

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2006~2015年北京市不同地区 O ₃ 浓度变化	王占山, 李云婷, 安欣欣, 李倩, 孙乃迪, 王步英, 潘锦秀 (1)
南京北郊黑碳气溶胶的来源解析	肖思略, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)
电镀厂周边大气 PM ₁₀ 中重金属季节性分布特征及生态风险评价	赵珍丽, 赵委托, 黄庭, 程胜高, 余葱葱, 尹伊梦 (18)
广西玉林市大气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 中有机碳和元素碳污染特征分析	黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英, 梁桂云, 张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)
青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征	张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 谢丹丹 (38)
大气环境分区管理: 以广东省为例	杨柳林, 李敏辉, 廖程浩, 曾武涛, 张晖, 张永波 (49)
基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别: 以南京为例	温爽, 王桥, 李云梅, 朱利, 吕恒, 雷少华, 丁萧蕾, 苗松 (57)
基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ ¹⁵ N 和 δ ¹⁸ O 模拟	王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)
程海流域非点源污染负荷估算及其控制对策	陈学凯, 刘晓波, 彭文启, 董飞, 黄智华, 冯顺新, 王若男 (77)
陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价	余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 谢地, 马鹏途 (89)
天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价	张新波, 宋姿, 张丹, 刘楠楠, 李楠, 温海涛 (99)
西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响	王琼, 李乃稳, 李磊, 李龙国, 苟思, 杨凌肖 (109)
北京市地下水有机氯和有机磷农药健康风险评价	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (117)
黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险	姚宏, 卢双, 张旭, 裴晋, 鲁垠涛 (123)
淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征	周健, 李春辉, 张志永, 胡红青, 万成炎, 胡莲, 潘晓洁 (130)
磷酸盐对铁锰复合氧化膜去除地表水中氨氮的影响	卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)
K ₂ S ₂ O ₈ 强化 g-C ₃ N ₄ 薄膜电极光电催化降解 Cu(CN) ₂ 并同步回收 Cu	党聪哲, 李一兵, 王彦斌, 赵旭 (145)
以 HKUST-1 为模板制备铜氧化物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B	蒲嘉懿, 万金泉, 王艳, 马邕文, 武书彬 (152)
氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能	马亚红, 黄婉婷, 刁开盛, 李鹏飞, 谭学才, 董慧岭, 覃方夸, 雷福厚, 刘绍刚 (161)
铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除	曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 尹灿, 曹瑞华, 王艳菊, 李冬, 张杰 (170)
水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态	马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 雷梅, 郭华明, 翁莉萍, 李永涛 (179)
阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响	任爽, 孟昭福, 王腾, 张洋, 田凯, 刘伟, 闫东旭 (187)
典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征	赵雪, 张子峰, 祝富杰, 李一凡, 马万里 (195)
水力停留时间对活性炭生物转盘处理污水的影响	许雯佳, 成小英 (202)
环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性	戴琦, 刘锐, 舒小铭, 张永明, 陈吕军 (212)
AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟	曹特特, 王林, 李咏梅 (219)
磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复	顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 张程锦 (227)
碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响	李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (232)
容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响	吕亮, 尤雯, 韦佳敏, 吴鹏, 沈耀良 (239)
DNBF-O ₃ -GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物	钟丽燕, 郝瑞霞, 王卫东, 万京京, 朱晓霞 (247)
交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响	孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (256)
纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响	周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 黄慧敏, 沈耀良, 周建民 (263)
高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用	韩芸, 曹玉芹, 卓杨, 王晓飞, 韩雅婷, 彭党聪 (269)
浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析	刘甜甜, 崔崇威, 赫俊国, 唐建 (276)
去除城市生活污泥中有机络合态金属强化其厌氧生物制气	卢怡清, 许颖, 董滨, 戴晓虎 (284)
污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价	王丰, 李润东, 李彦龙, 赵云斌, 杨天华 (292)
初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH ₄ 和 N ₂ O 通量日变化特征	杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 全川 (300)
3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响	武岩, 红梅, 林立龙, 刘梅, 刘宇杰 (310)
有机氮替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N ₂ O 排放的影响	侯苗苗, 吕凤莲, 张弘毅, 周应田, 路国艳, Ayaz Muhammad, 黎青慧, 杨学云, 张树兰 (321)
拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应: ¹³ C-CO ₂ 脉冲标记	陈珊, 祝贞科, 袁红朝, 王久荣, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (331)
陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征	兰志龙, 赵英, 张建国, 李会杰, 司炳成, 焦瑞, Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339)
不同地表条件下生物炭对土壤氮挥发的影响	邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窈君, 王向前, 刘扬 (348)
秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响	徐国鑫, 王子芳, 高明, 田冬, 黄容, 刘江, 黎嘉成 (355)
县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估	李锦芬, 瞿明凯, 刘刚, 黄标 (363)
基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测	曾菁菁, 沈春竹, 周生路, 陆春峰, 金志丰, 朱雁 (371)
沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析	李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)
磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤	赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)
控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响	封文利, 郭朝晖, 史磊, 肖细元, 韩晓晴, 冉洪珍, 薛清华 (399)
典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异	李欣阳, 龙坚, 王树兵, 陈齐, 董霞, 蒋凯, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (406)
松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征	张曼胤, 李梦洁, 崔丽娟, 王贺年, 郭子良, 徐卫刚, 魏圆云, 杨思, 肖红叶 (415)
硝酸盐对土壤反硝化活性及厌氧降解的影响	代军帅, 左小虎, 王明霞, 姚炎红, 周志峰 (422)
长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响	王伟华, 刘毅, 唐海明, 孙志龙, 李宝珍, 葛体达, 吴金水 (430)
海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫酸化菌群落分析方法的比较	张玉, 米铁柱, 甄毓, 陈烨, 付璐璐, 王勋功 (438)
鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化及生物因子的关系	袁丽娟, 廖旦根, 张莉, 张大文, 罗林广, 刘聚涛 (450)
畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因分布特征	张昊, 王盼亮, 杨清香, 俞宁 (460)
烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧灰性质的影响	章骅, 于思源, 邵立明, 何品晶 (467)

