

环境科学

(HUANJING KEXUE)

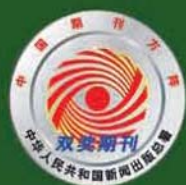
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

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

活性炭负载 Co_3O_4 活化过一硫酸盐降解金橙 G

王忠明¹, 陈家斌¹, 张黎明¹, 李文卫², 黄天寅^{1*}

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

摘要: 通过浸渍煅烧法制备活性炭负载 Co 的活化剂 (Co/AC), 采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 及 X 射线能谱仪 (EDS) 技术对活化剂进行表征, 发现 Co 主要以 Co_3O_4 的形式负载于活性炭表面, 并利用 Co/AC 活化过一硫酸盐 (PMS) 产生硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 降解偶氮染料金橙 G (OG), 研究了活化反应机制及不同因素对 OG 降解的影响. 结果表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在 OG 降解过程中起主要作用, 并且随 Co/AC 用量、PMS 浓度、温度的提高, OG 降解效率明显增加. 反应初始 pH 对降解 OG 有较大影响, 当 pH 在 4~8 范围内, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 均能有效降解 OG, 但在强酸碱条件下, 则不利于 OG 降解. Cl^- 对活化降解 OG 具有双重作用, 低浓度时抑制降解, 而在高浓度时促进降解. Co/AC 在重复使用 6 次时仍具有较好活化性能. 通过紫外可见光谱及气相色谱-质谱 (GC/MS) 对 OG 降解过程及中间产物进行了分析.

关键词: 活性炭; Co_3O_4 ; 过一硫酸盐; 金橙 G; 中间产物

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2591-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.07.023

Activated Carbon Supported Co_3O_4 Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation

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

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

Abstract: Activated carbon supported cobalt catalysts (Co/AC) were prepared through wet impregnation and high temperature calcination methods. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) characterization results showed that Co_3O_4 was the major form of Co species distributed on AC. The performance of Co/AC was evaluated as catalyst to activate peroxymonosulfate (PMS) to produce sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) for Orange G (OG) degradation in solution. The activation mechanism and several influential factors were also investigated. The results demonstrated that $\text{SO}_4^{\cdot-}$ played a dominant role in OG degradation. And the degradation efficiency of OG increased with increasing Co/AC dosage, higher PMS concentration or elevating reaction temperature. Initial pH had a significant effect on OG degradation, with pH range of 4 to 8 as the optimal pH for degradation. In addition, the strong acidic or alkaline conditions were unfavorable for OG degradation. A dual effect of chloride ions (Cl^-) was observed. The high Cl^- concentration promoted degradation, while low concentration led to inhibition. The Co/AC also exhibited excellent reusability and its activating performance toward PMS was still observed after 6 rounds of tests. Finally, the degradation process and intermediate products of OG were analyzed with UV-visible spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS).

Key words: activated carbon; Co_3O_4 ; peroxymonosulfate; Orange G; intermediates

近年来,由于高级氧化技术对有毒有害、难降解、可生化性较低的有机污染物具有良好降解效果^[1,2],而受到广泛关注.其中以产生羟基自由基 ($\text{HO}\cdot$) 为主的 Fenton 高级氧化法已成熟应用于实际污水处理,但 Fenton 法中也存在着对 pH 要求较高 (pH 2.5~3.5)、产生大量含铁污泥、矿化率较低、 H_2O_2 不稳定等缺点^[3,4].通过活化过硫酸盐产生硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 降解有机污染物被视为一种新型高级氧化技术. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (E^0 为 2.5~3.1 V) 相比 $\text{HO}\cdot$ (E^0 为 1.8~2.7 V) 具有较高的氧化还原电位^[5] 和更长的半衰期^[6],降解有机污染物时受 pH 影响较小,在 pH 为 4~9 范围内皆能取得良好降解

效果^[4],并且活化产生的方式较多.因此被逐渐应用于土壤修复、地下水及污水处理^[7].通过热、超声波、紫外光、过渡金属 (Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等)、金属氧化物 (Co_3O_4 、 Fe_3O_4 、 Mn_2O_3 等)、有机物 (酚类、醌类)、活性炭等方法^[8,9]活化过硫酸盐都可以产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$.其中以过渡金属离子及其氧化物最具活化效率,但也存在金属离子流失,造成二次污染^[10],不具重复利用性等局限性.通过将金属离子

收稿日期: 2015-12-19; 修订日期: 2016-01-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51478283); 江苏省普通高校学术学位研究生科研创新计划项目 (KYLX_1288)

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

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

或其氧化物负载于载体(MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、SBA-15 等^[11,12])上可以克服此类问题. 活性炭拥有良好的孔隙结构和吸附性能,相比于石墨烯、碳纳米管等碳质材料为无定形碳,制备工艺简单、价格低廉,回收利用性好,因此可视为理想的载体物质.

偶氮染料是纺织、印刷、制革等工业常用染料,其生产废水难生物降解且具有毒性. 本研究通过浸渍高温煅烧法制备活性炭负载 Co_3O_4 的活化剂,借助 XRD、SEM、EDS 等方法对活化剂进行表征,同时考察其活化过一硫酸盐降解偶氮染料 OG 的效果,并探讨了不同反应条件对降解 OG 的影响,同时对 OG 降解途径及中间产物进行了分析.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

活性炭购置于天津大茂化学试剂厂,经研磨选取 60~80 目粒径;金橙 G(OG)购置于国药集团化学试剂有限公司,其化学结构式如图 1 所示;过一硫酸盐($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, PMS)购置于 Sigma-Aldrich;四氧化三钴(Co_3O_4)购置于 Aladdin 试剂公司. 实验所用硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、盐酸(HCl)、苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)、甲醇(CH_3OH)、叔丁醇($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)、氯化钠(NaCl)、硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、亚硝酸钠(NaNO_2)均为分析纯,二氯甲烷(CH_2Cl_2)为色谱纯. 实验中用水均为超纯水.

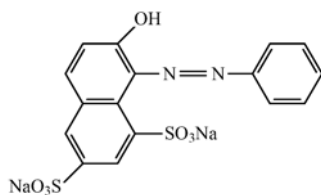


图 1 金橙 G 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of Orange G

1.2 Co/AC 制备方法

(1)取适量活性炭经 5% HCl 浸泡 30 min,并置于超声波条件下清洗 15 min,以去除表面杂质和孔隙灰分,再以超纯水反复清洗至中性,在 110°C 下干燥 12 h 后密封备用,记为 AC.

