第 51 卷 第 3 期 西 安 交 通 大 学 学 报 Vol.51 No.3
2017 年 3 月 JOURNAL OF XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY Mar. 2017

DOI：10.7652/xjtuxb201703016

钛基体 PbO_2 电极对脱附浓缩液的电催化降解

徐浩，李晓良，张林，冯江涛，延卫，王晓璇
（西安交通大学环境科学与工程系，710049，西安）

摘要：为解决吸附法只能实现有机物富集浓缩但不能进行矿化降解的问题，采用商用钛基体 PbO_2 电极组，对某化工园区污水处理厂的脱附浓缩液进行了电催化氧化处理，重点考察了电流密度、电解时间及处理体积等因素对电催化处理效果的影响。结果表明：电流密度增加有利于浓缩液化学需氧量(COD)的去除，使其可生化性提高，但是会造成单位处理能耗的增加和平均电流效率的降低；当电流密度为 0.1 A/cm^2 时，浓缩液的 5 日生化需氧量(BOD_5)与化学需氧量的比值达到 0.63，可以考虑采用生物方法来处理剩余液体；电解时间延长可使 COD 去除率增加，但是会造成单位处理能耗的增加和平均电流效率的降低，且使得浓缩液的可生化性在处理后期下降，需要根据实际情况来选择合理的处理时间；当电极面积固定时，处理的浓缩液体积越大，则处理效果越差，需要根据实际情况对电极面积与处理废水体积的比值进行优化。

关键词：吸附；脱附；浓缩液；电催化；二氧化铅电极
中图分类号：TQ150.9 **文献标志码**：A **文章编号**：0253-987X(2017)03-0092-06

Electro-Catalysis Degradation of Desorbed Concentrated Organic Solution with Titanium-Based PbO_2 Anode

XU Hao, LI Xiaoliang, ZHANG Lin, FENG Jiangtao, YAN Wei, WANG Xiaoxuan
(Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Commercial PbO_2 electrode was adopted as the anode for the electro-catalysis degradation of concentrated organic solution from an actual desorption process of centralized sewage treatment plant. The influences of different factors on the degradation and energy consumption were considered. The results indicate that the increase of current density could promote the COD removal and increase the BOD_5-to-COD ratio for the treated concentrated solution, hence increasing the bio-degradability. However, the increase of current density also leads to an obvious increase of unit energy consumption and a decrease of current efficiency. When the current density is 0.1 A/cm^2, the BOD_5-to-COD ratio of the treated concentrated solution is 0.63, which means it is feasible to use the biodegradation method to treat the remaining solution. The elongation of electrolysis time improves the COD removal efficiency and the unit energy consumption, but decreases the current efficiency and BOD_5-to-COD ratio. So the electrolysis time in practice should be optimized. When the electrode area is fixed, the treatment efficiency decreases with the volume of treated solution. Thus, the electrode area and treated solution volume should be optimized according to practical situation.

收稿日期：2016-09-01。 **作者简介**：徐浩(1984—)，男，博士，副教授；冯江涛(通信作者)，男，博士，讲师。 **基金项目**：国家自然科学基金资助项目(21507104)。
网络出版时间：2016-12-05 **网络出版地址**：http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20161205.1715.010.html

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Keywords：adsorption；desorption；concentrated solution；electro-catalysis；lead dioxide electrode

采用吸附法富集有机物有着非常悠久的历史，其基本原理在于通过吸附剂的特定结构或是特定官能团，以物理或化学的方式将有机物固定在其表面或体相[1-3]。本课题组在前期工作中，采用有机导电高分子（聚吡咯[4-5]、聚苯胺[6]及聚噻吩[7]等）对 TiO_2 进行修饰改性，形成了一种系列化的、具有自主知识产权的复合吸附剂。研究结果表明，这种复合吸附剂安全、可靠，具有吸-脱附时间短、吸附量大且再生性能优异等显著特点；通过调节吸附剂的吸附和脱附方式，能够实现对低浓度有机物废水的浓缩，从而实现提高废水中有机物浓度、降低废水体积的目的。目前，该吸附剂已经实现了工业化生产，并在化工园区集中式污水处理厂的提标改造过程中得到了实际应用。典型的有机物废水吸附-脱附处理流程如图 1 所示。