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 强化 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极光电催化降解 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 并同步回收 Cu

党聪哲^{1,2}, 李一兵^{1*}, 王彦斌², 赵旭^{2*}

(1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 采用高温液相生长法制得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极并作为光阳极, 以石墨毡作为阴极, 建立了光电催化系统. 通过对比光电催化体系、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系以及外加 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 到光电催化体系, 发现在光电催化系统下外加 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可以有效地提高光电催化降解 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 的效率, 并实现了 Cu 在阴极上的有效回收. 探究了 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量对 CN^- 降解率和 Cu 回收率的影响, 发现当 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 偏压为 1.0 V 时, CN^- 的去除率和 Cu 回收率分别达到 86.23% 和 82.11%. 通过 SEM、EDS 和 XPS 分析阴阳极表面形貌, 发现部分 Cu^+ 被氧化以 CuO 的形式存在于沉淀和阳极表面, 大部分铜离子通过电化学还原作用以单质铜的形式沉积于阴极表面, 铜离子有效地从体系中去除. 电子顺磁共振及淬灭实验分析表明, CN^- 的氧化去除是硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)氧化和非自由基氧化共同作用.

关键词: 铜氰络合物; 光电催化氧化; 石墨相氮化碳; 过硫酸盐; 非自由基氧化

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2018)01-0145-07 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.201706126

Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate

DANG Cong-zhe^{1,2}, LI Yi-bing^{1*}, WANG Yan-bin², ZHAO Xu^{2*}

(1. School of Civil and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Oxidation of Cu-cyanides by a photoelectrocatalytic method was enhanced by adding peroxydisulfate (PS). In the photoelectrocatalytic system (PEC), graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) thin films prepared by a liquid-based reaction and graphitic carbon felt (GCF) were used as the photoanode and cathode, respectively. First, various processes, including PEC, PS oxidation, and PEC with PS addition (PEC/PS), were compared for Cu-cyanide removal. The addition of PS improved greatly the photoelectrocatalytic efficiency for the oxidation of CN^- and the recovery of Cu on the cathode. The effect of the amount of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ was investigated in detail. The removal efficiency of CN^- and Cu recovery can reach up to 86.23% and 82.11%, respectively, with $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ at 1.0 V bias potential. Combined with the SEM, EDS, and XPS analysis of the electrode surface, it was concluded that the free Cu^+ was oxidized and existed in the precipitation and photoanode in the form of CuO . Conversely, the liberated $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ions were electrochemically reduced to elemental Cu on the surface of the graphitic carbon felt cathode. As a result, metal Cu was recovered from the wastewater of the copper cyanide complexes. Electron spin resonance and radical quenching experiment analysis showed that the oxidation of CN^- is assigned to sulfate radical oxidation and non-radical oxidation processes.

Key words: cyanide and copper complex; photoelectrocatalytic; $\text{g-C}_3\text{N}_4$; peroxydisulfate; non-radical oxidation

氰化物由于性能优异、成本低廉,常被用于冶炼金属、电镀、印染纺织以及煤炭加工等^[1,2],但是作为一种常见的剧毒物质,含氰化物的废水处理是当前水环境治理面临的一个重要挑战. 铜作为一种重金属,很容易和氰化物络合形成铜氰络合物^[3],导致氰根(CN^-)难以被传统的絮凝、沉淀等方法去除^[4]. 铜离子和 CN^- 经常以不同的比例络合,如 $\text{Cu}(\text{CN})_2^{2-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$,其中以 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 为主^[5]. 实现 CN^- 的高效氧化和 Cu 的

同步回收,是含氰废水资源化过程中面临的一个重要挑战.

目前,含铜氰络合物废水的常规处理方法有化学沉淀法、芬顿氧化法、生物法、光催化法、电化学法和电沉积法等^[6~10]. 光催化能够实现铜氰络合

收稿日期: 2017-06-14; 修订日期: 2017-08-08

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年基金项目(51222802)

作者简介: 党聪哲(1993~),女,硕士研究生,主要研究方向为光电催化去除水中污染物, E-mail: dangxiaozhe@sina.cn

* 通信作者, E-mail: lybhebut@sina.com; zhaoxu@rcees.ac.cn

物的氧化破络合,但是并不能实现铜的回收^[11];电沉积方法由于铜氰络合物的稳定存在,导致铜的电沉积效率非常低下^[12]. 为了防止二次污染,因此,选择合适的方法来处理重金属氰化络合物废水尤为重要.

高级氧化技术(AOPs)在水处理领域受到日益广泛的关注,主要包括光催化氧化、臭氧氧化、紫外氧化以及芬顿氧化等^[13,14]. 其中,光电催化氧化结合了光催化和电催化的优点,可以有效抑制光生电子和空穴的复合,成为目前研究的热点. 石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)作为一种非金属的有机半导体,2009年首次被报道可以光催化分解水产氢^[15],并且由于其良好的化学稳定性、环境友好性等特点,在光催化降解有机污染物、 CO_2 还原等领域受到持续广泛的研究^[16]. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制作工艺简单,可以直接通过单氰胺、双氰胺、三聚氰胺等热缩聚得到^[17,18]. 目前, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 主要以粉末形式进行光催化氧化降解污染物,反应后需进行后续分离. Xu等^[19]以三聚氰酸和苯并胍胺为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 前驱体,通过高温液相生长法在FTO基底上成功制备出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极,该电极具有制备简单、可重复性强等优点,并且环境友好. 以电极形式使用,解决了粉末光催化剂后续需分离的问题.

但是, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极的光催化活性较低,降解污染物效率有待提高. 据报道,氧化剂如 H_2O_2 、 O_3 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等的存在可以显著提高光电催化的氧化能力^[20,21]. 过硫酸盐作为一种新型的绿色氧化剂,因其持久性、高效性,且可被过渡元素金属、紫外光、热、碱等活化,产生强氧化性的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[22-24],近年来得到大量的研究^[25]. 过硫酸盐可以作为电子受体,有效地抑制光生电子和空穴的复合^[26],从而大大提高其氧化效率.

