

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.6
第41卷 第6期

目次

基于SPAMS的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源	林秋菊, 徐娇, 李梅, 王伟, 史国良, 冯银厂 (2505)
南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析	杨笑影, 曹芳, 林煜棋, 章炎麟 (2519)
西安市PM _{2.5} 中水溶性离子的季节变化特征	黄含含, 王羽琴, 李升苹, 陈庆彩 (2528)
新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响	刘会斌, 迪丽努尔·塔力甫, 王新明, 张潇潇, 王威, 阿布力克木·阿不力孜, 买里克扎提·买合木提, 刘伟 (2536)
长秋季生物物质燃烧对PM _{2.5} 中WSOC吸光性的影响	孟德友, 曹芳, 翟晓瑶, 张世春, 章炎麟 (2547)
2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源	王倩 (2555)
南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	曹梦瑶, 林煜棋, 章炎麟 (2565)
郑州市春季大气污染过程VOCs特征、臭氧生成潜势及源解析	任义君, 马双良, 王思维, 于世杰, 李一丹, 张瑞芹, 尹沙沙 (2577)
上甸子区域背景站VOCs污染特征及其对臭氧生成贡献	韩婷婷, 李颖若, 邱雨露, 何迪, 王焱, 马志强 (2586)
北京市餐饮业大气污染物排放特征	孙成一, 白画画, 陈雪, 翟翼飞, 高启天, 何万清, 聂磊, 石爱军, 李国傲 (2596)
北京市农业机械排放因子与排放清单	王凯, 樊守彬, 亓浩云 (2602)
北京市土壤风蚀扬尘排放因子本地化	李贝贝, 黄玉虎, 毕晓辉, 刘李阳, 秦建平 (2609)
基于MODIS_C061的长三角地区AOD与Angström指数时空变化分析	张颖蕾, 崔希民 (2617)
环渤海地区2,4,4'-三氯联苯的多介质归趋模拟	张毅, 马艳飞, 宋帅, 吕永龙, 张盛, 吴强 (2625)
岗南水库沉积物间隙水有色溶解有机物的时空分布特征及差异分析	周石磊, 孙悦, 苑世超, 彭瑞哲, 刘世崇, 岳奇丞, 张航, 王周强, 李再兴, 罗晓 (2635)
“河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析	李悦昭, 陈海洋, 孙文超 (2646)
伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价	姜时欣, 翟付杰, 张超, 王蒙蒙, 单保庆 (2653)
典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析	赵然, 韩志伟, 申春华, 张水, 涂汉, 郭永丽 (2664)
沉积物参与氮磷脉冲式输入对太湖水体营养盐浓度和藻类生长的影响	陈洁, 许海, 詹旭, 许笛, 朱广伟, 朱梦圆, 李鹏飞, 康丽娟 (2671)
丰水期东洞庭湖超微型浮游藻类时空分布特征及其影响因素	李胜男, 陈豪宇, 彭华, 李芸君, 朱坚, 简燕, 纪雄辉 (2679)
胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用	王振方, 韩子玉, 王梦雪, 马逸驰, 王婷, 王丽卿, 张玮 (2688)
不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较	桑雨璇, 杨珈乐, 熊怡, 尹文博, 汪华, 王和云 (2698)
过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用	张帅, 李大鹏, 丁玉琴, 徐楚天, 许鑫澎, 孙培荣, 赵哲豪, 黄勇 (2706)
基于区域DNDC的稻田轮作氮素空间分异与驱动分析:以晋江流域为例	王亚楠, 祝伟, 祁新华, 范水生 (2714)
不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (2727)
高晶度Mn-Fe LDH催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料RBK5	李立, 吴丽颖, 董正玉, 王霖, 张倩, 洪俊明 (2736)
Fe-cyclam/H ₂ O ₂ 体系催化降解罗丹明B机制	余雨清, 陈翔宇, 蔡荣华, 黄歆珏, 陈曼 (2746)
微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以PANl/TiO ₂ -NTs为光阳极	卢忆, 周海珊, 彭瑞建, 叶杰旭, 陈建孟, 宋爽, 张士汉 (2754)
缺氧MBR-MMR处理海水养殖废水性能及膜污染特性	陈凡雨, 徐仲, 尤宏, 柳锋, 李之鹏, 陈其伟, 韩红卫 (2762)
HRT对改良式A ² /O-BAF反硝化除磷脱氮的影响	赵凯亮, 刘安迪, 南彦斌, 梁利民, 王云霞, 陈永志 (2771)
重金属Ni(II)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化	孙琪, 赵白航, 范飒, 周邦磊, 李玉璋 (2779)
异养硝化-好氧反硝化混合菌对尿素的去除及重金属和盐度的影响	王萌萌, 曹刚, 张迪, 冯乃亮, 潘涌璋 (2787)
火山岩填料曝气生物滤池的SNAD工艺启动特性及功能菌丰度演替	薛嘉俊, 张绍青, 张立秋, 李淑更, 姚海楠, 耿忠轩, 李鸿, 刘晓玲 (2796)
游离羟胺对两种典型亚硝态氮氧化菌活性的影响	沈琛, 张树军, 彭永臻 (2805)
死菌DNA对厌氧消化污泥中抗生素抗性基因及微生物群落分析的干扰	苏宇傲, 刘宏波, 毛秋燕, 张慧旻, 张衍, 刘和 (2812)
中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价	陈文轩, 李茜, 王珍, 孙兆军 (2822)
土壤环境质量预警体系构建与应用	李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿 (2834)
不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系	毛霞丽, 邱志腾, 张爽, 沈倩, 章明奎 (2842)
长期施肥稻田土壤胞外酶活性对底物可利用性的响应特征	宁玉菲, 魏亮, 魏晓梦, 祝贞科, 袁红朝, 葛体达, 吴金水 (2852)
生物质炭对磷富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响	黄洋, 郭晓, 胡学玉 (2861)
基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉铅污染特征及健康风险评价	肖冰, 薛培英, 韦亮, 刘成程, 高培培, 樊利敏, 杜佳燕, 刘文菊 (2869)
重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素	胡青青, 沈强, 陈飞, 尹炳, 邹宏光, 庄红娟, 张世文 (2878)
新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果	陈兆进, 李英军, 邵洋, 林立安, 徐鸽, 陈彦, 田伟, 姚伦广, 韩辉 (2889)
三峡消落带适生植物根系活动调控土壤养分与细菌群落多样性特征	李丽娟, 李昌晓, 陈春桦, 杨治华, 陈雪梅 (2898)
滇池水中细菌和古菌氮代谢功能基因的空间分布	张宇, 左剑恶, 王丝可, Alisa Salimova, 李爱军, 李玲玲 (2908)
模拟升温对冰川前缘地微生物种群的影响	王愉琬, 马安周, 种国双, 谢飞, 周汉昌, 刘国华, 庄国强 (2918)
水肥气耦合对温室番茄土壤N ₂ O排放及番茄产量的影响	商子惠, 蔡焕杰, 陈慧, 孙亚楠, 李亮, 朱艳, 王晓云 (2924)
矸石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用	尚誉, 杨丰隆, 宁夏, 董铁茹, 桑楠 (2936)
海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价	汪慧娟, 旷泽行, 周贤, 覃晓青, 黄洪辉 (2942)
春季北京市河流大型底栖动物群落结构特征及影响因素分析	贺玉晓, 李珂, 任玉芬, 王思琪, 方文颖 (2951)
热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估	蔡朝卉, 楚沉静, 郑浩, 罗先香, 李锋民 (2963)
长江经济带交通碳排放测度及其效率格局(1985~2016年)	蒋自然, 金环环, 王成金, 叶士琳, 黄艳豪 (2972)
《环境科学》征订启事(2595) 《环境科学》征稿简则(2687) 信息(2697, 2713, 2811)	

高晶度 Mn-Fe LDH 催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料 RBK5

李立^{1,2}, 吴丽颖^{1,2}, 董正玉^{1,2}, 王隼^{1,2}, 张倩^{1,2}, 洪俊明^{1,2*}

(1. 华侨大学化工学院, 厦门 361021; 2. 福建省工业废水生化处理工程技术研究中心, 厦门 361021)

摘要: 采用改进的共沉淀结合水热法制备高晶度锰铁层状双金属氢氧化物作为催化剂, 用于高效活化过一硫酸盐(PMS)降解活性黑5(RBK5)。通过X射线粉末衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱分析(EDS)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)以及X射线光电子能谱(XPS)对材料进行表征, 证明成功合成了结晶度高、层状结构突出的Mn-Fe LDH。同时探究了锰铁量比、催化剂投加量、PMS浓度和初始pH值等因素对RBK5的吸附效果、催化降解及反应动力学的影响。结果表明, 高晶度Mn-Fe LDH催化剂具有良好的吸附能力和高效的催化效率, 在 $n(\text{Mn})/n(\text{Fe})$ 比为1:1, 催化剂投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始pH为7时, RBK5($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)在90 min内降解率可达86%, 整个反应过程符合拟一级动力学($R^2 > 0.9$)。自由基猝灭实验表明, Mn-Fe LDH/PMS体系降解RBK5为 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 两种活性自由基共同作用的结果。反应前后催化剂的XPS分析表明Mn和Fe存在协同作用, Mn-Fe LDH的Mn(II)和Fe(III)与层间的 CO_3^{2-} 电荷平衡, 使其层状结构稳定, 从而促进了层状表面Mn和Fe的协同作用, 提高了Mn-Fe LDH对PMS的活化效率。三维荧光光谱(3D-EEM)和UV-Vis扫描光谱分析初步探讨了RBK5的降解过程。