(2)称取 2.0 g AC 浸渍于 10 mL 质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Co 溶液中, $110 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡 24 h,再于旋转蒸发仪 60°C 真空条件下干燥,并转入箱式气氛炉中,在 N_2 氛围中 600°C 煅烧 3 h,待降温至 300°C 时通入高纯空气,保持 1 h 后降至室温,然后清洗数次,干燥后密封保存,记为 Co/AC.

(3)实际负载量的确定:准确称取 Co/AC 活性炭 1.0 g 浸渍于 25 mL 质量分数为 60% 的硝酸溶液中,振荡 24 h 后利用岛津 ICPE-9000 测定溶液中 Co 浓度,并计算出实际 Co_3O_4 负载量,结果测得 Co_3O_4 负载量 $[m(\text{Co}_3\text{O}_4)/m(\text{Co/AC})]$ 为 $54.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

1.3 实验方法

在一定温度下,向 250 mL 锥形瓶中加入一定浓度的 OG 和 PMS 溶液,再迅速加入适量 Co/AC 活化剂,然后将锥形瓶置于加热磁力搅拌器上搅拌($500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),并记为反应开始时间. 在预定时间快速取样,加入 NaNO_2 淬灭反应,经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后测定其吸光度. 溶液初始 pH 值采用 NaOH 和 H_2SO_4 调节. Co/AC 重复利用实验中,将反应终点体系经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜抽滤,得到使用后 Co/AC,并将其干燥以重复使用,同时做数组平行样,以确保重复使用后 Co/AC 足量.

1.4 分析方法

1.4.1 活化剂的表征

Co/AC 表面形貌采用荷兰 Phenom pro 扫描电子显微镜(SEM)观察,并利用日本 HORIBA 型 X 射线能谱仪(EDS)进行元素分析. Co/AC 晶体结构利用荷兰帕纳科 X'Pert pro 型 X 射线衍射仪(XRD)测定, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$,功率 $40 \text{ kV} \times 40 \text{ mA}$.

1.4.2 OG 降解分析

反应体系 pH 采用 Thermo Orion A121 型 pH 计测定;染料 OG 浓度变化利用 Mapada UV-1600 PC 紫外可见分光光度计,在其最大吸收波长 479 nm 处测量其吸光度,并计算对应时间染料降解率;降解过程中总有机碳变化利用岛津 TOC-LCPH 测定.

中间产物利用 GC/MS 分析,样品预处理过程为:取反应液 25 mL,加入 5 mL 浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_2 ,并以 H_2SO_4 调节 $\text{pH} < 2$,再加入适量 NaCl 粉末,然后以 30 mL CH_2Cl_2 萃取 3 次,最后用 Na_2SO_4 脱水, 40°C 条件下旋转蒸发至 1 mL 供测定. GC/MS 分析采用 Agilent 7890A/5975C,色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱($30 \text{ m} \times 320 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$),升温程序为:初温 40°C 保持 2 min,再以 $12^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温到 100°C ,然后以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温到 200°C ,最后以 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温到 270°C ,并保持 10 min. 质谱采用 EI 电离源,进样量 $1 \mu\text{L}$,载气(He)流量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,离子源温度 230°C ,进样口温度 250°C ,采用不分流模式. 中间产

物鉴定采用 Nist-11 标准图库, 匹配度大于 90%。

2 结果与讨论

2.1 活化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

AC 和 Co/AC 的 XRD 衍射图谱如图 2 所示。通过对比可以看出, Co/AC 衍射图谱在 2θ 分别为 31.2° 、 36.8° 、 44.7° 、 59.3° 、 65.2° 处出现新的衍射峰, 其分别对应 Co_3O_4 微晶体 (220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面^[13,14], 结果表明在经过氮气和空气氛围中高温煅烧后 Co 主要以 Co_3O_4 的形式负载于活性炭上。

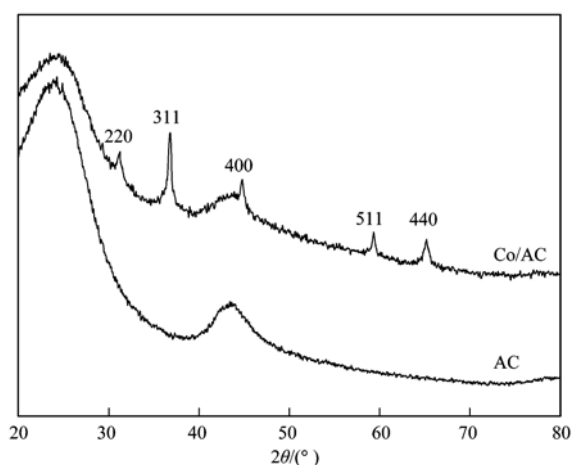


图 2 AC 与 Co/AC 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of AC and Co/AC

2.1.2 表面形貌分析

图 3 为 AC 与 Co/AC 的 SEM 和 EDS 图。由图 3 (a) 可以看出 AC 具有发达的孔隙结构, 且表面较为光滑; 而图 3 (c) 中 Co/AC 表面及孔隙中则均匀分布着细小的晶体颗粒, 粒径在 250 ~ 350 nm 之间, 这可能是 Co_3O_4 以微粒形式负载于活性炭表面及孔隙中。通过 EDS 元素分析可以发现, AC 主要组成元素为 C、O, 如图 3 (b) 所示; 而 Co/AC 主要元素有 C、O、Co 等, 如图 3 (d) 所示。因此, 通过 EDS 分析进一步证实了 Co/AC 成功负载了 Co_3O_4 。

2.2 Co/AC 活化性能与机制

图 4 为不同体系条件下 OG 降解效果。从中可看出, PMS 单独氧化降解 OG, 反应 60 min 时降解率仅为 1%, 表明 PMS 自发降解 OG 效率较低; Co/AC 相比于 AC 吸附效果有所提升, 反应 60 min 后, OG 去除率分别为 12% 和 6%, 这是因为 Co/AC 经高温处理后, 活性炭中灰分物质得以挥发, 增加了孔隙率和比表面积^[15]。此外, 在 AC 与 PMS 联合反应中, 经 60 min 后 OG 降解率可达 23%, 体现出 AC 具有一定活化效果^[16]; Co_3O_4 与 PMS 反应体系中, 在反应 60 min 后 OG 降解率可达到 97%; 然而在 Co/AC 活化 PMS 体系中, OG 降解率达到 99% 仅需要 25 min, 说明 Co/AC 具有良好的活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 性能。分析原因可能如下: ① Co/AC 自身对染料具有一定吸附性能; ② 活性炭在一定程度上活化 PMS [见式(1)]^[17]; ③ 负载于活性炭上的 Co_3O_4 快速活

