

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 O₃ 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 肖思晗, 于兴娜, 朱彬, 何镓祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)

电镀厂周边大气 PM₁₀ 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 PM₁₀ 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, 丁潇蕾, 苗松 (57)

基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 模拟 王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)

程河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)

以 HKUST-1 为模板制备铜电极物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B 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物膜去除地表水中氨氮的影响 卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)

K₂S₂O₈ 强化 g-C₃N₄ 薄膜光电催化降解 Cu(CN)₂ 并同步回收 Cu 党聪哲, 李一兵, 王彦斌, 赵旭 (145)

以 HKUST-1 为模板制备铜电极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, 戚小英 (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-O₃-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)

去除城市生活污水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 CH₄ 和 N₂O 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)

有机替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N₂O 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: ¹³C-CO₂ 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, 陈焯, 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, 廖且根, 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飞灰性质的影响 章骅, 于思源, 邵立明, 何晶晶 (467)

《环境科学》征稿简则(17) 《环境科学》征订启事(26) 信息(160, 255, 338)

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^{1,2,3*}, 万金泉^{1,2,3*}, 王艳^{1,2,3}, 马邕文^{1,2,3}, 武书彬³

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学教育部工业聚集区域污染控制与修复重点实验室, 广州 510000; 3. 华南理工大学制浆造纸国家重点实验室, 广州 510641)

摘要: 以一种 Cu-MOF(HKUST-1)为模板, 将其经不同温度的热处理制备铜氧化物, 研究了热处理温度对产物组成及形貌的影响, 并通过产物在一系列条件下活化过一硫酸氢钾(PMS)降解水体中罗丹明 B(RhB)的实验探究了其催化性能. XRD、SEM、XPS 等表征结果表明, 随着热处理温度的升高, 产物由 Cu₂O/CuO 混合物逐渐转化为纯相 CuO, 且模板 HKUST-1 的原有正八面体结构坍塌加剧. RhB 降解实验的结果显示, 催化剂对 PMS 的活化性能随热处理温度的升高而加强. 在中性 pH 条件下, 当 PMS 投加量为 1.00 mmol·L⁻¹, CuO-650 用量为 0.20 g·L⁻¹ 时, 反应时间进行 90 min 基本可实现 RhB (浓度为 0.10 mmol·L⁻¹) 的完全降解. 此外, CuO-650 还具有 pH 适用范围较广, 铜离子溶出量较低 (pH=3 条件下为 1.309 mg·L⁻¹, pH=7 条件下为 0.987 mg·L⁻¹), 循环稳定性较佳的特点, 进一步证明 CuO-650 是一种很有潜力的 PMS 催化剂.

关键词: 金属有机骨架化合物; 氧化铜; 高级氧化技术; 过一硫酸氢钾; 罗丹明 B

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)01-0152-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201703060

Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation

PU Jia-yi¹, WAN Jin-quan^{1,2,3*}, WANG Yan^{1,2,3}, MA Yong-wen^{1,2,3}, WU Shu-bin³

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510000, China; 3. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Using Cu-MOF (HKUST-1) as a template, copper oxide was prepared by heat treatment under different temperatures in this study. The effect of treatment temperature on the composition and morphology of the products were studied. The catalytic abilities of the copper oxide products were tested through a series of experiments of activating peroxymonosulfate (PMS) to degrade RhB under different conditions. The results of XRD, SEM, and XPS show that the product is gradually transformed from a Cu₂O/CuO mixture into pure CuO with the increase of heat treatment temperature. The original octahedron structure of HKUST-1 was collapsed. Under neutral pH conditions, when the dosage of PMS and CuO-650 was 1.00 mmol·L⁻¹ and 0.20 g·L⁻¹, respectively, the total degradation of RhB (concentration of 0.10 mmol·L⁻¹) could be completed within 90 min. In addition, CuO-650 also has many advantages, such as it can be applied within a wide range of pH values. In addition, the copper ion dissolution rate was low (1.309 mg·L⁻¹ at pH=3 and 0.987 mg·L⁻¹ at pH=7), and it has great recyclability and stability. These characteristics further proved that CuO-650 can be used as a promising catalyst for PMS activation.

Key words: metal-organic framework; CuO; advanced oxidation processes; peroxymonosulfate; RhB

目前,随着水污染情况的日益严重,基于硫酸根自由基(SO₄⁻)的高级氧化技术受到越来越多研究者的重视^[1~4]. 过一硫酸氢钾(peroxymonosulfate, PMS)是一种常见的可有效产生SO₄⁻的氧化剂,如何高效、绿色地活化PMS一直是相关研究的重点. 长期以来,大部分基于过渡金属活化PMS的研究主要集中于钴(Co)/PMS体系^[5~7]. 但不能忽略的是Co具有一定毒性,对人体健康有潜在危害^[8]. 此外,Co属于稀有元素成本较高,会给相关催化剂的实际推广造成阻碍^[9]. 铜(Cu)作为一种常见的

过渡金属不但具有价廉易得的优势,且水体中一定量的Cu离子本身就能起到净化水体的作用. 目前,已有研究证明Cu的金属氧化物(如CuO^[10]、CuFe₂O₄^[11]、CuFeO₂^[12]等)可有效活化PMS降解水

收稿日期: 2017-03-07; 修订日期: 2017-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(31570568, 31670585); 制浆造纸重点实验室开放基金项目(201535); 广州市科技计划项目(201607010079, 201607020007); 广东省科技计划项目(2016A020221005)

作者简介: 蒲嘉懿(1992~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: pjy321@foxmail.com

* 通信作者, E-mail: ppjqwan@scut.edu.cn

体中的污染物。

金属有机骨架材料(metal organic frameworks, MOFs)是一种由无机金属中心与有机官能团通过共价键或离子共价键相互链接,共同构筑的具有规则孔道或者孔穴结构的晶态多孔材料^[13],因其具有孔隙率及比表面积较高、形貌多样、易功能化等诸多优点而被广泛应用于众多领域^[14]。除此之外,MOFs 材料还可以作为模板或前驱体衍生出丰富的先进功能材料(如金属氧化物纳米材料和纳米多孔碳材料等)^[5,15~18],这进一步扩展了其应用范围。HKUST-1 为一种以 Cu 离子为金属配位中心,均三苯甲酸为有机配体的 Cu-MOF^[19],目前关于其衍生物应用的研究主要在离子电池、数据储存、CO 催化氧化等方面^[20~23],甚少涉及高级氧化领域。