关键词: 锰铁层状双金属氢氧化物(Mn-Fe LDH); 过一硫酸盐(PMS); 活性黑5; 协同作用; 高级氧化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2736-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201912100

Degradation of RBK5 by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate

LI Li^{1,2}, WU Li-ying^{1,2}, DONG Zheng-yu^{1,2}, WANG Ji^{1,2}, ZHANG Qian^{1,2}, HONG Jun-ming^{1,2*}

(1. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China; 2. Fujian Province Engineering Research Center of Industrial Wastewater Biochemical Treatment, Xiamen 361021, China)

Abstract: High crystallinity Mn-Fe LDH was synthesized by improved co-precipitation combined with the hydrothermal method and was utilized as a catalyst for peroxymonosulfate (PMS) activation to degrade reactive black 5. The high crystal purity and clear lamellar structure were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The operating parameters such as Mn/Fe molar ratio, catalyst dosage, PMS concentration, and initial pH value on the absorption efficiency, catalytic degradation, and reaction kinetics of RBK5 were also investigated. The results demonstrated that high crystallinity Mn-Fe LDH has good adsorption capacity and high catalytic efficiency. The degradation efficiency of RBK5 ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) could reach 86% within 90 min when the Mn/Fe molar ratio was 1, the catalyst dosage was $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the PMS concentration was $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, and the initial pH value was 7.0. The reaction process follows pseudo-first-order reaction kinetics ($R^2 > 0.9$). In addition, the quenching experiment indicated that $\text{SO}_4^{\cdot -}$ and $\cdot\text{OH}$ were the main active species that degraded RBK5 from the Mn-Fe LDH/PMS system. The XPS analysis of the catalyst before and after the reaction confirmed the synergistic effect between Mn and Fe. The charge balance between Mn(II) and Fe(III) on the LDH surface and CO_3^{2-} in layers stabilized the structure, thus promoting the synergistic effect of Mn and Fe on the lamellar surface and improving the activation efficiency of PMS by Mn-Fe LDH. Three-dimensional fluorescence and the UV-Vis scanning spectral analysis were preliminarily discussed to understand the degradation process of RBK5.

Key words: Mn-Fe layered double hydroxide (Mn-Fe LDH); peroxymonosulfate (PMS); reactive black 5; synergistic effect; advanced oxidation process

纺织印染行业的迅速发展使得染料废水的排放急剧增加, 其中活性黑5(RBK5)是一种应用广泛的活性偶氮染料^[1], 其偶氮基团稳定, 结构组成复杂, 传统水处理方法已难以达到去除要求^[2]。近年来, 以硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$)为强氧化活性物质的高级氧化技术成为降解有机污染物的研究热点^[3]。 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ (E_0 为2.5~3.1 V)相比于芬顿体系产生的 $\cdot\text{OH}$ (E_0 为1.9~2.7 V)具有更高的氧化还原电位^[4],

因此对难降解有机污染物有较高的降解效率。过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)是一种不对称氧化剂, 本身具有一定氧化性及还原性, 易被过渡金属活

收稿日期: 2019-12-15; 修订日期: 2020-01-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51978291); 华侨大学研究生科研创新基金项目(19013087053)

作者简介: 李立(1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理高级氧化, E-mail: 13375929507@163.com

* 通信作者, E-mail: jmhong@hqu.edu.cn

化产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[5],在实际污染物降解过程中更具有灵活性。

锰铁双金属催化剂对 PMS 有良好的催化效率,且具有无毒、廉价和环境友好等特点^[6],是当前的研究热点。Du 等^[7]制备多孔 Mn/Fe₃O₄ 立方体活化 PMS 降解双酚 A 降解率达 100%;Yang 等^[8]合成锰铁氧化物活化 PMS 降解四环素也表现出高效的降解率。然而,锰铁催化剂在制备方面存在结晶度及纯度较低的问题,同时催化效率也亟待提高^[9]。层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是一种由带正电荷($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$)主层和带负电荷(A^n-)夹层组成的碱性层状无机材料^[10],具有良好的吸附以及优异的催化能力^[11],可将催化反应发生在其层状表面,达到高效降解的效果且不易造成二次污染^[12~14]。Hou 等^[15]研究制备的 Mn-Fe LDH 通过层状表面 Mn 和 Fe 的协同作用,在活化 PMS 中表现出优异的催化能力,20 mg·L⁻¹的酸性橙 7 在 30 min 降解率为 97.56%。目前 Mn-Fe LDH 的合成方法均为传统的共沉淀法,该方法制备的 Mn-Fe LDH 由于铁的价态变化,引起了 Mn-Fe LDH 中结晶度、层状晶体颗粒成型较差等问题^[16]。

因此,本文率先采用改进的共沉淀结合水热法合成了高晶度 Mn-Fe LDH 作为催化剂,高效活化 PMS 降解偶氮染料活性黑 5(RBK5)。对 Mn-Fe LDH 的形貌结构进行表征,研究不同 Mn/Fe 量比 $[n(\text{Mn})/n(\text{Fe})]$ 、催化剂投加量、PMS 浓度和初始 pH 等因素对降解过程的影响,通过自由基猝灭实验和 XPS 实验探究 RBK5 的降解机制,并初步探索了 RBK5 的降解产物,对高级氧化技术处理难降解有机废水具有一定的参考价值。

1 材料与方法

1.1 材料

过一硫酸盐($\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$, PMS)购自上海麦克林生化科技有限公司, RBK5(纯度>99%)购自中国台湾 Everlight 化学公司,氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H_2SO_4)、碳酸钠(Na_2CO_3)、氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、甲醇(methanol)、叔丁醇(TBA)和苯酚(phenol)均购自汕头市西陇科学股份有限公司。以上化学试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 催化剂制备

采用改进的共沉淀结合水热法合成高晶度 Mn-Fe LDH。称取总量为 0.1 mol·L⁻¹的氯化铁、氯化锰溶于 100 mL 的去离子水中,得到溶液 A,同时制备 0.35 mol·L⁻¹氢氧化钠与 0.15 mol·L⁻¹碳酸钠的混

合碱液溶于 100 mL 的去离子水中,得到溶液 B。将溶液 B 缓慢滴加至溶液 A 中并调节 pH 约为 10,在通入氧气的氛围下充分搅拌进行共沉淀 6 h,降低 Fe³⁺向 Fe²⁺的转化趋势。之后转移至水热反应釜中在 60℃ 的条件下水热反应 24 h。悬浮液静置冷却后,通过抽滤进行固液分离,用蒸馏水与无水乙醇洗涤数次至中性,并在 60℃ 的真空干燥箱中烘干后研磨,制得 Mn-Fe LDH。

1.3 催化剂表征

使用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance)对样品的晶型结构进行表征;扫描电子显微镜(SEM, Tescan Mira3 Zeiss Sigma500)对样品的形貌和粒径进行分析;X 射线能谱分析(EDS, OxfordX-MAX)对样品进行元素定性半定量分析;傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, Thermo Scientetific)分析样品的官能团和化学键;X 射线光电子能谱技术(XPS, Thermo Scientific Escalab 250Xi)对样品表面的化学元素的价态变化及组成进行分析。

1.4 实验方法

本实验均在 250 mL 烧杯中进行,使用磁力搅拌器对烧杯中的溶液进行搅拌反应。向烧杯中加入 100 mL 浓度为 20 mg·L⁻¹的 RBK5 溶液,然后加入一定量的 Mn-Fe LDH 进行吸附测试并开始计时。20 min 后再加入一定量的 PMS 作为催化反应的起点。整个反应在室温(298K)条件下进行,分别在设定好的时间节点取 2.5 mL 反应液,用 0.22 μm 的水系滤膜过滤,滤液利用 UV-Vis 分光光度计测量最大吸收波长 600 nm 处的吸光度检测残留的 RBK5 浓度。实验过程中用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 或 H₂SO₄ 调节初始 pH 值。每组样品设 2 个平行,取其平均值进行分析。依据 Langmuir-beer 定律,根据式(1)计算出 RBK5 的降解率。

$$\text{降解率} = (c_0 - c)/c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0 为 RBK5 初始浓度,mg·L⁻¹; c 为取样测定时的 RBK5 浓度,mg·L⁻¹。

采用日立 F-7000 型荧光分光光度计对降解前后的 RBK5 溶液进行分析。分光光度计的扫描范围为发射波长/激发波长(E_m/E_x)=(250~550 nm)/(220~450 nm),步长为 5 nm,扫描速度为 2 400 nm·min⁻¹。水样的仪器分析用 0.45 μm 的水系滤膜过滤并稀释 10 倍。

2 结果与讨论

2.1 Mn-Fe LDH 的表征分析

2.1.1 XRD 分析

样品的 XRD 图谱如图 1 所示。在 2θ 为 24.2°、

31.4°、37.5°、41.4°、45.1°和51.5°处的特征衍射峰分别对应于(012)、(104)、(110)、(113)、(202)和(018)的晶面,与具有层状结构的 Mn-Fe LDH 相一致^[15, 16]. 其中在 2θ 为 21.2° 的位置出现的衍射峰与 FeO(OH) 标准图谱(JCPDS 99-0055)中的(110)晶面一致^[17],表明部分 Fe 以不定型形式存在. 合成的催化剂结构类似于碳酸锰(JCPDS 44-1472),其中有一部分结构被破坏, Mn^{2+} 被 Fe^{3+} 取代并形成带正电的薄层片,并与带负电的 CO_3^{2-} 和 OH^- 平衡,因此形成具有层状结构的 Mn-Fe LDH^[18]. 本实验采用改进共沉淀结合水热法制备得到的 Mn-Fe LDH 的 XRD 峰形尖锐、强度高,表明其结晶度和纯度高.

