ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 7 期
2018 年 7 月 15 日

目 次

近 20 年来中国典型区域 $PM_{2.5}$ 时空演变过程 …… 罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)
西安市 $PM_{2.5}$ 健康损害价值评估 …… 魏国茹,史兴民 (3014)
河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析 …… 江琪,王飞,孙业乐 (3022)
南京北郊秋季 $PM_{2.5}$ 碳质组分污染特征及来源分析 …… 徐足飞, 曹芳, 高嵩, 鲍孟盈, 石一凡, 章炎麟, 刘晓妍, 范美益, 张雯淇, 卞航,刘寿东 (3033)
临安夏季霾和清洁天气 $PM_{2.5}$ 化学组成特征比较 … 梁林林, 孙俊英, 张养梅, 刘畅, 徐婉筠, 张根, 刘旭艳, 马千里 (3042)
盘锦市秋冬季节 $PM_{2.5}$ 中碳组分特征及来源解析 …… 张蕾, 姬亚芹, 张军, 王士宝, 李越洋, 赵静琦, 张伟 (3051)
南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应 …… 黄聪聪, 马嫣, 郑军 (3057)
夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 …… 李鹏志, 李茜, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (3067)
太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 …… 叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)
杭州地区大气 CO_2 体积分数变化特征及影响因素 …… 浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)
典型工业源 VOCs 治理现状及排放组成特征 …… 景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)
地级市域工业 VOCs 排放源产排特性及其控制技术应用现状:以秦皇岛市为例 …… 胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)
青霉素发酵尾气 VOCs 污染特征及健康风险评价 …… 郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康汇,王姗姗 (3102)
轻型汽油车尾气 OC 和 EC 排放因子实测研究 …… 黄成,胡磬遥,鲁君 (3110)
南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 …… 田春晖, 杨若杼, 古丽扎尔·依力哈木, 钱新, 王金花, 李慧明 (3118)
西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析 …… 石栋奇,卢新卫 (3126)
三峡库区主要河流秋季 pCO_2 及其影响因素 …… 罗佳宸,毛璐,李思悦 (3134)
泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素 …… 寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)
生物滞留对城市地表径流磷的去除途径 …… 李立青,刘雨情,杨佳敏,王娟 (3150)
淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系 …… 杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)
抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系 …… 李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)
蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响 …… 王永平,谢瑞,晁建颖,姬昌辉,于剑 (3179)
生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响 …… 徐德福, 潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)
Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能 …… 张兰河,高伟围,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)
Fe/Cu 双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制 …… 李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)
铌酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(Ⅱ)的吸附行为及机制 …… 康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)
铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验 …… 蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 董杨, 刘文哲 (3222)
制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法 …… 仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)
电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响 … 陆宇琴, 刘金梦, 王新华, 李秀芬, 李晔 (3240)
不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的 COD 需求 …… 李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)
基质浓度对 ABR 反应器 SAD 协同脱氮除碳效能影响 …… 张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)
采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除 …… 付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)
间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性 …… 高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)
基于高通量测序的 SBR 反应器丝状膨胀污泥菌群分析 …… 洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)
纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 …… 苏润华,丁丽丽,任洪强 (3286)
气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响 …… 张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)
活性污泥胞外多聚物提取方法的比较 …… 孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)
耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌 H97 的鉴定及其好氧反硝化特性 …… 蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)
PFOS 前体物质(PreFOSs)降解菌的分离鉴定及其降解特性 …… 赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳丽芬 (3321)
采油井场土壤微生物群落结构分布 …… 蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)
铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征 …… 王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)
广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险 …… 郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)
邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 …… 杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)
成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素 …… 李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)
塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性 …… 赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)
塔里木盆地北缘绿洲 4 种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系 …… 安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)
高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制 …… 唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)
施硼对水稻幼苗吸收和分泌砷的影响 …… 朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)
不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 …… 胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)
南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估 …… 赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)
三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析 …… 程楠, 谢青, 樊宇飞, 王永敏, 张成, 王定勇 (3426)
人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 …… 时红蕾,王晓昌,李倩 (3434)
COD/SO_4^{2-} 对青霉素菌渣厌氧消化影响 …… 强虹,李玉友,裴梦富 (3443)
果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征 …… 何品晶,蒋宁羚,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)
兽用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田 NH_3 挥发的影响 …… 庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)
《环境科学》征订启事(3141) 《环境科学》征稿简则(3202) 信息(3229, 3433, 3451)

Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能

张兰河[1],高伟围[1],陈子成[1],张海丰[1],王旭明[2]
(1. 东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012; 2. 北京农业生物技术研究中心, 北京 100089)

摘要: 为了提高金属催化剂的活性和使用寿命,以硝酸钴 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和硝酸锰 $Mn(NO_3)_2$ 作为前驱体,蜂窝陶瓷(ceramic honeycomb, CH)作为载体,采用涂覆法制备了 4 种不同质量比的 Mn-Co/CH 催化剂,通过 XRD、N_2-吸附/脱附、FESEM 和 XPS 等方法分析了催化剂的结构,研究了催化剂的材料力学性能,建立了单独臭氧和催化臭氧化对苯二酚的反应动力学模型,考察了催化剂催化臭氧化的效能. 结果表明, Mn_1Co_1/CH(Mn∶Co = 1∶1)催化剂的晶相主要以 Mn_3O_4 和 CoO 为主,具有较大的比表面积、孔容和孔径,分别达到 190 $m^2 \cdot g^{-1}$、0.25 $cm^3 \cdot g^{-1}$和 4.8 nm; Mn_1Co_1/CH 催化剂的催化活性最高,对苯二酚和 COD 的去除率分别达到 78% 和 54%. Mn-Co/CH 催化剂的抗压缩强度大(15.89 ~ 16.94 MPa). 当添加叔丁醇时,对苯二酚去除率显著下降,·OH在 Mn_1Co_1/CH 催化臭氧化过程中起着重要的作用,催化臭氧化对苯二酚符合一级反应动力学模型. Mn-Co/CH 催化剂用量少、催化效率高、使用寿命长,易于实现工业化.

关键词:涂覆法; 催化臭氧化; 对苯二酚; Mn-Co/CH 催化剂; 动力学
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)07-3194-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201711052

Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone

ZHANG Lan-he[1], GAO Wei-wei[1], CHEN Zi-cheng[1], ZHANG Hai-feng[1], WANG Xu-ming[2]
(1. School of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China; 2. Beijing Agro-Biotechnology Research Center, Beijing 100089, China)

