

过一硫酸盐碱催化处理染料废水

翟俊^{1*}, 柳沛松¹, 赵聚姣¹ (重庆大学环境与生态学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 利用 PMS 碱催化法处理亚甲基蓝、酸性橙 7(AO7)和罗丹明 B(RhB)3 种典型染料, 优化了脱色条件并分析了机理。在 pH=10.8~11.5(亚甲基蓝)或 pH=10.0~10.8(酸性橙 7 或罗丹明 B), PMS 投加量 100mg/L 的最优条件下, 亚甲基蓝、酸性橙 7 和罗丹明 B 的脱色速率常数可分别达到 0.097, 0.074, 0.004min⁻¹, 脱色率可分别达到 95.1%, 93.3%和 30.1%。捕获剂实验证实 PMS 碱催化脱色 3 种染料时起主要作用的均是单线态氧。基于紫外-可见全波长光谱的结果推测, 亚甲基蓝和酸性橙 7 反应脱色较快可归因于单线态氧对噻嗪生色基团和偶氮键的攻击更有效率。

关键词: 染料废水; 过一硫酸盐(PMS); 碱催化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2020)02-0647-06

Treatment of dye wastewater by base catalysis of peroxymonosulfate (PMS). ZHAI Jun^{1*}, LIU Pei-song¹, ZHAO Ju-jiao¹ (1.Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China). *China Environmental Science*, 2020,40(2): 647~652

Abstract: Three typical dyes, methylene blue, acid orange 7, and rhodamine B were treated by base catalysis of PMS in this study to investigate the optimal degradation conditions and the mechanism. Under the optimal condition (pH=10.8~11.5(methylene blue) or pH=10.0~10.8(acid orange 7 or rhodamine B), PMS dosage=100mg/L), the decolorization rate constants of methylene blue, acid orange 7 and rhodamine B were 0.097, 0.074, and 0.004min⁻¹, respectively, and the decolorization efficiency were 95.1%, 93.3%, and 30.1%, respectively. The scavenging tests indicated that singlet oxygen played a critical role in the treatment by PMS/base for all of the three dyes. Based on the results of UV-Vis spectra analysis, it could be speculated that the faster decolorization rates of methylene blue and acid orange 7 could be due to the more efficient oxidation of the thiazide chromophore group and the azo bond by singlet oxygen.

Key words: dye wastewater; peroxymonosulfate (PMS); base catalysis

我国是染料生产大国,产量可达全球的 65%以上^[1],这也导致我国染料废水污染问题尤为严峻。染料种类繁多且具有生物毒性,传统的生物法难以对其进行有效处理。利用强氧化性自由基处理污染物的高级氧化技术在处理染料废水方面受到了广泛的关注,如芬顿法已经被用于处理酸性品红和丽春红等染料,显示出了优异的效果^[2-3]。但传统芬顿法具有适用 pH 值范围窄(pH=3~6)且产生大量铁泥的缺点,严重限制了其进一步应用^[4]。

过一硫酸盐(PMS)法作为一种类芬顿技术近年来日益受到重视。PMS 可在较宽 pH 值范围内产生强氧化性的硫酸根自由基(2.5~3.1eV),能够实现对有机染料的快速降解^[5]。如徐鹏飞等^[6]通过紫外活化光催化剂过硫酸盐对废水中的甲基橙染料进行降解,在 pH=9 条件下反应 90min,降解率达到 87.6%。刘贝贝^[7]利用 Co²⁺催化 PMS 降解罗丹明 B,反应 1min,去除率达到 100%。Huang 等^[8]用 Co²⁺催化 PMS 降解双酚 A, TOC 的去除率可达 40%。然而,现有研究大多

依靠外部能量(紫外光)或可能导致二次污染的催化剂进行激活,限制了技术的应用前景。

研究表明,PMS 在碱性条件下无需催化剂和外部能量就可以发生自身活化过程,实现对污染物的降解^[9-10]。这种 PMS 碱催化技术避免了上述现有 PMS 活化技术的缺点,有广阔的潜在前景。但在染料废水处理方面,该技术仍处于初步阶段。由于染料种类繁多,不同类型染料在氧化处理时其反应过程会有所差异,因此了解 PMS 碱催化对多种染料的处理效果具有重要意义,而相关的研究仍未见报道。