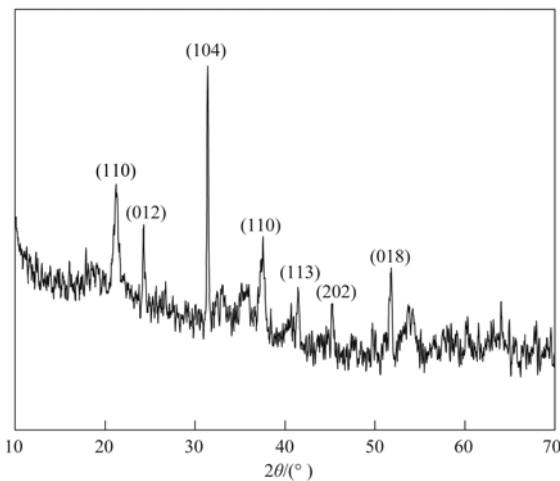


图1 Mn-Fe LDH 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of Mn-Fe LDH

2.1.2 SEM 和 EDS 分析

由图2的SEM照片中观察可知,Mn-Fe LDH 样品呈片状结构,以片团聚形成层状聚集体. 相比于 Hou^[15] 与 Chen^[16] 采用共沉淀法制备的 Mn-Fe LDH,本实验在共沉淀过程中通入氧气,减少溶液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,促进 Fe^{3+} 与 Mn^{2+} 更好地与 CO_3^{2-} 电荷平衡形成更稳定的层状晶体结构,之后再通过水热反应促进其晶型成长,使制备得到的 Mn-

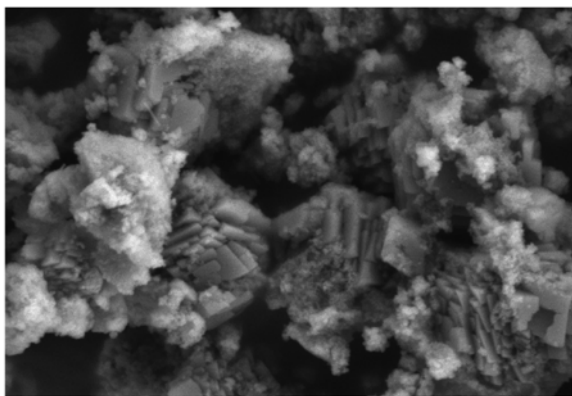


图2 Mn-Fe LDH 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM image of Mn-Fe LDH

Fe LDH 结晶度、纯度更高,层状晶体结构更加明显,这也与 XRD 的分析结果相符合.

图3的EDS光谱分析表明,样品由C、O、Mn 和 Fe 组成,原子百分比分别为 21.44%、49.35%、14.67% 和 14.54%. 计算得出 Mn/Fe 的量比为 1.01,与初始量比(1:1)良好吻合.

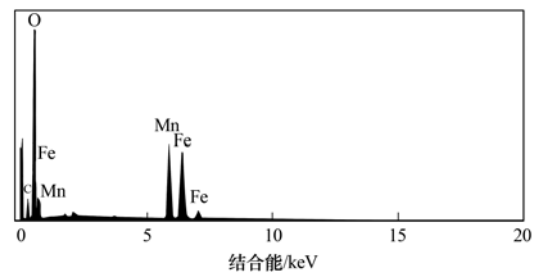


图3 Mn-Fe LDH 的 EDS 分析

Fig. 3 EDS analysis of Mn-Fe LDH

2.1.3 FTIR 光谱分析

Mn-Fe LDH 反应前后的 FTIR 光谱如图4所示. 其中 3410 cm^{-1} 处为 Mn-Fe LDH 层间—OH 基团的伸缩振动^[19], 1630 cm^{-1} 处为层间吸附水的伸缩振动^[20], 1378 cm^{-1} 对应于 CO_3^{2-} 的伸缩振动^[21], 571 cm^{-1} 与 417 cm^{-1} 归于 Fe—O 和 Mn—O 的伸缩振动^[22]. 反应后的 FTIR 吸收峰位置基本不变,表明样品的官能团以及化学键稳定,样品稳定性较好.

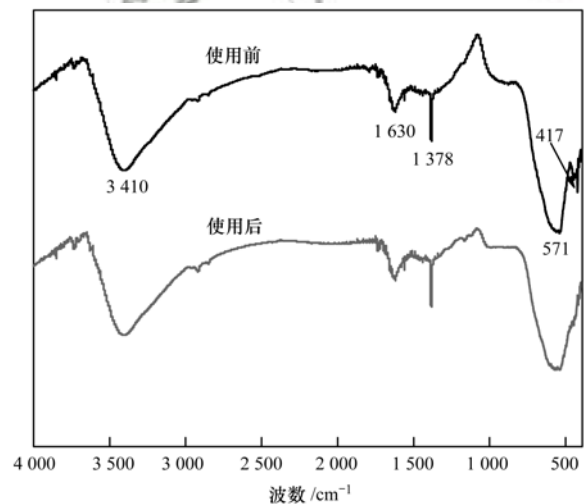


图4 Mn-Fe LDH 的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of Mn-Fe LDH

2.2 不同体系下 RBK5 的降解效率

图5表明了各种体系下 RBK5 的降解率,包括 PMS、Mn-Fe LDH、Mn-Fe LDH/PMS 以及 $\text{Fe}(\text{III}) + \text{Mn}(\text{II})/\text{PMS}$ 均相体系. 在 RBK5 浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 7, 催化剂投加量为 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, PMS 浓度为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,单独的 PMS 和 Mn-Fe LDH 在 90 min 内降解率仅有 7% 和 14%,而 $\text{Fe}(\text{III}) + \text{Mn}(\text{II})/\text{PMS}$ 均相体系和 Mn-Fe LDH/PMS 体系中

降解率高达 78% 和 86%. 结果表明, Mn-Fe LDH/PMS 体系降解效率高于 PMS、Mn-Fe LDH 和 Fe(Ⅲ) + Mn(Ⅱ)/PMS 均相体系.

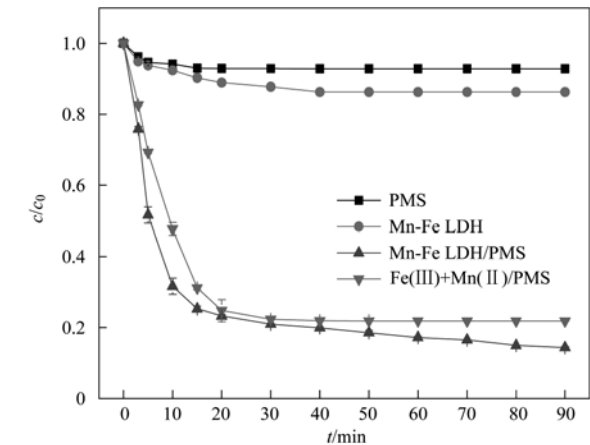


图5 不同体系下 RBK5 的降解效率
Fig. 5 Degradation efficiency of RBK5 under different systems

2.3 最佳锰铁量比的确定

在 RBK5 浓度为 20 mg·L⁻¹, pH 为 7, 催化剂投加量为 0.2 g·L⁻¹, PMS 浓度为 1 mmol·L⁻¹ 时, 考察不同锰铁量比对降解效率的影响, 结果如图 6(a) 所示. 前 20 min 内, Mn-Fe LDH 比例为 0:1 时吸附效率最高, 达到 35%, 随着 Mn/Fe 比例的增加, 吸附效率逐渐下降. 投加 PMS 后, Mn-Fe LDH (1:1) 表现出最高的降解率, 在 70 min 内达到 86%. 此外, 根据图 6(a) 结果拟合所得的动力学影响如图 6(b) 所示, 动力学参数见表 1. Mn-Fe LDH 活化 PMS 降解 RBK5 的过程基本符合拟一级动力学方程. 随着 Mn/Fe 量比增加, K 值先从 0.010 8 min⁻¹ 增加至 0.026 6 min⁻¹, 但随后减少到 0.011 2 min⁻¹. 结果表明, Mn(Ⅱ) 的催化能力高于 Fe(Ⅲ), 主要作为催化位点^[23], 而 Fe(Ⅲ) 主要作为吸附位点^[23]. 因此, 选择 Mn-Fe LDH(1:1) 作为最佳锰铁量比的催化剂.