本文构建了以 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极为阳极,以石墨毡为阴极的光电催化系统. 外加过硫酸钾到光电催化系统中,有效强化铜氰络合物的氧化破络合. 同时利用石墨毡的高孔隙率、良好的导电性和电吸附性能,实现铜的有效回收利用.

1 材料与方法

1.1 实验器材和主要药品

三聚氰酸($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$, > 98%)、苯并胍胺($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_5$, > 98%)均购于日本东京化成工业株式会社. 无水硫酸钠(Na_2SO_4)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、浓

硫酸(H_2SO_4 , 98%)、氢氧化钠(NaOH)、氰化钠(NaCN)、磷酸(H_3PO_4 , > 85%)、氰化亚铜(CuCN)、乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、异烟酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)、巴比妥酸($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$)、氯胺T($\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、叔丁醇($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)均购自国药集团化学试剂有限公司; 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)购自西格玛奥德里奇公司. 所购买的试剂均为分析纯,使用前无需进一步纯化. FTO导电玻璃购于深圳晶伟特公司,尺寸为 $10\text{ cm} \times 2.5\text{ cm} \times 0.22\text{ cm}$. 石墨毡购于上海骐杰碳素材料有限公司,尺寸为 $6\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$.

管式炉(OTF-1200X,合肥科晶材料技术有限公司)、紫外可见分光光度计(U-3010,日本日立公司)、磁力搅拌器(德国艾卡仪器设备有限公司)、氙灯光源(PLS-SEX300,北京泊菲莱科技有限公司,功率为500 W)、电化学工作站(CHI800D,上海辰华仪器有限公司)和石英玻璃电化学反应器(规格为 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 6\text{ cm}$).

1.2 实验方法

FTO导电玻璃前处理:用洗涤剂和去离子水洗净,超纯水超声15 min,然后在30%氨水、30%双氧水和超纯水的混合溶液(体积比1:1:6)中煮沸30 min,之后依次在超纯水和乙醇中超声15 min,最后密闭储存在乙醇中备用.

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极的制备^[19]:将三聚氰酸和苯并胍胺以摩尔比1:1混合溶解并真空干燥后,取一定量均匀覆盖在FTO玻璃导电面上,在 N_2 氛围下 500°C 煅烧2 h,升温速率 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极.

$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 的降解和Cu的回收实验采用三电极体系进行,石英玻璃反应器($5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 6\text{ cm}$),阳极为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜电极,阴极电极为石墨毡,参比电极为饱和甘汞电极. 偏压为1.0 V,电解质为 $50\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$,反应在室温 25°C 下进行,同时控制反应液初始pH在12.0附近,氙灯采用400 nm的滤光片,使可见光通过.

1.3 表征及分析方法

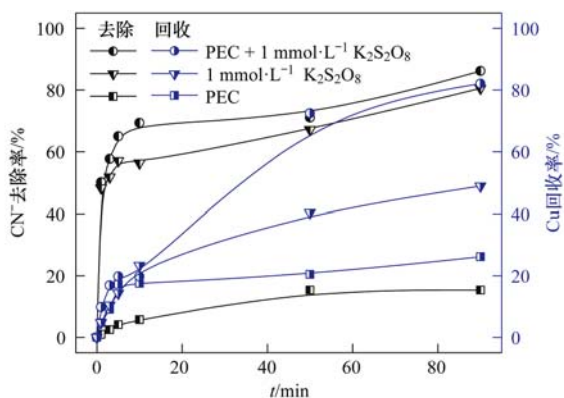
总氰化物的浓度采用异烟酸-巴比妥酸显色法进行测定,检测波长为600 nm. 反应过程中产生的沉淀利用X射线衍射仪(X'Pert PRO MPD,帕纳科分析仪器有限公司,荷兰)进行物相分析;反应前后电极表面的形貌变化利用冷场发射扫描电子显微镜

(SEM, SU-8020, 日本日立有限公司) 进行分析; Cu 元素的含量使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (OPTIMA 200, 珀金埃尔默股份有限公司, 美国) 进行测定; Cu 元素反应后的价态采用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific, 美国) 进行测定. 以 DMPO 为自由基捕获剂, 采用电子自旋共振波谱仪 (ESP-300E, 布鲁克公司, 德国) 对反应过程中的自由基进行定性分析.

2 结果与讨论

2.1 不同体系下 $Cu(CN)_3^{2-}$ 中 CN^- 去除及 Cu 的回收

以 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} Cu(CN)_3^{2-}$ 为目标污染物, 系统研究了单独 $K_2S_2O_8$ 、 $g-C_3N_4$ 光电催化及 $g-C_3N_4/K_2S_2O_8$ 体系下对 $Cu(CN)_3^{2-}$ 中 CN^- 去除及 Cu 回收的影响, 结果如图 1 所示. 从中可以看出, 单独 $K_2S_2O_8$ 对 CN^- 的去除率为 80.54%, Cu 的回收率为 48.87%. 虽然 CN^- 去除率较高, 但是 Cu 主要以沉淀的形式存在, 需进行后续分离回收. 在 $g-C_3N_4$ 光电催化体系下, CN^- 去除率仅为 15.36%, Cu 的回收率仅为 26.11%, 说明单独 $g-C_3N_4$ 光电催化对 $Cu(CN)_3^{2-}$ 的氧化能力有限. 相比较而言, 将 $K_2S_2O_8$ 加入到 $g-C_3N_4$ 光电体系后, CN^- 的去除和 Cu 的回收均有明显增加, 分别为 86.23% 和 82.11%. 从图 1 中也发现, CN^- 的去除主要发生在反应开始的 10 min. 随后, CN^- 的去除率变得平缓. 在最开始的 10 min 内, $K_2S_2O_8$ 快速分解产生大量的 $SO_4^{\cdot -}$, 导致 CN^- 被有效氧化去除. Cu 的回收主要发生在反应