本研究将以 HKUST-1 为模板,经不同温度热处理获得铜氧化物,并以此为催化剂活化 PMS 降解模型污染物——罗丹明 B(RhB)。本研究的重点在于探究热处理条件对产物组成和形貌、催化性能的影响,同时还分析了一系列反应条件(如 pH、温度、催化剂/PMS 投加量等)对体系的作用效果。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

本次实验所用试剂为三水合硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、1,3,5-苯三甲酸(H_3BTC ,阿拉丁工业公司)、无水乙醇(南京化学试剂股份有限公司)、叔丁醇(上海凌峰化学试剂有限公司)、罗丹明 B(天津市科密欧化学试剂有限公司)、过硫酸氢钾复合盐(阿拉丁工业公司)等,若无特殊说明所用试剂均为分析纯且溶液均采用去离子水配置。实验所用主要仪器为 pH 计(PhS-25,上海仪电科学仪器股份有限公司)、紫外可见分光光度计(Evolution 201, Thermo Fisher Scientific)、箱式电阻炉(SX-4-10,北京市永光明医疗仪器厂)、鼓风干燥箱(FDL115,德国宾得有限公司厂)、真空干燥箱(DZF-6020,上海申贤恒温设备厂)等。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 HKUST-1 模板的合成

在本次实验中, HKUST-1 的制备主要参考文献^[20]。具体方法为:首先,将 6.00 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 去离子水,将 6.67 mmol H_3BTC 溶于 30 mL 乙醇。待固体完全溶解后,将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液在磁力搅拌条件下快速移入 H_3BTC 溶液,快搅约 1 min 使溶液混合均匀,继而将混合溶液转移到

100 mL 聚四氟乙烯反应釜内。随后将反应釜放入鼓风干燥箱,于 120℃ 加热反应 12 h。待加热结束后使反应釜自然冷却至室温,过滤分离所得产物并用无水乙醇洗涤数次,再于 80℃ 真空干燥过夜,最终所得蓝色粉末即为 HKUST-1。

1.2.2 铜氧化物的制备

取一定量 HKUST-1 置于坩埚,将坩埚放入马弗炉内,在空气氛围中以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率分别加热到 450、550、650℃,并恒温保持 2 h。热处理结束后使马弗炉内温度自然降至室温,所得黑色铜氧化物粉末即为所得催化剂。

1.3 材料的表征

样品的晶相结构采用 X 射线衍射仪(XRD, D8-ADVANCE, 德国 Bruker 公司)进行测定;样品的价态采用 X 射线光电子能谱仪进行分析(XPS, Axis Ultra DLD, 英国 Kratos 公司);由样品的结构及形貌特征采用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss, EVO 18, 德国)进行检测。样品的比表面积测试采用比表面积分析仪(ASAP 2020, Micromeritics, 美国)进行。

1.4 实验方法

移取 200 mL RhB 溶液($0.10\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)于 300 mL 锥形瓶中,加入一定量 PMS 氧化剂后用 HCl、NaOH 溶液($0.10\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)调节至所需 pH,快速加入适量催化剂后立即将锥形瓶放入摇床中在 $180\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、25℃ 的条件下开始降解反应。反应开始后,每隔固定的时间间隔取出 1 mL 水样并立刻加入等体积乙醇淬灭未反应自由基。水样中的 RhB 浓度采用分光光度法测定,测定波长为 554 nm。待降解反应结束后,过滤分离催化剂,用乙醇反复洗涤后烘干回用。此外,为了检测催化剂的稳定性,部分实验结束后取水样用火焰-原子吸收分光光度法(AAS)测定铜离子的溶出量。

2 结果与讨论

2.1 HKUST-1 和铜氧化物的表征

由 HKUST-1 为模板经过不同温度热处理所得的铜氧化物样品的 XRD 图如图 1 所示。当热处理温度为 550℃ 和 650℃ 时,所得产物的所有的衍射峰均与 CuO (PDF# 48-1548) 相匹配,均无其他杂峰出现,其最强衍射峰出现在 35.5° 、 38.7° 、 48.7° 和 61.5° , 分别对应(11-1)、(111)、(20-2)和(11-3)晶面。此结果说明 HKUST-1 已完全转化为单相结构的单斜晶系 CuO 。而当处理温度为 450℃ 时,其对应产物在 2θ 为 36.5° 和 42.4° 处存在两个较弱的衍

射峰,经检索可发现这与 Cu_2O (PDF# 65-3288) 的特征峰相吻合,说明此时的产物为 CuO 与 Cu_2O 的混合物. 此外,还可以观察到 3 种产物的衍射峰强度较大且峰型尖锐,说明其结晶度较高、颗粒尺寸较大,这与 SEM 结果一致. 为了便于区分,将热处理温度分别为 450、550、650 $^\circ\text{C}$ 所得的产物分别记为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO-450}$ 、 CuO-550 、 CuO-650 .