Abstract: In order to improve the activity and working life of metal catalysts in the heterogeneous catalytic ozonation of organic wastewater, four kinds of Mn-Co/ceramic honeycomb (CH) catalysts with different mass ratios of Mn and Co were prepared by coating method using cobalt nitrate hexahydrate [$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] and manganese nitrate [$Mn(NO_3)_2$] as precursors, respectively, and CH as the carrier. The structure of the catalysts was analyzed via X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption/desorption, field emission scanning electron microscopy (FESEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The mechanical properties of the catalysts were studied. The reaction kinetics model of O_3 alone and catalytic ozonation of the hydroquinone were established and catalytic ozonation performance of catalysts was investigated. The results showed that the crystal phase of Mn_0Co_1/CH belonged to $CoAl_2O_4$ and that the crystal phase of the Mn-Co/CH catalyst (Mn_1Co_1, Mn_2Co_1, and Mn_3Co_1) mainly belonged to Mn_3O_4 and CoO. In particular, the Mn_1Co_1/CH catalyst had a large specific surface area of 190 $m^2 \cdot g^{-1}$, high pore volume of 0.25 $cm^3 \cdot g^{-1}$, and pore size of 4.8 nm. The highest catalytic activity was obtained when Mn∶Co was 1∶1 (Mn_1Co_1/CH catalyst). The catalytic activity of the Mn_1Co_1/CH catalyst was the highest, and removal efficiencies of hydroquinone and COD were 78% and 54%, respectively, using Mn_1Co_1/CH catalytic ozonation. The Mn-Co/CH catalyst had a high compressive strength (15.89-16.94 MPa). The degradation efficiency of hydroquinone decreased significantly after the addition of tert-butanol, which indicated that ·OH played an important role in the Mn_1Co_1/CH catalytic ozonation. The catalytic ozonation process fitted the first-order kinetic model. The apparent rate constant k for O_3 alone was only 0.030 6. Furthermore, the Mn_1Co_1/CH catalyst had the highest rate, with an apparent rate constant k of 0.053 5 min^{-1}. The Mn-Co/CH catalyst was easy to industrialize owing to its lower consumption, excellent catalytic characteristics, and long working life.

Key words: coating method; catalytic ozonation; hydroquinone; Mn-Co/CH catalyst; kinetics

对苯二酚是一种重要的化工原料,主要来源于农药、医药、染料和感光材料等[1]. 对苯二酚生产或使用过程中产生的废水具有潜在的刺激作用,严重危害人类健康[2],亟需对其进行处理. 催化臭氧化废水处理技术具有效率高、操作方便、有害副产物少等优点,被广泛应用于有机污水处理[3,4]. 非均相催化臭氧化技术的催化效率稳定,可以避免催化剂的流失,成为研究的热点[5~7]. 利用金属元素或金属氧化 物(如 MnO_2、TiO_2、Co_3O_4)作为催化剂可以大大提高臭氧氧化的效率,一 些金属氧化物之间

收稿日期: 2017-11-06; **修订日期**: 2017-12-23
基金项目: 吉林省科技发展计划项目(20180201016SF, 20170519013JH)
作者简介: 张兰河(1971 ~),男,博士,教授,主要研究方向为水处理理论和技术,E-mail:zhanglanhe@163.com

能够产生协同效应，加快污染物的降解速率[8~10]. 李炳智等[11]制备的 MnO_x-CoO_x/硅藻土催化剂催化臭氧化硝基芳烃族化合物，与单独臭氧相比，其催化效率提高了 35%. Tang 等[12]发现 Ce-Mn-O 对污染物的去除效果优于单独 Ce 或者 MnO_x. Tong 等[13]采用制备的 Fe_3O_4-CoO/Al_2O_3 催化剂催化臭氧化 2-(2,4-二氯苯氧基)丙酸(2,4-DP)，反应动力学速率常数 $k = 6.910 \times 10^{-4}\ s^{-1}$，远远高于单独臭氧氧化($k = 2.567 \times 10^{-4}\ s^{-1}$). 为了进一步提高催化剂的使用寿命和稳定性，通常利用惰性载体负载金属元素活性组分制备非均相金属催化剂. 近年来，由于蜂窝陶瓷(ceramic honeycomb, CH)具有较好的稳定性和较小的热膨胀系数常被用作催化剂活性组分的载体[14]，其主要成分是 $2MgO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$，贯穿孔状结构[15, 16]. 目前，关于双组分金属催化剂负载 CH 的研究较少，其催化臭氧化对苯二酚的机制尚不明确.

本研究采用涂覆法制备了 4 种不同质量比的 Mn-Co/CH 催化剂，利用 XRD、N_2-吸附/脱附、场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段分析催化剂的结构特征，考察催化剂的材料力学性能和催化臭氧化对苯二酚的效能，对比 4 种催化剂的催化活性，建立单独臭氧和催化臭氧化对苯二酚模拟废水的动力学方程，分析单独臭氧和催化臭氧化的反应速率.

1　材料与方法

1.1　催化剂的制备

为了增加 CH 的表面粗糙度，采用质量分数为 50% 的草酸溶液对其进行预处理. 冷凝回流煮沸 1 h，冷却后依次利用自来水和去离子水洗涤至洗涤液 pH = 7，然后置于烘箱中 100℃ 干燥 24 h 备用.

催化剂的制备方法，如图 1 所示. 称取 1.973 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、2.4 mL $Mn(NO_3)_2$ 溶液(质量分数 50%)与 10 g $Al(OH)_3$ 溶于去离子水中，搅拌 1 h，滴入少量铝溶胶充分混合形成混合液. 将经过预处理的 CH($19.3 \times 19.3 \times 10\ mm^3$)浸渍于上述混合液中 1 h 后取出，利用吸耳球吹脱其孔道内的余液，置于 120℃ 烘箱中干燥 2 h，重复浸渍、干燥 4 次. 然后再放入马弗炉中 600℃ 煅烧 4 h(升温速率为 100℃·h^{-1})，即制备 Mn-Co/CH 催化剂(Mn∶Co = 1∶1). 采用同样的方法制备 4 种不同比例的 Mn-Co/CH 催化剂(Mn∶Co = 0∶1、Mn∶Co = 1∶1、Mn∶Co = 2∶1、Mn∶Co = 3∶1)，分别命名为 Mn_0Co_1/CH 催化剂、Mn_1Co_1/CH 催化剂、Mn_2Co_1/CH 催化剂、Mn_3Co_1/CH 催化剂. 其中 Mn-Co 催化剂的负载量(催化剂/CH)为 0.43 g·g^{-1}.

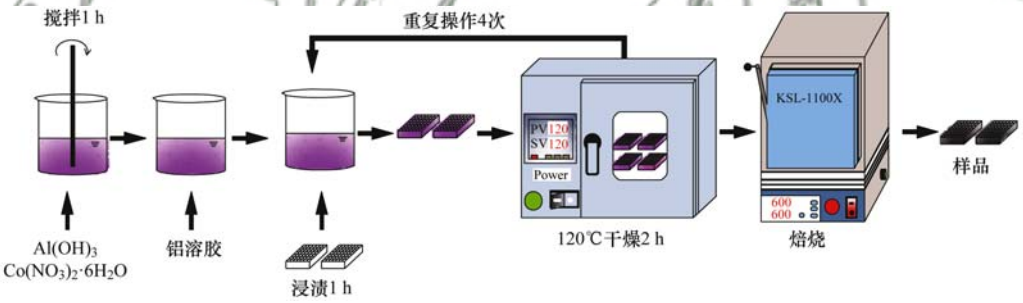


图 1　Mn-Co/CH 催化剂制备流程

Fig. 1　Preparation process of Mn-Co/CH catalysts

1.2　实验装置

催化臭氧化对苯二酚废水的工艺流程如图 2 所示. 有效容积为 1.5 L，间歇运行. 气源为空气，O_3 由臭氧发生器(中德安思罗斯公司生产的 COM-AD-01)产生，通过电磁流量计控制 O_3 流速为 2 L·min^{-1}(O_3 浓度为 2.5 mg·L^{-1})，O_3 由反应器底部的曝气板通入催化臭氧化反应器，利用 2% 的碘化钾溶液吸收尾气. 配置对苯二酚模拟废水初始浓度为 100 mg·L^{-1}，温度为 25℃，pH 为 7.0 ± 0.2，Mn-Co/CH 催化剂投加量为 11.6 g·L^{-1}，每隔 5 min 取一次水样，测定对苯二酚和 COD 的变化. 单独 O_3 氧化和催化臭氧化进行对比实验，除催化剂外，其他运行条件均相同.

