

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.4
第41卷 第4期

目次

基于深度学习的华东地区 PM _{2.5} 浓度遥感反演	刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一 (1513)
秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响	李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉 (1520)
基于 GAM 模型的西安市 O ₃ 浓度影响因素解析	黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎 (1535)
北京及周边 6 个城市大气 PM _{2.5} 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征	朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕 (1544)
典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析	李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤 (1550)
成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析	王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛 (1561)
天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响	姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖 (1573)
涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响	吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正 (1582)
典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因	邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤 (1589)
中国地表水硝酸盐分布及其来源分析	张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦 (1594)
中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险	杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇 (1607)
小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析	范新风, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟 (1619)
浙江省 H 市水処理及供水系统 4 种人工甜味剂的分布特征	马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖 (1629)
三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系	米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书哈, 吴忠兴 (1636)
骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子	张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军 (1648)
拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系	王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁 (1657)
基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素	周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升 (1666)
岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析	赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航 (1676)
巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应	李如忠, 王莉, 刘超 (1684)
镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复	丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇 (1692)
氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用	杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君 (1700)
北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性	陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡 (1709)
新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用	黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵炯, 冯华军 (1716)
Ni 掺杂 Sb-SnO ₂ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶	石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠 (1725)
磁性 Fe ₃ O ₄ -CuO 非均相活化过碳酸钠降解 AO7	徐劫, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅 (1734)
赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星: 性能和机制	史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟 (1743)
工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响	张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜 (1752)
污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性	陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇 (1761)
改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性	毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆 (1770)
A ² /O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性	刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康 (1779)
基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制	杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮 (1787)
HRT 对 CSTR 亚硝化颗粒污泥性能影响	王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪 (1794)
低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征	朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (1801)
不同 HRT 下污水中有机物在 ABR 中的转化过程及污泥形态特征	程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良 (1808)
投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响	杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪 (1816)
中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险	李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新 (1825)
基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染	胡梦瑶, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜 (1838)
扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险	姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然 (1847)
桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估	陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波 (1855)
重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素	王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜 (1864)
棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用	刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛 (1871)
连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量	薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颖榴, 周清, 宋达清, 张杨珠 (1880)
纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响	邓继宝, 张春来, 徐卫红 (1888)
矿业废弃地复垦土壤-作物硒吸收特征及其对重金属拮抗效应	尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文 (1904)
不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响	杨彩迪, 宗玉统, 卢升高 (1914)
化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响	朱浩宇, 高明, 龙翼, 徐国鑫, 王富华, 王子芳 (1921)
紫色土旱坡地氮流失通量对减肥施肥秸秆的响应	熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明 (1930)
浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径	吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰 (1941)
极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素	孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国 (1950)
红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应	吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽 (1960)
稻田土壤 N ₂ O 消纳能力及 nosZ-I 型功能种群应答机制	郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅 (1968)
京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估	陈盼, 施晓清 (1976)
中国城市工业化发展与 PM _{2.5} 的关系: 兼论 EKC 曲线形成的内在机制	李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波 (1987)
《环境科学》征订启事 (1618) 《环境科学》征稿简则 (1635) 信息 (1724, 1769, 1800)	

磁性 Fe_3O_4 -CuO 非均相活化过碳酸钠降解 AO7

徐劼¹, 王琳², 陈家斌³, 许芬¹, 王柯晴¹, 侯梓峰¹, 黄天寅^{1*}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 昆山市建筑设计有限公司, 昆山 215300; 3. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 采用一步水热法合成了可磁性回收的 Fe_3O_4 -CuO 材料并通过 SEM-EDS 和 XRD 进行表征. 利用 Fe_3O_4 -CuO 活化过碳酸盐 (SPC) 降解偶氮染料 AO7, 探究了 Fe_3O_4 -CuO 投加量、SPC 初始浓度、初始 pH 值和背景氯离子对 Fe_3O_4 -CuO/SPC 体系降解 AO7 的影响, 分析了体系的主要反应机理. 实验结果表明, Fe_3O_4 -CuO 可以活化 SPC 降解 AO7, 反应随 Fe_3O_4 -CuO 和 SPC 投加量的增加而加快, 但过高的 SPC 投加量反而抑制 AO7 的降解. 由于 SPC 的缓冲能力, 该体系拥有广泛的 pH 适应能力且反应随着初始 pH 的升高而加快. 染料废水中常见的 Cl^- 对 AO7 的降解有促进作用, Cl^- 浓度越高降解速度越快. AO7 的降解主要发生在材料表面, 反应的主要活性物种为 $\cdot\text{OH}$, Fe_3O_4 -CuO 重复使用 4 次后依旧保持较高的催化活性体现了其良好的稳定性. 该体系对 AO7 具有优异的脱色能力和较好的矿化效果.

关键词: Fe_3O_4 -CuO; 磁性材料; 过碳酸钠 (SPC); 金橙 II (AO7); 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)04-1734-09 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201908117

Degradation of AO7 with Magnetic Fe_3O_4 -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System

XU Jie¹, WANG Lin², CHEN Jia-bin³, XU Fen¹, WANG Ke-qing¹, HOU Zi-feng¹, HUANG Tian-yin^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Kunshan Architectural Design Co., Ltd., Kunshan 215300, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Magnetically recyclable Fe_3O_4 -CuO was synthesized by a one-step hydrothermal method and characterized by scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectrometer (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD). The degradation of azo dye acid orange 7 (AO7) by percarbonate (SPC) activated with Fe_3O_4 -CuO was studied. The effects of Fe_3O_4 -CuO catalyst loading, SPC concentration, pH value, and common chloride ions on AO7 degradation in the Fe_3O_4 -CuO/SPC system were evaluated. The main reaction mechanism of AO7 degradation was analyzed. The results show that Fe_3O_4 -CuO could effectively activate SPC to degrade AO7 and the reaction was accelerated with the increase of Fe_3O_4 -CuO dosage. The increase of SPC dosage was favorable for the degradation of AO7, but excessive SPC dosage inhibited the degradation of AO7. Common ions (e.g., Cl^-) in dye wastewater could promote the degradation of AO7, and the degradation rate increased with increasing concentration of Cl^- . The reaction mainly occurred on the surface of the catalyst, and $\cdot\text{OH}$ was identified as the main active species for the degradation of AO7. The catalyst Fe_3O_4 -CuO showed excellent stability owing to the high catalytic activity remaining after 4 cycles of repeated use. The Fe_3O_4 -CuO/SPC system achieved a high mineralization rate in the process of decolorization of AO7.

Key words: Fe_3O_4 -CuO; magnetic material; sodium percarbonate; acid orange 7 (AO7); hydroxyl radicals

人工合成染料广泛应用于纺织、皮革制造以及造纸等领域. 偶氮染料因其分子结构中通常含有偶氮键 ($-\text{N}=\text{N}-$) 而得名. 世界染料总产量每年超过 1 万 t, 其中 15% 以上在染色过程中损失^[1], 由于其难以生物降解和潜在的致癌性, 对环境造成了严重的污染, 是严重危害人体健康的因素^[2]. 而常见的处理工艺, 如吸附和絮凝, 并不能有效去除偶氮染料带来的污染^[3].