本研究选择了噻嗪类阳离子型染料亚甲基蓝、氧杂蒽类阳离子染料罗丹明 B(RhB)、偶氮类阴离子型染料酸性橙 7(AO7)3 种染料的模拟废水作为处理对象,考察了 PMS 碱催化方法对其的处理效果,

收稿日期: 2019-06-24

基金项目: 重庆市社会事业与民生保障科技创新专项重点研发项目(csct2017shms-zdyfX0050)

* 责任作者, 教授, zhaijun@cqu.edu.cn

优化了脱色条件并分析了 pH 值、PMS 投加量、温度等因素的影响,阐明了反应过程中的自由基机理并对脱色途径进行了分析.研究成果有望提高对于 PMS 碱催化过程的认识深度并为该技术在染料废水处理方向的潜在应用提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:过硫酸氢钾,纯度 $\geq 47\%$,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;L-组氨酸,纯度 $\geq 98.5\%$,购于成都市科隆化学品有限公司;其他使用的化学试剂均为分析纯.

主要仪器:紫外分光光度计(型号:UV-2550)、pH 计(型号:PHS-3C)、恒温磁力搅拌器(型号:85-2A)、顺磁共振波谱仪 ESR/EPR(型号:布鲁克 a300).

1.2 PMS 碱催化处理染料废水实验

1.2.1 pH 值对 PMS 碱催化的影响 实验在 250mL 烧杯中进行,反应总体系为 100mL,亚甲基蓝浓度为 50mg/L.用 NaOH 溶液调节反应体系 pH 值到指定值,稳定后加入有效浓度为 100mg/L 的 PMS,反应开始.由于 PMS 为酸性,在 PMS 加入后需立即用 NaOH 溶液将反应体系 pH 值调回原设定的 pH 值,避免对碱催化造成影响.反应过程中控制反应体系温度为 25℃,转速为 400r/min.在不同时间点取样测量反应体系中亚甲基蓝浓度的变化情况,研究 pH 值对 PMS 碱催化的影响,确定反应最佳 pH 值.为排除 pH 值对染料显色的影响,实验在不同 pH 值下分别作了标线.

1.2.2 PMS 投加量的影响 控制反应温度 25℃,转速为 400r/min,在之前确定的最佳 pH 值下,投加指定量的 PMS,进行上述反应,同时不投加 PMS,进行上述反应,作为空白实验,研究 PMS 投加量对反应的影响,确定最佳 PMS 投加量.

1.2.3 温度对 PMS 碱催化的影响 控制转速为 400r/min,在确定的最佳 pH 值与 PMS 投加量下,调节反应体系到指定温度后进行上述反应,研究温度对 PMS 碱催化的影响,确定反应活化能.

1.2.4 对多种染料的处理效果 采用与上述实验相同方法,在最佳 PMS 投加量下,控制反应温度 25℃,转速为 400r/min,调节反应体系到指定 pH 值,分别研究 PMS 碱催化对酸性橙 7 与罗丹明 B 的

脱色效果,各染料浓度均为 50mg/L.同时在最佳 pH 值下,不投加 PMS,进行上述反应,作为空白实验,研究单独 pH 值对酸性橙 7 和罗丹明 B 显色的影响.

1.2.5 自由基捕获实验 在之前得到的最佳反应条件下分别对亚甲基蓝、酸性橙 7、罗丹明 B 进行上述反应.反应前分别向反应体系中加入浓度为 0.4mol/L 的乙醇、0.4mol/L 的叔丁醇、50mmol/L 的 L-组氨酸作自由基抑制剂,研究 PMS 碱催化反应中主要起作用的自由基,同时在最佳 pH 值条件和最佳 PMS 投加量下,进行电子顺磁共振(EPR)检测.

1.2.6 脱色途径分析 在之前得到的最佳反应条件下分别对亚甲基蓝、酸性橙 7、罗丹明 B 进行上述反应.对反应前后的混合溶液进行紫外分光光度计的全波段扫描,根据反应前后 UV-Vis 谱图变化,研究各污染物的脱色途径.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 PMS 碱催化效果的影响