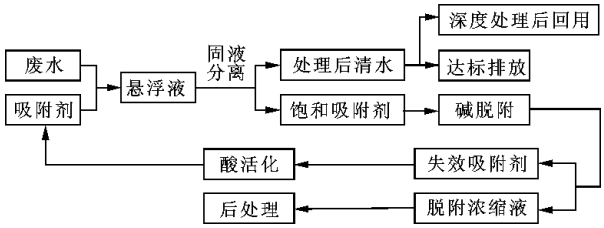


图 1　有机物废水的吸附-脱附处理流程示意图

吸附法最大的弱点在于只是将有机物从一相转移到另外一相，有机物本身并没有发生变化。本课题组在使用上述复合吸附剂进行化工园区污水处理厂提标改造的过程中，针对其生化处理工艺的二沉池出水进行吸附浓缩处理，使得出水的化学需氧量（简称 COD，其量符号用 ρ_{COD} 表示）由 200 mg/L 降低至国家一级 A 排放标准（COD 值小于 50 mg/L），能够达标排放或是进行后续回用。但是，脱附过程产生的浓缩液的 COD 值超过 20 000 mg/L，其 5 日生化需氧量与化学需氧量的比率（即 BOD_5 值与 COD 值之比，简称为 B/C 值，其量符号用 $r_{B/C}$ 表示）小于 0.07，可生化性极差，属于典型难生物降解的有机物废水，因此需在脱附过程后端接上一个高级氧化技术处理单元，即完成“吸附—脱附浓缩—高级氧化”的处理流程，才能保证废水有机物的彻底去除，或是提高废水的可生化性能，降低其生物毒性，以利于再次进行生化处理。

电催化氧化法是一种非常典型的高级氧化技术，其主要处理机制是间接催化氧化，即利用电极表面产生的强氧化性中间体（最具代表性的中间体为羟基自由基 · HO）进攻有机物分子，破坏有机物分子结构，进而使之逐步无害化，甚至完全矿化[8-11]。由此，可以考虑将电催化氧化过程作为吸附法处理浓缩后有机物的后置方法，即形成“吸附—脱附浓缩—电催化氧化”的处理技术路线，以实现对有机物的彻底处理。实际上，将吸附与电催化氧化联合使用的方法已有报道：Wang 等人将飞灰吸附过程作为 Ti/IrO_2 电极催化氧化过程的预处理过程，研究了联合工艺对甲基蓝废水的降解情况[12]；Mavros 等人采用混凝-活性炭吸附-电催化氧化联合工艺处理橄榄油渣渗滤液，结果表明联合工艺能够以最小的能耗达到最好的处理效果[13]；周明华等人将电化学氧化技术置于活性炭吸附后端，利用联合技术处理含芳香化合物的难降解废水，取得了较好的效果[14]。

钛基体 PbO_2 电极由于具有类似金属的良好导电性、析氧电位高、氧化能力强、耐腐蚀性好且价格低廉等优点，在电催化氧化废水处理领域（尤其是针对难生物降解的有机物废水）中得到了广泛的研究与应用[9,15-17]。本文将以前述某化工园区集中式污水处理厂出水深度处理脱附工艺产生的脱附浓缩液为处理目标，选用钛基体 PbO_2 电极对其进行电催化氧化处理，重点考察电流密度、电解时间及处理体积等因素对处理效果的影响。由于电催化处理能够提高废水的可生化性能，本文也将考察废水在处理过程中的可生化指标变化情况，判断其在电催化氧化处理一段时间后，是否可以再采用成本较低的生物处理法进行后续处理。

1　实验部分

1.1　电催化实验

所用电极为钛基体 PbO_2 电极组，其中钛网状 PbO_2 阳极 3 片，钛网状阴极 4 片，阴、阳两极交替放置，两片电极的间距为 10 mm；单片网状电极尺寸为 10 mm×10 mm。该电极组由宝鸡市昌立特种金属有限公司提供。