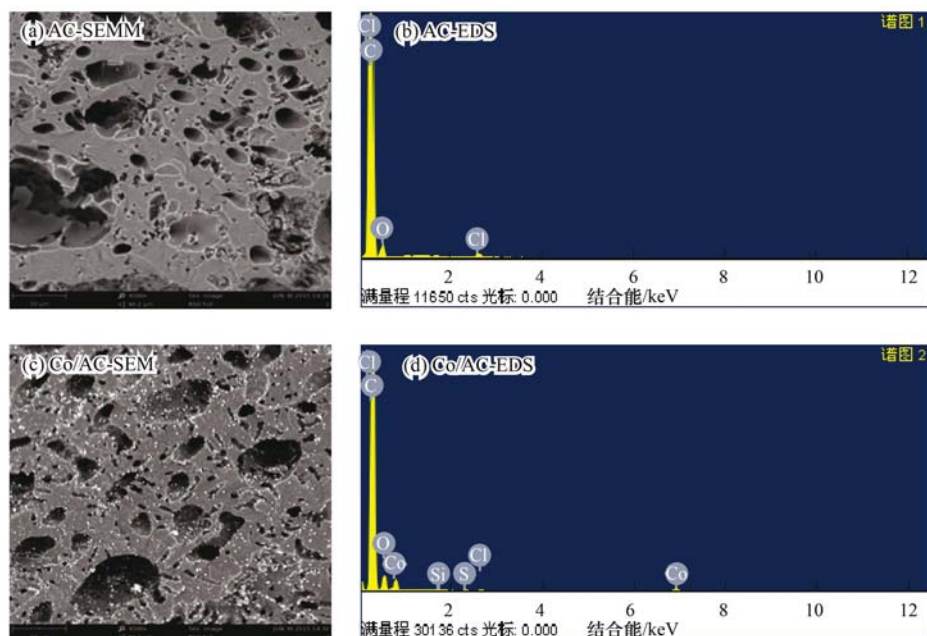
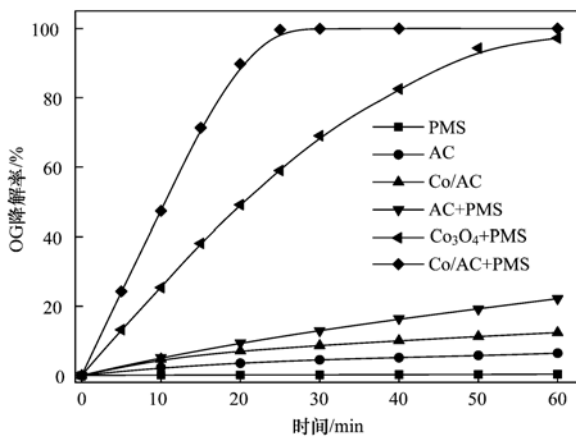
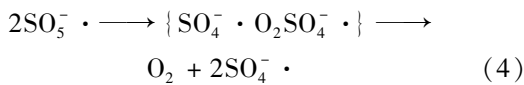
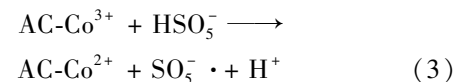
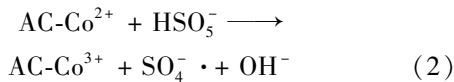


图 3 AC 与 Co/AC 的 SEM 和 EDS 图

Fig. 3 SEM-EDS images of the AC and Co/AC

化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [见式(2)~(4)]^[18~20]. 这 3 种方式协同降解染料, 其中 Co_3O_4 活化 PMS 被视为氧化还原催化反应^[12], 具有较高活化效率, 在降解染料过程中起主导作用; 并且 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 作为过渡自由基, 可转化为具有强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进一步降解染料 OG.



$c(\text{OG}) = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n(\text{PMS}):n(\text{OG}) = 5:1$,
 $\rho(\text{AC}) = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{Co/AC}) = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $\rho(\text{Co}_3\text{O}_4) = 27.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

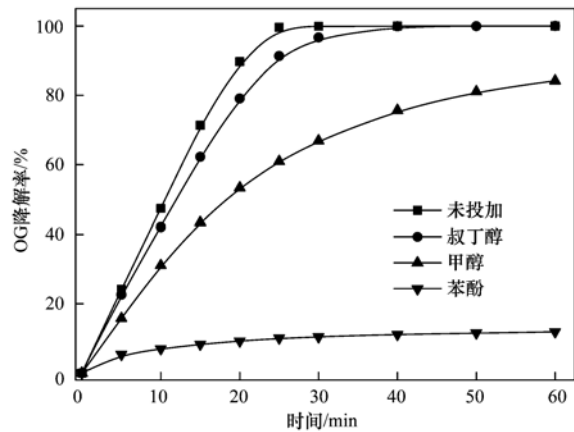
图 4 不同体系 OG 降解效果

Fig. 4 Degradation of OG under different conditions

有研究认为在活化 PMS 过程中会产生 3 种自由基, 分别为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}^{\cdot}$ 和少量 $\text{SO}_5^{\cdot-}$, 然而 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 氧化能力相对较弱^[21,22]. 通常, 甲醇 (含有 $\alpha\text{-H}$) 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 具有良好的淬灭效果, 而叔丁醇则对 $\text{HO}^{\cdot}$ 淬灭效果较好, 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 淬灭效果较弱^[23~25]. 因此采用甲醇和叔丁醇对 Co/AC 活化 PMS 体系中自由基进行鉴定, 结果如图 5 所示. 可以看出, 在投加叔丁醇体系中, 在 30 min 时降解率依然可达到 96%, 相比未投加淬灭剂体系降解速率变化不明显; 然而在投加甲醇体系中, OG 降解速率明显下降, 在反应 30 min 时降解率仅为 67%. 由此可知, 在 Co/AC 活化 PMS 体系中主要存在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

此外, 苯酚被认为能够更有效地淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ ^[26]. 当溶液中 PMS 与 Co/AC 表面负载的

Co_3O_4 及活性点位接触后, 反应产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会被苯酚淬灭, 从而导致降解效果下降. 从图 5 中可知, 在投加苯酚体系中, 反应至 60 min 时降解率仅为 11%, 这与 Co/AC 单独吸附效果相近 (去除率 12%).