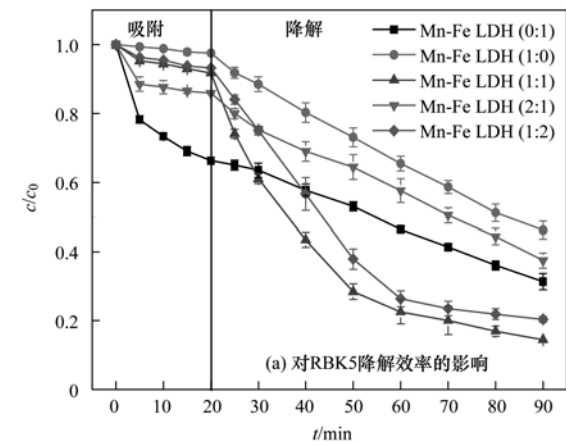


表1 不同锰铁量比下 RBK5 的降解动力学速率常数
Table 1 Degradation reaction rate constant of RBK5 at different Mn/Fe molar ratios

Mn/Fe 量比	K/min ⁻¹	R ²
0:1	0.010 8	0.982
1:0	0.010 6	0.996
1:1	0.026 6	0.954
1:2	0.024 1	0.942
2:1	0.011 2	0.986

2.4 催化剂投加量的影响

在 RBK5 浓度为 20 mg·L⁻¹, pH 值为 7, PMS 浓度为 1.0 mmol·L⁻¹ 时, 考察 Mn-Fe LDH 的不同投加量对 RBK5 降解效率的影响, 如图 7(a) 所示. 根据图 7(a) 的结果拟合得到动力学影响为图 7(b), 动力学参数见表 2. Mn-Fe LDH 投加量由 0.1 g·L⁻¹ 增加至 0.5 g·L⁻¹ 时, 20 min 内的吸附效率由 6% 提高至 14%, 表明逐渐增加 Mn-Fe LDH 的投加量可以增加 Mn-Fe LDH 与 RBK5 之间的吸附接触表面积或空间, 从而提高吸附效率.

投加 PMS 后, Mn-Fe LDH 投加量为 0.1 g·L⁻¹ 时, 反应 70 min 降解率仅为 37%, 降解速率常数为 0.005 4 min⁻¹; 投加量增加到 0.2 g·L⁻¹ 时, 降解率提高至 86%, 降解速率常数增加至 0.026 6 min⁻¹; 而继续增加至 0.3 g·L⁻¹ 和 0.5 g·L⁻¹ 时, 降解率和降解速率常数均有所降低. 结果表明, 随着 Mn-Fe LDH 投加量增加, 去除效果以及降解效率均呈现先升高后降低的趋势. Mn-Fe LDH 投加量过少时, 无法提供足够的活性位点用于活化 PMS 产生自由基降解 RBK5; 随着 Mn-Fe LDH 投加量增加, 能够提供足够的活性位点生成自由基; 当 Mn-Fe LDH 过量时, 催化剂可能在溶液中过多而相互团聚^[24], 减少了活性位点, 从而导致降解效率降低.

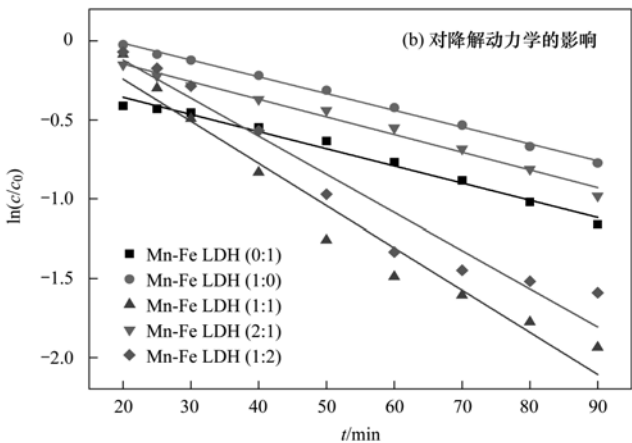


图6 不同锰铁摩尔比对 RBK5 降解效率和降解动力学的影响
Fig. 6 Effects of different Mn/Fe molar ratios on degradation efficiency and degradation kinetics of RBK5

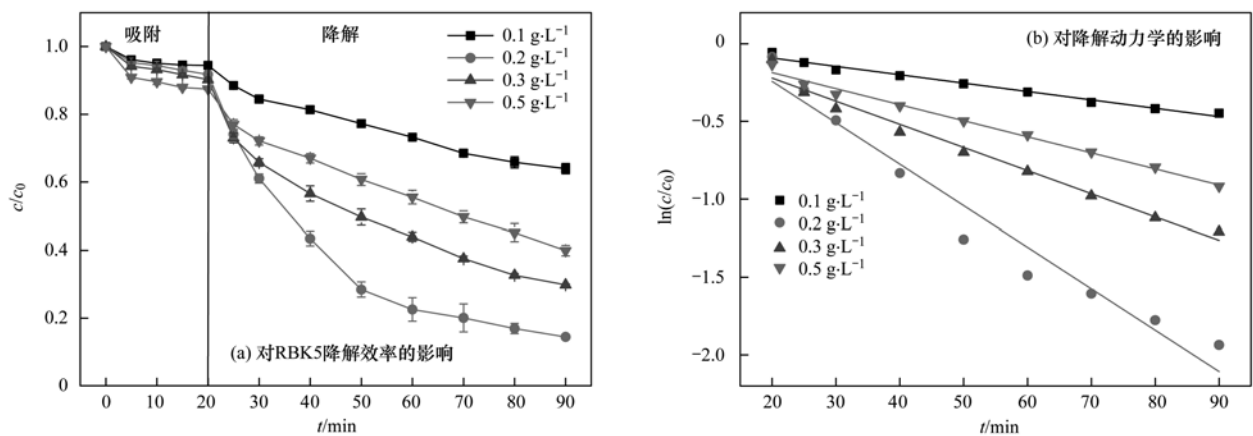


图 7 不同催化剂投加量对 RBK5 降解效率和降解动力学的影响

Fig. 7 Effects of different catalyst dosages on the degradation efficiency and degradation kinetics of RBK5

表 2 不同催化剂投加量下 RBK5 的降解动力学速率常数

Table 2 Degradation reaction rate constant of RBK5 at different catalyst dosages

催化剂投加量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	K/min^{-1}	R^2
0.1	0.005 4	0.980
0.2	0.026 6	0.954
0.3	0.014 9	0.976
0.5	0.010 3	0.989

2.5 PMS 浓度的影响

在 RBK5 浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值为 7, Mn-Fe LDH 投加量为 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,考察 PMS 的不同浓度对 RBK5 降解效率的影响,如图 8(a)所示. 根据图 8(a)的结果拟合得到动力学影响为图 8(b),动力学参数见表 3.

表 3 不同 PMS 浓度下 RBK5 的降解动力学速率常数

Table 3 Degradation reaction rate constant of RBK5 at different PMS concentrations

PMS 浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	K/min^{-1}	R^2
0.5	0.004 7	0.979
1.0	0.026 6	0.954
1.5	0.017 5	0.997
2.0	0.014 7	0.980

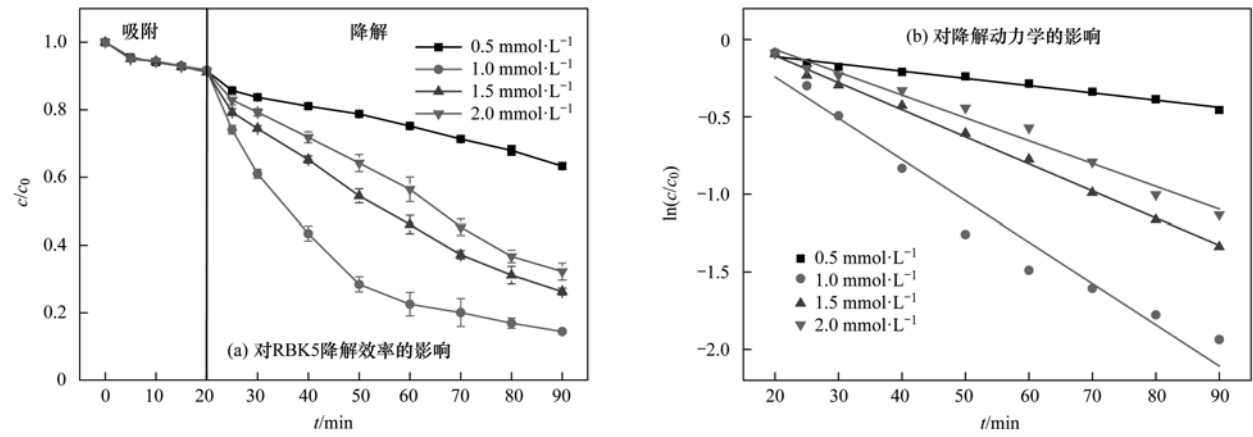
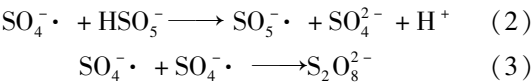


图 8 不同 PMS 浓度对 RBK5 降解效率和降解动力学的影响

Fig. 8 Effects of different PMS concentrations on degradation efficiency and degradation kinetics of RBK5

当 PMS 浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, RBK5 的降解率为 37%, 降解速率常数为 0.0047 min^{-1} ; PMS 浓度提高至 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, RBK5 降解率提高至 86%, 降解速率常数为 0.0266 min^{-1} ; 当 PMS 浓度继续增加至 1.5 和 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, RBK5 降解率下降至 75% 和 70%, 降解速率常数分别为 0.0175 和 0.0147 min^{-1} .

结果表明, 随着 PMS 浓度提高, 去除率以及降解速率均为先增加后减小. Mn-Fe LDH 只能提供有限的活性催化位点, 当 PMS 浓度过高时, 过量的 HSO_5^- 会和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应, 生成氧化能力较弱的 $\text{SO}_5^{\cdot-}$. 同时, 产生的自由基之间存在猝灭反应, 如反应式(2)和式(3)所示^[25]. 刘丽艳等^[26]采用超声辅助 Fe_3O_4 活化 PMS, 需要消耗 $60\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PMS 才能降解偶氮染料酸性红 B. 对比发现本研究制备的 Mn-Fe LDH 催化剂在 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PMS 浓度下就展现出高效的催化效果, 这是因为层状表面的 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 相互协同作用强化电子转移的过程, 因此进一步证明高晶度 Mn-Fe LDH 优异的催化能力.