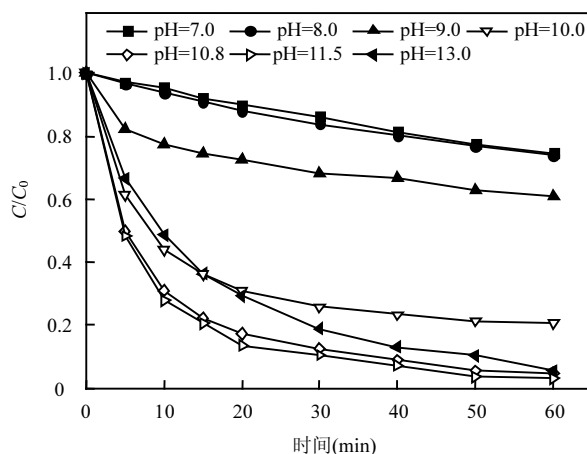


图 1 亚甲基蓝在不同 pH 值下的脱色效果

Fig.1 Decolorization efficiency of methylene blue at different pH values

如图 1 所示,不同 pH 值下,亚甲基蓝的脱色均符合一级动力学模型.随着初始 pH 值从 7.0 提高 11.5,反应的速率逐渐上升,60min 反应对亚甲基蓝的脱色率从 25.5%提高至 96.8%,在 pH=10.8 时反应速率常数可达 0.097min^{-1} .当 pH 值从 10.8 增加到 11.5 时,反应效果提升并不明显,且当 pH=13 时反应速率反而出现下降.过高 pH 值导致效率下降

的原因是高浓度的 OH^- 会导致 PMS 自分解为 SO_4^{2-} 和 O_2 。基于此可以确认最佳脱色的 pH 值条件为 10.8~11.5, 这一结论也与文献处理其他污染物的报道相一致^[9-10]。

2.2 PMS 投加量的影响

在 pH=10.8, 亚甲基蓝初始浓度 50mg/L, 反应体系温度为 25℃ 的条件下, 向反应体系中分别加入浓度为 0, 50, 100, 125mg/L 的 PMS, 结果如图 2 所示。在不加入 PMS, 单独的高 pH 值环境下, 亚甲基蓝脱色率仅为 9.9%, 仅在加入 PMS 后出现明显的脱色现象。在不同 PMS 浓度下, 亚甲基蓝的脱色均符合一级动力学模型。当 PMS 浓度从 50mg/L 增大到 100mg/L 时, 动力学常数从 0.043min^{-1} 增大到 0.097min^{-1} , 60min 时亚甲基蓝脱色率可达 95.1%。而进一步提高浓度至 125mg/L 时, 动力学仅有微弱提高(达到 0.115min^{-1})。考虑到 PMS 利用效率, 故确定 PMS 最佳投加量为 100mg/L。

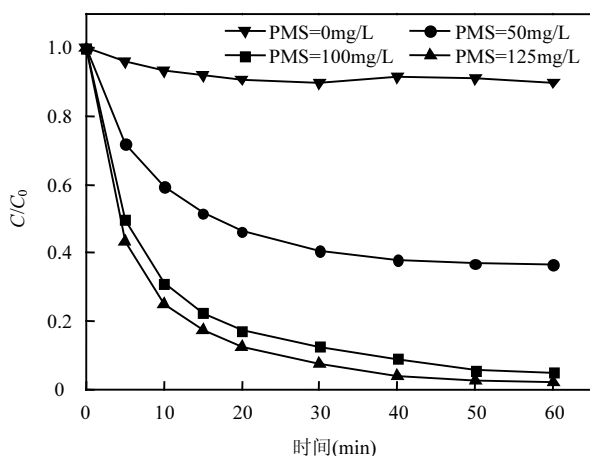


图 2 亚甲基蓝在不同 PMS 投加量下的脱色效果

Fig.2 Decolorization efficiency of methylene blue at different PMS dosages

2.3 温度对碱催化的影响

在 pH=10.8, 亚甲基蓝初始浓度 50mg/L, PMS 投加浓度为 100mg/L 的条件下, 将反应体系温度分别调节至 25, 34, 42℃ 后开始反应, 一级反应速率常数分别为 $0.097, 0.119, 0.140\text{min}^{-1}$, 反应速率随温度的提升而加快, 实验结果如图 3 所示。进一步根据阿伦乌斯方程计算了反应所需活化能, 如下式所示:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

式中: R 为通用气体常数 ($8.314\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), 将 $\ln k$ 和 $1/T$ 进行线性拟合, 根据斜率可得到碱催化 PMS 脱色亚甲基蓝的反应活化能为 $16.79\text{KJ}/\text{mol}$ 。