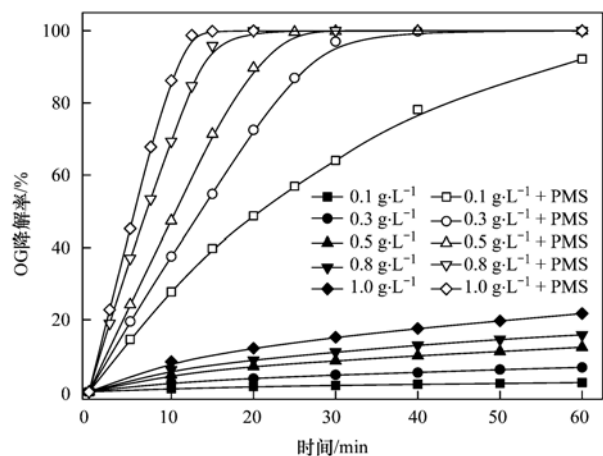
$c(\text{OG}) = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{Co/AC}) = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $n(\text{PMS}):n(\text{OG}) = 5:1$, $T = 25^\circ\text{C}$,
 $c(\text{甲醇, 叔丁醇, 苯酚}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 5 自由基抑制对 OG 降解的影响

Fig. 5 Effect of radical scavengers on OG degradation

2.3 Co/AC 用量的影响

图 6 显示了不同 Co/AC 用量对活化降解 OG 的影响. 从中可知, 随 Co/AC 用量增加, 其活化降解 OG 速率也明显提高. 当 Co/AC 用量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应至 60 min 时降解率为 92%, 然而当用量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 25 min 时降解率即可达 99%; 继续增加用量至 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解率达到 100% 仅需 20 min. 主要原因是 Co/AC 用量增加, 提供了更多的活化点位^[27], 活化效果增强; 同时由于 Co/AC 用量



$c(\text{OG}) = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n(\text{PMS}):n(\text{OG}) = 5:1$, $T = 25^\circ\text{C}$

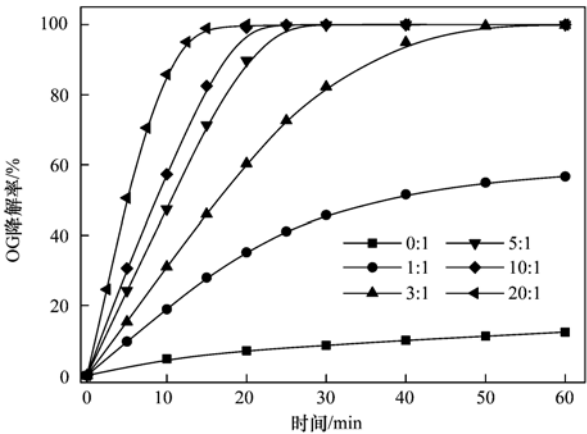
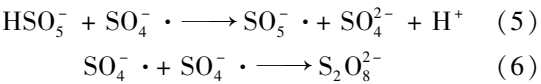
图 6 Co/AC 用量对 OG 降解的影响

Fig. 6 Effect of Co/AC dosage on OG degradation

的增加,对染料 OG 的吸附量也略微提高。

2.4 PMS 浓度的影响

图 7 为不同 PMS 浓度对 OG 降解的影响。可以看出,与 Co/AC 用量对 OG 降解的影响相似,随 PMS 浓度的增大,OG 降解速率越快,降解完全所需时间越短。当 $n(\text{PMS}):n(\text{OG})$ 为 1:1 时,反应至 60 min 时降解率仅为 56%;然而当 $n(\text{PMS}):n(\text{OG})$ 为 3:1、5:1、10:1、20:1 时,分别在 50、25、20、15 min 降解率达到 99% 以上。同时可以发现,当初始 $n(\text{PMS}):n(\text{OG})$ 大于 5:1 时,OG 降解增速有所减缓,原因可能是当 PMS 浓度较高时,会产生大量自由基相互反应,产生氧化能力较弱的 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 等[见式 (5)~(6)]^[28~30]。



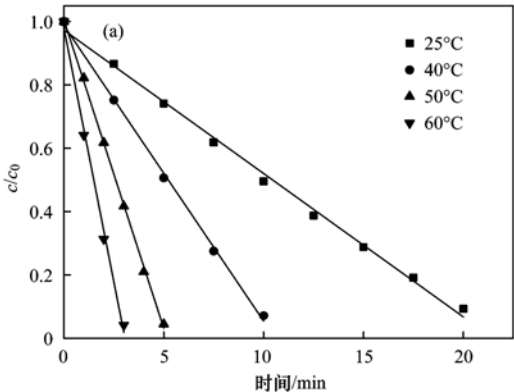
$c(\text{OG}) = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{Co/AC}) = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

图 7 PMS 浓度对 OG 降解的影响

Fig. 7 Effect of PMS concentration on OG degradation

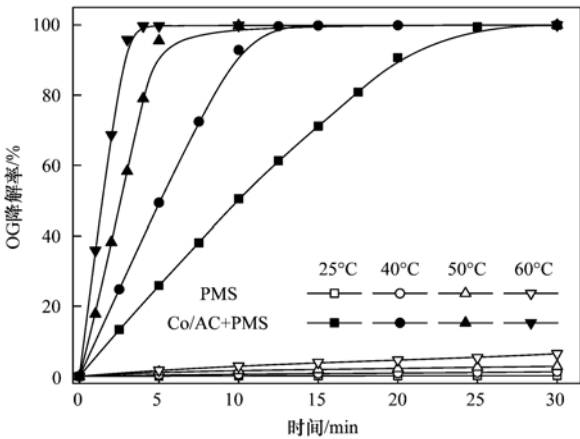
2.5 温度的影响

温度通常是活化反应中的关键因素,如图 8 所示,考察了不同温度条件下活化降解 OG 效果。可



以看出,PMS 单独活化降解 OG 受温度影响较小,在 60°C 条件下反应 30 min 时,降解率仅为 6%;而 Co/AC 活化 PMS 降解 OG,随反应体系温度升高,降解速率加快。当在 50°C 时,Co/AC 活化降解 OG 在 10 min 时降解率可达到 99%,而当在 60°C 时,OG 降解完全仅需 4 min。这可能是因为在高温条件下 Co/AC 更易活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,并且染料分子在高温下容易克服反应活化能^[30]。

由图 9 可知,在不同温度条件下 Co/AC 活化 PMS 降解 OG,符合零级动力学反应,反应速率常数 (k) 分别由 0.045 3 (25°C)、0.093 3 (40°C)、0.194 7 (50°C)、0.320 2 (60°C) 依次增大,表明随温度增加,降解速率越快;并通过 Arrhenius 公式^[31]计算出反应活化能(E_a)为 $46.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



$c(\text{OG}) = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{Co/AC}) = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $n(\text{PMS}):n(\text{OG}) = 5:1$

图 8 反应温度对 OG 降解的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on OG degradation