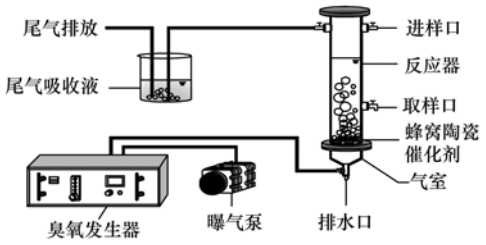


图 2　催化臭氧化对苯二酚废水的工艺流程

Fig. 2　Schematic process diagram of catalytic ozonation of the hydroquinone wastewater

1.3 分析项目和检测方法

采用日本岛津公司生产的 X-射线衍射仪[XRD, Maxima X XRD-7000(S/L)]分析样品物相,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,其中 X 射线源为 Cu 靶 Kα 射线(λ = 0.154 056 nm),扫描范围为 10°~80°,扫描速率为 10°·min^{-1}. 利用美国 FEI 公司生产的场发射扫描电子显微镜(FESEM, XL-30)分析催化剂的粒径和形貌. 利用 Thermo ESCALAB 250 电子能谱仪(XPS)分析不同比例的金属元素(Co、Mn)的价态, X 光源为单色化的 AIKa 源(Mono AIKa). 利用美国 Micro-meritics 公司生产的 ASAP-2020M 全自动比表面积和微孔分析仪测定催化剂的比表面积、孔容和孔径,将样品在 110℃活化 4 h,分析 77 K 下氮气的吸附/脱附数据. 比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算,孔径大小和分布采用 Barrett-Joyner-Hallender (BJH)脱附模型计算. 采用电子拉力实验机(WDW-50)测定催化剂的材料力学性能,实验速度为2 mm·min^{-1},样品长×宽×高 = 19.3×19.3×10 mm^3.

采用碘量法测定气相 O_3 浓度(GB/T 7489-87); 采用紫外分光光度法(UV-7504 单光束紫外-可见分光光度计)测定对苯二酚浓度,检测波长为 288 nm[17]; 采用多参数水质测定仪(5B-3BV8)测定 COD; 采用 pH 计(PSH-3C 型,上海雷磁仪器厂)测定 pH. 采用香豆素荧光探测技术检测·OH[18].

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

Mn-Co/CH 催化剂的 XRD 图,如图 3 所示. 可以看出, Mn_0Co_1/CH 催化剂为典型的尖晶石结构,以 $CoAl_2O_4$ 为主,结晶度较高. 然而, Mn_1Co_1/CH 催化剂、Mn_2Co_1/CH 催化剂和 Mn_3Co_1/CH 催化剂的结晶度均不明显,无明显的峰形,破坏了原有的尖晶石结构. 与 Mn 和 Co 的 XRD 谱图库对比发现,加入 Mn 的催化剂出现了与 CoO 和 Mn_3O_4 相似的衍射峰,这说明 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Mn(NO_3)_2$ 在煅烧的过程中出现了新的物质 CoO 和 Mn_3O_4,而 Al 相则转化为 Al_2O_3.

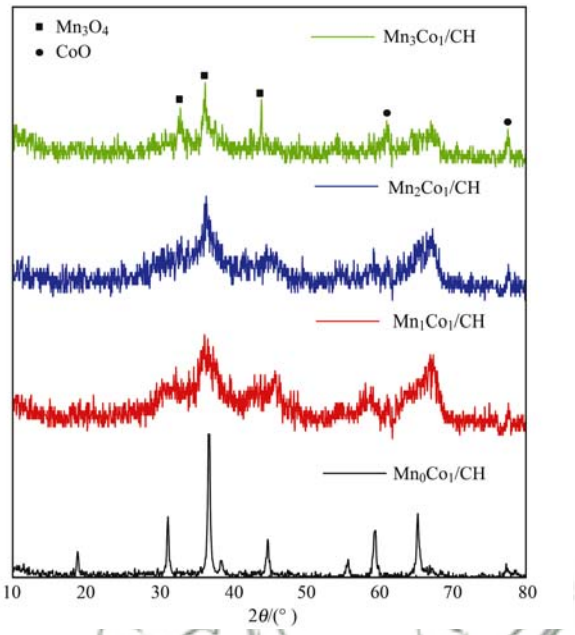
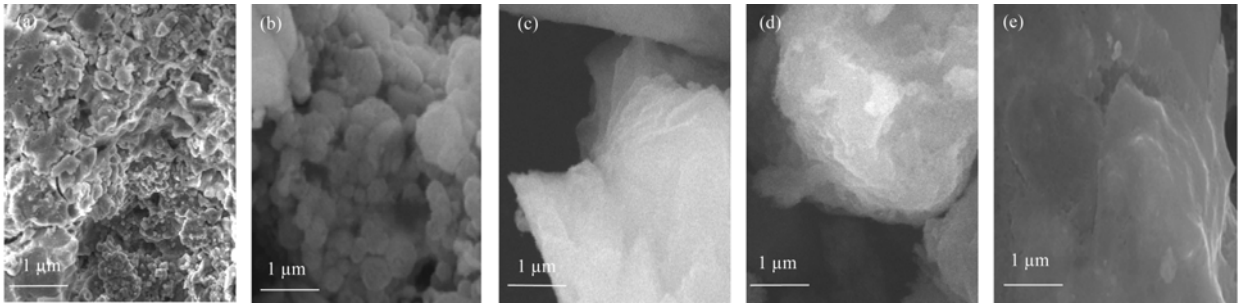


图 3 Mn-Co/CH 催化剂的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of the Mn-Co/CH catalysts

制备的 4 种催化剂的 FESEM 图,如图 4 所示. 从图 4(a)中可以看出, CH 表面粗糙,有利于活性组分的涂覆. Mn_1Co_1/CH 催化剂有明显的致密片层结构,这说明 Mn 与 Co 结合过程中破坏了原有的海绵状结构. Mn_1Co_1/CH 催化剂的颗粒直径大约在 200 nm 左右,随着 Mn 含量的增加,催化剂的颗粒直径明显增大,分层结构越来越不明显,这是因为活性组分中 Mn 所占比例较大, Mn 和 Co 发生明显聚集,增加了催化剂的分散性,不利于活性组分的沉积. Kan 等[19]的研究也证明了这一点.