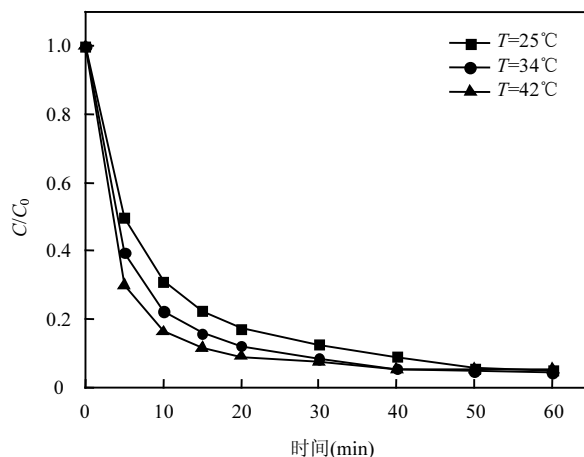
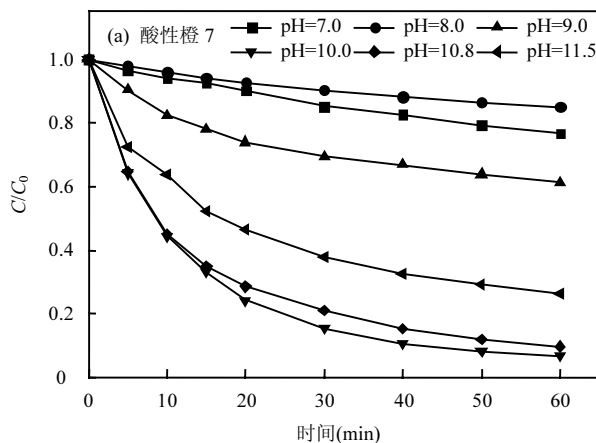


图 3 亚甲基蓝在不同温度下的脱色效果

Fig.3 Decolorization efficiency of methylene blue at different temperatures

2.4 对多种染料的处理效果

在相同的优化条件下分别处理 50mg/L 酸性橙 7 及 50mg/L 罗丹明 B 模拟废水, 结果如图 4(a)、4(b) 所示。PMS 碱催化反应对酸性橙 7 和罗丹明 B 都有一定的脱色效果, 随着 pH 值的升高, 反应速率先增大后减小, 在 pH=10.0~10.8 时达到最大, 这与脱色亚甲基蓝时的情况基本相同。反应 60min, 酸性橙 7 的脱色率最高可达到 93.3%, 反应速率常数为 0.074min^{-1} ; 反应 120min, 罗丹明 B 的脱色率最高可达到 30.1%, 反应速率常数为 0.004min^{-1} 。



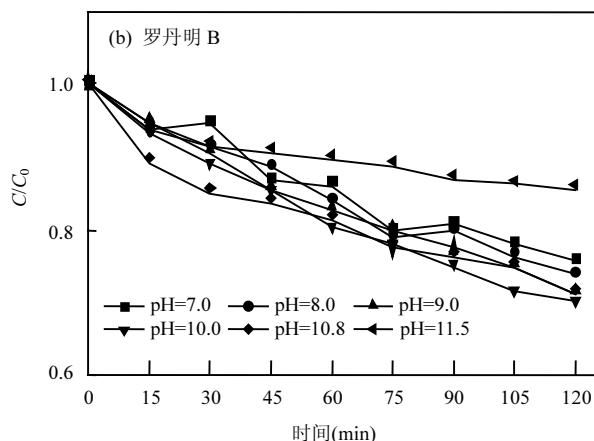


图 4 PMS 碱催化对酸性橙 7(a)和罗丹明 B(b)的脱色效果
Fig.4 Decolorization of acid orange 7 (a) and rhodamine B (b) by base catalysis of PMS

研究同时考察了最佳 pH 值条件对酸性橙 7 和罗丹明 B 显色的影响,如图 5 所示.观察到的现象与脱色亚甲基蓝时相似,在单独的高 pH 值环境下,染料几乎不出现脱色.仅在同时加入 PMS 后出现明显的脱色现象.