近年来, 一些基于 H_2O_2 产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的新型高级氧化技术 (AOPs) 被开发用于降解饮用水和工业废水中的难生物降解有机物^[4,5]. 然而 H_2O_2 不稳定的特性限制了其大规模的应用. 固体状态的过碳酸钠 (SPC) ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$) 被

认为比 H_2O_2 更加稳定^[6], 可作为 H_2O_2 的“干载体”, 具有在室温下操作简单、安全稳定的特性. 同时, SPC 拥有比 H_2O_2 更宽的 pH 适应能力以及更高的污染物去除效率^[7]. 使用 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 V^{4+} ^[8,9] 等金属离子, 以及使用螯合剂强化 Fe^{3+} ^[10] 活化 SPC 用于高级氧化的均相体系已经见诸报道, 但这些体系依旧存在铁盐沉淀和有害金属离子渗漏进入环境的问题. 为了解决这些问题, 使用 Fe 单质^[11]、 Fe_3O_4 ^[12] 和沸石负载 Fe/Cu 双金属^[13] 活化 SPC 的

收稿日期: 2019-08-11; 修订日期: 2019-11-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51778391); 苏州市科技计划项目 (SS201722)

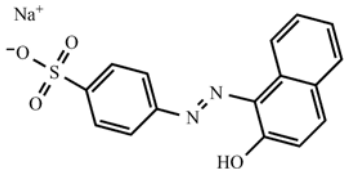
作者简介: 徐劼 (1995 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: xujieresearch@163.com

* 通信作者, E-mail: huangtianyin111@163.com

非均相体系逐渐受到关注. 但这些基于 Fe、Cu 及其氧化物的非均相体系存在着催化效率较低或回收较为困难的不足. 在高级氧化技术中 CuO 展现了良好的催化活性^[14], 为了防止其 Cu 离子的渗出, 降低其回收难度, 其中一种可能的方法是将 CuO 与 Fe₃O₄ 结合, 同时利用了 CuO 的高催化性能和 Fe₃O₄ 的磁性并且有可能产生双金属氧化物的协同效应, 进一步提高 Fe₃O₄-CuO 复合材料的催化能力.

本文采用合成的 Fe₃O₄-CuO 材料催化 SPC 体系降解偶氮染料 AO7. 考察了 Fe₃O₄-CuO 投加量, SPC 投加量, 溶液初始 pH 以及染料废水中常见的 Cl⁻ 离子和天然有机质 (NOM) 对反应体系的影响.

表 1 染料的相关参数

染料	分子式	结构式	相对分子质量	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	性质
金橙 II (acid orange 7, AO7)	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S		350.32	484	偶氮苯磺胺类, 阴离子型

1.2 实验方法

1.2.1 Fe₃O₄-CuO 材料的合成

Fe₃O₄-CuO 催化剂采用简单的一步水热法制备. 制备过程可以简单地表示如下: 烧杯置于恒温水浴锅中保持 80℃, 在连续通入空气吹扫 (流速 = 3.0 L·min⁻¹) 的条件下, 将 CuSO₄·5H₂O (500 mL, 0.1 mol·L⁻¹) 和 FeSO₄·7H₂O (500 mL, 0.5 mol·L⁻¹) 混合. 在反应过程中使用 0.1 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 和 NaOH 调节溶液 pH 使其保持 pH = 8.0. 反应结束后所需固体用磁铁分离, 每次用 1.5 L 去离子水洗涤 3 次, 并在 105℃ 下干燥^[15]. 单独的 Fe₃O₄ 和 CuO 同样按照该反应条件合成.

1.2.2 AO7 降解实验

AO7 在不同体系下的降解: 反应液的体积为 100 mL, AO7 的初始浓度为 0.05 mmol·L⁻¹, 加入一定量的 Fe₃O₄-CuO 材料, 使用 0.01 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 和 NaOH 调节 pH 到设定值后再加入 SPC 启动反应. 在预定时间取样并使用 0.20 mol·L⁻¹ 的 NaNO₂ 猝灭终止反应并测定剩余染料的吸光度. 整个反应置于 25℃ 的恒温水浴摇床中进行.

1.3 分析方法

AO7 浓度采用 Mapada UV 1600 (PC) 紫外可见光分光光度计, 于 AO7 最大吸收波长 484 nm 处测定经过 0.45 μm 滤头过滤的滤液吸光度, 代入标准曲线计算对应浓度 c. 采用 WTW inLab pH7110 型 pH

通过猝灭实验研究反应机制, 并进行了材料重复利用实验, 考察了 Fe₃O₄-CuO 在实际应用中的潜力.

1 材料与方法

1.1 实验材料

金橙 II (AO7) 购于国药集团化学试剂有限公司 (相关参数见表 1), 过碳酸钠 (SPC) (Na₂CO₃·1.5H₂O₂) 购于 Alfa Aesar 化学有限公司; 硫酸 (H₂SO₄)、氢氧化钠 (NaOH)、硫酸亚铁 (FeSO₄·7H₂O)、硫酸铜 (CuSO₄·5H₂O)、亚硝酸钠 (NaNO₂), 氯化钠 (NaCl)、叔丁醇 (C₄H₉OH)、苯酚 (C₆H₅OH) 和腐殖酸 (HA) 均为分析纯; 硝酸 (HNO₃) 为优级纯.

计测定 pH; 采用岛津 AA 6300 火焰原子吸收光谱仪 (AAS) 测定反应液中游离金属离子浓度; 采用岛津 TOC-L 总有机碳分析仪 (TOC) 测定降解过程中总有机碳的变化; 使用 Hitachi S4800 扫描电子显微镜联用能谱仪 (SEM-EDS) 和 Rigaku TTRAX III 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 对 Fe₃O₄-CuO 磁性材料进行表征. 使用 JEOL FA200 型电子自旋共振顺磁波谱仪 (EPR) 对反应过程中产生的自由基进行鉴定.

2 结果与讨论

2.1 Fe₃O₄-CuO 磁性材料的 SEM-EDS 分析

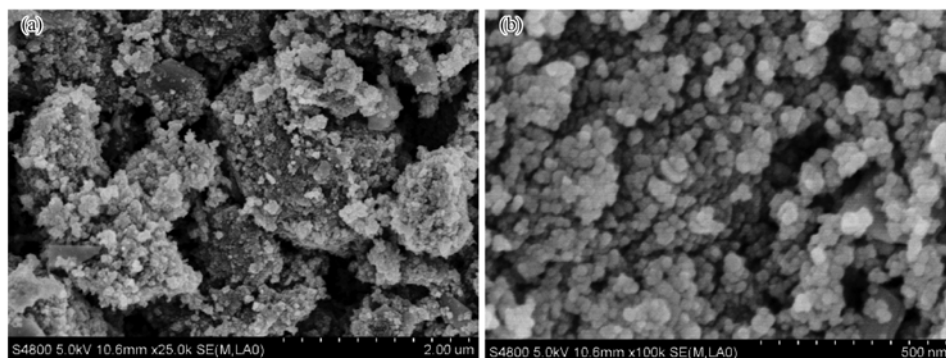
由图 1 可以看出 Fe₃O₄-CuO 颗粒呈现球状结构, 表面粗糙孔隙较多并且有明显的团聚现象. 表 2 的 EDS 结果显示了材料中不同元素的占比, 清晰地表明成功合成出 Fe₃O₄-CuO 磁性材料.