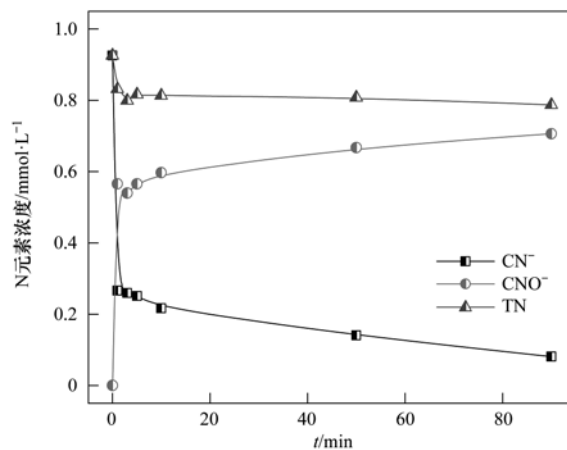
$[Cu(CN)_3^{2-}] = 0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH = 12 \pm 0.2$, 偏压 1.0 V, 反应温度 25°C , $\lambda > 400 \text{ nm}$

图 1 不同体系下 CN^- 去除率及 Cu 回收率

Fig. 1 Comparison of three systems for cyanide removal and Cu mass recovery

的 10 min 之后, 随着时间的延长, 回收率有效提高.

为了研究光电催化氧化过程中 CN^- 的转化, 对反应过程中可能产生的 CNO^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 等产物进行了检测, 结果如图 2 所示. 从中可以看出, 总氮 (TN) 的浓度基本保持不变, 而 CN^- 的浓度随反应时间逐渐下降. 检测到了 CNO^- , 但是没有检测到 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ , 并且 CNO^- 的浓度逐渐增加. 由此可知, CN^- 的氧化产物主要为 CNO^- .



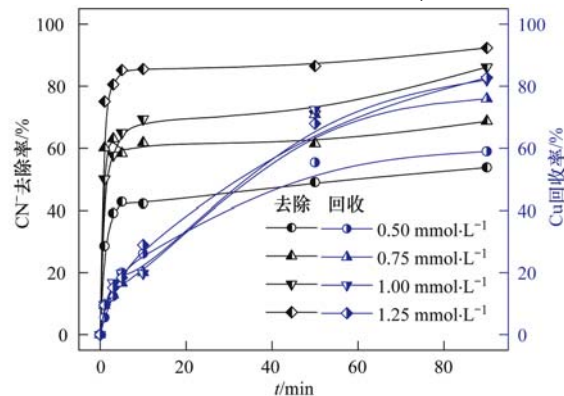
$[Cu(CN)_3^{2-}] = 0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH = 12 \pm 0.2$, 偏压 1.0 V, 反应温度 25°C , $\lambda > 400 \text{ nm}$

图 2 N 的质量平衡

Fig. 2 N mass balance

2.2 光电体系下 $K_2S_2O_8$ 浓度对 $Cu(CN)_3^{2-}$ 中 CN^- 去除率及 Cu 回收率的影响

如图 3 所示, 反应前 10 min, $K_2S_2O_8$ 浓度对 $Cu(CN)_3^{2-}$ 中 CN^- 去除率影响显著. 例如, $K_2S_2O_8$ 浓度从 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 0.75、1.00 和 1.25



$[Cu(CN)_3^{2-}] = 0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH = 12 \pm 0.2$, 偏压 1.0 V, 反应温度 25°C , $\lambda > 400 \text{ nm}$

图 3 光电体系下不同 $K_2S_2O_8$ 浓度对 CN^- 去除率及 Cu 的回收率

Fig. 3 Effect of $K_2S_2O_8$ concentration on CN^- removal and Cu recovery in the photoelectrocatalytic process

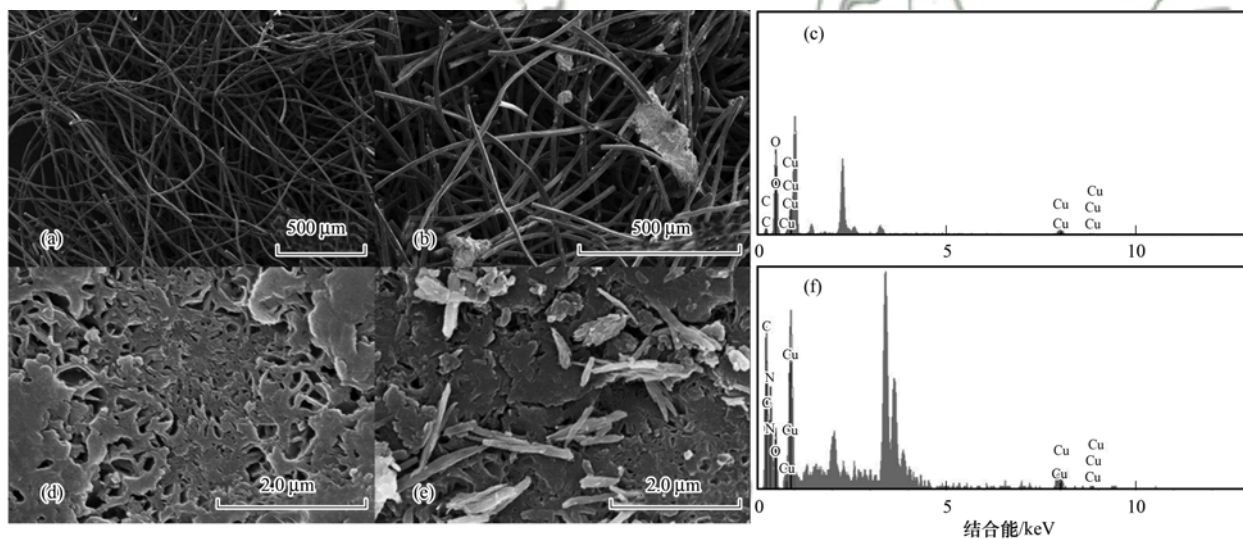
$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, CN^- 的去除率从 42.17% 分别增加到 61.71%、69.37% 和 85.57%; 继续反应至 90 min, CN^- 的去除率增加缓慢, 分别为 53.78%、68.62%、86.23% 和 92.31%。然而, 在反应前 10 min, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度对 Cu 的回收影响较小。随着反应的进行, Cu 的回收率明显增加。可能是因为反应前 10 min, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 被 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化破络合释放出 Cu^+ , 同时 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 被游离的 Cu^+ 活化产生大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 导致 CN^- 被快速降解; 10 min 后体系中剩余的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度较低, 所以 CN^- 降解缓慢。随着 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的增加, 溶液中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的浓度逐渐增多, 但过量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会和自身反应生成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [2], 然而 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的氧化性不如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 强, 导致 CN^- 去除率增幅变小。对于游离的 Cu^+ 来说, 随着反应的进行被逐步回收。