取 500 mL 脱附浓缩液（不做任何处理且不添加任何电解质）加入自制有机玻璃反应槽（尺寸为 10 cm×10 cm×10 cm），反应槽外部不带保温夹套，电解过程中浓缩液会有一定程度的温升。使用

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

兰格循环泵进行外部循环(转速为 100 r/min),以保证反应器内液体处于循环流动状态。使用直流电源(KPS3010DF 型)供电,并采用恒电流供电模式;电解过程中,每隔 1 h 取样 10 mL,并记录相应的电压与电流值。所取水样在稀释相应倍数后,用于 COD、BOD_5 及紫外-可见光谱分析。

1.2 测试方法

水样的 COD 值采用 ET99722 型多参数水质快速测定仪(Lovibond 公司)进行测试,每个水样测试 2 次,结果取平均值。水样的 BOD_5 值采用 BODTrak II 型测试仪(美国哈希公司)进行测试,所用接种源取自西安创业水务有限公司所属北石桥污水处理厂的生化系统,每个水样测 6 个平行样,结果取平均值。水样的紫外-可见光谱采用 UV2600A 型分光光度计(上海尤尼柯公司)进行测试。

1.3 数据分析

根据水样的 COD 值来计算相应的 COD 去除率(η_{COD}),并计算相应的单位能耗(E_C,kW·h/g),和平均电流效率(η_{CE}),计算公式如下

$$\eta_{COD}=\frac{\rho_{COD,0}-\rho_{COD,t}}{\rho_{COD,0}}\times 100\% \tag{1}$$

$$E_C=\frac{UIt}{(\rho_{COD,0}-\rho_{COD,t})V} \tag{2}$$

$$\eta_{CE}=\frac{(\rho_{COD,0}-\rho_{COD,t})FV}{8It}\times 100\% \tag{3}$$

式中:$\rho_{COD,0}$ 为初始的 COD 质量浓度(mg/L);$\rho_{COD,t}$ 为 t 时刻的 COD 质量浓度(mg/L);U 为电解过程中的槽压(V);I 为电解过程中的电流(A);t 为电解时间(min);V 为电解液体积(mL);F 为法拉第常数,取 96 487 C/mol。

2 结果与讨论

2.1 浓缩液的紫外-可见光谱图变化

图 2 所示为浓缩液在电解过程中的紫外-可见光谱扫描图,反应条件为常温、电流密度 0.02 A/cm^2、浓缩液处理体积 500 mL,水样均在稀释 1 250 倍后进行测试。由图 2 可以看出:浓缩液在可见光区(波长≥400 nm)无明显吸收,主要的吸收峰集中于紫外区(205~250 nm 及 270~320 nm);随电解时间延长,浓缩液在上述 2 处的吸光度值逐渐减小,表明随电解过程的进行,浓缩液中的有机物浓度逐渐减少,反映在实际过程中则是浓缩液的颜色稍有变浅。值得注意的是,图 2 所示的谱图为水样稀释 1 250 倍以后的测试结果,即表明该水样在经过 6 h 的电解之后,其中的有机物浓度依然非常高,如果要提高处理效果,则可以考虑提高处理电流密度或是延长电催化处理时间。