表 2 Fe₃O₄-CuO 中不同元素的含量

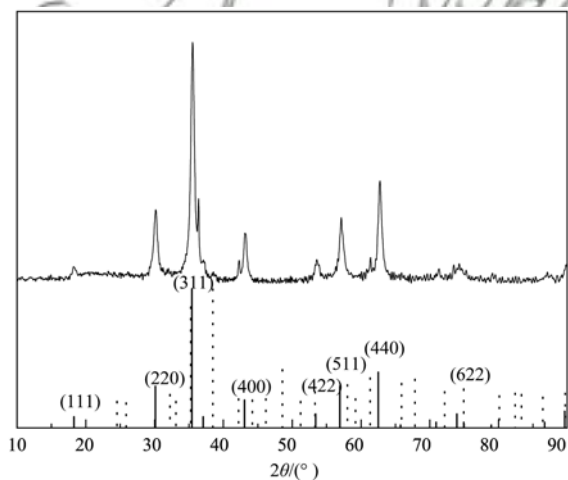
Table 2 Content of different elements in Fe ₃ O ₄ -CuO		
元素	元素质量占比/%	原子数占比/%
C	7.06	15.12
O	37.11	59.67
Fe	44.14	20.33
Cu	11.29	4.57
S	0.39	0.31
总和	100	100

2.2 Fe₃O₄-CuO 磁性材料的 XRD 分析

Fe₃O₄-CuO 磁性材料的 XRD 衍射图谱如图 2

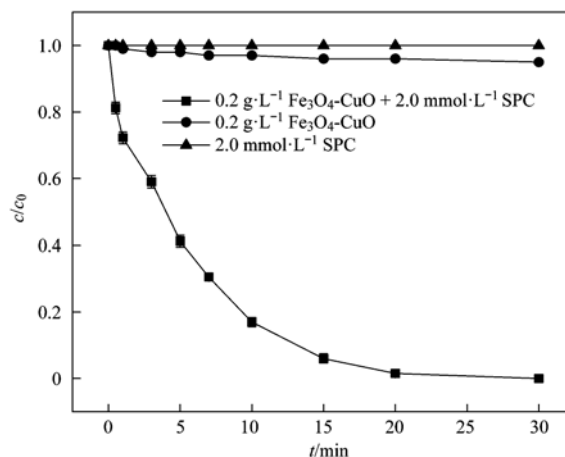
(a) $\times 25\,000$; (b) $\times 100\,000$ 图1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 材料的 SEM 图Fig. 1 SEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$

所示. 从中可以看出, 合成材料的衍射峰与磁铁矿型 Fe_3O_4 (JCPDS19-0629) 匹配度良好, 2θ 角分别在 18.3° 、 30.1° 、 35.4° 、 43.4° 、 53.1° 、 56.9° 、 62.5° 和 75.0° 处的衍射峰分别对应了磁铁矿型 Fe_3O_4 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 和 (622) 面的衍射峰. 在 38.5° 、 42.2° 、 61.3° 和 72.2° 处的衍射峰和氧化铜型 CuO (JCPDS44-0746) 匹配良好.

图2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 材料的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$

2.3 不同反应体系中 AO7 的降解情况

对 3 种体系降解 AO7 的能力进行对比实验, 结果如图 3. 当体系中仅投加 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 磁性材料时, 在 30 min 的总反应时长内, AO7 的去除率仅为 11%, 这主要是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 材料可以对 AO7 产生一定的吸附效果. 当体系中投加 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SPC 时, 相同时间内反应体系中 AO7 浓度未发生变化, 说明单独 SPC 并不能有效降解 AO7. 当同时投加 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 和 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SPC 时, 在 20 min 内去除率已经达到 100%, 两者显示出了明显的协同效果, 推测是因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 材料可以有效活化 SPC 溶于水后产生的 H_2O_2 , 产生自由基对 AO7



$[\text{AO7}]_0 = 0.10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 7.0$

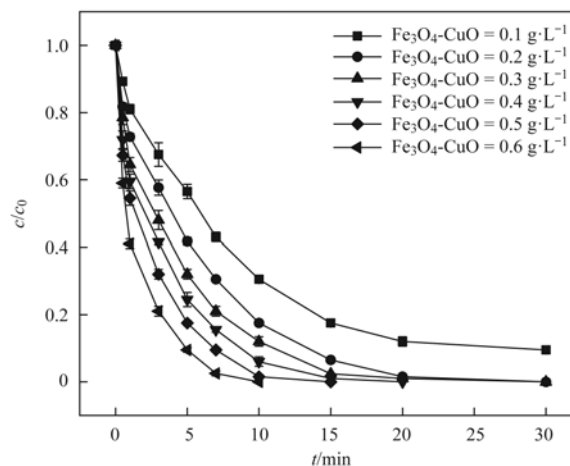
图3 不同体系中 AO7 的降解效果

Fig. 3 Degradation effect of AO7 under different systems

进行降解.

2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 投加量的影响

保持 SPC 与 AO7 的量比为 20:1, 改变 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 材料投加量以研究材料浓度对 AO7 降解实验的影响, 实验结果如图 4, 各组一级反应速率常数见表 3.



$[\text{AO7}]_0 = 0.10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{SPC}]_0 = 2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 7.0$

图4 不同材料投加量对 AO7 的降解效果

Fig. 4 Effect of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ loading on AO7 degradation

由图 4 可知, Fe₃O₄-CuO 材料在反应体系中起到活化 SPC 降解 AO7 的作用. 由表 3 可知, 反应的一级反应速率常数与材料投加量的升高呈线性关系. 随着材料投加量的上升, AO7 的降解速度明显

加快. 这主要是因为 Fe₃O₄-CuO 材料对 SPC 产生了活化效果, 随着材料投加量的上升, 更多的材料提供了更多的反应位点, SPC 被活化的速度加快从而提高了 AO7 的降解速度.

表 3 不同 Fe₃O₄-CuO 投加量的一级反应速率常数
Table 3 Reaction rate constants at different Fe₃O₄-CuO loadings

项目	Fe ₃ O ₄ -CuO/g·L ⁻¹					
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
K _{abs} /min ⁻¹	0.106 8	0.168 2	0.229 0	0.289 7	0.373 6	0.434 1

2.5 SPC 投加量的影响

保持 Fe₃O₄-CuO 材料投加量为 0.2 g·L⁻¹, 逐步增加 SPC 投加量, 以研究氧化剂投加量对 AO7 降解的影响, 实验结果如图 5, 各组一级反应速率常数见表 4.

由表 4 可知当 SPC 投加量由 1.0 mmol·L⁻¹ SPC 上升到 3.0 mmol·L⁻¹ 时, 反应速率常数由 0.064 1 min⁻¹ 上升到了 0.213 3 min⁻¹, 这是因为当 SPC 溶于水后会产生大量的 H₂O₂ [式(1)], 随着投加量的上升, 由 Fe₃O₄-CuO 材料活化 H₂O₂ 产生的自由基增多, 加快了反应的进行; 同时随着 SPC 投加量的上升, 当 SPC 完全溶于水后反应体系的 pH 值会发生变化, 由 SPC 浓度 1.0 mmol·L⁻¹ 时的 pH = 9.62 上升到 3.0 mmol·L⁻¹ 的 pH = 9.92. 反应体系中 pH 的增大同样会加快 H₂O₂ 被活化的速度, 具体过程见 2.6 节反应体系中 pH 影响讨论.

