
- [5] Papić S, Koprivanac N, Božić A L, *et al.* Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process[J]. *Dyes and Pigments*, 2004, **62**(3): 291-298.
- [6] Yang C L, McGarrah J. Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **127**(1-3): 40-47.
- [7] Ellouze E, Ellouze D, Jrad A, *et al.* Treatment of synthetic textile wastewater by combined chemical coagulation/membrane processes[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2011, **33**(1-3): 118-124.
- [8] Saleh T A, Gupta V K. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **371**(1): 101-106.
- [9] Khataee A R, Pons M N, Zahraa O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: influence of dye molecular structure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(1): 451-457.
- [10] Bai C P, Xiong X F, Gong W Q, *et al.* Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process [J]. *Desalination*, 2011, **278**(1-3): 84-90.
- [11] Shi P H, Dai X F, Zheng H G, *et al.* Synergistic catalysis of Co₃O₄ and graphene oxide on Co₃O₄/GO catalysts for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **240**: 264-270.
- [12] George C, Chovelon J M. A laser flash photolysis study of the decay of SO₄⁻ and Cl₂⁻ radical anions in the presence of Cl⁻ in aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2002, **47**(4): 385-393.
- [13] Liang C J, Liang C P, Chen C C. pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe(III) for degradation of trichloroethylene [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2009, **106**(3-4): 173-182.
- [14] Liang C J, Lin Y T, Shih W H. Treatment of trichloroethylene by adsorption and persulfate oxidation in batch studies [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(18): 8373-8380.
- [15] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **54**(3): 155-163.
- [16] He X X, de la Cruz A A, Dionysiou D D. Destruction of cyanobacterial toxin cylindrospermopsin by hydroxyl radicals and sulfate radicals using UV-254 nm activation of hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013, **251**: 160-166.
- [17] Huang K C, Zhao Z Q, Hoag G E, *et al.* Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation [J]. *Chemosphere*, 2005, **61**(4): 551-560.
- [18] Waldemer R H, Tratnyek P G, Johnson R L, *et al.* Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(3): 1010-1015.
- [19] Liang C J, Bruell C J. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene: experimental investigation of reaction orders [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**(9): 2912-2918.
- [20] Li B Z, Li L, Lin K F, *et al.* Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, **20**(3): 855-863.
- [21] Chen W S, Su Y C. Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sono-activated persulfate[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, **19**(4): 921-927.
- [22] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion[J]. *Chemosphere*, 2004, **55**(9): 1225-1233.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Zhang J, Shao X T, Shi C, *et al.* Decolorization of Acid Orange 7 with peroxymonosulfate oxidation catalyzed by granular activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **232**: 259-

- 265.
- [26] Yang S Y, Xiao T, Zhang J, *et al.* Activated carbon fiber as heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, **143**: 19-26.
- [27] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **253** (2): 337-358.
- [28] Sun H Q, Kwan C, Suvorova A, *et al.* Catalytic oxidation of organic pollutants on pristine and surface nitrogen-modified carbon nanotubes with sulfate radicals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **154-155**: 134-141.
- [29] 杨梅梅, 周少奇, 刘聘, 等. 活性炭催化过硫酸钠降解金橙 G 动力学[J]. *环境科学*, 2013, **34**(3): 963-967.
- [30] Zhang T, Zhu H B, Croué J P. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe_2O_4 spinel in water: efficiency, stability, and mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47** (6): 2784-2791.
- [31] Zhou Y, Jiang J, Gao Y, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: a novel nonradical oxidation process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49** (21): 12941-12950.
- [32] El-Ghenymy A, Centellas F, Garrido J A, *et al.* Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **130**: 568-576.

CONTENTS

Concentration Characteristics of PM _{2.5} in Beijing During Two Red Alert Periods	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, <i>et al.</i> (2409)
Response of Human Respiratory Height PM _{2.5} Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing	ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, <i>et al.</i> (2419)
Pollutional Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City	LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (2428)
Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM _{2.5} from the Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, <i>et al.</i> (2436)
Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea	KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, <i>et al.</i> (2443)
Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang	YANG Chun, Tashpolat Tiyp, HOU Yan-jun, <i>et al.</i> (2453)
Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing	WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)
Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors	XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, <i>et al.</i> (2470)
Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing	ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, <i>et al.</i> (2478)
Variations of CO ₂ Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (2487)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; UV-Vis Spectrum	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2496)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; Fluorescence Spectra	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2506)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China	JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, <i>et al.</i> (2515)
Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing	ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, <i>et al.</i> (2522)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, <i>et al.</i> (2530)
Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River	HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, <i>et al.</i> (2539)
Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (2547)
Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin	SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, <i>et al.</i> (2556)
Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms	LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (2563)
Response of <i>Microcystis aeruginosa</i> Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes	WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)
Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands	JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-ni, <i>et al.</i> (2577)
Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine	CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, <i>et al.</i> (2586)
Activated Carbon Supported Co ₃ O ₄ Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation	WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, <i>et al.</i> (2591)
Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes	ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, <i>et al.</i> (2601)
Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrochemical Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode	DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2610)
Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dye-stuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process	SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, <i>et al.</i> (2618)
Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation	CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (2625)
Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2632)
Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process	BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)
Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water	LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (2646)
Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing	CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (2652)
Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter	WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, <i>et al.</i> (2659)
Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with <i>Botryococcus braunii</i> Biofilm Attached Cultivation	CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, <i>et al.</i> (2666)
Isolation of <i>Raoultella</i> sp. sarI01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics	YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, <i>et al.</i> (2673)
Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria SLWX ₂ from Sea Water	CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, <i>et al.</i> (2681)
Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater	XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, <i>et al.</i> (2689)
Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges	DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, <i>et al.</i> (2696)
Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of <i>Ammopiptanthus mongolicus</i> by Phospholipid Fatty Acid (PLFA)	ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, <i>et al.</i> (2705)
Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions	ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, <i>et al.</i> (2714)
Features and Influencing Factors of N ₂ O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir	LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2721)
Denitrification Loss and N ₂ O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments	GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (2731)
Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter	YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (2738)
Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau	LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)
Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China	SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, <i>et al.</i> (2756)
Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir	DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, <i>et al.</i> (2763)
Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2770)
Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil	DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, <i>et al.</i> (2779)
Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil	WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (2791)
Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism	SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, <i>et al.</i> (2799)
Preparation of γ -Fe ₂ O ₃ Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (2807)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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)

2016年7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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