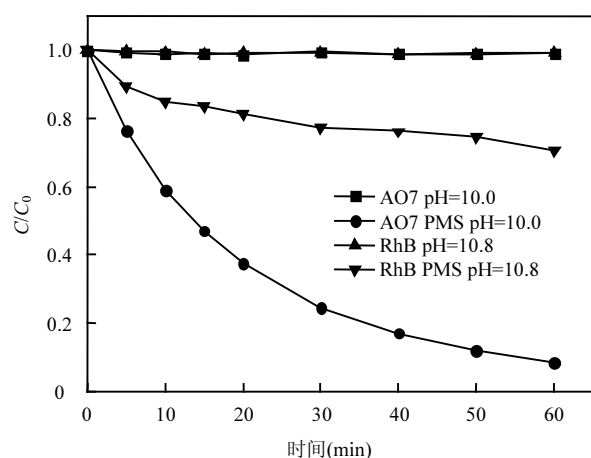


图 5 高 pH 值对酸性橙 7 和罗丹明 B 显色的影响
Fig.5 Effect of high pH value on the coloration of acid orange 7 and rhodamine B

对比可知,在 3 种染料的脱色中,PMS 碱催化对亚甲基蓝的脱色速率最快,对罗丹明 B 的脱色速率较慢.PMS 的激活是自由基过程,罗丹明 B 为氧杂蒽类染料,酸性橙 7 为偶氮类染料,亚甲基蓝为噻嗪类染料.因此,推断脱色速率差异可能是由于 3 种染料的化学结构不同影响了它们被自由基氧化的效率.

2.5 自由基捕获实验

为确定在 PMS 碱催化中起主要作用的自由基

种类进行了捕获剂实验,结果如图 6(a)所示.

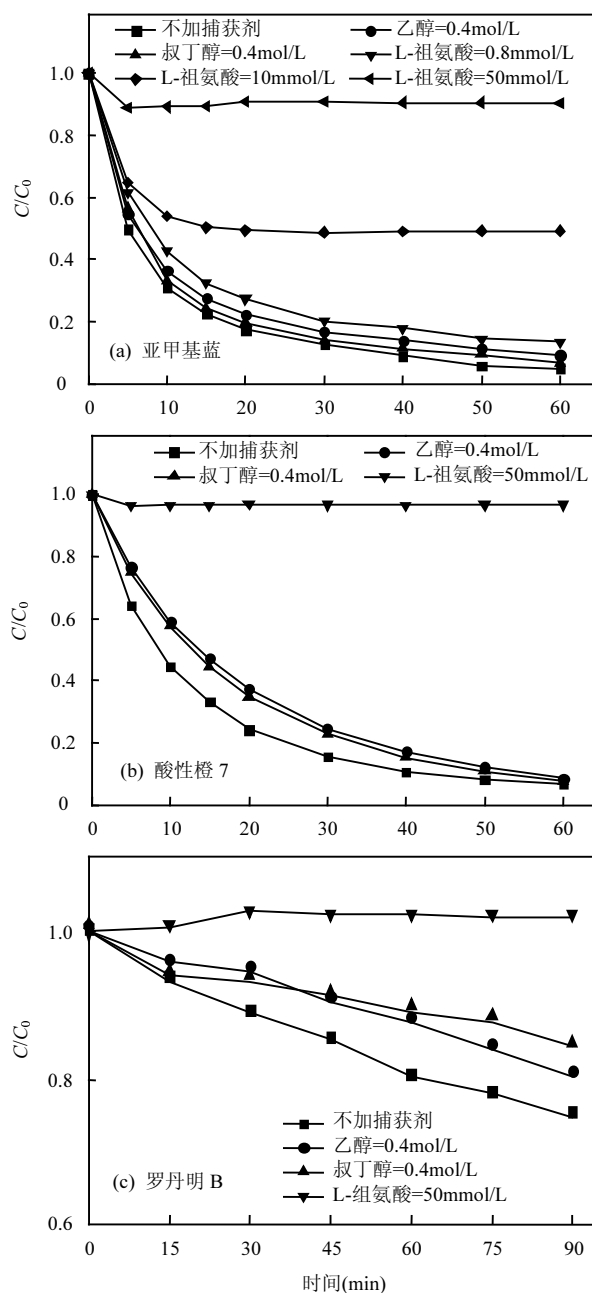


图 6 PMS 碱催化脱色亚甲基蓝、酸性橙 7 和罗丹明 B 的自由基捕获实验

Fig.6 Free radical trapping experiment during decolorization of methylene blue, acid orange 7 and rhodamine B by base catalysis of PMS