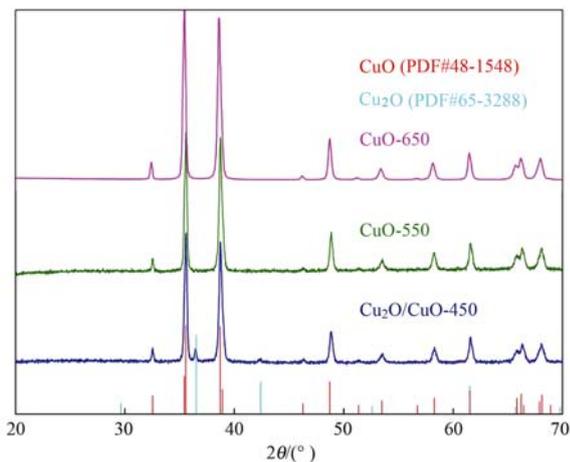


图 1 不同热处理温度所得铜氧化物的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of copper oxides produced at different heating temperatures

为了进一步分析所得铜氧化物的组成,对其进行了 XPS 测试以分析 Cu 的价态,结果见图 2. 在 ~ 934 eV 和 ~ 932.5 eV 处的峰是分别由 Cu^{2+} 和 Cu^+ 的 $2p_{3/2}$ 所引起. 在 940~945 eV 区间内出现的峰为 Cu^{2+} 的特征卫星峰,相较于更高的热处理温度,经 450 $^\circ\text{C}$ 处理所得的铜氧化物在此处的峰强度较不明显. 因此,基本可以断定 XRD 分析的产物组成是正确的.

图 3 是 HKUST-1 及其衍生物的扫描电镜图. 从图 3(a) 可以看出, HKUST-1 基本为表面光滑的正八面体,其粒径在 10~30 μm 左右,这与文献结果相符,说明 HKUST-1 被成功合成^[20]. 图 3(b)~3(d) 分别为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO-450}$ 、 CuO-550 和 CuO-650 在高、低放大倍数下的 SEM 图片,从中可以发现观察到产物表面产生凹陷且有许多孔洞,且随着处理温度的升高原有结构发生坍塌的情况越明显. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO-450}$ 还能大部分维持模板的八面体结构只是体积有所减小,而 CuO-650 已基本无法看出原有形貌. 这可能是由于热处理温度过高,导致气体释放太快^[24],造成模板结构坍塌. 而高倍放大倍数下的产物则差别不大,均为团块状的金属氧化物颗粒. 虽然从 SEM 图中可以看到孔洞,但 BET 结果显示 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO-450}$ 、 CuO-550 和 CuO-650 的比表面积

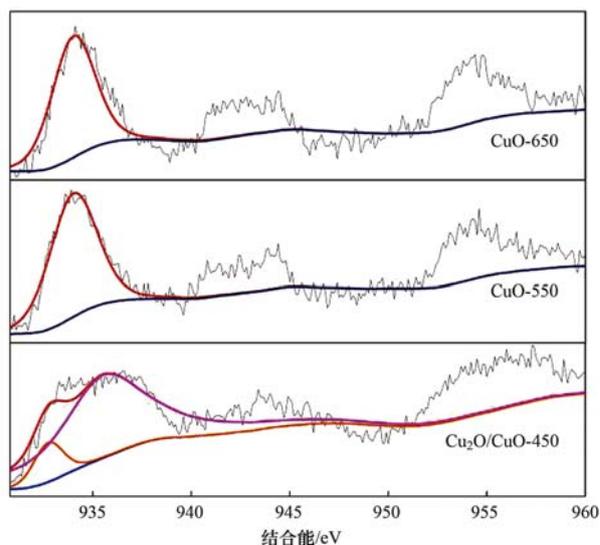


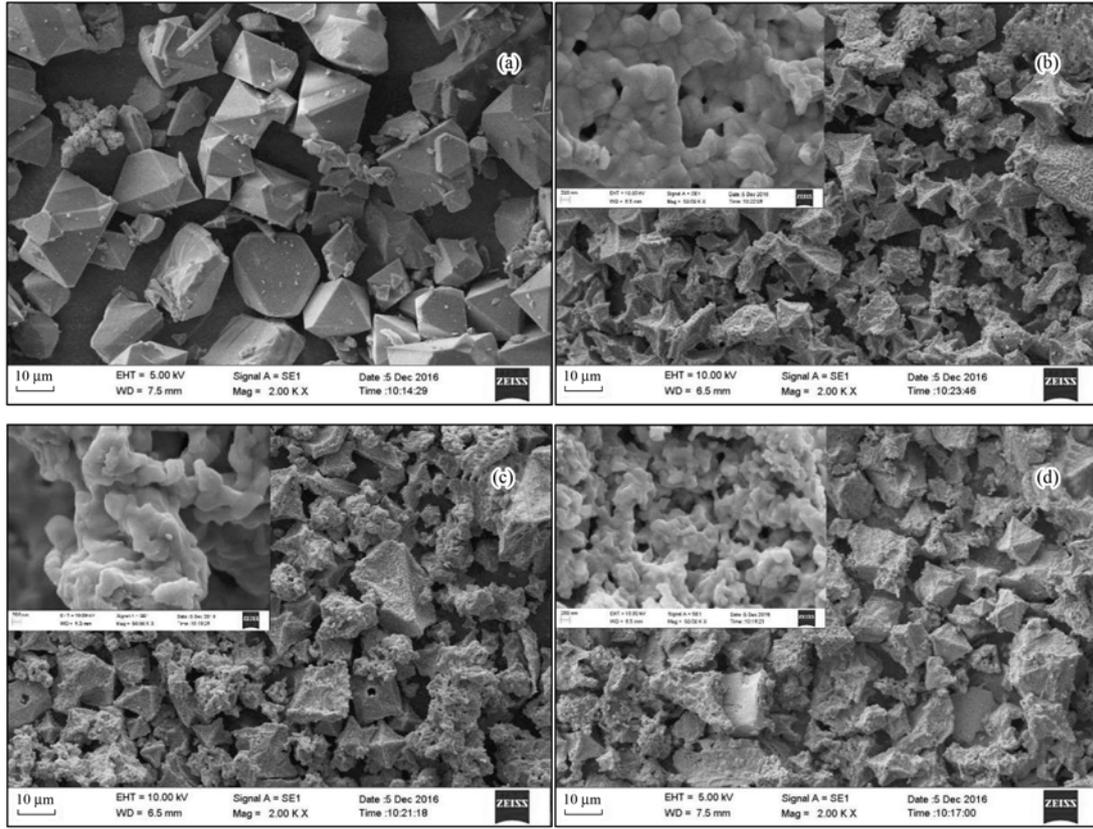
图 2 不同热处理温度所得铜氧化物 $\text{Cu}2p$ 的 XPS 图

Fig. 2 XPS patterns of $\text{Cu}2p$ for copper oxides produced at different heating temperatures

均很小,分别为 0.169 6、0.072 1 和 0.100 0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,这可能是由于较高的热处理温度和较快的升温速度使模板原有的多孔结构被完全破坏.