图 5 为不同催化剂的低温 N_2-吸附/脱附等温线和粒度分布曲线. 从图 5(a)可知, Mn-Co/CH 催

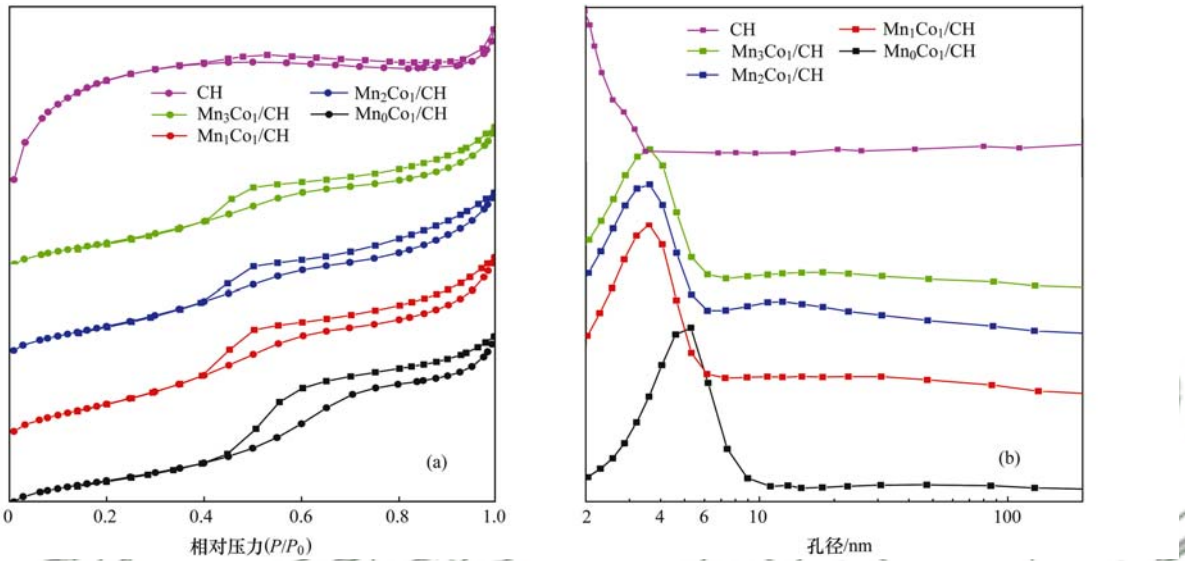


(a) CH; (b) Mn_0Co_1/CH; (c) Mn_1Co_1/CH; (d) Mn_2Co_1/CH; (e) Mn_3Co_1/CH

图 4 Mn-Co/CH 催化剂的 FESEM 图

Fig. 4 FESEM images of the Mn-Co/CH catalysts

化剂均在低压段吸附量平缓增加，相对压力 0.6 ~ 0.8 范围内出现尖锐斜面，表明 4 种催化剂的等温线属于 IUPAC 分类中的 IV 型 H1 滞后环，属于介孔结构，孔径分布均匀[20]. 图 5(b)表明，Mn-Co/CH 催化剂的孔径主要分布在 4.7 ~ 5.6 nm 之间. Mn_0Co_1/CH 的孔径最大，达到 5.6 nm；CH 的比表面积最小(36.9 $m^2 \cdot g^{-1}$)，Mn_1Co_1/CH 催化剂的比表面积最大，高达 190 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔容和孔径分别为 0.25 $cm^3 \cdot g^{-1}$和 4.8 nm. 这主要因为 $Mn(NO_3)_2$ 和 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 在高温煅烧过程中分别生成了氧化物 Mn_3O_4 和 CoO，比表面积增大，由于原子半径较大的 Mn 原子的引入代替了 Al 原子，占据了部分空隙，导致孔径减小. 然而，Mn_2Co_1/CH 催化剂和 Mn_3Co_1/CH 催化剂的比表面积和孔径均有所下降，主要是因为活性组分负载量过高，易在载体表面和孔道中发生团聚，导致催化剂比表面积和孔容降低，减少了可参与反应的活性中心数量，从而影响催化效果.



(a) 低温 N_2-吸附/脱附等温线；(b) 粒度分布曲线

图 5　不同催化剂的低温 N_2-吸附/脱附等温线和粒度分布曲线

Fig. 5　Low-temperature N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distribution curves of the different catalysts

图 6 分别是 4 种不同比例 Mn-Co/CH 催化剂的 XPS 和分峰谱图. 在图 6(a)中，Mn_0Co_1/CH 催化剂的 Co $2p_{3/2}$结合能(BE)为 782.0 eV，这与 Co $2p_{3/2}$ (BE 782.0 eV)相同，Co 以 $CoAl_2O_4$ 的形式存在[21,22]. 然而，Mn_1Co_1/CH 催化剂、Mn_2Co_1/CH 催化剂和 Mn_3Co_1/CH 催化剂的 Co $2p_{3/2}$ 的结合能(BE)出现的位置发生了偏移，导致与 Co $2p_{3/2}$(BE 780.3 eV)比较接近，所以 Mn_1Co_1/CH 催化剂、Mn_2Co_1/CH 催化剂和 Mn_3Co_1/CH 催化剂中 Co 的主要形式为 CoO. 研究表明，Mn $2p_{1/2}$和 Mn $2p_{3/2}$ 相对位置的多重分裂结构可能形成不同的化学物质金属状态[23]. 在图 6(b)中，Mn_1Co_1/CH 催化

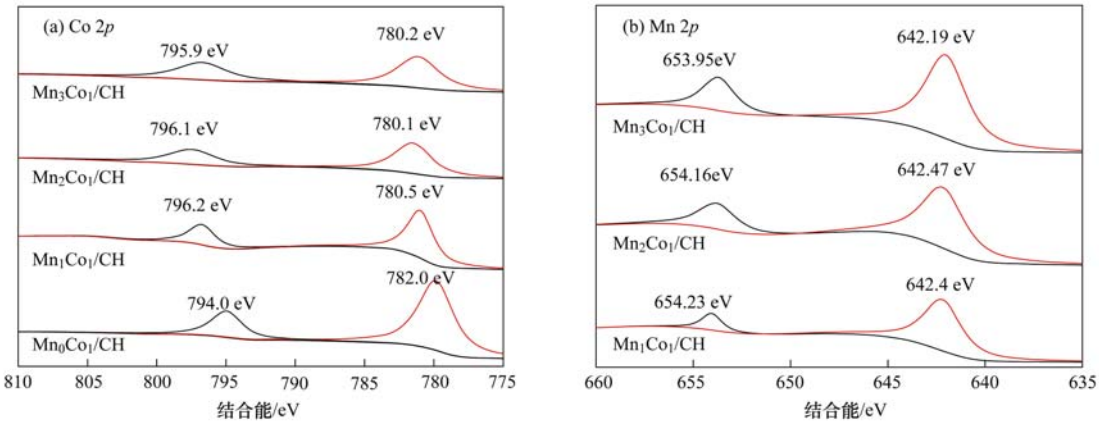


图 6　Mn-Co/CH 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 6　XPS spectra of the Mn-Co/CH catalysts

剂的 Mn 2p 的结合能为 654.23 eV 和 642.4 eV，这与 Mn_3O_4（Mn $2p_{1/2}$和 Mn $2p_{3/2}$分别为 BE 653.1 eV 和 642.4 eV）比较接近，载体负载的 Mn 以 Mn_3O_4 的形式存在[24]. 图 6(b)中 Mn_2Co_1/CH 催化剂和 Mn_3Co_1/CH 催化剂的 Mn 2p 的结合能未发生明显偏移，这表明 Mn 的添加量对 Mn 的金属价态影响较小.

Mn-Co/CH 催化剂的材料力学性能测试结果如表 1 所示. Mn_0Co_1/CH 催化剂的最大压力为 6120N，抗压强度为 16.43 MPa，添加 Mn 的 Mn_1Co_1/CH、Mn_2Co_1/CH 和 Mn_3Co_1/CH 催化剂的最大压力和抗压强度相差较小，这说明 Mn 对 Mn-Co/CH 催化剂的强度影响较小，Mn、Co 与 CH 煅烧过程中结合紧密，未改变催化剂的强度，易于实现工业化.