2.6 初始 pH 的影响

在 RBK5 浓度为 20 mg·L⁻¹, Mn-Fe LDH 投加量为 0.2 g·L⁻¹, PMS 浓度为 1.0 mmol·L⁻¹ 时, 考察不同初始 pH 值对 RBK5 降解效率的影响, 如图 9(a) 所示. 图 9(b) 为根据图 9(a) 的结果拟合得到的动力学影响, 动力学参数见表 4. pH 由 3.0 增加至 11.0 时, 20 min 内的吸附效率由 14% 逐渐减少至 2%, 这是因为 RBK5 在水溶液中主体以阴离子的形态存在^[27], 酸性条件下 Mn-Fe LDH 对其吸附效果较好; 在碱性条件下, 大量 OH⁻ 可能与 Mn-Fe LDH 表面羟基反应形成表面羟基络合物^[28], 阻碍了 Mn-Fe LDH 与 RBK5 之间的吸附反应, 导致吸附效果较差.

投加 PMS 后, 在初始 pH 为 3.0 时, RBK5 的降解率为 67%, 降解速率常数为 0.013 5 min⁻¹; pH 上升至 5.0 和 7.0 时, RBK5 降解率分别为 75% 和

86%, 降解速率常数为 0.018 7 min⁻¹ 和 0.026 6 min⁻¹. 当 pH 上升至 9.0 和 11.0 时, 降解率分别降低至 53% 和 37%. 结果表明, 在中性条件下, RBK5 的降解效率最高, 有利于 Mn-Fe LDH 活化 PMS 降解 RBK5; 在碱性条件下, 由于 PMS 的 pK_a 为 9.4, pH > pK_a, PMS 主要以 SO₅²⁻ 离子形式存在^[28], 这就导致产生的自由基减少, 使得 RBK5 降解率较低. 同时, OH⁻ 与 Mn-Fe LDH 表面形成的羟基络合物也会阻碍 Mn-Fe LDH 与 PMS 之间的反应. 酸性条件下 pH < pK_a, PMS 主要以 HSO₅⁻ 离子形式存在, 但由于产生的 SO₄^{·-} 和 ·OH 会与 H⁺ 反应 [式 (4) 和式 (5)]^[29], 导致自由基减少, RBK5 的降解率降低. 另一方面, 过多的 H⁺ 会抑制 Mn-Fe LDH 的表面活性, 抑制了 Mn 和 Fe 之间的电子转移循环, 降低了 Fe³⁺ 和 Mn²⁺ 的协同作用^[30].

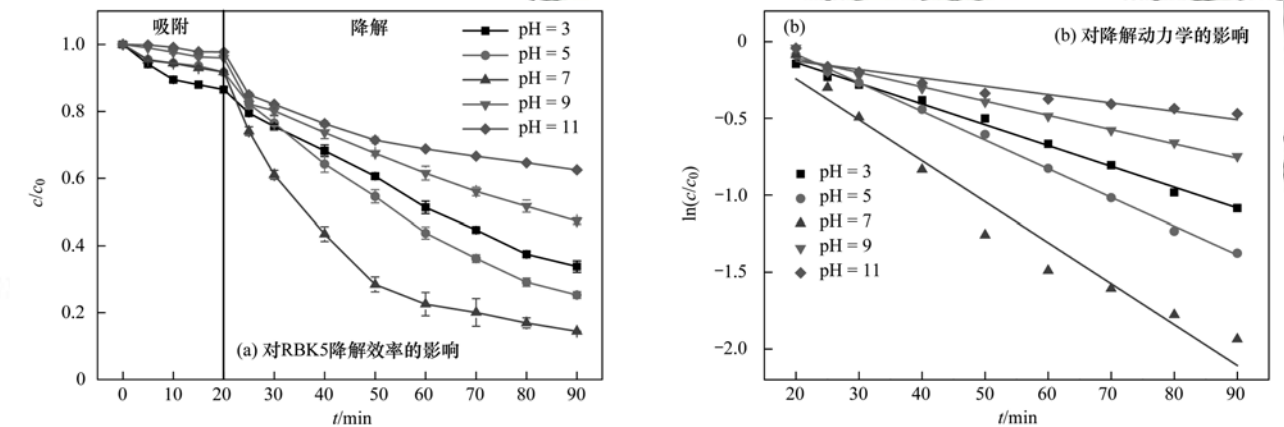
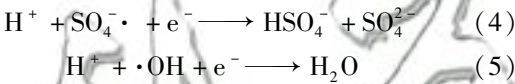


图 9 不同初始 pH 值对 RBK5 降解效率和降解动力学的影响

Fig. 9 Effects of different initial pH values on degradation efficiency and degradation kinetics of RBK5

表 4 不同初始 pH 值下 RBK5 的降解动力学速率常数
Table 4 Degradation reaction rate constant of RBK5 at different initial pH values

pH 值	K/min^{-1}	R^2
3	0.013 5	0.994
5	0.018 7	0.998
7	0.026 6	0.954
9	0.009 3	0.982
11	0.005 5	0.905

2.7 自由基种类的鉴定

为了鉴定 Mn-Fe LDH 活化 PMS 降解 RBK5 的活性自由基, 选用苯酚、甲醇和叔丁醇作为猝灭剂进行自由基猝灭实验. 苯酚、甲醇和叔丁醇与 SO₄^{·-} 和 ·OH 均有较高的反应活性, 苯酚对 SO₄^{·-} 和 ·OH 均有较高的反应活性, 甲醇对 SO₄^{·-} 的反应活性较高, 叔丁醇对 ·OH 的反应活性较高, 因此甲醇可作为 SO₄^{·-} 的猝灭剂, 叔丁醇可作为 ·OH 的猝灭剂^[31,32].

在 RBK5 浓度为 20 mg·L⁻¹, pH 值为 7, Mn-Fe LDH 投加量为 0.2 g·L⁻¹, PMS 浓度为 1.0 mmol·L⁻¹ 时, 向溶液中加入浓度均为 100 mmol·L⁻¹ 的苯酚, 甲醇和叔丁醇 (与 PMS 浓度比例为 100:1), 判断体系中起主要氧化作用的自由基. 本实验结果如图 10 所示, 向体系中投加甲醇和叔丁醇时, 均出现抑制效果, 但效果不明显. 而苯酚加入体系中, RBK5 的降解效果抑制明显. 这是由于甲醇和叔丁醇与自由基的猝灭反应主要发生在液相主体中, 而苯酚可以与催化剂表面产生的自由基发生反应^[33], 因此推测 Mn-Fe LDH 活化 PMS 降解 RBK5 为表面反应, SO₄^{·-} 和 ·OH 均是参与 RBK5 降解的主要活性自由基.

2.8 反应机制的分析

为了分析 Mn-Fe LDH 活化 PMS 降解 RBK5 的反应机制, 采用 XPS 分析反应前后 Mn 和 Fe 的化学

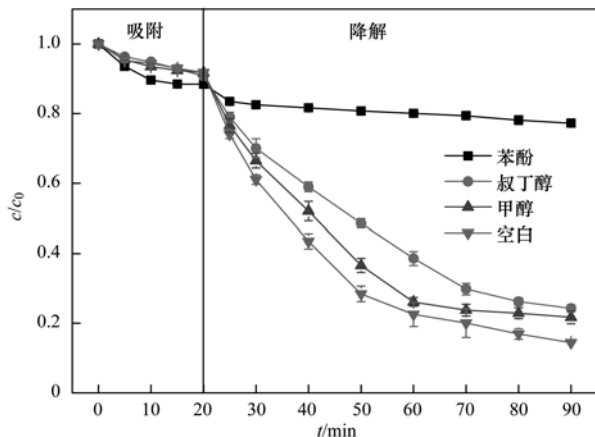


图 10 自由基猝灭剂对 RBK5 降解效率的影响

Fig. 10 Effect of radical quencher on RBK5 degradation efficiency

价态变化. 如图 11(a)所示,反应前后的 Mn-Fe LDH 全扫描光谱图无明显变化,表明本实验采用改进共沉淀结合水热法制备的高晶度 Mn-Fe LDH 层状晶体结构具有良好的稳定性.

图 11(b)和图 11(c)为反应前后 Fe 2p 的能谱图,Fe 2p 在 711.0 eV 和 724.6 eV 被分成两个峰,分别对应 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 两个主峰,其中 Fe 2p_{3/2} 主峰在 710.6 eV 和 712.2 eV 的两个结合峰分别为 Fe(II) 和 Fe(III)^[34],反应前的比例分别为 31.98% 和 68.02%,表明未反应的催化剂中铁主要以 Fe(III) 价态存在^[15],进一步证明了在共沉淀过程中通入氧气维持了 Fe(III) 的稳定. 反应后 Fe(II) 比例上升到 41.44%,Fe(III) 比例下降至 58.56%,表明 Fe(III) 和 Fe(II) 之间存在电子转移过程.