2.2 不同热处理温度对所得铜氧化物催化剂对降解效果的影响

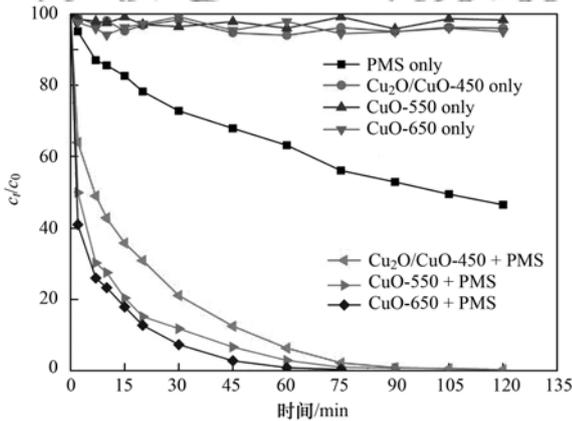
以往研究表明,非均相过渡金属/PMS 体系在中性条件下兼备较高催化性能和较强稳定性. 同时为了使得降解效果差别更为显著,初步将催化剂投加量定为 0.40 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,初始 pH 为 7. 由上述分析已知,经不同温度的热处理后得到的铜氧化物产物有所差异. 当分别以 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO-450}$ 、 CuO-550 、 CuO-650 为催化剂活化 PMS 降解罗丹明 B 时,其反应结果如图 4 所示. 实验结果表明(表 1),当体系中只有催化剂存在时,这 3 种铜氧化物对 RhB 基本没有吸附效果,这与其 BET 结果一致. 在只有 PMS 存在的条件下,RhB 的最终去除率可达 50% 左右,说明 PMS 对 RhB 本身具有一定的自降解作用. 而当体系中同时存在铜氧化物催化剂和 PMS 时,RhB 的降解速率显著提高,可见铜氧化物具有活化 PMS 产生自由基的能力. 所得 3 种催化剂的催化活性表现出随热处理温度增高而加强的趋势. 在反应进行 45 min 后,RhB 在 $\text{CuO-650}/\text{PMS}$ 体系中的降解率达到 97.20%,而在以 CuO-550 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO-450}$ 为催化剂的体系中其降解率分别仅为 93.39% 和 87.52%. 为了定量评估不同体系中 RhB 的降解速率,引用准一级动力学方程[见公式(1)]对数据进行分析,式中, c_0 和 c_t 分别为初始时间($t=0$)和反应时间(t)



(a) HKUST-1; (b) Cu₂O/CuO-450; (c) CuO-550; (d) CuO-650

图 3 HKUST-1 及铜氧化物的电子 SEM 图

Fig. 3 SEM patterns of HKUST-1 and copper oxides



反应条件: [RhB] = 0.10 mmol·L⁻¹, [PMS] = 1.00 mmol·L⁻¹, [催化剂] = 0.40 g·L⁻¹, 初始 pH = 7.0 ± 0.2

图 4 不同热处理温度所得铜氧化物吸附及降解 RhB

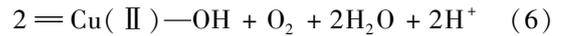
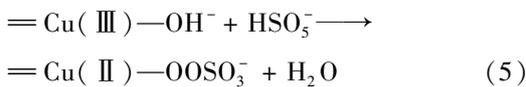
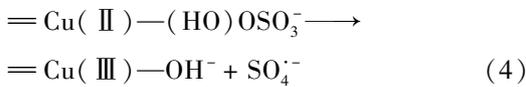
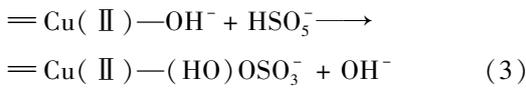
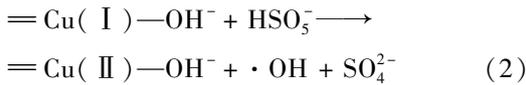
Fig. 4 Adsorption and degradation of RhB with copper oxides obtained at different heat treatment temperatures

对应的 RhB 浓度 (mmol·L⁻¹), k 表示 RhB 降解的表现一级速率常数 (min⁻¹), t 代表的是降解反应时间 (min). 具体反应速率常数 (k) 和系数 (R^2) 见表 1. 在 Cu₂O/CuO-450、CuO-550、CuO-650 体系中, RhB 的降解反应速率常数分别为 4.71×10^{-2} 、

5.98×10^{-2} 和 $6.86 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t}\right) = -kt \quad (1)$$

可以发现, 当铜氧化物热处理温度由 450℃ 增加到 550℃ 时, 体系中 RhB 最终降解率及反应速率常数均有较为明显的提升, 而此时对应的产物由 Cu₂O/CuO 混合物完全转化为 CuO. 有研究表明, ≡Cu(II) 和 ≡Cu(I) 都能活化 PMS 产生自由基, 但两者机制不尽相同, 目前被广为接受的 ≡Cu(II) / ≡Cu(I) 对 PMS 的活化机制如式 (2) ~ (6) [11,12]. 由式 (2) ~ (6) 可知, ≡Cu(I) 在活化 PMS 的过程中首先与 HSO₅⁻ 反应被氧化 ≡Cu(II), 这个过程伴随着生成 ·OH, ≡Cu(II) 进一步通过内层与 HSO₅⁻ 络合形成 ≡Cu(II)-(HO)OSO₃⁻ 表面复合物 [11]. 这种合成体再分解成 ≡Cu(III) 和 SO₄²⁻ [11,12]. 因此, 在同样条件下 CuO-550 比 Cu₂O/CuO-450 具有更好的 PMS 催化活性. 而随着热处理温度的进一步升高至 650℃, 其活化能力的增强可能是由于 CuO 结晶度的提高 [25].