2.6 初始 pH 的影响

实际染料废水通常具有较高的 pH,同时 pH 也是活化 PMS 的重要因素。因此考察了初始 pH 在

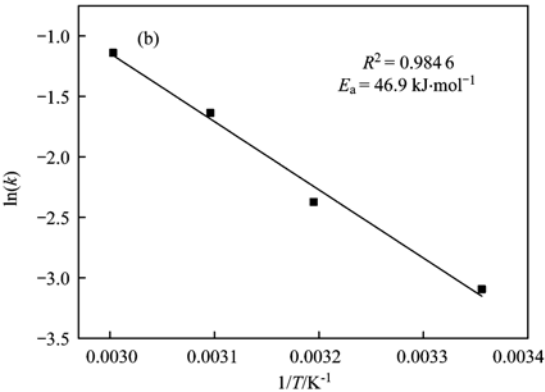


图 9 零级降解动力学及 Arrhenius 拟合

Fig. 9 Zero order kinetics model and Arrhenius plot

2.0 ~ 10.0 范围内对活化降解 OG 的影响,而在此 pH 范围内染料 OG 自身性质不随 pH 的变化而改变,结果如图 10 所示. 可以看出,在 pH 为 2.0 ~ 8.0 范围内,随着 pH 升高,降解速率加快. 当 pH 为 8.0 时,仅需 12 min 即可达到降解完全;但 pH 为 2.0 时,降解效果较弱,可能是由于在强酸性条件下, H^+ 与 HSO_5^- 中的 O—O 形成氢键^[32],活化产生的 $SO_4^{\cdot-}$ 量减少,使得降解效率下降.

同时可以发现,当 pH 为 10.0 时,降解速率也有所减缓. 这可能与 Co/AC 表面零电荷点 (pH_{pzc}) 有关. 当溶液 $pH < pH_{pzc}$ 时,Co/AC 表面带正电荷,溶液 $pH > pH_{pzc}$ 时,Co/AC 表面带负电荷^[33],经测得 Co/AC 的 pH_{pzc} 为 8.4,所以当溶液 pH 为 10.0 时,Co/AC 表面带负电荷. 此外,由于 H_2SO_5 的 $pK_{a1} < 0$, $pK_{a2} = 9.4$ ^[32],因此当 pH 为 10.0 时,溶液中 H_2SO_5 主要以 SO_5^{2-} 形式存在. 故而当溶液 pH 为 10.0 时,Co/AC 表面所带负电荷与 SO_5^{2-} 产生静电排斥作用^[34],导致活化降解效果降低.

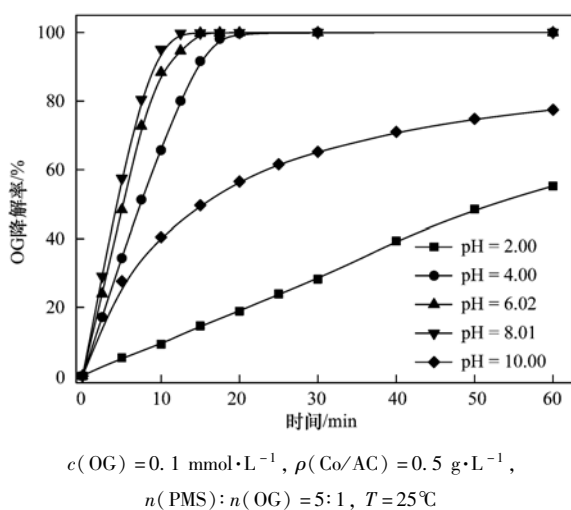


图 10 初始 pH 对 OG 降解的影响

Fig. 10 Effect of initial pH on OG degradation

2.7 NaCl 和 Na_2SO_4 的影响

印染工艺中往往通过投加 NaCl,以达到加速染色的目的,所以其生产废水通常含有大量 NaCl,然而 Cl^- 对高级氧化过程有较大影响^[35]. 图 11 显示了不同浓度 NaCl 对活化降解 OG 的影响. 可以看出随 NaCl 浓度的提高,OG 降解速率越快. 当 NaCl 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 时,降解率达 99% 需 60 min;增加 NaCl 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,在 25 min 时降解率可达到 99%,这与未添加 NaCl 活化降解效果相近;继续增大 NaCl 浓度至 $0.8 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 时,仅需 8 min 降解率即达到 99%.

以上结果表明,当 NaCl 浓度较低时,OG 降解速率下降,对降解反应具有抑制效果. 原因可能是 Cl^- 被 $SO_4^{\cdot-}$ 氧化,生成 $Cl_2^{\cdot-}$ [见式 (7) ~ (10)]^[36]. 然而当 NaCl 浓度较高时, Cl^- 与 HSO_5^- 反应生成具有强氧化性的 HClO,同时 $Cl^{\cdot}$ 和 $Cl_2^{\cdot-}$ 反应生成少量溶解性 Cl_2 ,并进一步电离出 ClO^- [见式 (11) ~ (16)]^[37,38],在 $SO_4^{\cdot-}$ 和 ClO^- 共同作用下,OG 降解速率明显提高. 这与文献[39 ~ 41]中的结论一致,且 Br^- 也具有类似性质^[42].

染料废水中除 NaCl 浓度较高以外,通常也含有一定的硫酸盐,图 12 为不同浓度 Na_2SO_4 对活化降解 OG 的影响. 可以看出,随着 Na_2SO_4 浓度的提高,反应体系中 OG 降解速率减缓,体现出抑制降解的效果. 原因可能是随着 SO_4^{2-} 浓度的增大,造成 $SO_4^{\cdot-}$ 半反应还原电位降低^[43],使得氧化降解效果减弱.