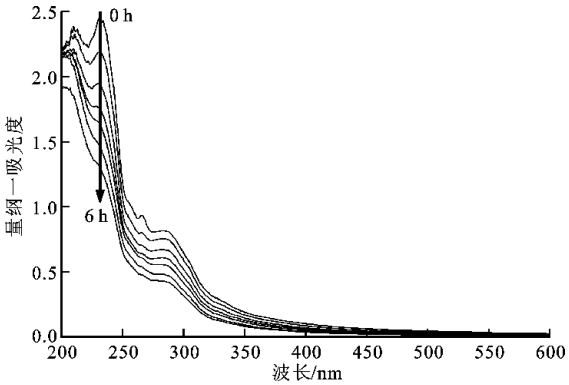


图 2 不同电解时间浓缩液的紫外-可见光谱图

2.2 电流密度的影响

图 3 所示为浓缩液处理体积为 500 mL、电解 6 h 时,电流密度(J)对浓缩液电解过程的影响。由图 3a 可知,随着电流密度的增加,浓缩液的 COD 值降低加快,即 COD 去除速率增大。例如:当电流密度为 0.02 A/cm^2 时,电解 6 h 后浓缩液的 COD 值由初始的 22 137.5 mg/L 降低至 17 362.5 mg/L,COD 去除率为 21.57%;当电流密度提高至 0.1 A/cm^2 时,电解 6 h 后浓缩液的 COD 值降至 6 625 mg/L,COD 去除率为 70.07%。由图 3b 可知,随着电流密度的增加,单位能耗不断增加,例如当电流密度为 0.02 A/cm^2 时单位能耗为 15.42 kW·h/g,当电流密度提高至 0.1 A/cm^2 时单位能耗增加到 35.55 kW·h/g,而平均电流效率则不断降低,由电流密度为 0.02 A/cm^2 时的 82.99%降低至电流密度为 0.1 A/cm^2 时的 54.28%。上述结果表明,电流密度的增加有利于提高浓缩液电催化过程的 COD 去除效果,但却使得单位能耗增加,平均电流效率降低。

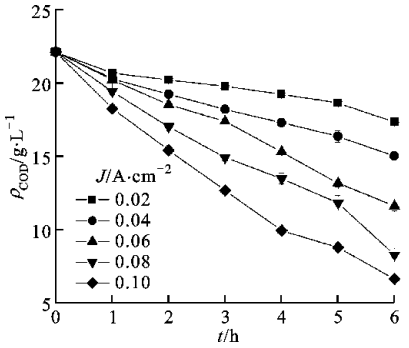
如前言所述,电催化氧化技术的主要处理机制是间接催化氧化,即利用电极表面产生的强氧化性中间体(最具代表性的中间体为羟基自由基·OH)进攻有机物分子,破坏有机物的分子结构,形成各种中间产物,进而使之逐步无害化,甚至完全矿化。上述过程可以描述为

$$PbO_2+H_2O\rightarrow PbO_2(\cdot OH)+H^++e^- \tag{4}$$

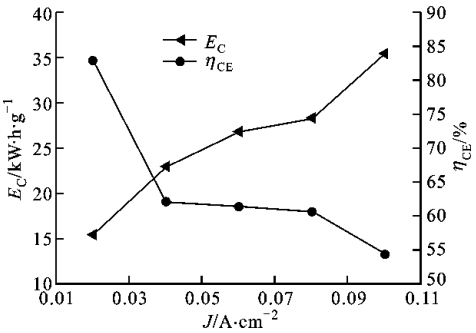
$$R+\cdot OH\rightarrow \text{中间产物}\rightarrow CO_2+H_2O \tag{5}$$

当电流密度提高时,电极表面单位面积上可供电化学反应的电子数量增加,由此使得式(4)所表示的羟基自由基生成反应加速,进而导致式(5)所示的

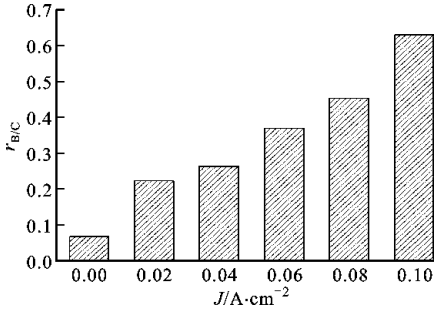
?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a)COD 值的变化



(b)单位能耗和电流效率的变化



(c)B/C 值的变化

图 3　电流密度对电催化降解过程的影响

浓缩液中有机物分解产生中间产物的速率加快，同时 COD 去除的过程也由此加速，如图 3a 所示。但是，羟基自由基活性高、寿命短，如果短时间内无法与有机物反应则会通过析氧副反应的形式消耗掉，反应式为

$$PbO_2(\cdot OH) \rightarrow PbO_2 + \frac{1}{2}O_2\uparrow + H^+ + e^- \quad (6)$$

随着电流密度不断提高，电极表面生成的羟基自由基数量过多，阳极发生析氧副反应的概率也不断提高。大量的氧气析出会造成电能浪费，进而使得平均电流效率下降，如图 3b 所示，而且在电极表面析出的氧气会有一部分覆盖在该表面，造成电极表面实际反应面积减小，降解能力下降。