对反应后 Cu 的质量平衡进行分析表明, Cu 主要存在于 4 个部分, 溶液中尚未被降解的 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 、沉淀、阴极和阳极表面。随着 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

浓度从 0 增加到 $1.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 阴极上 Cu 的含量从 5.06% 逐渐增加到 51.12%, 溶液中 Cu 的含量从 73.88% 逐渐减少到 18.47%, 表明 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的存在有利于 Cu 在阴极的回收。分析原因, 是因为 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的提高增加了 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中 CN^- 的氧化, 从而释放出更多的游离 Cu^+ , 进而在石墨毡阴极被电化学还原成单质 Cu, 该结果与上述分析相一致。

2.3 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 氧化后 Cu 的回收分析

图 4 为阴阳极反应前后的 SEM 图及 EDS 能谱图。对比图 4(a) 和 4(b) 发现, 反应后石墨毡纤维间隙出现一些颗粒沉积, EDS 分析表明这些颗粒中主要含有 Cu 和 O 两种元素。图 4(d) 和 4(e) 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 阳极反应前后的 SEM 图, 从中可知, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄膜为疏松多孔的层状结构, 且孔结构呈不均匀分布; 反应之后 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面出现一些棒状物质, EDS 分析发现同时存在 C、N、O 和 Cu 这 4 种元素。



(a) 和 (b) 为阴极反应前后的 SEM 图, (c) 为阴极反应 EDS 图, (d) 和 (e) 为阳极反应前后的 SEM 图, (f) 为阳极反应 EDS 图

图 4 阴阳极反应前后的 SEM 图和 EDS 图

Fig. 4 SEM images and EDS elemental mapping of the cathode and photoanode before and after the reaction

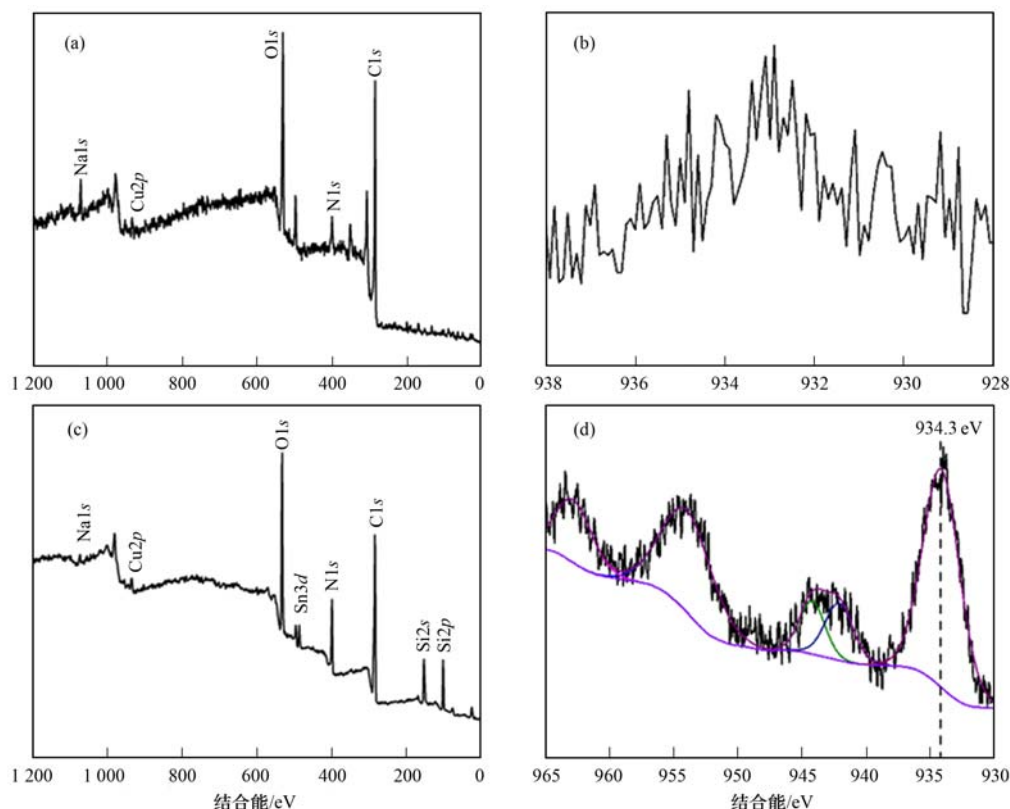
采用 XPS 对阴阳极表面沉积 Cu 的价态进行分析。图 5(a) 为阴极表面 XPS 总谱, 存在 C、O、Cu 等主要元素的特征峰。图 5(b) 为阴极表面的 $\text{Cu}2p$ 的 XPS 谱图, 933 eV 处为单质 Cu 的特征峰 [27], 表明游离出来的 Cu^+ 在阴极被电还原为单质 Cu。因此, Cu^+ 在阴极以 Cu 单质的形式得到回收。图 5(c) 为阳极表面 XPS 总谱, 存在 C、N、O、Cu 等主要元素及 FTO 基底元素的特征峰。图 5(d) 为阳极表面的 $\text{Cu}2p$ 的 XPS 谱图, 934.3 eV 处为 $\text{Cu}2p_{2/3}$ 的峰, 在 941.2 ~ 943.7 eV 范围内观察到 $\text{Cu}(\text{II})$ 的卫星

峰 [28,29], 说明阳极表面的 Cu 以 CuO 的形式存在, 表明反应后 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中的 Cu^+ 被氧化为 Cu^{2+} 。