图 11(d)和图 11(e)为反应前后 Mn 2p 的能谱图,Mn 2p 在 641.7 eV 和 653.6 eV 被分成两个峰,分别对应 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2} 两个主峰,其中 Mn 2p_{3/2} 主峰在 641.8、642.3 和 643.5 eV 的 3 个结合峰分别为 Mn(II)、Mn(III) 和 Mn(IV)^[35, 36],反应前的比例分别为 67.34%、26.94% 和 5.72%,表明未反应的催化剂中锰主要以 Mn(II) 价态存在. 反应后 Mn(IV) 的结合峰面积变化不大,而 Mn(II) 比例下降至 34.09%,Mn(III) 比例上升至 60.19%,表明 Mn 的化合价主要在 Mn(II) 和 Mn(III) 之间变化.

XPS 的结果表明,Fe(III)/Fe(II) 与 Mn(II)/Mn(III) 可以相互转化,Fe(II) 与 Mn(III) 含量的增加说明了 Mn-Fe LDH 在活化 PMS 降解 RBK5 的过程中存在 Fe 与 Mn 之间的电子转移,由于层状表面 Fe 和 Mn 之间的协同作用,加快了 Fe(III)/Fe(II) 与 Mn(II)/Mn(III) 之间氧化还原反应的循环.

在自由基猝灭实验和 XPS 分析的基础上,推测出以下降解过程反应式 [式(6)~(16)]^[37~39]:

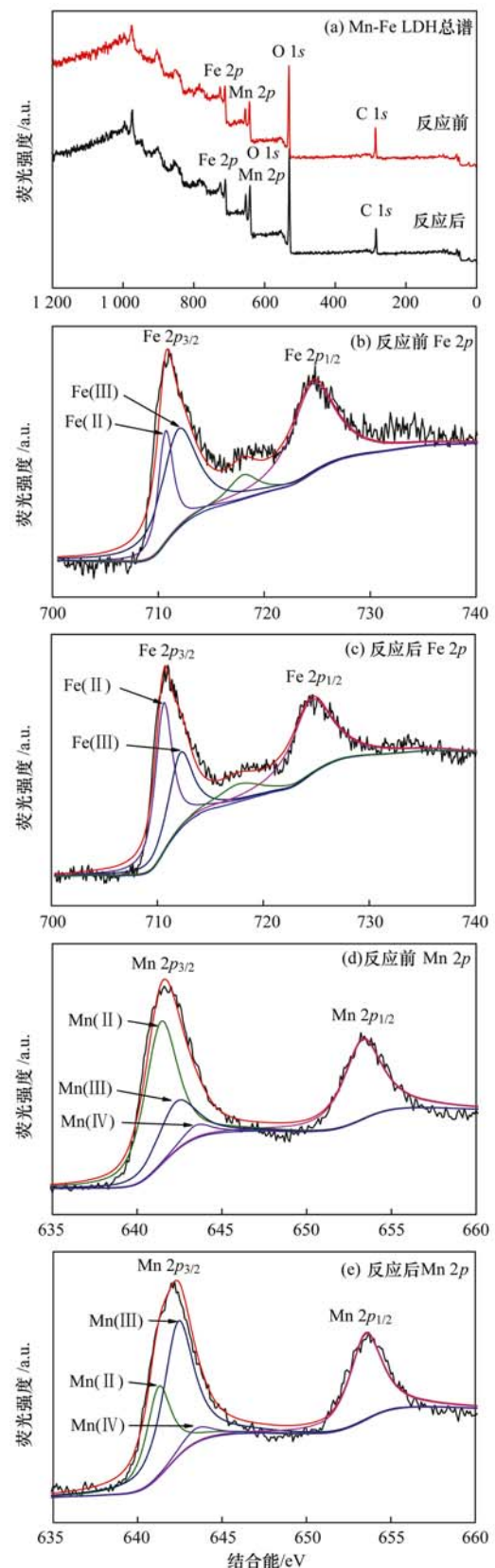
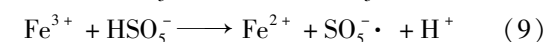
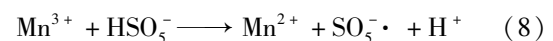
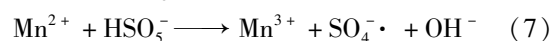
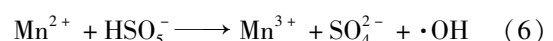
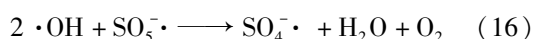
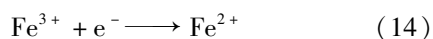
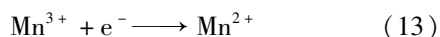
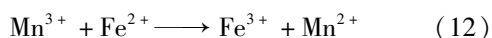
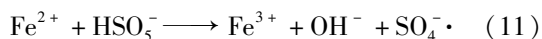
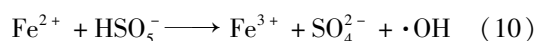


图 11 Mn-Fe LDH 的 XPS 图谱

Fig. 11 XPS spectra of Mn-Fe LDH





2.9 RBK5 降解过程中紫外吸收光谱和三维荧光变化

Mn-Fe LDH/PMS 体系降解 RBK5 的 UV-Vis 扫描光谱变化如图 12 所示. 从中可观察到 RBK5 在 600 nm 处的特征吸收峰对应于其发色基团中的偶氮结构($-\text{N}=\text{N}-$)^[40], 310 nm 处的特征吸收峰对应于其萘环结构^[41]. 其中前 20 min 为 Mn-Fe LDH 吸附 RBK5 的过程, 能明显观察到 600 nm 和 310 nm 处的特征吸收峰有显著的降低, 进一步证明了采用改进共沉淀结合水热法制备的高晶度 Mn-Fe LDH 具有良好的吸附效果. 加入 PMS 后, 两处的特征吸收峰均有明显的降低, 在反应 70 min 后, 两个特征吸收峰基本消失, 说明 Mn-Fe LDH/PMS 体系对 RBK5 有很好的脱色降解效果.

为了进一步分析反应过程中 RBK5 的降解产物, 采用三维荧光光谱分析 RBK5 溶液降解前后的

有机组分变化情况. 如图 13(a) 所示, 降解前的 RBK5 溶液中在 $E_m/E_x = 350 \text{ nm}/230 \text{ nm}$ 处出现一个荧光较强的峰域, 峰强为 110.4. 图 13(b) 所示, Mn-Fe LDH/PMS 体系降解 RBK5 后, 其峰强降低至 56.84, 同时产生一个新的荧光峰域为腐殖酸类 ($E_m/E_x = 400 \text{ nm}/325 \text{ nm}$)^[42], 其峰强为 115.9. 本实验结果表明, RBK5 分子上的偶氮基团、萘环结构被 Mn-Fe LDH/PMS 体系中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 破坏, 降解为小分子的腐殖酸类有机物, 最后矿化为 CO_2 和 H_2O ^[43].

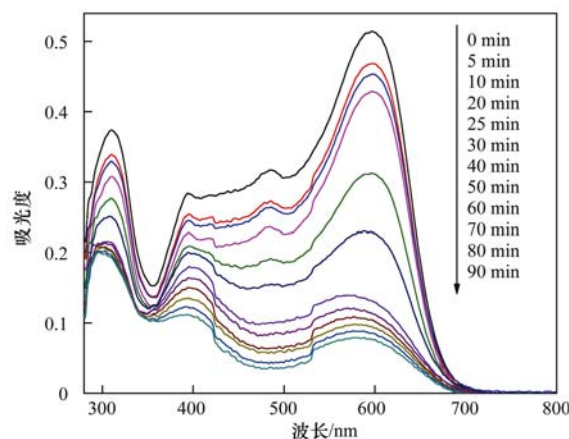
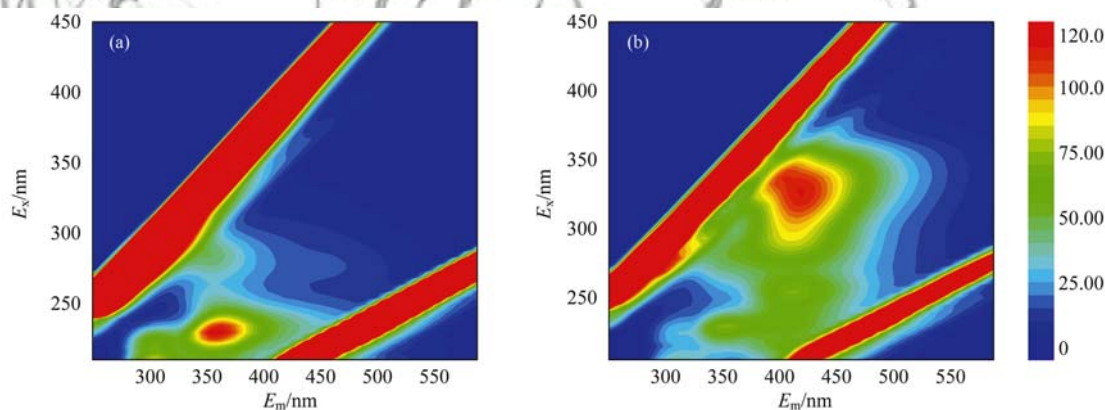


图 12 RBK5 降解过程 UV-Vis 扫描光谱变化

Fig. 12 UV-Vis scanning spectral changes during the process of RBK5 degradation



(a) 降解前 RBK5 溶液的 3D-EEM 光谱; (b) 降解后 RBK5 溶液的 3D-EEM 光谱

图 13 Mn-Fe LDH/PMS 体系降解 RBK5 前后的 3D-EEM 光谱图

Fig. 13 Three-dimensional fluorescence spectrum of Mn-Fe LDH/PMS system before and after degradation of RBK5

3 结论

(1) 采用改进的共沉淀结合水热法成功制备高晶度 Mn-Fe LDH, 层状晶体结构突出和稳定, 具备一定的吸附效果. Mn-Fe LDH/PMS 体系对于高级氧化技术降解难降解有机物具有明显优势.