表 1 Mn-Co/CH 催化剂的材料力学性能

Table 1 Mechanical properties of the Mn-Co/CH catalysts

催化剂	CH 催化剂	Mn_0Co_1/CH 催化剂	Mn_1Co_1/CH 催化剂	Mn_2Co_1/CH 催化剂	Mn_1Co_1/CH 催化剂
最大压力/N	4 657	6 120.5	6 311.5	5 918.0	6 023.5
抗压强度/MPa	12.5	16.4	16.9	15.9	16.2

2.2 不同催化剂催化臭氧化对苯二酚的效果

不同催化剂对对苯二酚的吸附效果和催化臭氧化效果如图 7 所示. CH 和 Mn_1Co_1/CH 对对苯二酚均具有一定的吸附作用，但是低于臭氧对对苯二酚的氧化作用，对苯二酚的单独臭氧化和吸附作用均低于催化臭氧化作用. 当反应 30 min 时，利用单独 O_3 氧化对苯二酚，对苯二酚和 COD 去除率只达到 57% 和 35%；O_3-Mn_0Co_1/CH 催化臭氧化对苯二酚的去除率为 61%；Mn_1Co_1/CH 催化臭氧化对苯二酚的去除率最高（78%），比 O_3-Mn_0Co_1/CH 体系提高了 17%. Mn_1Co_1/CH 催化剂表面存在 Mn 和 Co 二种金属氧化物，这二种元素共同促进了催化臭氧化过程，产生了更多的活性位点；蜂窝状载体为催化剂和臭氧提供了较大的反应空间，加速了 O_3 分子转化为·OH等高活性物质[25]，提高了对苯二酚和其他一些有机物的氧化速率；然而 Mn_2Co_1/CH 催化剂和 Mn_3Co_1/CH 催化剂对对苯二酚的矿化效果均有所降低，这证明过高比例的金属 Mn 不利于提高催化效率. Ma 等的研究也证明[26]，活性物质负载过多，可能会降低催化剂的比表面积，阻塞孔径，使催化剂本身活性位点减少. 因此，对苯二酚和 COD 去除率略有降低.

2.3 催化臭氧化机制分析

由于叔丁醇与·OH 的反应速率为 5.0×10^8 mol·(L·s)$^{-1}$，而与 O_3 的反应速率只有 3.0×10^{-3} mol·(L·s)$^{-1}$[27]. 叔丁醇与·OH生成大量中间产物而不能使其生成 $HO_2^{\cdot}$ 和 $O_2^{\cdot-}$[28]，使自由基链式反应停止. 将 100 mmol·L^{-1} 的叔丁醇分别加入至单独 O_3 氧化反应体系和 Mn_1Co_1/CH 催化臭氧化反应体系，对苯二酚去除率的变化，如图 8 所示. 在叔丁醇存在的条件下，与其他反应体系相比，Mn_1Co_1/CH 催化臭氧化反应体系对苯二酚去除率降低最明显，这说明·OH起着重要的作用.

单独 O_3 和催化臭氧过程中 7-羟基香豆素荧光强度的变化，如图 9 所示. 催化臭氧化体系中 7-羟基香豆素的荧光强度远远高于单独 O_3 体系，这说明 Mn-Co/CH 催化剂加速了·OH的产生，体系中7-羟基香豆素的荧光强度较高，表明 Mn-Co/CH 催化臭氧化

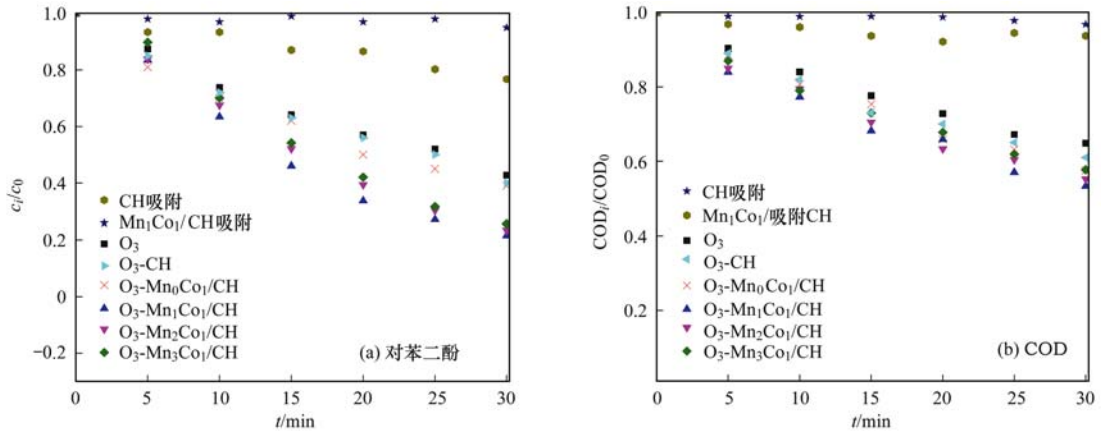


图 7 催化剂吸附和催化臭氧化对苯二酚的去除率

Fig. 7 Removal rate of hydroquinone via catalyst adsorption and catalytic ozonation

对苯二酚的过程遵循自由基氧化机制. Mn_1Co_1/CH、Mn_2Co_1/CH 和 Mn_3Co_1/CH 催化臭氧化体系中·OH的浓度高于 Mn_0Co_1/CH 体系,这表明 Mn 为催化臭氧化过程提供了主要活性位点,催化 O_3 产生了更多的·OH,加速了有机物的降解. 已有研究证明,·OH越多,其对有机物的催化效果越明显[29,30].

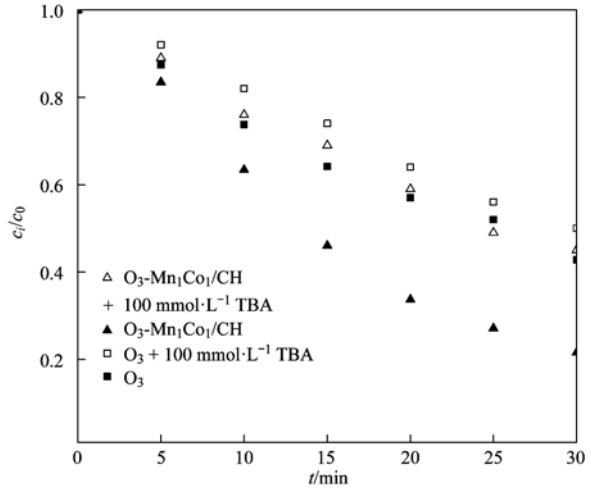


图 8　叔丁醇对催化臭氧化的影响

Fig. 8　Effect of tert-butyl alcohol on catalytic ozonation

Mn-Co/CH 催化剂催化臭氧化过程中 O_3 分子的活化机制如图 10 所示. 首先,吸附在 Mn-Co/CH 催化剂表面的水分子分解为 OH^- 和 H^+, OH^- 与金属 Mn 和 Co 的氧化物表面阳离子结合形成表面羟基官能团. O_3 分子与表面羟基官能团反应,发生电子转移释放 O_2,在其表面形成 HO_2^{-}[31]. 然后, HO_2^- 与 O_3 可以通过向水中释放 $O_3^{\cdot-}$ 形成表面 $HO_2^{\cdot}$, $HO_2^{\cdot}$