此外，电流密度越高，浓缩液在电解过程中的焦耳热现象就越明显。例如，当电流密度为 0.02 A/cm^2 时，电解 6 h 后浓缩液温度为 37 ℃，而当电流密度为 0.1 A/cm^2 时，电解结束后浓缩液的温度达到 51 ℃，由此也导致一定程度的电能损失。

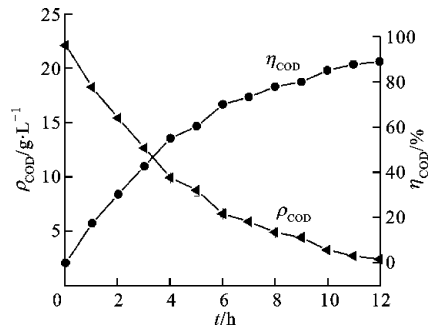
由图 3c 可知，未处理浓缩液的 B/C 值为 0.067，远小于一般认可的 $r_{B/C} \geqslant 0.3$ 的标准，表示其可生化性极差。生物处理二沉池出水中的有机物大都属于生物“惰性”有机物，无法较好地被生物处理系统的微生物有效分解，而吸附处理过程只是起到一种“相转移”的作用，将此类生物“惰性”有机物从二沉池出水中转移到吸附剂上，而后由脱附过程加以浓缩，因此浓缩液的可生化性能非常差。当加电处理后，浓缩液中的有机物经由式(5)所示的催化步骤处理后，大分子的有机物结构被破坏，形成大量小分子有机物，浓缩液的生物毒性降低，使得其被微生物分解的可能性提高，即浓缩液的可生化性能增强。当以电流密度 0.02 A/cm^2 加电处理 6 h 后，浓缩液的 B/C 值即提高到 0.22。随电流密度的进一步增加，浓缩液的 B/C 值再次提高。当电流密度为 0.06 A/cm^2 时，B/C 值达到 0.36，超过了 $r_{B/C} \geqslant 0.3$ 的标准。当电流密度为 0.1 A/cm^2 时，B/C 值达到 0.63，远高于 $r_{B/C} \geqslant 0.3$ 的标准，表明其可生化性能更好，可以考虑将经过处理的浓缩液采用生物方法进行后续处理，以达到降低处理成本的目的。

2.3　电解时间的影响

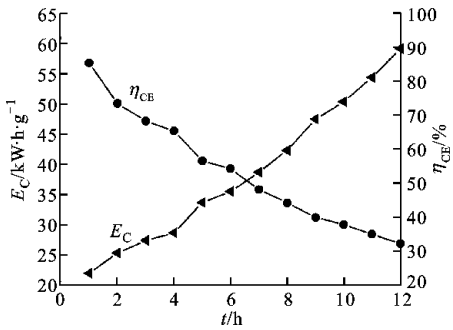
图 4 所示为电流密度为 0.1 A/cm^2、浓缩液处理体积为 500 mL、电解 12 h 的过程中，COD 值、单位能耗、平均电流效率及 B/C 值的变化情况。由图 4a 可知，当电解时间延长至 12 h 时，浓缩液的 COD 值由电解 6 h 时的 6 625 mg/L 进一步降低至 2 425 mg/L，COD 去除率由 6 h 时的 70.07% 提高至 89.05%。由图 4b 可知，电解时间的延长导致单位能耗由 6 h 时的 35.55 kW·h/g 增加至 12 h 时的 59.14 kW·h/g，平均电流效率由 54.28% 下降至 32.29%。由上述过程可知，电解时间的延长可以提高 COD 的去除效果，但是会造成单位处理能耗的增加和平均电流效率的降低，因此处理时间并非越长越好，需要根据实际情况选择合理的处理时间，以达到用最小成本获得最好处理效果的目的。

由图 4c 可知：浓缩液的 B/C 值随处理时间的增加先上升，在处理 6 h 时达到最大值 0.63；处理时间超过 6 h 后，浓缩液的 B/C 值迅速下降，至处理 12 h 后仅为 0.25。浓缩液的 B/C 值在处理前期上升的原因如前所述。当处理时间超过 6 h 后，浓缩