利用 XRD 对溶液中的沉淀进行物相分析, 结果如图 6 所示。从中可以看出, 在 2θ 为 35.67° 、 38.79° 、 48.92° 和 58.23° 分别为 CuO 的 (1 1 -1)、(1 1 1)、(2 0 -2) 和 (2 0 2) 晶面 (JCPDS 卡片号 48-1548)。因此, 溶液中的沉淀为 CuO 。

2.4 机制分析

采用自由基猝灭实验对光电催化反应过程中可能产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进行研究。乙醇与 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$



(a) 阴极 XPS 总谱图; (b) 阴极的 $Cu 2p$ XPS 图谱; (c) 阳极 XPS 总谱图; (d) 阳极的 $Cu 2p$ XPS 图谱

图 5 反应后阴阳电极的 XPS 总谱图和 $Cu 2p$ XPS 图谱

Fig. 5 XPS survey spectrum and $Cu 2p$ XPS spectra of the cathode and photoanode before and after the reaction

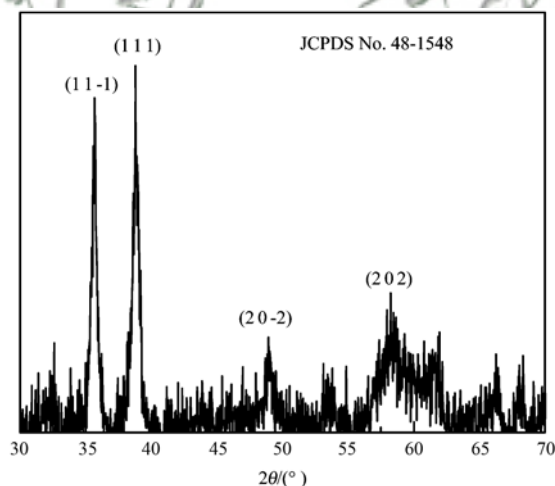


图 6 回收粉末的 XRD 分析结果

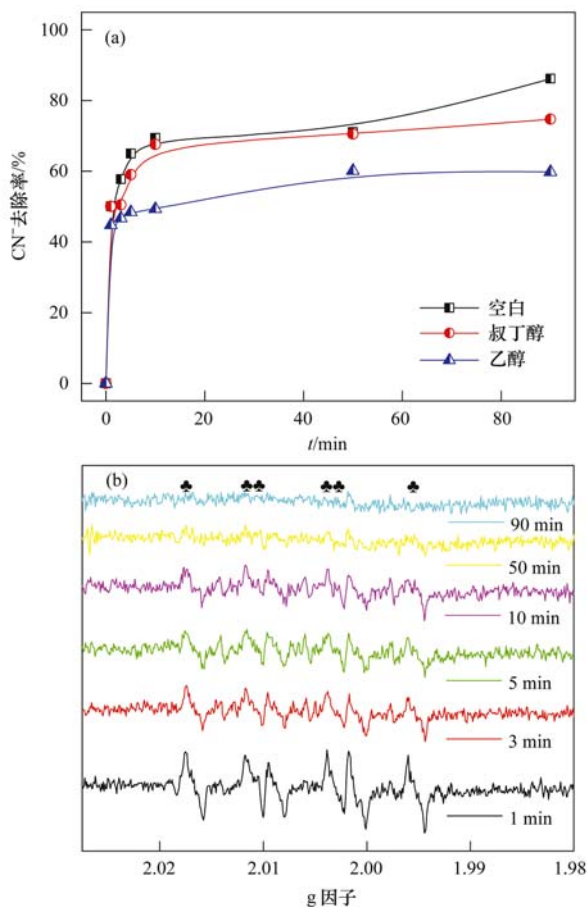
Fig. 6 XRD diffraction of the recovery powder

反应的速率常数分别为 $9.7 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.1 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 因此乙醇可以同时猝灭 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$. 叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率 $[(3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ 约为与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应速率 $[(4.0 \sim 9.1) \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ 的 1000 倍, 因此叔丁醇主要猝灭 $\cdot\text{OH}$ [30]. 分别在乙醇和叔丁醇存在的情况下, $Cu(CN)_3^{2-}$ 的去除效率如图 7(a) 所示. 叔丁醇

对 $Cu(CN)_3^{2-}$ 去除的抑制作用很小, 而乙醇对 $Cu(CN)_3^{2-}$ 的去除较为显著. 这一结果表明, $g-C_3N_4/K_2S_2O_8$ 光电催化体系中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对 $Cu(CN)_3^{2-}$ 的去除起着部分作用. 除此之外, 非自由基氧化对 $Cu(CN)_3^{2-}$ 的去除也起一部分作用, 可能是产生的 CuO 对 $K_2S_2O_8$ 所起的活化作用 [31].

为了进一步证明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的存在, 以 DMPO 为自由基捕捉剂, 利用 ESR 检测了 $Cu(CN)_3^{2-}$ 氧化过程中产生的自由基. 如图 7(b) 所示, 在反应 1 min 时, 观察到非常明显的六重峰, 其超精细耦合常数 $a_N = 13.82 \text{ G}$, $a_H^\beta = 10.11 \text{ G}$, $a_H^\gamma = 1.37 \text{ G}$, 这是 $\text{DMPO} \cdot \text{SO}_4^{\cdot-}$ 加合物的特征峰 [32, 33]. 然而, 没有观察到 $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$ 加合物的特征峰. 该结果与自由基猝灭实验相一致. $\text{DMPO} \cdot \text{SO}_4^{\cdot-}$ 加合物的信号在 10 min 内较强, 随着反应的进行, 信号强度不断减弱, 50 min 后信号强度已十分微弱. ESR 的结果也证实了在反应初始 10 min 时 CN^- 的去除较快, 随后反应时间内变慢.