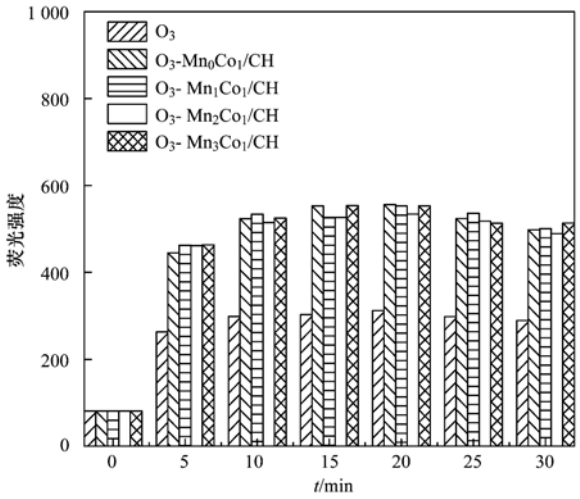


图 9　不同反应体系 7-羟基香豆素荧光强度的变化

Fig. 9　Changes in fluorescence intensity of 7-hydroxycoumarin in the different reaction systems

可以通过分离 H^+ 进一步形成 $O_2^{\cdot-}$[32], $O_2^{\cdot-}$ 与 O_3 相互作用释放 O_2 和 $O_3^{\cdot-}$,形成表面阳离子. 最后,表面阳离子吸附 H_2O 形成 H_2O^+,然后与 $O_3^{\cdot-}$ 反应释放 $HO_3^{\cdot}$,从而转化为表面羟基官能团. 因此, Mn-Co/CH 催化剂表面羟基的循环再生主要由催化剂表面金属氧化物的阳离子和一些中间产物($O_3^{\cdot-}$、$HO_3^{\cdot}$)发生的自由基链式反应而引起.

2.4　催化臭氧化对苯二酚的反应动力学特性

当 O_3 投加量为 2.5 mg·L^{-1}时,在对苯二酚浓度和初始 pH 分别为 100 mg·L^{-1}和 7.0 的条件下,采用拟合法确定单独 O_3 氧化和 Mn-Co/CH 催化臭氧化(催化剂投加量均为 11.6 g·L^{-1})对苯二酚的

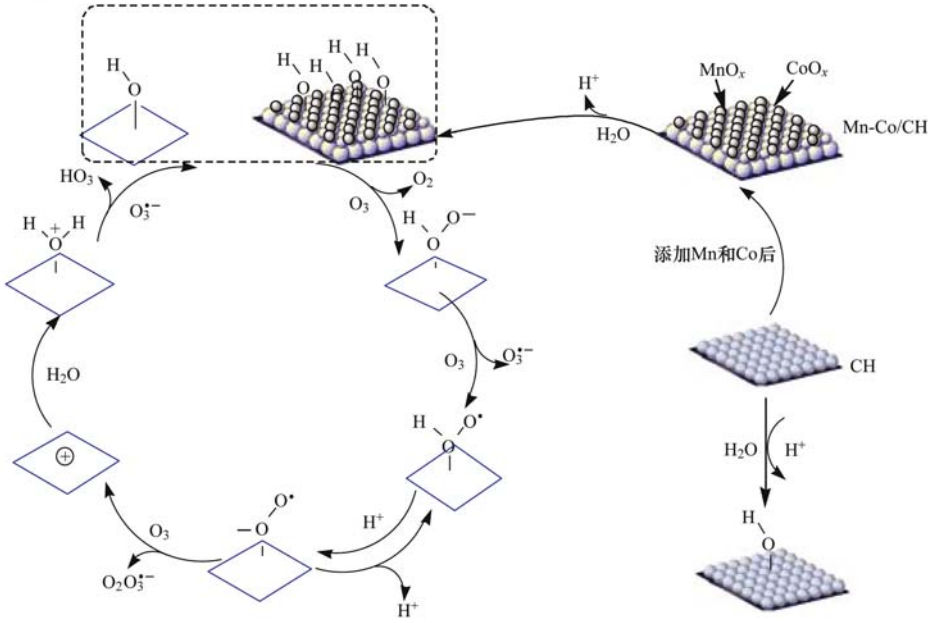


图 10　催化臭氧化过程的反应机制

Fig. 10　Reaction mechanisms during the process of catalytic ozonation

反应速率常数. 拟合一级反应动力学模型速率方程为:

$$d[A]_t/dt = -k_1[A]_1 \quad (1)$$

$$即: \ln([A]_t/[A]_1) = -k_1 t \quad (2)$$

拟合二级反应动力学模型速率方程为:

$$d[A]_t/dt = -k_2([A]_2)^2 \quad (3)$$

$$即: 1/[A]_t - 1/[A]_2 = k_2 t \quad (4)$$

式中,$[A]_t$ 为反应时间 t 时对苯二酚的浓度,$mg \cdot L^{-1}$;$[A]_1$、$[A]_2$ 为对苯二酚初始浓度,$mg \cdot L^{-1}$;k_1、k_2 为反应动力学速率常数,min^{-1},$(mg \cdot L^{-1})^{-1} \cdot min^{-1}$.

反应动力学速率常数的拟合计算结果如表 2 所示. 可以看出,单独 O_3 氧化与 Mn-Co/CH 催化臭氧氧化对苯二酚在一级反应动力学方程中相关系数较高,因此,符合一级反应动力学. 单独 O_3 体系的反应速率常数为 0.030 6 min^{-1},而 O_3-Mn_1Co_1/CH 的反应速率常数达到 0.053 5 min^{-1},表明 Mn_1Co_1/CH 催化臭氧化对苯二酚的反应速率最快,进一步证明了 Mn∶Co = 1∶1 时, Mn 和 Co 共同促进了对苯二酚的降解. 然而,增加金属 Mn 的添加量,反应速率降低,这也说明金属 Mn 比例过高会与金属 Co 产生拮抗作用.

表 2 不同催化体系与对苯二酚的动力学拟合分析

Table 2 Kinetic analysis of hydroquinone with the different catalytic systems

反应体系	拟合一级反应动力学方程	反应动力学速率常数/min^{-1}	R^2	拟合二级反应动力学方程	反应动力学速率常数/$(mg \cdot L^{-1})^{-1} \cdot min^{-1}$	R^2
O_3	$y = -0.030\,6x + 0.010\,0$	0.030 6	0.994 4	$y = -0.002\,2x + 0.003\,2$	0.002 2	0.985 2
O_3-CH	$y = -0.029\,0x - 0.012\,9$	0.029 0	0.993 0	$y = -0.002\,3x + 0.003\,4$	0.002 3	0.967 6
O_3-Mn_0Co_1/CH	$y = -0.034\,3x - 0.002\,8$	0.034 3	0.991 0	$y = -0.003\,0x + 0.008\,8$	0.003 0	0.892 6
O_3-Mn_1Co_1/CH	$y = -0.053\,5x + 0.039\,1$	0.053 5	0.995 1	$y = -0.006\,0x + 0.019\,0$	0.006 0	0.954 1
O_3-Mn_2Co_1/CH	$y = -0.049\,5x + 0.056\,7$	0.049 5	0.995 8	$y = -0.004\,8x + 0.017\,4$	0.004 8	0.928 0
O_3-Mn_3Co_1/CH	$y = -0.047\,7x + 0.079\,4$	0.047 7	0.992 0	$y = -0.005\,1x + 0.017\,8$	0.005 1	0.933 9

3 结论

(1)采用涂覆法制备不同质量比的 Mn-Co/CH 催化剂,通过 XRD、N_2-吸附/脱附、FESEM 和 XPS 等方法对催化剂的结构进行了分析. Mn_0Co_1/CH 催化剂的晶相属于典型的尖晶石结构,以 $CoAl_2O_4$ 为主; 而 Mn_1Co_1/CH、Mn_2Co_1/CH、Mn_3Co_1/CH 催化剂主要以 Mn_3O_4 和 CoO 为主; 其中 Mn_1Co_1/CH 催化剂具有较大的比表面积、孔容和孔径,分别达到 190 $m^2 \cdot g^{-1}$、0.25 $cm^3 \cdot g^{-1}$和 4.8 nm. Mn-Co/CH 催化剂的抗压缩强度均较大,分布范围为 15.89 ~ 16.94 MPa.