当 SPC 投加量上升至 4.0 mmol·L⁻¹ 时, 反应速率增加的速度开始减缓, 仅上升到 0.228 3 min⁻¹; 投加量继续上升后反应反而受到抑制, 当投加量为 5 mmol·L⁻¹ 反应速率下降到 0.123 8 min⁻¹, 继续增大至 6.0 mmol·L⁻¹ 时反应速率下降到 0.100 0 min⁻¹. 这是因为当溶液中过量的 H₂O₂ 被材料活化产生·OH, 此时反应体系中过量的·OH 会发生自我猝灭

[式(2)], 同时会与 H₂O₂ 反应生成 O₂⁻· [式(3)], 产生的 O₂⁻· 进一步消耗·OH 反应生成 O₂ [式(4)]. 这些反应均会消耗·OH, 对 AO7 的降解产生抑制作用^[16~18].

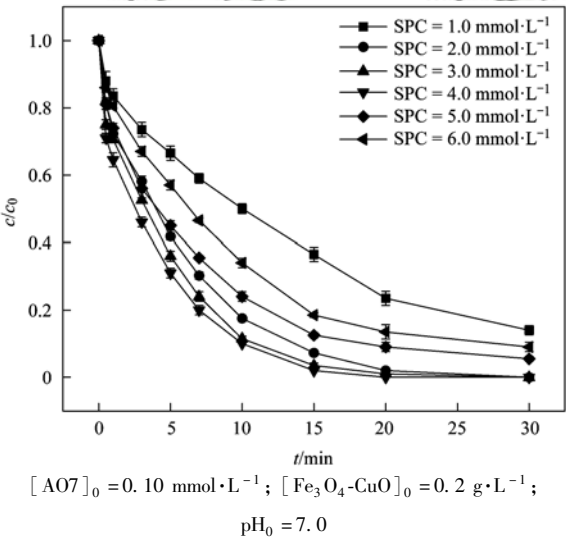
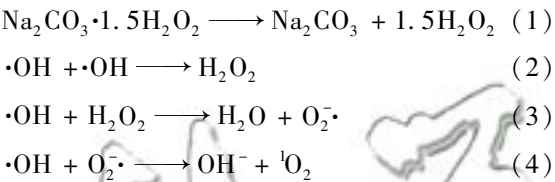


图 5 不同氧化剂投加量对 AO7 的降解效果

Fig. 5 Degradation effect of AO7 under different amounts of oxidant

表 4 不同 SPC 投加量的一级反应速率常数

Table 4 Reaction rate constant under different SPC concentration

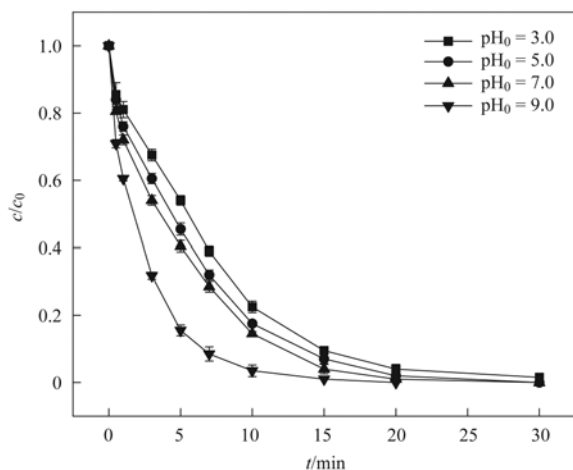
项目	SPC/mmol·L ⁻¹					
	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
K _{abs} /min ⁻¹	0.064 1	0.168 2	0.213 3	0.228 3	0.123 8	0.100 0

2.6 反应体系中初始 pH 的影响

控制 AO7、Fe₃O₄-CuO 和 SPC 的初始浓度, 改变反应初始 pH 值, 以研究 pH 对反应的影响, 实验结果如图 6. 在反应中测量溶液 pH 值的变化情况, 结果如图 7. 采用质量滴定法测量材料的零电荷点 (pH_{PZC})^[19], 结果如图 8.

由图 6 可知, 随着初始 pH 的增大, AO7 的脱色速度逐渐加快, pH = 9.0 时效果最好. 由图 7 可知, 由于 SPC 具有较强的缓冲能力, 无论初始 pH 值大

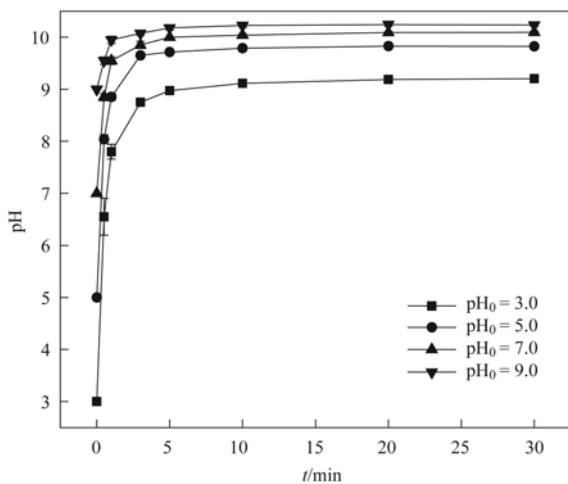
小, 均能快速在反应液中形成碱性环境, 且 pH 值均大于 Fe₃O₄-CuO 的零电荷点 6.02. 当溶液 pH > pH_{PZC} 时, 材料表面带负电荷, 而 AO7 为阴离子染料, 所以物质间的静电作用力不是造成不同初始 pH 条件下降解速度不同的主要原因. 根据研究表明, 在碱性条件下, H₂O₂ 会被电离形成氢过氧化物阴离子 HO₂⁻ [式(5)], 并被分解产生活性氧物种, 如羟基自由基·OH [式(6)]、超氧自由基 O₂⁻· [式(7)] 和单线态氧 ¹O₂ [式(8)]^[20, 21]. SPC 溶于水所提供的碱性



$[AO7]_0 = 0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}]_0 = 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{SPC}]_0 = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 6 不同初始 pH 对 AO7 降解的影响

Fig. 6 Effects of initial pH on AO7 degradation

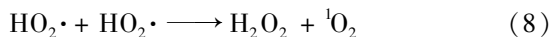
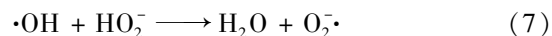
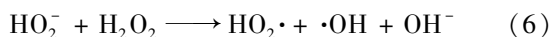


$[AO7]_0 = 0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}]_0 = 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{SPC}]_0 = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 7 反应中 pH 值的变化情况