根据上述实验和文献 [34] 的报道, 提出如下反应机制. 光电催化氧化 $Cu(CN)_3^{2-}$ 破络合, 释放出游离的 Cu^+ . 一方面, $K_2S_2O_8$ 在阴极电子和光生电

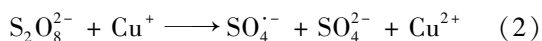
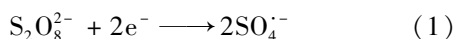


[$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$] = $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, [Na_2SO_4] = $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, [$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$] = $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, [叔丁醇] = $1000 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, [乙醇] = $1000 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 12 ± 0.2 , 偏压 1.0 V , 反应温度 25°C , $\lambda > 400 \text{ nm}$; (a) 乙醇和叔丁醇对去除 CN^- 的影响; (b) DMPO-SO_4^{2-} 的电子顺磁共振信号变化

图7 乙醇和叔丁醇对去除 CN^- 的影响和 ESR 测试

Fig. 7 Influence of EA and TBA on CN^- degradation and ESR signal on DMPO-SO_4^{2-}

子的作用下被活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [方程(1)]; 另一方面,大量的报道表明, Cu^+ 可以有效地活化 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 并被氧化为 Cu^{2+} [35,36], 如方程(2)所示。



$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的存在进一步促进 CN^- 的氧化, 形成一个良性的循环, 导致 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 在较短时间内被氧化降解。随着反应的进行, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的量急剧减少, Cu^+ 被氧化为 Cu^{2+} , 以 CuO 的形式存在于沉淀及阳极表面。 CuO 同样可以活化 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 导致 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 发生电子重排, 但并不产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 即发生非自由基氧化反应 [31], 与光电催化氧化共同作用, 导致反应后期 CN^- 被缓慢氧化。剩下一部分 Cu^+ 在阴极发生电化

学还原, 以 Cu 单质的形式被回收。总而言之, 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-vis}$ 体系中加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 有效地提高了 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 的去除率以及 Cu 回收率。

3 结论

CN^- 去除率随 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的增加而增加; CN^- 主要被氧化为 CNO^- ; Cu^+ 被氧化为 Cu^{2+} 以 CuO 的形式存在于沉淀中和阳极上, 或者被还原为单质 Cu 回收到阴极上; CN^- 的去除主要是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化和 CuO 的非自由基氧化共同作用所致。

参考文献:

- [1] Razanamahandry L C, Andrianisa H A, Karoui H, *et al.* Biodegradation of free cyanide by bacterial species isolated from cyanide-contaminated artisanal gold mining catchment area in Burkina Faso[J]. *Chemosphere*, 2016, **157**: 71-78.
- [2] Moussavi G, Pourakbar M, Aghayani E, *et al.* Comparing the efficacy of VUV and UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ advanced oxidation processes for degradation and mineralization of cyanide in wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **294**: 273-280.
- [3] Pombo F R, Dutra A J B. Copper removal from diluted cyanide wastewater by electrolysis [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2013, **32**(1): 52-59.
- [4] Liu Y, Lv C C, Ding J, *et al.* The use of the organic-inorganic hybrid polymer $\text{Al}(\text{OH})_3$ -polyacrylamide to flocculate particles in the cyanide tailing suspensions [J]. *Minerals Engineering*, 2016, **89**: 108-117.
- [5] Chen F Y, Zhao X, Liu H J, *et al.* Reaction of $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ with H_2O_2 in water under alkaline conditions: Cyanide oxidation, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ catalysis and H_2O_2 decomposition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **158-159**: 85-90.
- [6] 王海东. 电化学处理电镀废水研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2012.
- [7] Dutra A J B, Rocha G P, Pombo F R. Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(2): 648-655.
- [8] 胡湖生, 杨明德, 党杰, 等. 电积-酸化法从高铜氰溶液中回收铜氰锌[J]. *有色金属*, 2000, **52**(3): 61-65.
Hu H S, Yang M D, Dang J, *et al.* Recovery of Cu, Zn and cyanide from strong copper cyanide solutions by electrowinning-partial acidizing[J]. *Nonferrous Metals*, 2000, **52**(3): 61-65.
- [9] Akcil A, Karahan A G, Ciftci H, *et al.* Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (*Pseudomonas* sp.) [J]. *Minerals Engineering*, 2003, **16**(7): 643-649.
- [10] Martinková L, Chmútal M. The integration of cyanide hydratase and tyrosinase catalysts enables effective degradation of cyanide and phenol in coking wastewaters [J]. *Water Research*, 2016, **102**: 90-95.
- [11] Peral J, Domenech X. Photocatalytic cyanide oxidation from aqueous copper cyanide solutions over TiO_2 and ZnO [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1992, **53**(1): 93-96.
- [12] 高腾跃, 刘奎仁, 韩庆, 等. 电沉积回收氰化尾液中铜和氰