此外,经原子吸收测定得到以 Cu₂O/CuO-450、CuO-550、CuO-650 为催化剂的体系在降解反应结束后水体中铜离子的含量分别为 9.551、5.925、2.060 mg·L⁻¹(见表 2),这可能是由于随着热处理温度的增加,催化剂晶体结晶度加强,稳定性变高,使得铜离子溶出量显著下降.综合催化能力和稳定性考虑,在下述实验中选用 CuO-650 为催化剂进行实验,其对应铜离子溶出量下的 RhB 降解实验将在下一部分进行验证.

表 1 不同反应条件下 RhB 的降解反应速率常数¹⁾(k)

Table 1 Pseudo first order rate constant (k) of the decolorization of RhB under different conditions

催化剂	催化剂投加量 /g·L ⁻¹	PMS 浓度 /mmol·L ⁻¹	初始 pH (±0.2)	温度 /°C	k / × 10 ⁻² min ⁻¹	R ²
Cu ₂ O/CuO-450	0.40	1.00	7.0	25	4.71	0.991
CuO-550	0.40	1.00	7.0	25	5.98	0.924
CuO-650	0.40	1.00	7.0	25	6.86	0.982
CuO-650	0.30	1.00	7.0	25	5.54	0.982
CuO-650	0.20	1.00	7.0	25	4.91	0.945
CuO-650	0.10	1.00	7.0	25	1.57	0.936
CuO-650	0.05	1.00	7.0	25	1.28	0.944
CuO-650	0.20	1.50	7.0	25	6.18	0.975
CuO-650	0.20	0.75	7.0	25	2.99	0.976
CuO-650	0.20	0.50	7.0	25	0.96	0.861
CuO-650	0.20	0.25	7.0	25	0.69	0.951
CuO-650	0.20	1.00	3.0	25	2.43	0.994
CuO-650	0.20	1.00	3.0	35	3.33	0.992
CuO-650	0.20	1.00	3.0	45	4.89	0.994
CuO-650	0.20	1.00	3.0	55	7.37	0.990

1) 反应条件:[RhB] = 0.10 mmol·L⁻¹

表 2 铜离子溶出

Table 2 Leaching of copper ions

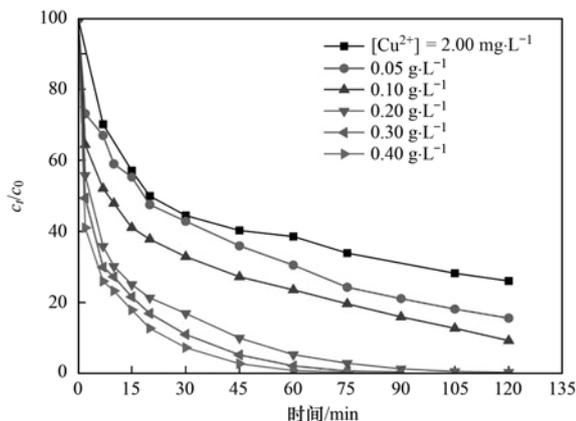
催化剂	催化剂投加量 /g·L ⁻¹	初始 pH	铜离子溶出量 /mg·L ⁻¹
Cu ₂ O/CuO-450	0.40	7.0	9.551
CuO-550	0.40	7.0	5.925
CuO-650	0.40	7.0	2.060
CuO-650	0.20	7.0	0.987
CuO-650	0.20	3.0	1.309

2.3 催化剂/氧化剂投加量对降解效果的影响

体系中催化剂投加量对 RhB 降解效果的影响如图 5 所示.首先,在以 2.00 mg·L⁻¹ Cu²⁺ 为催化剂活化 PMS 降解 RhB 时,反应进行 120 min 仍有近 30% 的 RhB 未被降解,说明 CuO-650 可非均相活化 PMS.其次,在体系中 CuO-650 的浓度从 0.05 g·L⁻¹ 增加到 0.40 g·L⁻¹ 的过程中,RhB 降解率逐渐升高,体系反应速率常数由 1.28 × 10⁻² min⁻¹ 增至

6.86 × 10⁻² min⁻¹. 这可能是因为体系中催化剂浓度的增加为降解反应提供了更多的反应活性位点^[9].其中,当 CuO-650 投加量为 0.20 g·L⁻¹ 时,反应 90 min 后基本实现 RhB 的完全降解,此时在 CuO-650 浓度为 0.10 g·L⁻¹ 的体系中降解率仅为 84.07%.然而,进一步增加 CuO-650 投加量并不能带来 RhB 降解效果的显著提高,这可能是因为催化剂有效活化位点已近饱和,PMS 浓度成为降解的限制条件^[5].在后续实验中,确定 CuO-650 投加量为 0.20 g·L⁻¹.

由图 6 可知,体系中 PMS 投加量对 RhB 降解效果有较大影响.在反应进行 120 min 时,PMS 投加量为 0.25、0.50 和 0.75 mmol·L⁻¹ 的体系中 RhB 去除率分别为 62.30%、77.74% 和 98.59%,体系对应的反应速率常数分别为 0.69 × 10⁻²、0.96 × 10⁻² 及 2.99 × 10⁻² min⁻¹.而当 PMS 浓度为 1.00

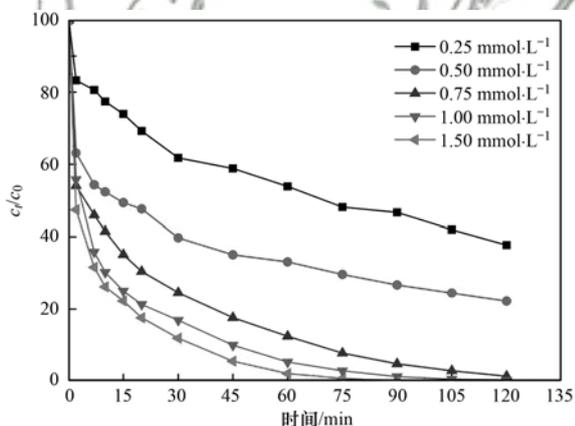


反应条件: $[\text{RhB}] = 0.10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{PMS}] = 1.00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 2.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 $\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$