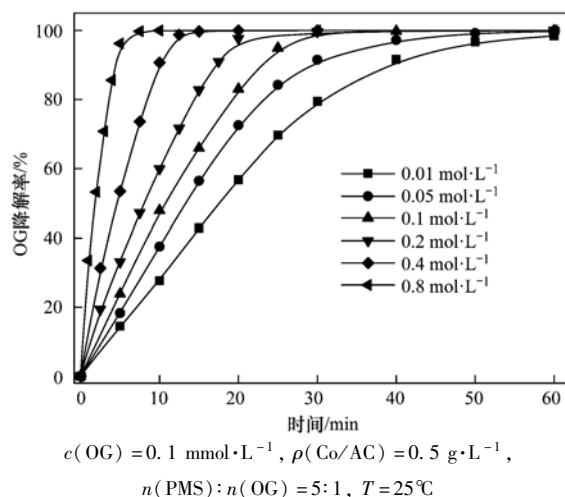
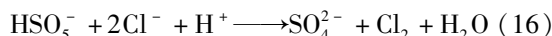
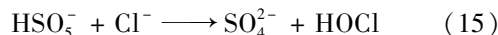
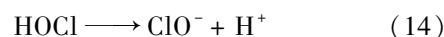
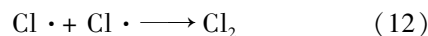
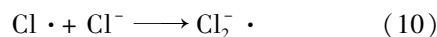
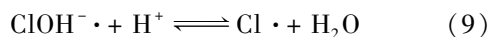
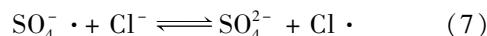
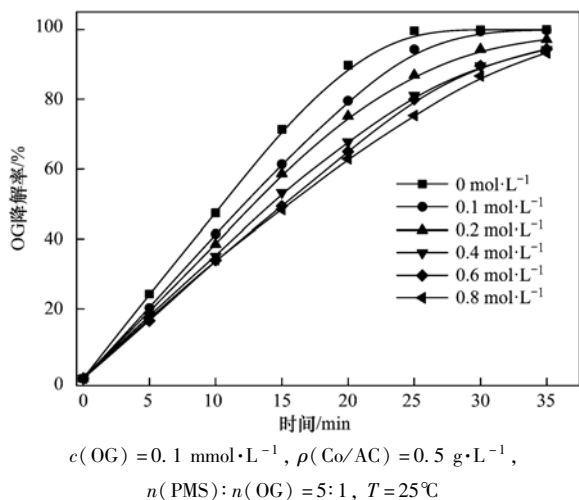


图 11 NaCl 浓度对 OG 降解的影响

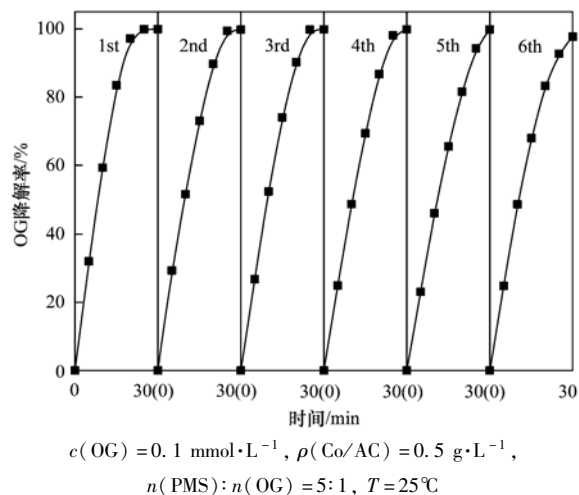
Fig. 11 Effect of NaCl concentrations on OG degradation

2.8 Co/AC 重复利用性能

活化剂的重复利用性和高效性,是衡量其性能的重要指标^[44]. 因此考察了 Co/AC 重复利用效果,

图 12 Na_2SO_4 浓度对 OG 降解的影响Fig. 12 Effect of Na_2SO_4 concentrations on OG degradation

结果如图 13 所示. 可以看出, Co/AC 在重复利用过程中保持了较高的活化性能, 具有良好的重复利用性. 当 Co/AC 重复利用 6 次时, 反应至 30 min 降解率依然可以达到 98%, 但相比于初次使用时, 降解完全所需时间有所延长. 这与石墨烯负载 Co_3O_4 活化 PMS 结果相似^[45]. 原因可能是在重复利用过程中, Co/AC 对染料逐渐吸附饱和, 吸附性能下降; 另一方面在重复利用过程中, 负载于活性炭上的 Co_3O_4 有所损耗^[46,47].

图 13 Co/AC 重复使用对 OG 降解效果Fig. 13 Degradation of OG in repeated use of Co/AC

2.9 OG 降解过程分析

Co/AC 活化 PMS 降解染料 OG 紫外可见光谱变化, 如图 14 所示. 可以看出, OG 在可见光区有 479 nm 处特征吸收峰, 其代表发色基团偶氮键中的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[48]; 在紫外光区, 主要有 330 nm 和 250 nm 处特征吸收峰, 分别对应萘环和苯环结构中的 π

$\rightarrow \pi^*$ 跃迁^[49,50]. 随降解反应进行, 位于 479 nm 和 330 nm 处特征峰强度不断降低, 25 min 后特征峰接近消失, 表明 OG 结构中的偶氮键和萘环结构不断被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化; 然而 250 nm 处代表苯环结构的特征峰下降不明显, 原因可能是生成以苯环为主要结构的中间产物, 且不易被降解.

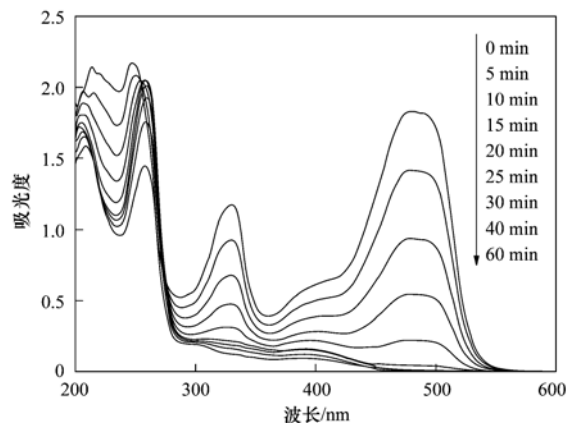
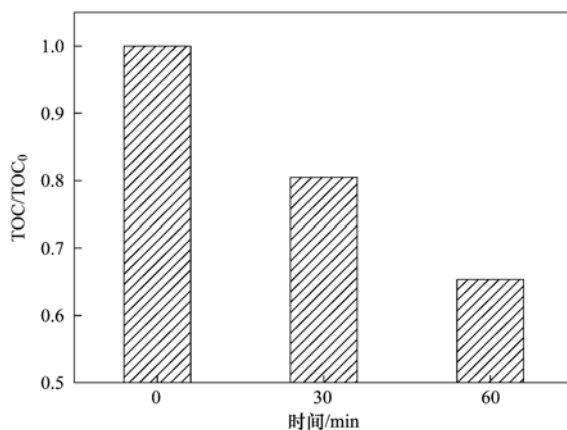


图 14 OG 降解过程紫外可见光谱变化

Fig. 14 UV-Vis spectral changes during OG degradation

同时由图 15 中反应体系 TOC 变化情况可知, 降解 60 min 后, TOC 去除率可达 35%. 因此 Co/AC 活化 PMS 降解 OG 不仅具有良好的降解效果, 而且具有一定矿化能力. 通过 GC/MS 对 OG 降解过程中的中间产物进行分析, 检测到的主要中间产物见表 1, 可以看出中间产物多以苯环为主要结构, 这与光谱分析中结论相吻合; 并由此推测 OG 降解途径可能为: $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 首先氧化染料 OG 结构中的偶氮键, 使得染料脱色并降解为以苯环和萘环为主要结构的



$c(\text{OG}) = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{Co}/\text{AC}) = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $n(\text{PMS}):n(\text{OG}) = 5:1$, $T = 25^\circ\text{C}$

图 15 Co/AC 活化体系中 TOC 变化Fig. 15 TOC removal in the Co/AC activation systems

芳香族化合物,然后芳香族化合物再被氧化为含氧有机物,进而分解为小分子酸等物质,最后矿化为CO₂和H₂O,其历程如图16所示.