硫酸根自由基和羟基自由基通常被认为是活化 PMS 过程中产生的主要自由基.叔丁醇是常用的羟基自由基捕获剂($k_{OH} = 3.8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[11-12];乙醇是常用的硫酸根自由基和羟基自由基捕获剂($k_{SO_4} = 1.6 \sim 7.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{OH} = 1.2 \sim 2.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$)

$\cdot s^{-1}$)^[10].然而通过实验发现,乙醇和叔丁醇的存在对亚甲基蓝脱色的影响基本可忽略不计,表明硫酸根自由基与羟基自由基并不在 PMS 碱催化体系中起主要作用.L-组氨酸为常用的单线态氧捕获剂^[13],实验表明 L-组氨酸的存在对 PMS 碱催化脱色亚甲基蓝有明显的抑制作用,且 L-组氨酸的投加量越大,反应的抑制越明显.当 L-组氨酸的浓度为 50mmol/L 时,反应 60min,亚甲基蓝的脱色率仅为 9.4%.对 PMS 碱催化脱色酸性橙 7 和罗丹明 B 进行自由基捕获实验所得结果也基本相同,如图 6(b),6(c)所示.这些结果表明,在 PMS 碱催化处理这 3 种染料的过程中,主要起作用的是单线态氧.

单线态氧能与捕获剂 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMPO)形成稳定的 TEMPO 自由基,TEMPO 具有顺磁性能被 EPR 探测到信号.在最佳 pH 值和最佳 PMS 投加量下,加入 0.6mmol/L 的 TEMPO,测定 EPR 图谱(图 7). TEMPO 的 1:1:1 三重峰信号特征也进一步表明反应体系中存在单线态氧^[9].

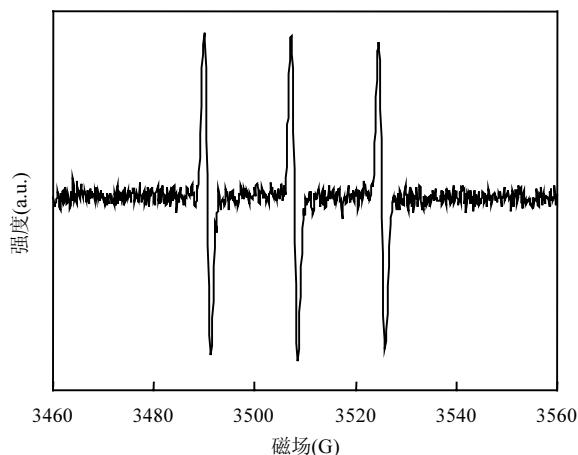


图 7 最佳 pH 值和最佳 PMS 投加量条件下的 EPR 谱图

Fig.7 EPR spectrum at optimal pH value and optimal PMS dosage

2.6 脱色途径分析

利用 UV-Vis 全波长扫描考察了亚甲基蓝、酸性橙 7 和罗丹明 B 在 PMS 碱催化脱色过程中的结构变化.亚甲基蓝的结果如图 8(a)所示,对应于亚甲基蓝的噻嗪生色基团在 665nm 处的吸收峰在反应 60min 后明显减弱,对应于芳烃和多环芳烃类的 245 和 292nm 等波长处的吸收峰也有所下降^[14],说明在脱色中破坏的是亚甲基蓝的噻嗪生色集团、芳烃与多环芳烃结构.