(2) 在 RBK5 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 7, Mn-Fe LDH 催化剂投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS 浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 反应 70 min 时 RBK5 的降

解率达 86%, 且 RBK5 的降解过程符合拟一级动力学方程.

(3) Mn-Fe LDH/PMS 体系降解 RBK5 为表面反应, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 均为降解 RBK5 的主要自由基, 反应前后催化剂的 XPS 能谱图显示, 层状表面的 Mn(II) 和 Fe(III) 的协同作用提高了 Mn-Fe LDH 催化剂对 PMS 的活化效率. UV-Vis 和 3D-EEM 光谱表明, RBK5 降解过程中偶氮基团和萘环结构被破坏, 降解为小分子腐殖酸类有机物.

参考文献:

- [1] Banerjee P, DasGupta S, De S. Removal of dye from aqueous solution using a combination of advanced oxidation process and nanofiltration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **140**(1-2): 95-103.
- [2] Li H Y, Xiong Z D, Dai X B, *et al.* The effect of perspiration on photo-induced chemical reaction of azo dyes and the determination of aromatic amine products [J]. *Dyes and Pigments*, 2012, **94**(1): 55-59.
- [3] 刘琰, 孙德智. 高级氧化技术处理染料废水的研究进展[J]. *工业水处理*, 2006, **26**(6): 1-5.
- Liu Y, Sun D Z. Study progress of dye wastewater treatment by advanced oxidation processes[J]. *Industrial Water Treatment*, 2006, **26**(6): 1-5.
- [4] 谷得明, 郭昌胜, 冯启言, 等. 基于硫酸根自由基的高级氧化技术及其在环境治理中的应用[J]. *环境化学*, 2018, **37**(11): 2489-2508.
- Gu D M, Guo C S, Feng Q Y, *et al.* Sulfate radical-based advanced oxidation processes and its application in environmental remediation[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(11): 2489-2508.
- [5] 吴光锐, 王德军, 王永剑, 等. 过一硫酸盐的活化及其降解水中有机污染物机理的研究进展[J]. *化工环保*, 2018, **38**(5): 505-513.
- Wu G R, Wang D J, Wang Y J, *et al.* Research progresses on activation of peroxymonosulfate and its degradation mechanism to organic pollutants in aqueous solutions [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2018, **38**(5): 505-513.
- [6] Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **310**: 41-62.
- [7] Du J K, Bao J G, Liu Y, *et al.* Facile preparation of porous Mn/Fe₃O₄ cubes as peroxymonosulfate activating catalyst for effective bisphenol A degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **376**: 119193.
- [8] Yang Q X, Yang X F, Yan Y, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by different ferromanganese oxides for tetracycline degradation: structure dependence and catalytic mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **348**: 263-270.
- [9] Oh W D, Dong Z L, Lim T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **194**: 169-201.
- [10] 杨博凯, 刘东方, 吕建波, 等. 新型 Zn-Fe-LDH 对磷酸盐的吸附与去除机理研究[J]. *水处理技术*, 2015, **41**(12): 47-51, 62.
- Yang B K, Liu D F, Lv J B, *et al.* Adsorption and removal mechanism of phosphate by a novel Zn-Fe-LDH[J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, **41**(12): 47-51, 62.
- [11] 胡锋平, 罗文栋, 彭小明, 等. 层状双金属氢氧化物去除水中污染物研究进展[J]. *水处理技术*, 2019, **45**(1): 17-22.
- Hu F P, Luo W D, Peng X M, *et al.* Research progress in layered double hydroxides for the pollutants removal in wastewater [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, **45**(1): 17-22.
- [12] Bukhtiyarova M V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, **269**: 494-506.
- [13] Zhong P, Yu Q Q, Zhao J W, *et al.* Degradation of bisphenol A by Fe-Al layered double hydroxides: a new synergy of homo-and heterogeneous Fenton systems [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **552**: 122-133.
- [14] Ma Y H, Chen F, Yang Q, *et al.* Sulfate radical induced degradation of methyl violet azo dye with CuFe layered doubled hydroxide as heterogeneous photoactivator of persulfate [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **227**: 406-414.
- [15] Hou L H, Li X M, Yang Q, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using Mn-Fe layered double hydroxide: performance and mechanism for organic pollutant degradation [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **663**: 453-464.
- [16] Chen G, Nengzi L, Li B, *et al.* Octadecylamine degradation through catalytic activation of peroxymonosulfate by Fe-Mn layered double hydroxide[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **695**: 133963.
- [17] Vernekar D, Sakate S S, Rode C V, *et al.* Water-promoted surface basicity in FeO(OH) for the synthesis of pseudoionones (PS) and their analogues[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, **378**: 80-89.
- [18] Otgonjargal E, Kim Y S, Park S M, *et al.* Mn-Fe layered double hydroxides for adsorption of As(III) and As(V)[J]. *Separation Science and Technology*, 2012, **47**(14-15): 2192-2198.
- [19] Lu H T, Zhu Z L, Zhang H, *et al.* Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **276**: 365-375.
- [20] Xie L X, Zhong Y, Xiang R J, *et al.* Sono-assisted preparation of Fe(II)-Al(III) layered double hydroxides and their application for removing uranium(VI) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **328**: 574-584.
- [21] Magagula B, Nhlapo N, Focke W W. Mn₂Al-LDH-and Co₂Al-LDH-stearate as photodegradants for LDPE film [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**(6): 947-954.
- [22] Wan Z, Wang J L. Degradation of sulfamethazine antibiotics using Fe₃O₄-Mn₃O₄ nanocomposite as a Fenton-like catalyst[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2017, **92**(4): 874-883.
- [23] Huang G X, Wang C Y, Yang C W, *et al.* Degradation of bisphenol A by peroxymonosulfate catalytically activated with Mn_{1.8}Fe_{1.2}O₄ nanospheres: synergism between Mn and Fe[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(21): 12611-12618.
- [24] Xu L, Xu C, Zhao M R, *et al.* Oxidative removal of aqueous steroid estrogens by manganese oxides [J]. *Water Research*, 2008, **42**(20): 5038-5044.
- [25] Deng J, Feng S F, Ma X Y, *et al.* Heterogeneous degradation of orange II with peroxymonosulfate activated by ordered mesoporous MnFe₂O₄ [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, **167**: 181-189.
- [26] 刘丽艳, 孙至柔, 叶文博, 等. 超声辅助 Fe₃O₄ 活化过一硫酸盐降解酸性红 B [J]. *化工进展*, 2016, **35**(11): 3663-3668.
- Liu L Y, Sun Z R, Ye W B, *et al.* Degradation of acid red B with Fe₃O₄ activated peroxymonosulfate with ultrasound irradiation [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, **35**(11): 3663-3668.
- [27] 王艳, 郑贤正, 汪建飞, 等. 活性氧化铝吸附去除偶氮染料活性黑 5 的研究 [J]. *上海环境科学*, 2014, **33**(5): 74-77.
- Wang Y, Zheng X Z, Wang J F, *et al.* A study on the adsorption by activated alumina to remove azo dye reactive black 5 [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2014, **33**(5): 74-77.
- [28] Feng Y, Wu D L, Deng Y, *et al.* Sulfate radical-mediated

- degradation of sulfadiazine by CuFeO₂ rhombohedral crystal-catalyzed peroxymonosulfate: synergistic effects and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (6): 3119-3127.
- [29] Hu J, Dong H Y, Qu J H, *et al.* Enhanced degradation of iopamidol by peroxymonosulfate catalyzed by two pipe corrosion products (CuO and δ -MnO₂) [J]. *Water Research*, 2017, **112**: 1-8.
- [30] Leng Y Q, Guo W L, Shi X, *et al.* Degradation of rhodamine B by persulfate activated with Fe₃O₄: effect of polyhydroquinone serving as an electron shuttle [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **240**: 338-343.
- [31] Huang Y H, Huang Y F, Huang C I, *et al.* Efficient decolorization of azo dye reactive black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co²⁺/PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co²⁺-catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(2-3): 1110-1118.
- [32] 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.
- [33] 于永波, 黄湾, 董正玉, 等. N 原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解 RBK5 染料废水 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(7): 3154-3161.
- Yu Y B, Huang W, Dong Z Y, *et al.* Degradation of RBK5 with peroxymonosulfate efficiently activated by N-doped graphene [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(7): 3154-3161.
- [34] 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.
- [35] Li Z, Luo S Q, Yang Y, *et al.* Highly efficient degradation of trichloroethylene in groundwater based on peroxymonosulfate activation by bentonite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticle [J]. *Chemosphere*, 2019, **216**: 499-506.
- [36] 余月城, 董正玉, 吴丽颖, 等. MnFe₂O₄ 活化过一硫酸盐降解废水中 LAS [J]. *中国环境科学*, 2019, **39** (8): 3323-3331.
- She Y C, Dong Z Y, Wu L Y, *et al.* Degradation of LAS in wastewater by peroxymonosulfate activated by MnFe₂O₄ [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(8): 3323-3331.
- [37] Lin H, Li S M, Deng B, *et al.* Degradation of bisphenol A by activating peroxymonosulfate with Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ fabricated from spent Zn-Mn alkaline batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **364**: 541-551.
- [38] Wu L Y, Yu Y B, Zhang Q, *et al.* A novel magnetic heterogeneous catalyst oxygen-defective CoFe₂O_{4-x} for activating peroxymonosulfate [J]. *Applied Surface Science*, 2019, **480**: 717-726.
- [39] Dong Z Y, Zhang Q, Chen B Y, *et al.* Oxidation of bisphenol A by persulfate via Fe₃O₄- α -MnO₂ nanoflower-like catalyst: mechanism and efficiency [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **357**: 337-347.
- [40] Santos P B, Santos J J, Corrêa C C, *et al.* Plasmonic photodegradation of textile dye reactive black 5 under visible light: a vibrational and electronic study [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, **371**: 159-165.
- [41] 吴丽颖, 王炳煌, 张圆春, 等. 凝胶球负载零价铁活化过硫酸盐降解偶氮染料废水 [J]. *化工进展*, 2017, **36**(6): 2318-2324.
- Wu L Y, Wang B H, Zhang Y C, *et al.* Degradation of reactive black 5 (RBK5) by gelatin balls loading iron activating sodium persulfate [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, **36**(6): 2318-2324.
- [42] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [43] Soni B D, Ruparelia J P. Decolourization and mineralization of reactive black-5 with transition metal oxide coated electrodes by electrochemical oxidation [J]. *Procedia Engineering*, 2013, **51**: 335-341.