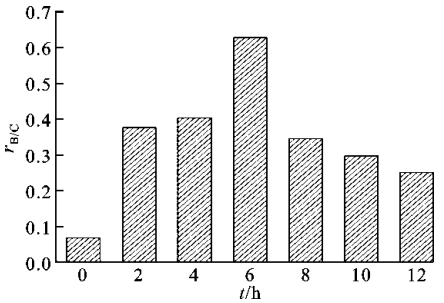
?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a)COD 值及 COD 去除率的变化



(b)单位能耗和电流效率的变化



(c)B/C 值的变化

图4 电解时间对电催化降解过程的影响

液的可生化降解性能最好，此时液体中的大量有机物是属于微生物可降解的，但是由于此时电催化过程仍然在进行，浓缩液的 COD 值仍然在继续降低，即可生物降解的有机物被以电催化的方式降解掉了，导致浓缩液的可生化性能反倒越来越差。因此，结合前述单位处理能耗及平均电流效率的结果，在电流密度为 0.1 A/cm^2 时比较合适的电解处理时间为 6 h。

2.4 浓缩液处理体积的影响

图5所示为电流密度为 0.1 A/cm^2、电解时间为 6 h 时，浓缩液处理体积对处理效果的影响。由图5可知：当浓缩液体积为 500 mL 时，电解 6 h 后 COD 去除率为 70.07%；当浓缩液体积分别增大至 700 和 900 mL 时，电解同样时间后 COD 去除率降低至 52.28%和 39.1%。上述结果表明，当电极面积一定时，处理液体的体积越大，处理效果越差。

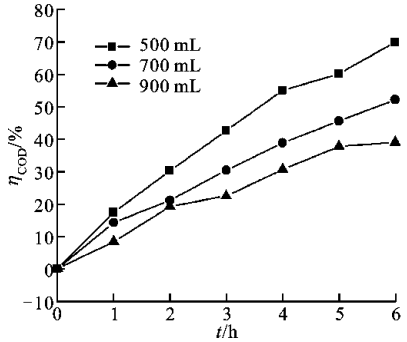


图5 浓缩液处理体积对 COD 去除率的影响

造成这种现象的原因在于：当电极面积恒定时，其表面活性位点是一定的，此时如果电流密度固定，则由式(4)所能生成的·OH 数量也恒定，这时只能处理恒定数量的有机物分子。由于浓缩液本身 COD 值很高，即其中的有机物含量很高，所以使得传质进入电极表面区域的有机物分子足够多，能够与·OH 充分反应，若处理的浓缩液体积小，则液体中所含的有机物也较少，当电极的有机物处理量一定时，所表现出来的表观处理效率就会高于浓缩液体积大时的处理效率。

3 结 论

本文采用钛基体 PbO_2 电极组来处理某化工园区集中式污水处理厂出水深度处理脱附工艺所产生的脱附浓缩液，考察了电流密度、电解时间及处理体积等因素对处理效果的影响。结果表明：电流密度的增加使得浓缩液的 COD 去除率不断提高，B/C 值变大，但是会造成单位处理能耗的增加和平均电流效率的降低；当电流密度为 0.1 A/cm^2 时，浓缩液的 B/C 值达到 0.63，可以考虑采用生物方法来处理剩余液体；电解时间的延长会使得 COD 去除率增加，但是会造成单位处理能耗的增加和平均电流效率的降低，且使得浓缩液的 B/C 值在处理后期下降，因此需要根据实际情况来选择合理的处理时间；当电极面积固定时，处理的浓缩液体积越大，则处理效果越差，需要根据实际情况对电极面积与所处理废水体积的比率进行优化。

本文的研究表明，采用电催化氧化技术可以较好地处理吸附技术中脱附过程所产生的浓缩液，从而实现“吸附—脱附浓缩—电催化氧化”的处理技术路线，实现对废水中有机物的彻底处理。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参考文献：

[1] SHEN Y, FANG Q, CHEN B. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: adsorption, transformation, and detection [J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(1): 67-84.