- 化物的研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2015, **36**(1): 81-85.
- Gao T Y, Liu K R, Han Q, *et al.* Study on electrodeposition recovery of copper and cyanide from cyanide-containing wastewater[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2015, **36**(1): 81-85.
- [13] Tao Y F, Ni Q, Wei M Y, *et al.* Metal-free activation of peroxymonosulfate by g- C_3N_4 under visible light irradiation for the degradation of organic dyes[J]. RSC Advances, 2015, **5**(55): 44128-44136.
- [14] Wu B D, Yin R, Zhang G Y, *et al.* Effects of water chemistry on decolorization in three photochemical processes: Pro and cons of the UV/AA process[J]. Water Research, 2016, **105**: 568-574.
- [15] Wang X C, Maeda K, Thomas A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nature Materials, 2009, **8**(1): 76-80.
- [16] Zheng Y, Lin L H, Wang B, *et al.* Graphitic carbon nitride polymers toward sustainable photoredox catalysis [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2015, **54**(44): 12868-12884.
- [17] Liang F F, Zhu Y F. Enhancement of mineralization ability for phenol via synergetic effect of photoelectrocatalysis of g- C_3N_4 film [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, **180**: 324-329.
- [18] Li Z, Kong C, Lu G X. Visible photocatalytic water splitting and photocatalytic two-electron oxygen formation over Cu- and Fe-doped g- C_3N_4 [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, **120**(1): 56-63.
- [19] Xu J S, Brenner T J K, Chabanne L, *et al.* Liquid-based growth of polymeric carbon nitride layers and their use in a mesostructured polymer solar cell with V_{oc} exceeding 1 V [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, **136**(39): 13486-13489.
- [20] Zhao H Y, Chen Y, Peng Q S, *et al.* Catalytic activity of MOF ($2Fe/Co$)/carbon aerogel for improving H_2O_2 and $\cdot OH$ generation in solar photo-electro-fenton process [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **203**: 127-137.
- [21] 谢陈鑫, 滕厚开, 李肖琳, 等. 臭氧光电催化耦合处理炼油反渗透浓水[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(7): 2865-2869.
- Xie C X, Teng H K, Li X L, *et al.* Treatment of reverse osmosis concentrate of oil refining wastewater by coupling ozonation and photoelectrocatalysis [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(7): 2865-2869.
- [22] Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **310**: 41-62.
- [23] Monteagudo J M, Durán A, González R, *et al.* In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe^{2+} ions, and H_2O_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, **176-177**: 120-129.
- [24] Wang P, Yang S Y, Shan L, *et al.* Involvements of chloride ion in decolorization of Acid Orange 7 by activated peroxydisulfate or peroxymonosulfate oxidation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, **23**(11): 1799-1807.
- [25] Zhang B T, Xiang W X, Jiang X M, *et al.* Oxidation of dyes by alkaline-activated peroxymonosulfate [J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, **142**(4): 04016003.
- [26] Gao Y W, Li S M, Li Y X, *et al.* Accelerated photocatalytic degradation of organic pollutant over metal-organic framework MIL-53(Fe) under visible LED light mediated by persulfate [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **202**: 165-174.
- [27] Ding Y B, Zhu L H, Wang N, *et al.* Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol a with nanoscaled magnetic $CuFe_2O_4$ as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, **129**: 153-162.
- [28] Ling C, Liu F Q, Xu C, *et al.* An integrative technique based on synergistic coremoval and sequential recovery of copper and tetracycline with dual-functional chelating resin: roles of amine and carboxyl groups [J]. ACS Applied Material & Interfaces, 2013, **5**(22): 11808-11817.
- [29] Zhao X, Guo L B, Zhang B F, *et al.* Photoelectrocatalytic oxidation of Cu^{II} -EDTA at the TiO_2 electrode and simultaneous recovery of Cu^{II} by electrodeposition [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(9): 4480-4488.
- [30] Qi C D, Liu X T, Ma J, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants [J]. Chemosphere, 2016, **151**: 280-288.
- [31] Zhang T, Chen Y, Wang Y R, *et al.* Efficient peroxydisulfate activation process not relying on sulfate radical generation for water pollutant degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(10): 5868-5875.
- [32] Duan X G, Sun H Q, Wang Y X, *et al.* N-doping-induced nonradical reaction on single-walled carbon nanotubes for catalytic phenol oxidation [J]. ACS Catalysis, 2015, **5**(2): 553-559.
- [33] Wang Y X, Sun H Q, Ang H M, *et al.* Magnetic Fe_3O_4 /carbon sphere/cobalt composites for catalytic oxidation of phenol solutions with sulfate radicals [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **245**: 1-9.
- [34] 张娟娟. 光电催化氧化降解铜氰络合物研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.
- [35] Zhang X L, Feng M B, Qu R J, *et al.* Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic $CuFe_2O_4$ /MWCNTs [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **301**: 1-11.
- [36] Wu Y L, Prulho R, Brigante M, *et al.* Activation of persulfate by $Fe(III)$ species: implications for 4-*tert*-butylphenol degradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **322**: 380-386.

CONTENTS

Variation of O ₃ Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, <i>et al.</i> (1)
Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (9)
Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM ₁₀ Around Electroplating Plants	ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (18)
Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} in Yulin City, Guangxi	HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, <i>et al.</i> (27)
Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea	ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i> (38)
Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province	YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, <i>et al.</i> (49)
Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images; A Case Study in Nanjing	WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (57)
Simulation of Nitrate Isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model	WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, <i>et al.</i> (68)
Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed	CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, <i>et al.</i> (77)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (89)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin	ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (99)
Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China	WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, <i>et al.</i> (109)
Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorous Pesticides in Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (117)
Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River	YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, <i>et al.</i> (123)
Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China	ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, <i>et al.</i> (130)
Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment	ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, <i>et al.</i> (137)
Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu(CN) ₃ ²⁻ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate	DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (145)
Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation	PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, <i>et al.</i> (152)
Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions	MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, <i>et al.</i> (161)
Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal	ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, <i>et al.</i> (170)
Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid	MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i> (179)
Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol	REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, <i>et al.</i> (187)
Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater	ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, <i>et al.</i> (195)
Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor	XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying, <i>et al.</i> (202)
Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, <i>et al.</i> (212)
Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation	CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei, <i>et al.</i> (219)
Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i> (227)
Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (232)
Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process	LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (239)
Combined Process of DNB-F-O ₃ -GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal	ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, <i>et al.</i> (247)
Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (256)
Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor	ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (263)
Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H ₂ S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion	HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, <i>et al.</i> (269)
Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin	LIU Tian-tian, CUI Chong-wei, HE Jun-guo, <i>et al.</i> (276)
Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge	LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, <i>et al.</i> (284)
Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation	WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, <i>et al.</i> (292)
Diurnal Variations of CH ₄ and N ₂ O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter	YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (300)
Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District	WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, <i>et al.</i> (310)
Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N ₂ O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System	HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, <i>et al.</i> (321)
Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ¹³ C-CO ₂ Pulse-labeling	CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (331)
Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi	LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, <i>et al.</i> (339)
Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (348)
Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration	XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, <i>et al.</i> (355)
Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale	LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, <i>et al.</i> (363)
Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals	ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (371)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area	LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, <i>et al.</i> (379)
Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash	ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, <i>et al.</i> (389)
Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures	FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, <i>et al.</i> (399)
Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System	LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, <i>et al.</i> (406)
Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapiougou Gold Mine in the Songhua River Upstream	ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, <i>et al.</i> (415)
Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation	DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, <i>et al.</i> (422)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil	WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, <i>et al.</i> (430)
Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies	ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, <i>et al.</i> (438)
Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physicochemical and Biological Factors in Poyang Lake	YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, <i>et al.</i> (450)
Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures	ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, <i>et al.</i> (460)
Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators	ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, <i>et al.</i> (467)