Fig. 7 Variation of pH values

环境加快了自由基的产生,有利于 AO7 更加快速地降解。



2.7 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}/\text{SPC}$ 体系自由基猝灭实验

为考察 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}/\text{SPC}$ 体系降解 AO7 的反应机制,进行自由基猝灭实验,结果如图 9。SPC 溶于水后产生 H_2O_2 ,一般认为会被活化产生 $\cdot\text{OH}$ 。叔丁醇(TBA)是 $\cdot\text{OH}$ 的优良猝灭剂,TBA 与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率可达 $(3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[22],常用于鉴定反应体系中是否产生了 $\cdot\text{OH}$ 。当投加 0、50 和 500 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 叔丁醇时,反应 30 min 后 AO7 去除率分

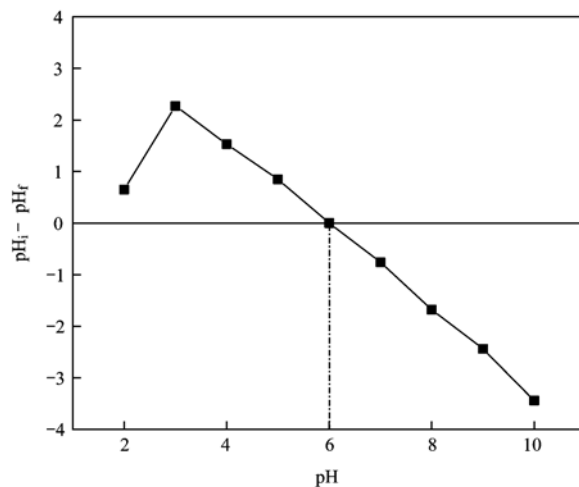
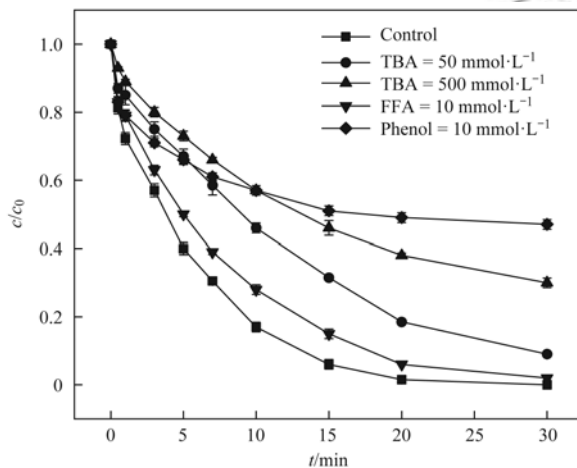


图 8 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 材料 pH_{PZC} 的测量

Fig. 8 pH_{PZC} of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$



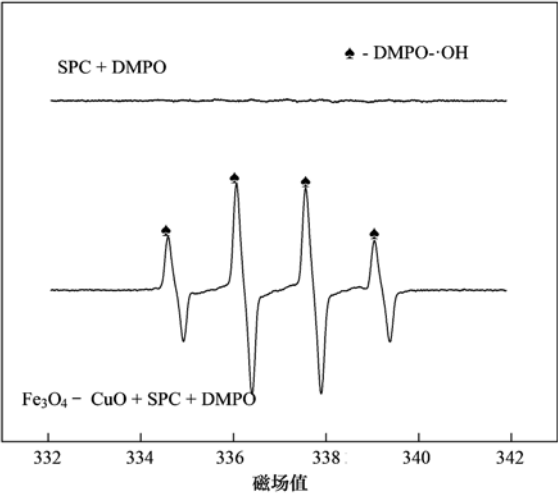
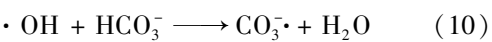
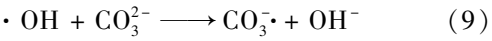
$[AO7]_0 = 0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}]_0 = 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{SPC}]_0 = 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 7.0$

图 9 不同自由基抑制剂对 AO7 降解的影响

Fig. 9 Effects of radical quenchers on AO7 degradation

别为 100%、91% 和 70%,实验结果说明在溶液中游离的 $\cdot\text{OH}$ 对 AO7 的降解有一定作用。同时反应体系中可能出现单线态氧(${}^1\text{O}_2$),而糠醇(FFA)通常被认为是 ${}^1\text{O}_2$ 的有效猝灭剂,其反应速率常数为 $1.2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[23]。当糠醇投加量为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,30 min 反应时间内 AO7 去除率依旧达到了 98%,说明 ${}^1\text{O}_2$ 不是导致 AO7 降解的主要原因。苯酚(Phenol)对 $\cdot\text{OH}$ 反应速率比叔丁醇更高,达到了 $6.6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[24]。不同于叔丁醇的亲水特性,组成苯酚分子的苯基具有疏水性导致苯酚更加容易聚集在材料表面,而被当作非均相体系中的自由基清除剂^[25]。当投加 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚时,30 min 反应时间内 AO7 的去除率仅有 53%,反应被极大抑制。从而可以判断 AO7 的降解主要由 $\cdot\text{OH}$ 完成并且反应主要聚集在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 的表面。使用 DMPO 作为捕获剂捕获反应中的自由基,使用 EPR 进行检测,实

验结果如图 10, 观察到了 DMPO-·OH 加合物(具有 $a_N = a_H = 14.9\text{ G}$ 的超精细分裂常数), 进一步证实了 Fe₃O₄-CuO/SPC 体系中确实会产生 ·OH 从而降解 AO7. 但这些自由基猝灭剂均不能完全抑制 AO7 的降解, 这可能是因为 SPC 溶于水产生大量的 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 离子, 和 ·OH 反应生成 CO₃·^[-26] [式 (9) 和 (10)], 对 AO7 有一定降解作用^[27].



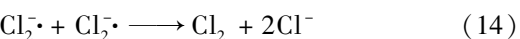
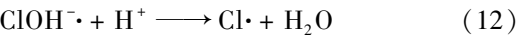
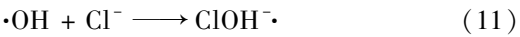
[Fe₃O₄-CuO]₀ = 0.2 g·L⁻¹; [SPC]₀ = 2.0 mmol·L⁻¹; pH₀ = 7.0

图 10 EPR 测试

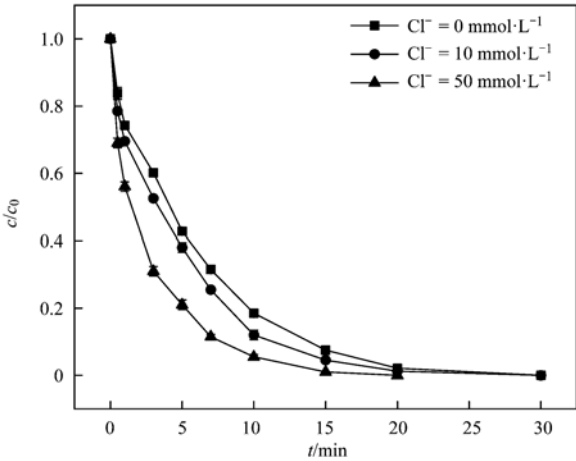
Fig. 10 Electron paramagnetic resonance experiment

2.8 废水 Cl⁻ 离子和腐殖酸对反应体系的影响

印染废水一般含有较高的 NaCl 含量, 其中 Cl⁻ 对高级氧化反应有较大的影响. 图 11 可以看出, 随着 Cl⁻ 投加量的增大, 反应速度明显加快. 由表 5 可以看出, 一级反应速率常数的增加与 Cl⁻ 浓度的升高呈线性关系. 这可能是因为 Cl⁻ 存在的情况下产生了次氯酸或氯气 [式 (11) ~ (15)]^[28~30], 这是一种优秀的偶氮染料漂白剂^[31], 从而加快了 AO7 的氧化降解.