(2)当利用单独 O_3 和 Mn-Co/CH 催化臭氧氧化对苯二酚时, Mn_1Co_1/CH 催化臭氧氧化对苯二酚去除率最高. 当 O_3 投加量、Mn_1Co_1/CH 催化剂投加量、进水对苯二酚浓度和 COD 分别为 2.5 $mg \cdot L^{-1}$、11.6 $g \cdot L^{-1}$、100 $mg \cdot L^{-1}$和 188.1 $mg \cdot L^{-1}$时,在 pH 为 7.0、反应时间为 30 min 的条件下,对苯二酚去除率为 78%, COD 去除率为 54%.

(3)叔丁醇的添加抑制了单独 O_3 和 Mn-Co/CH 催化臭氧氧化降解对苯二酚的效果. 通过不同体系中 7-羟基香豆素荧光强度的变化可知,·OH越多,对苯二酚的降解效率越高; Mn-Co/CH 催化臭氧氧化体系中的·OH浓度高于单独 O_3, Mn-Co/CH 催化臭氧氧化对苯二酚遵循羟基自由基机制.

(4)建立了单独 O_3 氧化和 Mn-Co/CH 催化臭氧氧化对苯二酚的反应动力学模型. 单独 O_3 氧化和 Mn-Co/CH 催化臭氧氧化对苯二酚均符合一级反应动力学,其中 Mn_1Co_1/CH 催化剂催化臭氧化反应速率最快,反应动力学速率常数最高.

参考文献:

[1] 李彤, 杨浩, 杨凯文, 等. 铁-锰-碳微电解法处理对苯二酚废水[J]. 化工环保, 2015, **35**(2): 127-131.
Li T, Yang H, Yang K W, *et al*. Treatment of hydroquinone-containing wastewater by Fe-Mn-C microelectrolysis process[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2015, **35**(2): 127-131.

[2] 胡俊生, 郝苓汀, 谢添, 等. 电化学氧化处理对苯二酚废水的试验研究[J]. 水处理技术, 2010, **36**(1): 52-55.
Hu J S, Hao L T, Xie T, *et al*. Experimental study on *p*-benzenediol wastewater treatment by electrical chemistry oxidation [J]. Technology of Water Treatment, 2010, **36**(1): 52-55.

[3] Huang Y X, Sun Y R, Xu Z H, *et al*. Removal of aqueous oxalic acid by heterogeneous catalytic ozonation with MnO_x/sewage sludge-derived activated carbon as catalysts[J]. Science of the Total Environment, 2017, **575**: 50-57.

[4] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research, 2003, **37**(7): 1443-1467.

[5] 程晓东, 禚青倩, 余正齐, 等. 非均相催化臭氧化污水处理技术研究进展[J]. 工业用水与废水, 2017, **48**(1): 6-9.
Cheng X D, Zhuo Q Q, Yu Z Q, *et al*. Research progress of sewage treatment by heterogeneous catalytic ozonation [J].

Industrial Water & Wastewater, 2017, **48**(1): 6-9.

[6] Zhu H, Ma W C, Han H J, *et al*. Catalytic ozonation of quinoline using Nano-MgO: efficacy, pathways, mechanisms and its application to real biologically pretreated coal gasification wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **327**: 91-99.

[7] Lin K Y A, Lin T Y, Chen Y C, *et al*. Ferrocene as an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for catalytic ozonation in water[J]. Catalysis Communications, 2017, **95**: 40-45.

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

[9] 潘璐阳, 王树涛, 张兰河, 等. 掺杂型纳米 MnO_2/Al_2O_3 催化剂的制备及催化臭氧化处理驱油污水二级出水[J]. 硅酸盐通报, 2015, **34**(8): 2260-2266.
Pan L Y, Wang S T, Zhang L H, *et al*. Preparation of doped nano-MnO_2/Al_2O_3 catalyst and catalytic ozonation of secondary effluent of oil extraction wastewater for advanced treatment[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, **34**(8): 2260-2266.

[10] Sui M H, Duan B B, Sheng L, *et al*. Catalytic performance of layered double hydroxides Co-Mn-Al for ozonation of organic pollutants in water[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, **33**(7-8): 1284-1289.

[11] 李炳智, 朱亮, 徐向阳, 等. MnO_x-CoO_x/硅藻土催化剂的制备、表征及催化活性[J]. 高校化学工程学报, 2011, **25**(3): 475-481.
Li B Z, Zhu L, Xu X Y. *et al*. Preparation, characterization and catalytic activity of MnO_x-CoO_x/diatomite catalysts[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2011, **25**(3): 475-481.

[12] Tang X F, Li Y G, Huang X M, *et al*. MnO_x-CeO_2 mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: effect of preparation method and calcination temperature [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, **62**(3-4): 265-273.

[13] Tong S P, Shi R, Zhang H, *et al*. Catalytic performance of Fe_3O_4-CoO/Al_2O_3 catalyst in ozonation of 2-(2, 4-dichlorophenoxy) propionic acid, nitrobenzene and oxalic acid in water[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, **22**(10): 1623-1628.

[14] 孙志忠, 赵雷, 马军. 改性蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中微量硝基苯[J]. 环境科学, 2005, **26**(6): 84-88.
Sun Z Z, Zhao L, Ma J. Degradation of nitrobenzene in aqueous solution by modified ceramic honeycomb-catalyzed ozonation[J]. Environmental Science, 2005, **26**(6): 84-88.

[15] Wang Y, Bai F W, Wang Z F, *et al*. Experimental research of the heat transfer characteristics using a packed-bed of honeycomb ceramic for high temperature thermal storage system[J]. Energy Procedia, 2015, **69**: 1059-1067.

[16] 郝树甫. 改性堇青石载体铜系催化剂催化还原 NO_x 性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2008.
Hao S F. Selective catalytic reduction of NO_x with urea on copper catalysts of modifacated corderite [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2008.

[17] 刘鸿健, 钱杰生, 周钰明. 差示—双波长分光光度法及其应用[J]. 东南大学学报, 1997, **27**(4): 97-100.
Liu H J, Qian J S, Zhou Y M. Differential-dual wavelength spectrophotometry and its application[J]. Journal of Southeast University, 1997, **27**(4): 97-100.

[18] Czili H, Horváth A. Applicability of coumarin for detecting and measuring hydroxyl radicals generated by photoexcitation of TiO_2 nanoparticles[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, **81**(3-4): 295-302.

[19] Kan J W, Deng L, Li B, *et al*. Performance of Co-doped Mn-Ce catalysts supported on cordierite for low concentration chlorobenzene oxidation [J]. Applied Catalysis A: General, 2016, **530**: 21-29.