[2] PATRA B N, MAJHI D. Removal of anionic dyes from water by potash alum doped polyaniline: investigation of kinetics and thermodynamic parameters of adsorption [J]. J Phys Chem: B, 2015, 119(25): 8154-8164.

[3] YANG B, CHEN Z H, CAI L, et al. Fabrication of polyaniline hydrogel: synthesis, characterization and adsorption of methylene blue [J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 39-47.

[4] CHEN J, FENG J, YAN W. Influence of metal oxides on the adsorption characteristics of PPy/metal oxides for methylene blue [J]. J Colloid Interface Sci, 2016, 475: 26-35.

[5] LI J J, ZHANG Q, FENG J T, et al. Synthesis of PPy-modified TiO_2 composite in H_2SO_4 solution and its novel adsorption characteristics for organic dyes [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225: 766-775.

[6] WANG N, LI J J, LV W, et al. Synthesis of polyaniline/TiO_2 composite with excellent adsorption performance on acid red G [J]. RSC Advances, 2015, 5: 21132-21141.

[7] CHEN J, FENG Jiangtao, YAN Wei. Facile synthesis of a polythiophene/TiO_2 particle composite in aqueous medium and its adsorption performance for Pb(II) [J]. RSC Advances, 2015, 5: 86945-86953.

[8] LI Xiaoliang, SHAO Dan, XU Hao, et al. Fabrication of a stable Ti/TiO_xH_y/Sb-SnO_2 anode for aniline degradation in different electrolytes [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 285: 1-10.

[9] XU Hao, YUAN Q S, SHAO D, et al. Fabrication and characterization of PbO_2 electrode modified with $[Fe(CN)_6]^{3-}$ and its application on electrochemical degradation of alkali lignin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 286: 509-516.

[10] **张林，徐浩，冯江涛. 钛基体 PbO_2 电极对靛蓝盐的电催化去除研究** [J]. **西安交通大学学报**, 2016, 50(5): 134-139.
ZHANG Lin, XU Hao, FENG Jiangtao. Electrochemical degradation of indigo salt by titanium-based PbO_2 anode [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2016, 50(5): 134-139.

[11] LI Xiaoliang, XU Hao, YAN Wei, et al. Electrocatalytic degradation of aniline by Ti/Sb-SnO_2, Ti/Sb-SnO_2/Pb_3O_4 and Ti/Sb-SnO_2/PbO_2 anodes in different electrolytes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 775: 43-51.

[12] WANG K S, WEI M C, PENG T H, et al. Treatment and toxicity evaluation of methylene blue using electrochemical oxidation, fly ash adsorption and combined electrochemical oxidation-fly ash adsorption [J]. J Environ Manage, 2010, 91(8): 1778-1784.

[13] MAVROS M, XEKOUKOULOTAKIS N P, MANTZAVINOS D, et al. Complete treatment of olive pomace leachate by coagulation, activated-carbon adsorption and electrochemical oxidation [J]. Water Research, 2008, 42(12): 2883-2888.

[14] **周明华，戴启洲，雷乐成，等. 活性炭吸附-电化学高级氧化再生法处理难降解有机污染物** [J]. **科学通报**, 2005, 50(3): 303-304.

[15] **徐浩，郭午祺，王晓璇，等. 超声对二氧化铅电极性质的影响** [J]. **西安交通大学学报**, 2015, 49(7): 83-88.
XU Hao, GUO Wuqi, WANG Xiaoxuan, et al. Effects of ultrasonic field on characteristics of lead dioxide electrodes [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2015, 49(7): 83-88.

[16] **徐浩，张倩，邵丹，等. 钛基体二氧化铅电极制备改性方法研究进展** [J]. **化工进展**, 2013, 32(6): 1307-1312.
XU Hao, ZHANG Qian, SHAO Dan, et al. Advances in the preparation and modification of titanium-based PbO_2 electrodes [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(6): 1307-1312.

[17] XU Hao, GUO Wuqi, WU Jiangtao, et al. Preparation and characterization of titanium-based PbO_2 electrodes modified by ethylene glycol [J]. RSC Advances, 2016, 6: 7610-7617.

（**编辑**　葛赵青）

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net