表1 GC/MS测得OG降解的中间产物

Table 1 Degradation intermediates of OG determined by GC/MS

序号	化合物	时间/min	结构式
A	对苯醌	6.261	①
B	苯甲醛	6.902	②
C	苯酚	7.171	③
D	邻苯二甲酸酐	13.591	④
E	邻苯二甲酸	25.544	⑤

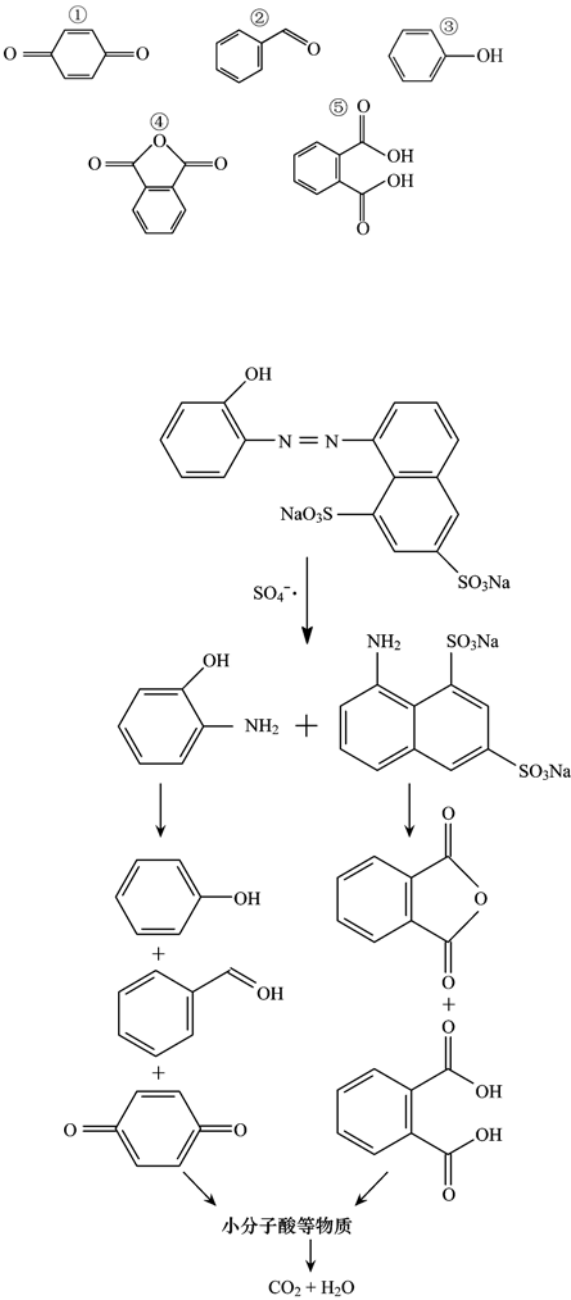


图16 OG可能的氧化降解途径

Fig. 16 A possible pathway of OG oxidation degradation

3 结论

(1)通过浸渍煅烧法制备得到活性炭负载Co₃O₄的活化剂(Co/AC),并以其活化PMS产生SO₄⁻·自由基降解偶氮染料OG,取得良好效果,并且具有一定矿化能力.

(2)OG降解速率随Co/AC用量、PMS浓度、温度的增加而提高,并且在pH范围为4~8时,显示出较高的降解速率.Cl⁻对活化降解有双重作用,当Cl⁻浓度较低时抑制降解,而在高浓度时促进降解;SO₄²⁻对活化降解具有抑制作用.

(3)Co/AC具有良好的重复使用性能,同时通过紫外可见光谱和GC/MS分析可知,OG在降解过程中,偶氮键和萘环结构均受到一定程度的破坏,而降解中间产物多以苯环为主要结构.

参考文献:

[1] Ji F, Li C L, Wei X Y, *et al.* Efficient performance of porous Fe₂O₃ in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decolorization of Rhodamine B [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **231**: 434-440.

[2] 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.

[3] Sun H Q, Tian H Y, Hardjono Y, *et al.* Preparation of cobalt/carbon-xerogel for heterogeneous oxidation of phenol [J]. Catalysis Today, 2012, **186**(1): 63-68.

[4] Shi P H, Su R J, Zhu S B, *et al.* Supported cobalt oxide on graphene oxide: highly efficient catalysts for the removal of Orange II from water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **229-230**: 331-339.

[5] Qi F, Chu W, Xu B B. Modeling the heterogeneous peroxymonosulfate/Co-MCM41 process for the degradation of caffeine and the study of influence of cobalt sources [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **235**: 10-18.

[6] Tang D D, Zhang G K, Guo S. Efficient activation of peroxymonosulfate by manganese oxide for the degradation of azo dye at ambient condition [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, **454**: 44-51.

[7] Liu K, Lu J H, Ji Y F. Formation of brominated disinfection by-products and bromate in cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation of phenol[J]. Water Research, 2015, **84**: 1-7.

[8] Fang G D, Liu C, Gao J, *et al.* Manipulation of persistent free radicals in biochar to activate persulfate for contaminant degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(9): 5645-5653.

[9] Li W, Wu P X, Zhu Y J, *et al.* Catalytic degradation of Bisphenol A by CoMnAl mixed metal oxides catalyzed peroxymonosulfate; performance and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **279**: 93-102.