图5 CuO-650 投加量对 RhB 降解效果的影响

Fig. 5 Effect of CuO-650 dosage on the degradation of RhB

$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应 90 min 即基本完成 RhB 的完全降解. 然而,当氧化剂浓度进一步增至 $1.50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, RhB 去除速率虽有增加但明显放缓,这时反应速率常数仅由 $4.91 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 提高到 $6.18 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. 这可能是由于催化剂上有限的活性位点无法与过量的 PMS 反应,导致自由基的生成速率无法继续加快^[26]. 基于降解效率和经济成本的角度考虑,实际应用中 PMS 的最适浓度应为 $1.00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.



反应条件: $[\text{RhB}] = 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CuO-650}] = 0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 $\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$

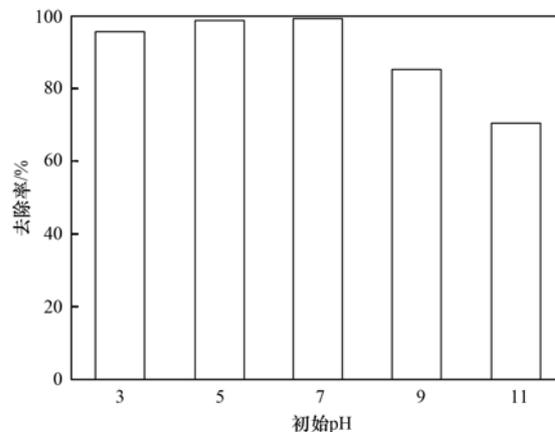
图6 PMS 投加量对 RhB 降解效果的影响

Fig. 6 Effect of PMS dosage on the degradation of RhB

2.4 体系初始 pH 对降解效果的影响

在初始 pH 为 3 ~ 11 的范围内 CuO-650 活化 PMS 去除 RhB 的效果如图 7 所示. 可以观察到 pH 会对 RhB 的去除效果产生一定影响,在偏中性的条件下 RhB 的去除效果优于酸性 (pH = 3 时去除率为 95.46%) 及碱性 (pH = 11 时去除率为 70.30%) 条件. 但总体而言, CuO-650 在较广的初始 pH 条件下

均可较为有效地去除 RhB, 这个特性拓宽了其实际应用的范围.



反应条件: $[\text{RhB}] = 0.10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{PMS}] = 1.00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CuO-650}] = 0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 = 120 min

图7 初始 pH 对 RhB 降解效果的影响

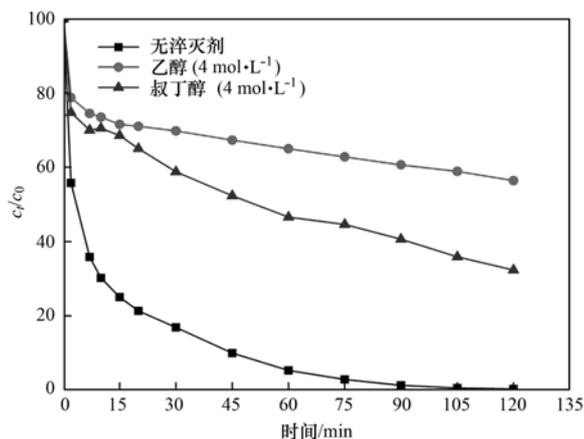
Fig. 7 Effect of pH on the degradation efficiency of RhB

2.5 自由基淬灭实验

由 $\equiv\text{Cu}(\text{II}) / \equiv\text{Cu}(\text{I})$ 活化 PMS 的机制公式可知, CuO 在活化 PMS 的过程中会产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 两种自由基, 为了探究在降解过程中究竟是哪一类自由基起作用, 进行了自由基淬灭实验来验证. 有研究表明, 叔丁醇 (TBA) 和乙醇 (EA) 分别对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 有极高的反应速率^[27], 本实验自由基捕获剂与氧化剂按量浓度 4 000:1 进行投加, 结果见图 8. 加入 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 叔丁醇反应 120 min 后降解率为 68.65%, 而加入 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙醇后降解反应进一步被抑制只实现了 43.59% 的 RhB 降解. 这说明 CuO-650/PMS 体系中同时存在 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 两种自由基, 共同实现污染物降解.

2.6 温度对降解效果的影响

为了考察反应温度对 CuO-650/PMS 体系中 RhB 降解的影响, 在其他条件参数一致的情况下, 将反应温度分别设置为 25、35、45、55 $^{\circ}\text{C}$ 进行实验. 需要注意的是, 为了避免温度对 pH 计产生干扰, 以及中性 pH 条件下 CuO-650/PMS 体系的自身对 RhB 的高效降解, 本次实验不对 pH 进行调节, 经测定含有 $1.00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PMS 的 RhB 溶液的 pH 约为 3.0 左右. 结果表明 (见图 9), 随着反应温度的增加 RhB 的降解速率明显提升. 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 和 35 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反应 120 min 后 RhB 的降解率分别为 95.46% 和 98.59%, 而当温度上升到 45 $^{\circ}\text{C}$ 时, RhB 在 90 min 内就基本降解完毕. 当达到 55 $^{\circ}\text{C}$ 时, 时间进一步缩减到 60 min. 此外, 随着温度从 25 $^{\circ}\text{C}$ 增至 55 $^{\circ}\text{C}$, 其对