CONTENTS

Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	LIN Qiu-ju, XU Jiao, LI Mei, <i>et al.</i> (2505)
Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China	YANG Xiao-ying, CAO Fang, LIN Yu-qi, <i>et al.</i> (2519)
Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM _{2.5} in Xi'an	HUANG Han-han, WANG Yu-qin, LI Sheng-ping, <i>et al.</i> (2528)
Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area	LIU Hui-bin, Dilinuer-Talifu, WANG Xin-ming, <i>et al.</i> (2536)
Effect of Biomass Burning on the Light Absorption Properties of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Particulate Matter in Changchun	MENG De-you, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (2547)
Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019	WANG Qian (2555)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn	CAO Meng-yao, LIN Yu-chi, ZHANG Yan-lin (2565)
Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou	REN Yi-jun, MA Shuang-liang, WANG Si-wei, <i>et al.</i> (2577)
Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, QIU Yu-lu, <i>et al.</i> (2586)
Emission Characteristics of the Catering Industry in Beijing	SUN Cheng-yi, BAI Hua-hua, CHEN Xue, <i>et al.</i> (2596)
Emission Factors and Emission Inventory of Agricultural Machinery in Beijing Under Real-world Operation	WANG Kai, FAN Shou-bin, QI Hao-yun (2602)
Localization of Soil Wind Erosion Dust Emission Factor in Beijing	LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (2609)
Spatial and Temporal Characteristics of AOD and Angström Exponent in the Yangtze River Delta Based on MODIS_C061	ZHANG Ying-lei, CUI Xi-min (2617)
Fate Simulation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl in the Bohai Rim Using the Multimedia Model	ZHANG Yi, MA Yan-fei, SONG Shuai, <i>et al.</i> (2625)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Sediment Interstitial Water from Gangnan Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUAN Shi-chao, <i>et al.</i> (2635)
Environmental Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in the Sediments of a River-Lake System	LI Yue-zhao, CHEN Hai-yang, SUN Wen-chao (2646)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Yitong River City Area	JIANG Shi-xin, ZHAI Fu-jie, ZHANG Chang, <i>et al.</i> (2653)
Identifying Nitrate Sources in a Typical Karst Underground River Basin	ZHAO Ran, HAN Zhi-wei, SHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2664)
Influence of Nutrient Pulse Input on Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Algal Growth in the Sediment-Water System of Lake Taihu	CHEN Jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2671)
Temporal and Spatial Variation Patterns of Picophytoplankton and Their Correlations with Environmental Factors During the Wet Season in East Lake Dongting	LI Sheng-nan, CHEN Hao-yu, PENG Hua, <i>et al.</i> (2679)
Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae <i>Dictyosphaerium</i> sp.	WANG Zhen-fang, HAN Zi-yu, WANG Meng-xue, <i>et al.</i> (2688)
Comparative Phosphorus Accumulation and Ca-P Content of Two Submerged Plants in Response to Light Intensity and Phosphorus Levels	SANG Yu-xuan, YANG Jia-le, XIONG Yi, <i>et al.</i> (2698)
Effect of Calcium Peroxide Composite Tablets on Water Remediation and Phosphorus Control in Sediment	ZHANG Shuai, LI Da-peng, DING Yu-qin, <i>et al.</i> (2706)
Spatial Differentiation and Driving Analysis of Nitrogen in Rice Rotation Based on Regional DNDC: Case Study of Jinjiang River Watershed	WANG Ya-nan, SHUI Wei, QI Xin-hua, <i>et al.</i> (2714)
Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i> (2727)
Degradation of RBKS by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate	LI Li, WU Li-ying, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (2736)
Mechanisms of Fe-cyclam/H ₂ O ₂ System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B	YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, <i>et al.</i> (2746)
Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell; PANI/TiO ₂ -NTs as a Photoanode	LU Yi, ZHOU Hai-shan, PENG Rui-jian, <i>et al.</i> (2754)
Performance and Membrane Fouling Characteristics of Mariculture Wastewater Treated by Anoxic MBR-MMR	CHEN Fan-yu, XU Zhong, YOU Hong, <i>et al.</i> (2762)
Effect of HRT on Denitrifying Phosphorus and Nitrogen Removal in Modified A ² /O-BAF	ZHAO Kai-liang, LIU An-di, NAN Yan-bin, <i>et al.</i> (2771)
Effect of Ni(II) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics	SUN Qi, ZHAO Bai-hang, FAN Sa, <i>et al.</i> (2779)
Removal of Urea by Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Mixed Strains and Effects of Heavy Metals and Salinity	WANG Meng-meng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (2787)
Start-up Characteristics of SNAD Process and Functional Abundance Succession of Volcanic Rock Biological Aerated Filter	XUE Jia-jun, ZHANG Shao-qing, ZHANG Li-qiu, <i>et al.</i> (2796)
Effect of Free Hydroxylamine on the Activity of Two Typical Nitrite-oxidizing Bacteria	SHEN Chen, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen (2805)
Interference of Dead Cell DNA on the Analysis of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in Anaerobic Digestion Sludge	SU Yu-ao, LIU Hong-bo, MAO Qiu-yan, <i>et al.</i> (2812)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Arable Land Soil of China	CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2822)
Construction and Application of Early Warning System for Soil Environmental Quality	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2834)
Response of Aggregate Distribution to Input Straw and Their Linkages to Organic Carbon Mineralization in Soils Developed from Five Different Parent Materials	MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, <i>et al.</i> (2842)
Response of Extracellular Enzyme Activities to Substrate Availability in Paddy Soil with Long-term Fertilizer Management	NING Yu-fei, WEI Liang, WEI Xiao-meng, <i>et al.</i> (2852)
Effects of Biochar on Bioavailability of Two Elements in Phosphorus and Cadmium-Enriched Soil and Accumulation of Cadmium in Crops	HUANG Yang, GUO Xiao, HU Xue-yu (2861)
Characteristics of Cd, As, and Pb in Soil and Wheat Grains and Health Risk Assessment of Grain-Cd/As/Pb on the Field Scale	XIAO Bing, XUE Pei-ying, WEI Liang, <i>et al.</i> (2869)
Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors	HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2878)
Bacterial Community Composition in Cadmium-Contaminated Soils in Xinxiang City and Its Ability to Reduce Cadmium Bioaccumulation in Pak Choi (<i>Brassica chinensis</i> L.)	CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, <i>et al.</i> (2889)
Root Activities of Re-Vegetated Plant Species Regulate Soil Nutrients and Bacterial Diversity in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Li-juan, LI Chang-xiao, CHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2898)
Spatial Distribution of Nitrogen Metabolism Functional Genes of Eubacteria and Archaeobacteria in Dianchi Lake	ZHANG Yu, ZUO Jian-e, WANG Si-ke, <i>et al.</i> (2908)
Effect of Simulated Warming on Microbial Community in Glacier Forefield	WANG Yu-wan, MA An-zhou, CHONG Guo-shuang, <i>et al.</i> (2918)
Effect of Water-Fertilizer-Gas Coupling on Soil N ₂ O Emission and Yield in Greenhouse Tomato	SHANG Zi-hui, CAI Huan-jie, CHEN Hui, <i>et al.</i> (2924)
Toxicity of Soil Leachate from Coal Gangue and Its Surrounding Village of Barley (<i>Hordeum vulgare</i>)	SHANG Yu, YANG Feng-long, NING Xia, <i>et al.</i> (2936)
Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Organisms from Estuaries of Changhua River in Hainan Province	WANG Hui-juan, KUANG Ze-xing, ZHOU Xian, <i>et al.</i> (2942)
Characteristics of Macrobenthos Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Rivers of Beijing in Spring	HE Yu-xiao, LI Ke, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2951)
Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of <i>Typha angustifolia</i> Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk	CAI Zhao-hui, CHU Chen-jing, ZHENG Hao, <i>et al.</i> (2963)
Measurement of Traffic Carbon Emissions and Pattern of Efficiency in the Yangtze River Economic Belt (1985-2016)	JIANG Zi-ran, JIN Huan-huan, WANG Cheng-jin, <i>et al.</i> (2972)