- [10] Lou X Y, Wu L X, Guo Y G, *et al.* Peroxymonosulfate activation by phosphate anion for organics degradation in water [J]. *Chemosphere*, 2014, **117**: 582-585.
- [11] Yao Y J, Yang Z H, Sun H Q, *et al.* Hydrothermal synthesis of Co_3O_4 -graphene for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decomposition of phenol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(46): 14958-14965.
- [12] Zhang W, Tay H L, Lim S S, *et al.* Supported cobalt oxide on MgO : highly efficient catalysts for degradation of organic dyes in dilute solutions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **95**(1-2): 93-99.
- [13] Shukla P, Sun H Q, Wang S B, *et al.* Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment[J]. *Catalysis Today*, 2011, **175**(1): 380-385.
- [14] Liang Y Y, Li Y G, Wang H L, *et al.* Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Nature Materials*, 2011, **10**(10): 780-786.
- [15] Zhang B, Xu P, Qiu Y, *et al.* Increasing oxygen functional groups of activated carbon with non-thermal plasma to enhance mercury removal efficiency for flue gases [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **263**: 1-8.
- [16] Zhang J, Shao X T, Shi C, *et al.* Decolorization of Acid Orange 7 with peroxymonosulfate oxidation catalyzed by granular activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **232**: 259-265.
- [17] Oh W D, Lua S K, Dong Z L, *et al.* Performance of magnetic activated carbon composite as peroxymonosulfate activator and regenerable adsorbent via sulfate radical-mediated oxidation processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **284**: 1-9.
- [18] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(20): 4790-4797.
- [19] Hu L X, Yang X P, Dang S T. An easily recyclable Co/SBA-15 catalyst: heterogeneous activation of peroxymonosulfate for the degradation of phenol in water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **102**(1-2): 19-26.
- [20] Hardjono Y, Sun H Q, Tian H Y, *et al.* Synthesis of Co oxide doped carbon aerogel catalyst and catalytic performance in heterogeneous oxidation of phenol in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **174**(1): 376-382.
- [21] Xu L J, Chu W, Gan L. Environmental application of graphene-based CoFe_2O_4 as an activator of peroxymonosulfate for the degradation of a plasticizer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **263**: 435-443.
- [22] Luo S L, Duan L, Sun B Z, *et al.* Manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) as an effective catalyst for degradation of organic dyes in aqueous solutions in the presence of peroxymonosulfate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **164**: 92-99.
- [23] Zou J, Ma J, Chen L W, *et al.* Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ cycle with hydroxylamine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(20): 11685-11691.
- [24] Huang Z F, Bao H W, Yao Y Y, *et al.* Novel green activation processes and mechanism of peroxymonosulfate based on supported cobalt phthalocyanine catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **154-155**: 36-43.
- [25] Qi F, Chu W, Xu B B. Catalytic degradation of caffeine in aqueous solutions by cobalt-MCM41 activation of peroxymonosulfate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **134-135**: 324-332.
- [26] Yang S Y, Yang X, Shao X T, *et al.* Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of azo dye Acid Orange 7 at ambient temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(1): 659-666.
- [27] Muhammad S, Saputra E, Sun H Q, *et al.* Heterogeneous catalytic oxidation of aqueous phenol on red mud-supported cobalt catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(47): 15351-15359.
- [28] Saputra E, Muhammad S, Sun H Q, *et al.* Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **142-143**: 729-735.
- [29] Tan C Q, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Radical induced degradation of acetaminophen with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **276**: 452-460.
- [30] Cai C, Zhang H, Zhong X, *et al.* Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **283**: 70-79.
- [31] Yao Y J, Xu C, Qin J C, *et al.* Synthesis of magnetic cobalt nanoparticles anchored on graphene nanosheets and catalytic decomposition of Orange II [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(49): 17341-17350.
- [32] 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.
- [33] Guan Y H, Ma J, Ren Y M, *et al.* Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals [J]. *Water Research*, 2013, **47**(14): 5431-5438.
- [34] Feng Y, Liu J H, Wu D L, *et al.* Efficient degradation of sulfamethazine with CuCo_2O_4 spinel nanocatalysts for peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **280**: 514-524.
- [35] Chan K H, Chu W. Degradation of atrazine by cobalt-mediated

- activation of peroxymonosulfate; different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process [J]. *Water Research*, 2009, **43** (9): 2513-2521.
- [36] Sharma J, Mishra I M, Dionysiou D D, *et al.* Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **276**: 193-204.
- [37] Ji Y F, Dong C X, Kong D Y, *et al.* New insights into atrazine degradation by cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation: kinetics, reaction products and transformation mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **285**: 491-500.
- [38] Anipsitakis G P, Dionysiou D D, Gonzalez M A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. implications of chloride ions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (3): 1000-1007.
- [39] Gong F, Wang L, Li D W, *et al.* An effective heterogeneous iron-based catalyst to activate peroxymonosulfate for organic contaminants removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **267**: 102-110.
- [40] Zhou J, Xiao J H, Xiao D X, *et al.* Transformations of chloro and nitro groups during the peroxymonosulfate-based oxidation of 4-chloro-2-nitrophenol [J]. *Chemosphere*, 2015, **134**: 446-451.
- [41] Yuan R X, Ramjaun S N, Wang Z H, *et al.* Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process; implications for formation of chlorinated aromatic compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **196**: 173-179.
- [42] Li Z B, Chen Z, Xiang Y Y, *et al.* Bromate formation in bromide-containing water through the cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate[J]. *Water Research*, 2015, **83**: 132-140.
- [43] Wang Y R, Chu W. Degradation of a xanthene dye by Fe(II)-mediated activation of Oxone process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(2-3): 1455-1461.
- [44] Yao Y J, Cai Y M, Wu G D, *et al.* Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by cobalt manganese oxides ($\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$) for Fenton-Like reaction in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **296**: 128-137.
- [45] Shi P H, Su R J, Wan F Z, *et al.* Co_3O_4 nanocrystals on graphene oxide as a synergistic catalyst for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **123-124**: 265-272.
- [46] Stoyanova M, Slavova I, Christoskova S, *et al.* Catalytic performance of supported nanosized cobalt and iron-cobalt mixed oxides on MgO in oxidative degradation of Acid Orange 7 azo dye with peroxymonosulfate [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, **476**: 121-132.
- [47] Chen Z L, Chen S H, Li Y H, *et al.* A recyclable and highly active Co_3O_4 nanoparticles/titanate nanowire catalyst for organic dyes degradation with peroxymonosulfate[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, **57**: 170-176.
- [48] Dulman V, Cucu-Man S M, Olariu R I, *et al.* A new heterogeneous catalytic system for decolorization and mineralization of Orange G acid dye based on hydrogen peroxide and a macroporous chelating polymer[J]. *Dyes and Pigments*, 2012, **95**(1): 79-88.
- [49] Wang X R, Wu P X, Lu Y H, *et al.* NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of Orange G [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, **132**: 195-205.
- [50] El-Ghenymy A, Centellas F, Garrido J A, *et al.* Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **130**: 568-576.

CONTENTS

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

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行