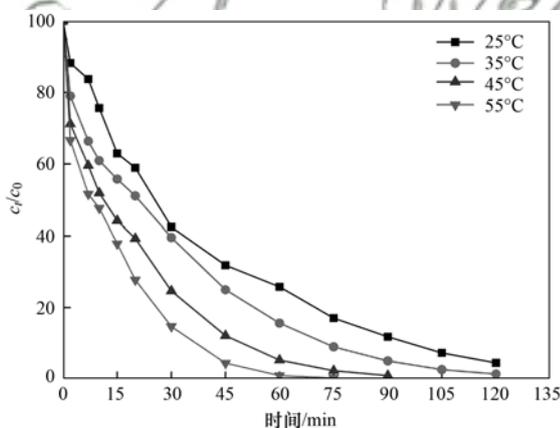


反应条件: $[\text{RhB}] = 0.10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{PMS}] = 1.00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CuO-650}] = 0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 $\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$; $[\text{EA}] = [\text{TBA}] = 4.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 8 乙醇、叔丁醇存在时 CuO-650/PMS 体系对 RhB 的降解效果

Fig. 8 Degradation of RhB using CuO-650/PMS system in the presence of EA and TBA

应的 k 值从 $2.43 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 增加到 $7.37 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. 一般认为, 当反应体系温度升高时, 内部反应物热运动加快导致增加了粒子间有效碰撞几率变高, 反应速率因此提高.



反应条件: $[\text{RhB}] = 0.10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{PMS}] = 1.00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CuO-650}] = 0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 $\text{pH} = 3.0 \pm 0.2$

图 9 温度对 RhB 降解的影响

Fig. 9 Effect of temperature on the degradation of RhB

根据 Arrhenius 方程[公式(7)], 可以通过不同温度下的反应速率常数(k)和相关系数(R^2)来确定活化能(E_a), 结果如图 10 所示.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (7)$$

式中, k_0 是与温度无关的前因子 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$]; E_a 为反应活化能 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); R 为气体常数 [$8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$]; T 为反应的绝对温度 (K). 经数

据拟合可以求出在 CuO-650/oxone 体系中 RhB 降解反应的活化能 (E_a) 为 $30.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 可见, CuO-650 活化 PMS 降解 RhB 的反应较易发生且所需发生条件温和.

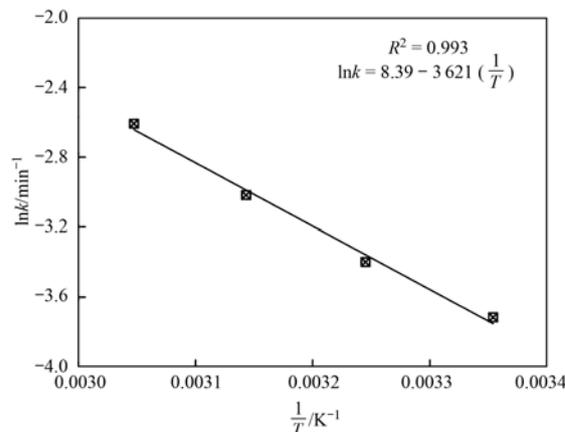
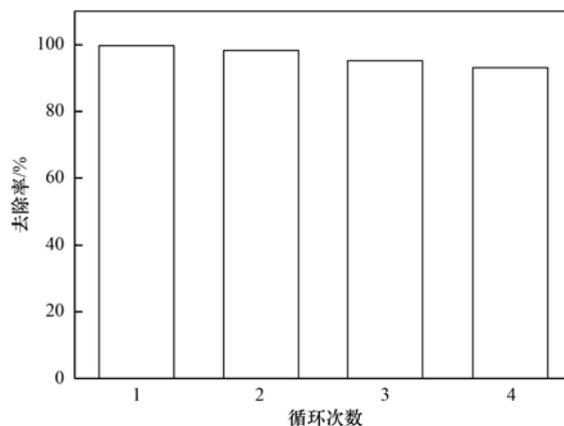


图 10 CuO-650/PMS 体系降解 RhB 的 Arrhenius 曲线

Fig. 10 Arrhenius plot of RhB degradation with the CuO-650/PMS system

2.7 催化剂循环稳定性

受模板形貌的影响, CuO-650 为微米级近似正八面体的结构, 这使其在反应结束后可通过过滤回收, 并经洗涤烘干后再次使用. 从图 11 可以看出, 在相同反应条件下重复循环 4 次后尽管催化效果逐渐下降, 但对 RhB 的最终去除率仍达到 93.04%, 这说明作为非均相催化剂, CuO-650 可实现连续高效的多次循环使用. 此外如表 2 所示, 当 CuO-650 投加量为 $0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其在酸性、中性条件下的铜离子溶出量基本满足《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 中的二、三级标准.



反应条件: $[\text{RhB}] = 0.10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{PMS}] = 1.00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CuO-650}] = 0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 $\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$, 时间 = 120 min

图 11 CuO-650 的循环利用性

Fig. 11 Recyclability of CuO-650 to activate PMS for degradation of RhB

3 结论

(1) 以 HKUST-1 为模板, 分别经 450、550 和 650℃ 热处理后, 通过 XRD、XPS 检测发现其产物随热处理温度的升高从 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 混合物逐渐转化为单晶相的 CuO 。而 SEM 结果则说明温度的升高不利于产物保持模板形貌。这 3 种产物的比表面积均很小。同时, 在作为 PMS 催化剂时, 产物的催化活性也随着处理温度的升高而加强。

(2) CuO -650 可作为非均相催化剂有效活化 PMS 降解 RhB, 在中性条件下, 当 CuO -650 投加量为 $0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, PMS 投加量为 $1.00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 降解反应进行 90 min 后基本实现 RhB 的完全去除, 此时体系中有 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 共同存在, 反应结束后催化剂铜离子的溶出量为 $0.987 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(3) 一系列影响因素实验的结果表明, CuO -650 具有适用 pH 广、循环稳定性较高的特点, 说明其有一定的实际应用潜力。