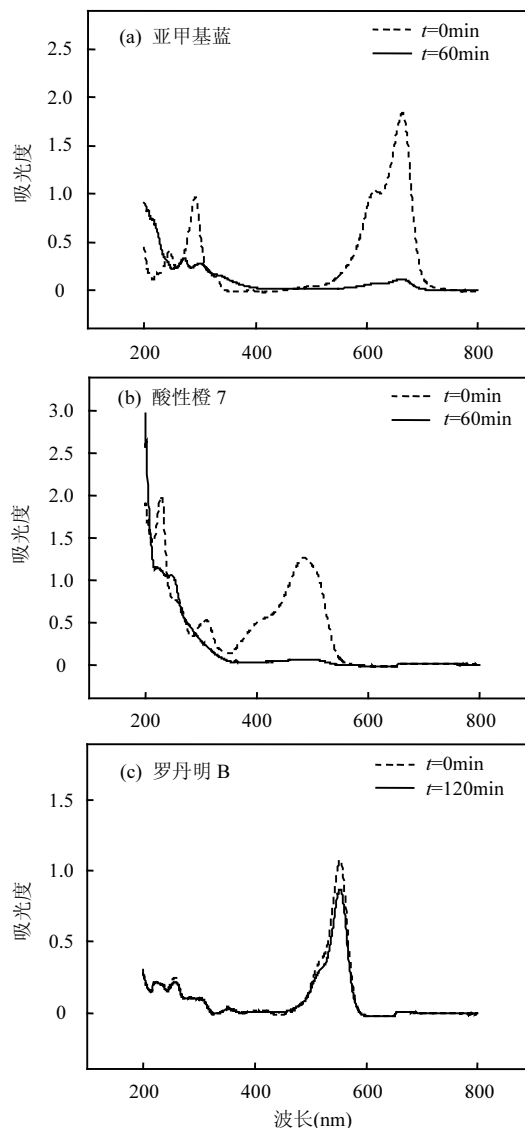


图 8 亚甲基蓝、酸性橙 7 和罗丹明 B 脱色前后紫外可见吸收光谱变化

Fig.8 Variation of UV-visible absorption spectra before and after decolorization of methylene blue, acid orange 7 and rhodamine B

偶氮染料酸性橙 7 脱色前后的紫外可见吸收光谱如图 8(b)所示,在 484nm 处的吸收峰对应酸性橙 7 的偶氮键,229 和 311nm 的吸收峰分别对应酸性橙 7 的苯环和萘环^[15].在反应 60min 后,484nm 处偶氮的吸收峰几乎消失,229 和 311nm 处苯环和萘环的吸收峰也均有下降,说明在脱色过程中,偶氮键、萘环和苯环均发生破坏.

罗丹明 B 的脱色主要通过 N-位脱乙基作用和生色基团共轭结构的破坏^[16].罗丹明 B 脱色前后的紫外吸收光谱如图 8(c)所示,罗丹明 B 位于的 554nm 处的吸收峰对应于共轭结构中的 C=N 和 C=O 结

构,259nm 处的吸收峰对应于罗丹明 B 的苯环结构.在反应 120min 后 554 和 259nm 处的吸收峰都有所降低,但并不显著.

基于自由基捕获实验与以上脱色过程分析,推测 PMS 碱催化对 3 种染料脱色速率差异可归结于单线态氧氧化不同结构染料的效率有所不同.PMS 碱催化脱色亚甲基蓝和酸性橙 7 更快,可能原因是单线态氧对噻嗪生色基团和偶氮键的攻击更有效率.这一点也见于其他研究的报道^[17],在氮掺杂污泥碳活化 PMS 和丙酮活化 PMS 以单线态氧为主的氧化体系中,亚甲基蓝与酸性橙 7 也均能够被有效降解,说明单线态氧在亚甲基蓝与酸性橙 7 的降解中起重要作用.而单线态氧对 C=O 键等共轭结构的攻击效率较低导致了其脱色罗丹明 B 速度较慢.

3 结论

3.1 PMS 碱催化可以有效处理多种染料废水,脱色亚甲基蓝时反应适合的 pH 值范围为 10.8~11.5,脱色罗丹明 B 或酸性橙 7 时为 10.0~10.8.在最优反应条件下亚甲基蓝、酸性橙 7、罗丹明 B 的脱色速率常数分别可达 0.097,0.074,0.004min⁻¹,具有良好发展前景.PMS 碱催化对不同种类染料脱色速率存在显著差异,亚甲基蓝和酸性橙 7 脱色较快而罗丹明 B 脱色较慢.

3.2 3 种染料的脱色过程中,PMS 自催化产生的单线态氧均起主要作用.其中亚甲基蓝和酸性橙 7 脱色较快可以归因于单线态氧对噻嗪生色基团和偶氮键的攻击更有效率.