实际生产废水中含有天然有机质 (NOM) 也会对反应过程产生影响, 在反应体系中添加腐殖酸以模拟实际水体中 Fe₃O₄-CuO/SPC 体系对 AO7 的降解能力. 由图 12 可知, 当腐殖酸投量分别为 10、20 和 50 mg·L⁻¹ 时, 30 min 内 AO7 去除率为 97%、95% 和 90%. 这主要是因为 NOM 会消耗反应体系中的自由基, 从而抑制 AO7 的降解速度.

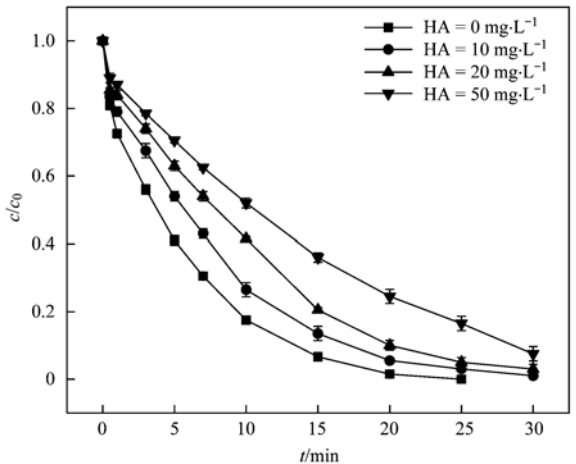


[AO7]₀ = 0.10 mmol·L⁻¹; [Fe₃O₄-CuO]₀ = 0.2 g·L⁻¹;

[SPC]₀ = 2.0 mmol·L⁻¹; pH₀ = 7.0

图 11 Cl⁻ 含量对 AO7 降解的影响

Fig. 11 Effect of Cl⁻ concentration on AO7 degradation



[AO7]₀ = 0.10 mmol·L⁻¹; [Fe₃O₄-CuO]₀ = 0.2 g·L⁻¹;

[SPC]₀ = 2.0 mmol·L⁻¹; pH₀ = 7.0

图 12 HA 含量对 AO7 降解的影响

Fig. 12 Effect of humic acid concentration on AO7 degradation

表 5 不同 Cl⁻ 浓度下的一级反应速率常数

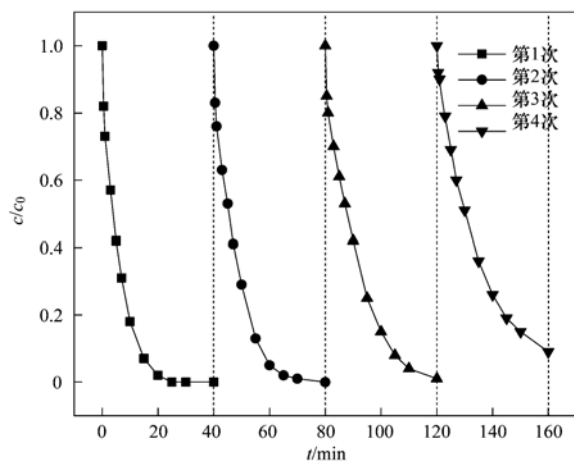
Table 5 Reaction rate constant under different Cl⁻ concentration

项目	Cl ⁻ /mmol·L ⁻¹		
	0	10	50
K _{abs} /min ⁻¹	0.166 5	0.200 3	2.288 9

2.9 Fe₃O₄-CuO 材料重复利用实验

在实际运用中, Fe₃O₄-CuO 磁性材料的重复利用性能至关重要, 是衡量活化剂性能的主要指标. 为了评价 Fe₃O₄-CuO 的重复利用性能, 将反应后的材料使用磁铁与反应液分离并用去离子水和无水乙醇清洗烘干后再次用于 AO7 降解实验, 结果如图 13. 在第 2 次使用中, 在 30 min 反应时间内依旧可以达到 100% 的降解率, 在第 3 次使用中 30 min 降解率为 97%, 依旧保持了良好的活化性能. 在第 4 次使用中 30 min 降解率降低到 91%. 这可能是因为由两个

原因导致:一是经过多次使用,反应中 AO7 及其降解产物会吸附在材料表面,降低材料的空隙及比表面积,从而影响了 SPC 与活性位点的接触,降低反应速率^[32];二是在反应过程中 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 材料可能发生离子渗滤从而降低材料的催化能力. 取重复利用性实验中第一次反应结束后的反应液经 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤头过滤后加入硝酸酸化测量游离金属离子含量. 实验结果显示未能检出 Fe 的渗滤,而 Cu 的含量为 $0.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,因此 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 材料中的 Cu 的渗滤也是造成催化活性下降的原因之一.



$[\text{AO7}]_0 = 0.10\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}]_0 = 0.2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;
 $[\text{SPC}]_0 = 2.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 7.0$

图 13 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 重复使用对 AO7 降解的效果

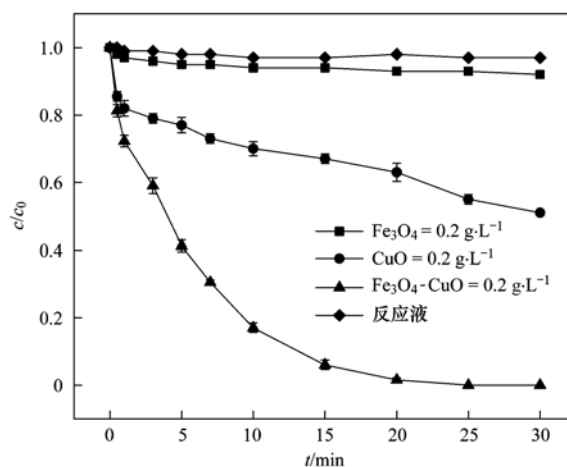
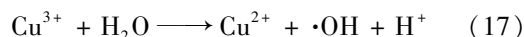
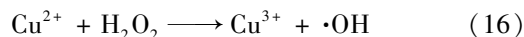
Fig. 13 Reusability of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ for AO7 degradation

2.10 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 中各组分对 AO7 降解的效果

为验证 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 各组分的活化效果,分别制备了 Fe_3O_4 和 CuO 进行对比实验,结果如图 14. 当 Fe_3O_4 投加量为 $0.2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Fe_3O_4 在 30 min 反应时间内对 AO7 仅有微弱的去除作用. 当投加 $0.2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CuO 时,在相同时间内对 AO7 的去除率也仅有 49%,并且这是在 CuO 含量远远高于投加量 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 材料中 CuO 的含量时才能实现. 在重复利用性试验过程中,检测到反应液中 Cu 的含量为 $0.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,为了考察渗滤的 Cu 在反应体系中的作用,将反应液除去 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 材料后再次投加 AO7 与 SPC,实验结果如图 14. 从图中可以发现在去除材料的反应液并不能有效活化 SPC 降解 AO7,这主要是因为材料粒径较小,反应液中的 Cu 可能主要以 CuO 而非 Cu 离子的形式存在. 反应液进入 AAS 前经硝酸酸化处理后检出 Cu 离子 $0.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度,但这一浓度的 CuO 并不能有效活化 SPC 降解 AO7.