[20] Fan G L, Wang J, Li F. Synthesis of high-surface-area micro/mesoporous $ZnAl_2O_4$ catalyst support and application in selective hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene [J]. Catalysis Communications, 2011, **15**(1): 113-117.

[21] 魏诠, 应春钟. 载钴分子筛的 XPS 研究[J]. 高等学校化学学报, 1991, **12**(1): 80-83.
Wei Q, Ying C Z. X-ray photoelectron spectroscopy study on Cobalt-impregnated zeolites[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1991, **12**(1): 80-83.

[22] 潘华, 建艳飞, 陈宁娜, 等. 甲烷催化还原 NO_x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 3085-3094.
Pan H, Jan Y F, Chen N N, *et al*. Optimization of promoter and support for Co-based/zeolites catalysts in catalytic reduction of NO_x by CH_4[J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 3085-3094.

[23] Ardizzone S, Bianchi C L, Tirelli D. Mn_3O_4 and γ-MnOOH powders, preparation, phase composition and XPS characterisation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, **134**(3): 305-312.

[24] Ilton E S, Post J E, Heaney P J, *et al*. XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr) oxides [J]. Applied Surface Science, 2016, **366**: 475-485.

[25] Jung H, Park H, Kim J, *et al*. Preparation of biotic and abiotic iron oxide nanoparticles (IOnPs) and their properties and applications in heterogeneous catalytic oxidation [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(13): 4741-4747.

[26] Ma Z C, Zhu L, Lu X Y, *et al*. Catalytic ozonation of *p*-nitrophenol over mesoporous Mn-Co-Fe oxide[J]. Separation and Purification Technology, 2014, **133**: 357-364.

[27] 张兰河, 周靖, 郭映辉, 等. CeO_2/Al_2O_3 催化剂的制备表征及在污水处理中的应用[J]. 农业工程学报, 2017, **33**(1): 219-224.
Zhang L H, Zhou J, Guo Y H, *et al*. Preparation and characterization of CeO_2/Al_2O_3 and its application on advanced treatment of wastewater[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2017, **33**(1): 219-224.

[28] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-Ⅱ: dissociating organic compounds[J]. Water Research, 1983, **17**(2): 185-194.

[29] 张兰河, 高伟围, 陈子成, 等. $CoAl_2O_4$/蜂窝陶瓷催化剂的制备及其催化臭氧化性能[J]. 无机化学学报, 2017, **33**(6): 985-992.
Zhang L H, Gao W W, Chen Z C, *et al*. $CoAl_2O_4$/ceramic honeycomb catalyst: preparation and performance on catalytic

ozonation in wastewater treatment [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2017, **33**(6): 985-992.

[30] Chen C M, Yoza B A, Wang Y D, *et al*. Catalytic ozonation of petroleum refinery wastewater utilizing Mn-Fe-Cu/Al_2O_3 catalyst [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(7): 5552-5562.

[31] Ernst M, Lurot F, Schrotter J C. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **47**(1): 15-25.

[32] Bai Z Y, Yang Q, Wang J L. Catalytic ozonation of sulfamethazine using $Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH$ as catalyst: mineralization and catalytic mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **300**: 169-176.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠. 全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献). 国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示). 作者投稿时请先登陆我刊网站(www. hjkx. ac. cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写. 论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写. 摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论. 英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等. 科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目. 图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一. 表用三线表. 图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI). 论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等. 科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1,1. 1,1. 1. 1 的形式,左起顶格书写, 3 级以下标题可用(1),(2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体. 生物的拉丁学名为斜体. 缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示. 文献按文中出现的先后次序编排. 常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓列名前). 论文名[J]. 期刊名,年,卷(期):起页-止页.

图书:作者. 书名[M]. 出版地:出版社,年. 起页-止页.

会议文集:作者. 论文名[A]. 见(In):编者. 文集名[C]. 出版地:出版社(单位),年. 起页-止页.

学位论文:作者. 论文名[D]. 保存地:保存单位,年份.

报告:作者. 论文名[R]. 出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者. 专利题名[P]. 专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投. 编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节. 在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等. 编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102,010-62849343;传真:010-62849343;E-mail:hjkx@ rcees. ac. cn;网址:www. hjkx. ac. cn

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 7

Jul. 15, 2018

CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of $PM_{2.5}$ in Typical Regions of China in Recent 20 Years ····· LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, *et al.* (3003)

Evaluation the Extent of Health Damage Caused by $PM_{2.5}$ Particulate in Xi'an City ····· WEI Guo-ru, SHI Xing-min (3014)

Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province ····· JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le (3022)

Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of $PM_{2.5}$ During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing ····· XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, *et al.* (3033)

Comparison of Chemical Components Characteristics of $PM_{2.5}$ Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an ····· LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, *et al.* (3042)

Characteristics and Sources of Carbon Components in $PM_{2.5}$ During Autumn and Winter in Panjin City ····· ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, *et al.* (3051)

Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing ····· HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun (3057)

Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer ····· LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, *et al.* (3067)

Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China ····· YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, *et al.* (3075)

Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO_2 Concentration in Hangzhou ····· PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, *et al.* (3082)

Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources ····· JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, *et al.* (3090)

Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City ····· HU Xu-rui, HU Xiao-yu, WANG Can (3096)

Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production ····· GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, *et al.* (3102)

Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles ····· HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun (3110)

Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing ····· TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, *et al.* (3118)

Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China ····· SHI Dong-qi, LU Xin-wei (3126)

pCO_2 in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors ····· LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue (3134)

Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River ····· KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, *et al.* (3142)

Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems ····· LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, *et al.* (3150)

Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai ····· YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, *et al.* (3158)

Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake ····· LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, *et al.* (3168)

Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface ····· WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, *et al.* (3179)

Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland ····· XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, *et al.* (3187)

Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone ····· ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, *et al.* (3194)

Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate ····· LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, *et al.* (3203)

Behavior and Mechanisms of Cd(Ⅱ) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets ····· KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, *et al.* (3212)

Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter ····· CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, *et al.* (3222)

Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing ····· ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, *et al.* (3230)

Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell ··· LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, *et al.* (3240)

COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations ····· LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, *et al.* (3247)

Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor ····· ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, *et al.* (3254)

Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor ····· FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, *et al.* (3262)

Stability of Nitritation Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration ····· GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, *et al.* (3271)

Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing ····· HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, *et al.* (3279)

Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion ····· SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang (3286)

Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process ····· ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, *et al.* (3297)

Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge ····· SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping (3306)

Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium *Pseudomonas monteilii* Strain H97 ····· CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, *et al.* (3314)

Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil ····· ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, *et al.* (3321)

Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site ····· CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, *et al.* (3329)

Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam ····· WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, *et al.* (3339)

Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi ····· GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, *et al.* (3349)

Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City ····· YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, *et al.* (3358)

Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain ····· LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, *et al.* (3365)

Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin ····· ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, *et al.* (3373)

Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin ····· AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, *et al.* (3382)

Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil ····· TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, *et al.* (3391)

Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings ····· ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, *et al.* (3400)

Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland ····· HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, *et al.* (3409)

Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China ····· ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, *et al.* (3418)

Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors ····· CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, *et al.* (3426)

Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces ····· SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian (3434)

Effect of COD/SO_4^{2-} Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues ····· QIANG Hong, LI Yu-you, PEI Meng-fu (3443)

Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application ····· HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, *et al.* (3452)

Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure ····· PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, *et al.* (3460)