参考文献:

- [1] 周 宁,宇秉勇,宋 红,等.染料工业废水产污情况分析 [J]. 染料与染色, 2018,55(1):54-61.
Zhou N, Yu B Y, Song H, et al. Analysis on the pollution of dye Industrial wastewater [J]. Dyestuffs and Coloration, 2018,55(1):54-61.
- [2] 覃思月.Fenton 体系处理染料废水耦合铁的回收与资源化研究 [D]. 杭州:杭州电子科技大学, 2018.
Qin S Y. Study on the dye wastewater treatment by Fenton system and iron recycling and resource utilization [D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University, 2018.
- [3] 陈文才.Fenton 氧化法处理丽春红 2R 废水及其动力学研究 [D]. 南京:南京农业大学, 2014.
Chen W C. Ponceau 2R wastewater degradation with Fenton oxidation and its kinetic study [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2014.
- [4] 严 梅,张 青,谢慧芳,等.纳米 Fe₃O₄ 负载聚苯胺对染料的协同催化降解 [J]. 中国环境科学, 2017,37(4):1394-1400.
Yan M, Zhang Q, Xie H F, et al. Load of PANI on nano-Fe₃O₄ and synergy catalytic degradation of dyes [J]. China Environmental

- Science, 2017,37(4):1394-1400.
- [5] 黄振夫.非均相钴催化剂活化 PMS 降解染料的研究 [D]. 杭州:浙江理工大学, 2016.
Huang Z F. Heterogeneous cobalt catalysts for dye degradation based on PMS activation [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2016.
- [6] 徐鹏飞,郭怡秦,王光辉,等.紫外活化过硫酸盐对甲基橙脱色处理实验研究 [J]. 环境工程, 2017,35(11):58-61+89.
Xu P F, Guo Y Q, Wang G H, et al. Experimental study on UV-activated persulfate for decolorization of methyl orange wastewater [J]. Environmental Engineering, 2017,35(11):58-61+89.
- [7] 刘贝贝.Co/PMS 体系降解染料废水 [D]. 郑州:河南科技大学, 2018.
Liu B B. Degradation of dyeingwaster by Co/PMS system [D]. Zhengzhou:Henan University of Science and Technology, 2018.
- [8] Huang Y F, Huang Y H. Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in Bisphenol A degradation using an efficient Co²⁺/PMS oxidation process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,167(1-3):418-426.
- [9] Qi C D, Liu X T, Ma J, et al. Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants [J]. Chemosphere, 2016,151:280-288.
- [10] Nie M H, Deng Y W, Nie S H, et al. Simultaneous removal of bisphenol A and phosphate from water by peroxymonosulfate combined with calcium hydroxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,369:35-45.
- [11] Neta P, Huie R E, Ross A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical, Reference Data, 1988,17(3):1027-1284.
- [12] Wang X, Dong W, Brigante M, et al. Hydroxyl and sulfate radicals activated by Fe(III)-EDDS/UV: comparison of their degradation efficiencies and influence of critical parameters [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,245:271-278.
- [13] Dai D J, Yang Z Y, Yao Y Y, et al. Highly efficient removal of organic contaminants based on peroxymonosulfate activation by iron phthalocyanine: mechanism and the bicarbonate ion enhancement effect [J]. Catal. Sci. Technol., 2017,7:934-942.
- [14] 颜桂扬.ZnS/AIPO-5 复合材料光催化降解亚甲基蓝 [C]//中国化学会分子筛专业委员会.第 14 次全国分子筛学术年会论文集——微孔介孔材料科学及在新能源与节能、减排中的应用.中国化学会分子筛专业委员会:中国化学会, 2008:5.
Yan G Y. Photocatalytic degradation of methylene blue over ZnS/AIPO-5 composite [C]//CZA 2008: 14th annual symposium on energy and emission related MMM science. Chinese Zeolite Association: Chinese Chemical Society, 2008:5.
- [15] 程金苹.三维电极法处理酸性橙 7(AO7)模拟染料废水的研究 [D]. 上海:华东师范大学, 2017.
Cheng J P. Treatment of acid orange 7 (AO7) simulated dye wastewater by three-dimensional electrode method [D]. Shanghai: East China Normal University, 2017.
- [16] 田东凡,王玉如,宋 薇,等.UV/PMS 降解水中罗丹明 B 的动力学及反应机理 [J]. 环境科学学报, 2018,38(5):1868-1876.
Tian D F, Wang Y R, Song W, et al. Degradation of rhodamine B in aqueous solution by UV/PMS system: kinetics and reaction mechanism [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018,38(5):1868-1876.
- [17] Hu W R, Xie Y, Lu S, et al. One-step synthesis of nitrogen-doped sludge carbon as a bifunctional material for the adsorption and catalytic oxidation of organic pollutants [J]. Science of The Total Environment, 2019,680:51-60.

作者简介: 翟 俊(1977-),男,江苏溧阳人,教授,博士,从事废水处理理论与技术研究.发表论文 100 余篇.