本实验结果表明单一的 Fe_3O_4 和 CuO 对 AO7 的去除效率远不及 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$,合成的材料具有显

著的协同效果. 催化剂的协同效应可能是由于固态的 Fe^{2+} 还原 Cu^{3+} ,推测具体过程如下:固相中的 Cu^{2+} 与溶液中的双氧水反应生成 Cu^{3+} 和 $\cdot\text{OH}$ [式 (16)]^[15],不稳定的 Cu^{3+} 和 H_2O 反应继续生成 $\cdot\text{OH}$ ^[33] [式 (17)] 的同时也会迅速的被固态的 Fe^{2+} 还原为 Cu^{2+} 从而大大提高了 CuO 的催化效果. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 材料不仅可以利用磁性对材料方便地进行回收利用,更表现出双金属协同对单独 Fe_3O_4 和 CuO 的催化性能优势,具有更加广阔的应用前景.



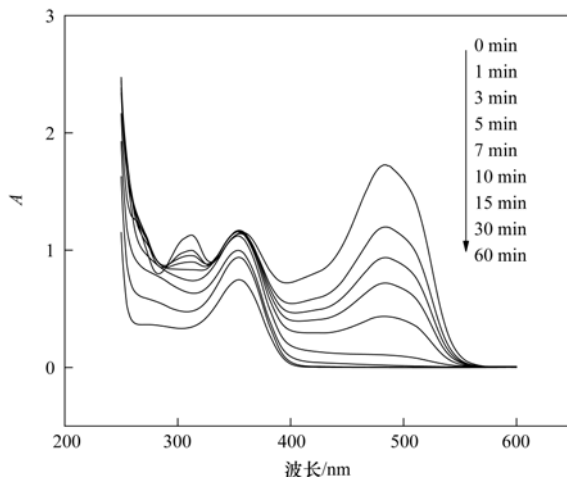
$[\text{AO7}]_0 = 0.10\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{SPC}]_0 = 2.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 7.0$

图 14 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 中各组分对 AO7 降解的效果

Fig. 14 Effect of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ components on AO7 degradation

2.11 AO7 降解过程及矿化

为了进一步了解 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO/SPC}$ 体系降解 AO7 的矿化能力以及反应过程,进行 UV-vis 光谱扫描和 TOC 测试. 图 15 显示了降解过程中 AO7 的光谱变化情况. AO7 主要含有 310、430 和 484 nm 这



$[\text{AO7}]_0 = 0.10\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}]_0 = 0.2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;

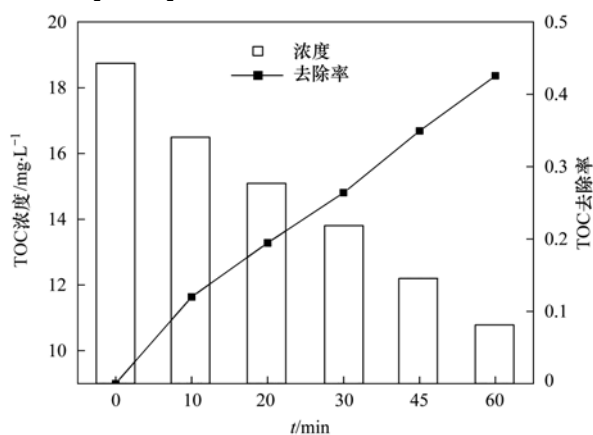
$[\text{SPC}]_0 = 2.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 7.0$

图 15 AO7 降解过程紫外可见光谱变化

Fig. 15 Changes in UV-vis spectra during AO7 degradation

3 个主要的特征峰, 分别对应萘环和偶氮键发色基团^[34]. 随着反应的进行, 484 nm 处的吸收峰快速下降, 说明发色基团被快速氧化, 有良好的脱色效果; 随着反应时间的延长, 位于 310 nm 处萘环结构的特征峰也逐渐下降, 说明该体系可以继续氧化 AO7 降解的中间产物, 具有一定的矿化能力.

图 16 显示了该体系矿化 AO7 的能力, 随着反应的持续进行, 至 60 min 时 TOC 已经由 $18.79 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降到 $10.82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 矿化率达到 42.5%. 结合光谱扫描推测 AO7 显色的偶氮键和萘环被氧化后生成以苯环为主体的芳香族化合物, 并且部分中间产物能够进一步降解为小分子有机物并最终矿化为 CO_2 和 H_2O .



$[\text{AO7}]_0 = 0.10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}]_0 = 0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;
 $[\text{SPC}]_0 = 4.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 7.0$

图 16 TOC 降解趋势

Fig. 16 TOC removal trends during AO7 degradation

3 结论

(1) 采用一步水热法合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 磁性材料, 该材料可以活化 SPC 用以降解偶氮染料 AO7, 具有良好的脱色效果, 并有较好的矿化作用.

(2) 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}/\text{SPC}$ 体系中, AO7 的脱色效率随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 的投加量、SPC 投加量、初始 pH 以及 Cl^- 浓度的增大而加快, 但过高的 SPC 投加量反而会抑制反应的速度.

(3) 降解反应主要由在催化剂表面产生的 $\cdot\text{OH}$ 引起, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 中 Fe 与 Cu 双金属的氧化还原反应增强了 CuO 的催化活性, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ 具有良好的重复利用性.

参考文献:

[1] Liu H N, Li G T, Qu J H, *et al.* Degradation of azo dye acid orange 7 in water by Fe^0 /granular activated carbon system in the presence of ultrasound [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **144**(1-2): 180-186.

[2] Du C M, Shi T H, Sun Y W, *et al.* Decolorization of acid orange 7 solution by gas-liquid gliding arc discharge plasma [J]. *Journal*

of Hazardous Materials, 2008, **154**(1-3): 1192-1197.

[3] Azam A, Hamid A. Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid orange 7 by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **133**(1-3): 167-171.

[4] Bokare A D, Choi W. Review of iron-free fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **275**: 121-135.

[5] Wang N N, Zheng T, Zhang G S, *et al.* A review on fenton-like processes for organic wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4**(1): 762-787.

[6] Ma J, Xia X C, Ma Y, *et al.* Stability of dissolved percarbonate and its implications for groundwater remediation [J]. *Chemosphere*, 2018, **205**: 41-44.

[7] Fu X R, Gu X G, Lu S G, *et al.* Benzene depletion by Fe^{2+} -catalyzed sodium percarbonate in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **267**: 25-33.

[8] Fu X R, Gu X G, Lu S G, *et al.* Benzene oxidation by Fe(III) -activated percarbonate: Matrix-constituent effects and degradation pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **309**: 22-29.

[9] Li L, Huang J, Hu X B, *et al.* Activation of sodium percarbonate by vanadium for the degradation of aniline in water: mechanism and identification of reactive species [J]. *Chemosphere*, 2019, **215**: 647-656.