(4) 温度对 CuO -650/PMS 体系有较大影响。随着反应温度的上升, 污染物的降解速率得到显著提升。 CuO -650/oxone 体系中 RhB 降解反应的活化能 (E_a) 为 $30.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Lin X M, Ma Y W, Wang Y, *et al.* Lithium iron phosphate (LiFePO_4) as an effective activator for degradation of organic dyes in water in the presence of persulfate[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(115): 94694-94701.
- [2] 徐鑫, 濮文虹, 时亚飞, 等. 活化过硫酸盐对市政污泥调理效果的影响[J]. *环境科学*, 2015, **36**(11): 4202-4207.
Xu X, Pu W H, Shi Y F, *et al.* Influence of the application of activated persulfate on municipal sludge conditioning [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(11): 4202-4207.
- [3] 刘阔, 金浩, 董为, 等. 钴活化过一硫酸盐氧化过程中卤代副产物的生成[J]. *环境科学*, 2016, **37**(5): 1823-1830.
Liu K, Jin H, Dong W, *et al.* Formation of halogenated by-products in Co^{2+} activated peroxymonosulfate oxidation process [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(5): 1823-1830.
- [4] 侯瑞, 金鑫, 金鹏康, 等. 臭氧-混凝耦合工艺污水深度处理特性及其机制[J]. *环境科学*, 2017, **38**(2): 640-646.
Hou R, Jin X, Jin P K, *et al.* Characteristics and mechanism of hybrid ozonation-coagulation process in wastewater reclamation [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(2): 640-646.
- [5] Pu J Y, Wan J Q, Wang Y, *et al.* Different Co-based MOFs templated synthesis of Co_3O_4 nanoparticles to degrade RhB by activation of oxone[J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(94): 91791-91797.
- [6] 任金涛, 时鹏辉, 朱少波, 等. 膨胀石墨负载 Co_3O_4 催化过硫酸氢钾复合盐降解酸性橙 II 的研究[J]. *环境污染与防治*, 2013, **35**(3): 85-88, 94.
Ren J T, Shi P H, Zhu S B, *et al.* Degradation of acid orange II wastewater using Oxone catalyzed by Co_3O_4 supported on expanded graphite [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2013, **35**(3): 85-88, 94.
- [7] 杨帆. 均相 $\text{Co}(\text{II})$ -oxone 和非均相 $\text{CoFe}/\text{SBA-15}$ -oxone 降解水中染料罗丹明 B[D]. 上海: 上海大学, 2013.
- [8] Shukla P R, Wang S B, Sun H Q, *et al.* Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **100**(3-4): 529-534.
- [9] 吉飞, 李朝林, 邓磊, 等. CuO /过硫酸氢钾体系催化氧化苯酚[J]. *环境工程学报*, 2014, **8**(1): 27-31.
Ji F, Li C L, Deng L, *et al.* Catalytic oxidation of phenol by CuO /peroxymonosulfate system [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, **8**(1): 27-31.
- [10] Ji F, Li C L, Deng L. Performance of CuO /Oxone system: heterogeneous catalytic oxidation of phenol at ambient conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **178**: 239-243.
- [11] 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.
- [12] Feng Y, Wu D L, Deng Y, *et al.* Sulfate radical-mediated degradation of sulfadiazine by CuFe_2O_4 Rhombohedral crystal-catalyzed Peroxymonosulfate: synergistic effects and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(6): 3119-3127.
- [13] 朱文婷. 金属有机骨架结构的功能化及其催化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [14] 袁碧贞. 金属有机骨架基材料的制备及其吸附和催化应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [15] 王维霞. Co_3O_4 纳米催化剂的制备及其 CO 低温氧化反应性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [16] 张慧, 周雅静, 宋肖锴. 基于金属-有机骨架前驱体的先进功能材料[J]. *化学进展*, 2015, **27**(2-3): 174-191.
Zhang H, Zhou Y J, Song X K. Advanced functional materials derived from metal-organic frameworks [J]. *Progress in Chemistry*, 2015, **27**(2-3): 174-191.
- [17] Hou C T, Xu Q, Yin L N, *et al.* Metal-organic framework templated synthesis of Co_3O_4 nanoparticles for direct glucose and H_2O_2 detection [J]. *Analyst*, 2012, **137**(24): 5803-5808.
- [18] Su P P, Liao S C, Rong F, *et al.* Enhanced lithium storage capacity of Co_3O_4 hexagonal nanorings derived from Co-based metal organic frameworks [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(41): 17408-17414.
- [19] 仲崇立, 刘大欢, 阳庆元. 金属-有机骨架材料的构效关系及设计[M]. 北京: 科学出版社, 2013. 5-12.
- [20] Zhang X J, Qin W, Li D S, *et al.* Metal-organic framework derived porous $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ composite hollow octahedrons as high performance anode materials for sodium ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2015, **51**(91): 16413-16416.
- [21] Worrall S D, Bissett M A, Hirunpinyopas W, *et al.* Facile fabrication of metal-organic framework HKUST-1-based rewritable data storage devices [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**(37): 8687-8695.
- [22] Zhang Z, Feng J K, Ci L J, *et al.* Metal-organic framework derived CuO hollow spheres as high performance anodes for

- sodium ion battery [J]. *Materials Technology*, 2016, **31**(9): 497-500.
- [23] Zamaro J M, Pérez N C, Miró E E, *et al.* HKUST-1 MOF: a matrix to synthesize CuO and CuO-CeO₂ nanoparticle catalysts for CO oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **195-196**: 180-187.
- [24] Wu R B, Qian X K, Rui X H, *et al.* Zeolitic imidazolate framework 67-derived high symmetric porous Co₃O₄ hollow dodecahedra with highly enhanced lithium storage capability [J]. *Small*, 2014, **10**(10): 1932-1938.
- [25] Deng J, Shao YS, Gao N Y, *et al.* CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **262**: 836-844.
- [26] Ji F, Li C L, Liu Y, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Cu/ZSM5 for decolorization of Rhodamine B [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, **135**: 1-6.
- [27] Chen L, Peng X Z, Liu J H, *et al.* Decolorization of Orange II in aqueous solution by an Fe(II)/sulfite system: replacement of persulfate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(42): 13632-13638.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2017年10月31日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单。《环境科学》连续16次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号。“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定。该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响。



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 Organophosphorus 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) ₂ 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 DNBf-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 Jiapigou 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)