[10] Miao Z W, Gu X G, Lu S G, *et al.* Enhancement effects of chelating agents on the degradation of tetrachloroethene in Fe(III) catalyzed percarbonate system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **281**: 286-294.

[11] Danish M, Gu X G, Lu S G, *et al.* Effect of solution matrix and pH in Z-nZVI-catalyzed percarbonate system on the generation of reactive oxygen species and degradation of 1, 1, 1-trichloroethane [J]. *Water Science & Technology Water Supply*, 2017, **17**(6): 1568-1578.

[12] 戴竹青, 梁路, 王明新, 等. 纳米四氧化三铁/过碳酸钠降解 DDTs 及降解产物 [J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(4): 1183-1190.

Dai Z Q, Liang L, Wang M X, *et al.* Degradation of DDTs by nano Fe_3O_4 /sodium percarbonate and their degradation products [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(4): 1183-1190.

[13] Danish M, Gu X G, Lu S G, *et al.* Efficient transformation of trichloroethylene activated through sodium percarbonate using heterogeneous zeolite supported nano zero valent iron-copper bimetallic composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **308**: 396-407.

[14] Liang H Y, Zhang Y Q, Huang S B, *et al.* Oxidative degradation of *p*-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **218**: 384-391.

[15] Lei Y, Chen C S, Tu Y J, *et al.* Heterogeneous degradation of organic pollutants by persulfate Activated by $\text{CuO-Fe}_3\text{O}_4$: mechanism, stability, and effects of pH and bicarbonate ions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(11): 6838-6845.

[16] Cui H, Gu X G, Lu S G, *et al.* Degradation of ethylbenzene in aqueous solution by sodium percarbonate activated with EDDS-Fe(III) complex [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **309**: 80-88.

[17] Qiang Z M, Chang J H, Huang C P. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions [J]. *Water Research*, 2002, **36**(1): 85-94.

[18] Buxton C V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons,

- hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, **17**(2): 513-886.
- [19] Mezohegyi G, Gonçalves F, Órfão J J M, *et al.* Tailored activated carbons as catalysts in biodecolourisation of textile azo dyes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **94**(1-2): 179-185.
- [20] Gould J M. Studies on the mechanism of alkaline peroxide delignification of agricultural residues [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1985, **27**(3): 225-231.
- [21] Wright P, Abbot J. The oxidation of cinnamaldehyde with alkaline hydrogen peroxide[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1993, **25**(11): 901-911.
- [22] Liang C J, Su H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(11): 5558-5562.
- [23] Yang Z, Jin J, Yuan G, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: a novel nonradical oxidation process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(21): 12941-12950.
- [24] Yang S Y, Yang X, Shao X, *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.
- [25] 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.
- [26] Li Y, Li L, Chen Z X, *et al.* Carbonate-activated hydrogen peroxide oxidation process for azo dye decolorization: process, kinetics, and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2018, **192**: 372-378.
- [27] Long C, Wei M Y, Huang L H, *et al.* Efficient H_2O_2 oxidation of organic dyes catalyzed by simple copper (II) ions in bicarbonate aqueous solution [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(9): 3478-3485.
- [28] Fei G, 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.
- [29] Huang Y, Wang Z H, Liu Q Z, *et al.* Effects of chloride on PMS-based pollutant degradation: a substantial discrepancy between dyes and their common decomposition intermediate (phthalic acid)[J]. *Chemosphere*, 2017, **187**: 338-346.
- [30] Zhang W Q, Zhou S Q, Sun J L, *et al.* Impact of chloride ions on UV/ H_2O_2 and UV/persulfate advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(13): 7380-7389.
- [31] Wang Z H, Yuan R X, Guo Y G, *et al.* Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by Co^{2+} /oxone reagent: kinetic analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3): 1083-1087.
- [32] 夏文君, 刘锋, 郝尚斌, 等. 石墨烯负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解金橙 G [J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2202-2210.
- Xia W J, Liu F, Hao S B, *et al.* Degradation of OG with peroxymonosulfate activated by a MnFe_2O_4 -graphene hybrid[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2202-2210.
- [33] Pham A N, Xing G W, Miller C J, *et al.* Fenton-like copper redox chemistry revisited: Hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, **301**: 54-64.
- [34] Wang K, Zhang J Y, Lou L P, *et al.* UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO_2 particles: The influence of inorganic anions[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **165**(1-3): 201-207.

CONTENTS

PM _{2.5} Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning	LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, <i>et al.</i> (1513)
Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities	LI Rui, LI Qing, XU Jian, <i>et al.</i> (1520)
Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models	HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (1535)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM _{2.5} in Beijing and Six Surrounding Cities	ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, <i>et al.</i> (1544)
Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period	LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, <i>et al.</i> (1550)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu	WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1561)
Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer	YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (1573)
Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry	WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, <i>et al.</i> (1582)
Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants	DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1589)
Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China	ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, <i>et al.</i> (1594)
Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea	YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, <i>et al.</i> (1607)
Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaoqing River Estuary in Recent Ten Years	FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, <i>et al.</i> (1619)
Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province	MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, <i>et al.</i> (1629)
Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir	MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, <i>et al.</i> (1636)
Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province	ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (1648)
Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland	WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (1657)
Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (1666)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake	ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1676)
Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone	LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684)
Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar	DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (1692)
Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments	YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (1700)
Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing	CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, <i>et al.</i> (1709)
3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment	HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, <i>et al.</i> (1716)
Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO ₂ Ceramic Ring Particle Electrode	SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, <i>et al.</i> (1725)
Degradation of A07 with Magnetic Fe ₃ O ₄ -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System	XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (1734)
Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism	SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, <i>et al.</i> (1743)
Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation	ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, <i>et al.</i> (1752)
Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue	CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, <i>et al.</i> (1761)
Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II)	BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, <i>et al.</i> (1770)
Construction and Denitrification Performance of A ² /O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System	LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, <i>et al.</i> (1779)
Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants	YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, <i>et al.</i> (1787)
Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor	WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (1794)
Realization Process of Nitrification and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment	ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, <i>et al.</i> (1801)
Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs	CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (1808)
Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO ₂) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge	YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, <i>et al.</i> (1816)
Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities	LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, <i>et al.</i> (1825)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests	HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, <i>et al.</i> (1838)
Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China	YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, <i>et al.</i> (1847)
Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi	CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, <i>et al.</i> (1855)
Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing	WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, <i>et al.</i> (1864)
Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar	LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, <i>et al.</i> (1871)
Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer	XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, <i>et al.</i> (1880)
Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil	DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888)
Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals	YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, <i>et al.</i> (1904)
Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland	YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914)
Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field	ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (1921)
Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw	XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (1930)
Effect and Approach of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar to Improve Coastal Saline Soil	WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, <i>et al.</i> (1941)
Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert	MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, <i>et al.</i> (1950)
Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation	LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, <i>et al.</i> (1960)
Consumption Capacity of N ₂ O in Paddy Soil and the Response Mechanism of <i>nosZ-I</i> -containing Communities	GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1968)
Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei	CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976)
Relationship Between Urban Industrialization and PM _{2.5} Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC	LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, <i>et al.</i> (1987)