

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

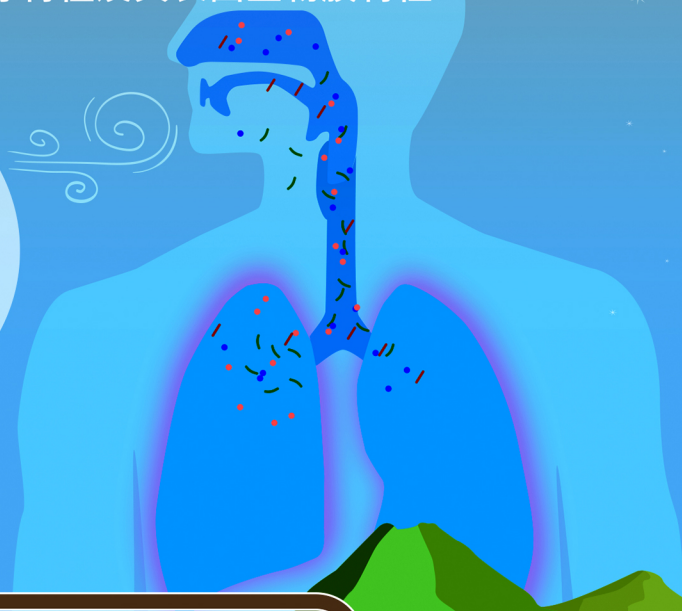
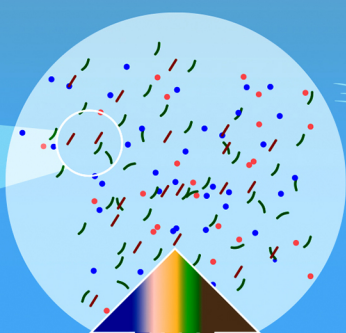
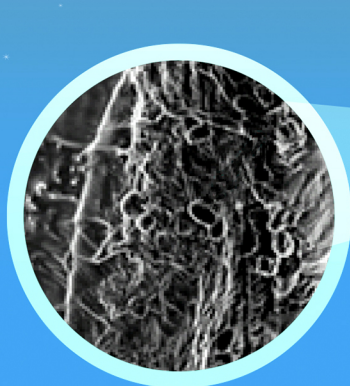
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性

涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年4月

第43卷 第4期
Vol.43 No.4

目次

2015~2019年河南省PM _{2.5} 时空特征与驱动因素分析	葛昱序, 刘岩, 杨洪, 郭恒亮 (1697)
郑州市大气PM _{2.5} 中重金属的污染特征、来源及健康风险评估: 基于高分辨数据	曲光辉, 孙俊苹, 王申博, 姜楠, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 马双良 (1706)
宁波市春节期间水溶性离子污染来源和特征分析	杨梦蓉, 潘勇, 黄仲文, 张晶晶, 黄显军, 何萌萌, 肖航 (1716)
上海城区PM _{2.5} 中有机组分及硝基芳香化合物分布特征	庄旻, 马英歌, 程玉璜, 周敏, 戴海夏, 黄成, 郁建珍, 朱书慧, 乔利平, 童张法 (1725)
南京北郊大气细粒子硝基苯酚类化合物污染特征与来源	陈美娟, 钱姿合, 顾陈娟, 张书萌, 刘智艺, 王新峰, 盖鑫磊 (1738)
春节与疫情管控期间珠三角VOCs的组成和来源变化	江明, 袁鸾, 温丽容, 张莹, 方洪波, 杨满芽, 李成柳 (1747)
重庆市主要工业源VOCs组分排放清单及其臭氧生成潜势	李陵, 李振亮, 方维凯, 王晓宸, 蒲茜, 汪凌韬, 袁睿, 张卫东, 翟崇治 (1756)
珠三角石化园区VOCs排放特征及影响评价	张雪驰, 沙青娥, 陆梦华, 王毓铮, 饶思杰, 明桂英, 李勤勤, 吴淑珠, 郑君瑜 (1766)
基于隧道测试的机动车VOCs排放特征及源解析	刘鑫会, 朱仁成, 金博强, 梅慧, 祖雷, 尹沙沙, 张瑞芹, 胡京南 (1777)
基于多通道分布式VOCs在线监测质谱系统精准识别企业污染源	韦啸, 张永杰, 王沛涛, 洪燕, 夏瑞, 高伟 (1788)
基于SOA和O ₃ 生成潜势的杭州市PM _{2.5} 和O ₃ 协同控制	林旭, 严仁婧, 金嘉佳, 许凯儿 (1799)
超低排放燃煤电厂中湿式电除尘器对可凝结颗粒物排放特性的影响	王鹏程, 袁畅, 梁胜文, 蒋鹭翔, 成海容, 许睿光, 虞晓晗, 王祖武 (1808)
西安市住宅室内空气污染物实测分析与叠加效应	王秀茹, 樊灏, 范洁, 沈振兴 (1814)
大连海岸带夏、秋季大气沉降(微)塑料的赋存特征及其表面生物膜特性	涂晨, 田媛, 刘颖, 张馨宁, 骆永明 (1821)
基于在线观测本地因子的长三角家禽养殖氨排放时空分布特征	高宗源, 徐昶, 倪远之, 沈根祥, 苗文亮, 王振旗, 付侃, 钱晓雍, 曹国民 (1829)
西宁市农牧源氨排放清单及其分布特征	杨益, 姬亚芹, 高玉宗, 林孜, 林宇, 马妍 (1844)
“三水”统筹视角下京津冀地区城市水生态环境保护策略分析	廖雅, 侯晓妹, 任晓红 (1853)
中国居民饮用水镉暴露非致癌风险的年龄分层权重	秦宁, 阿依博塔·吐尔逊别克, 刘运炜, 侯荣, 徐翔宇, 官家丞, 段小丽 (1863)
新疆博尔塔拉河流域平原区地表水与地下水水化学特征及转化关系	雷米, 周金龙, 张杰, 陈亚鹏, 滕杰, 吴彤, 徐东升, 孙英, 纪媛媛 (1873)
珠江源区小黄泥河流域地表水水化学组成特征及控制因素	涂春霖, 尹林虎, 和成忠, 寸得欣, 马一奇, 令狐昌卫 (1885)
河套灌区浅层地下水NO ₃ ⁻ -N时空变化及驱动因素	袁宏颖, 杨树青, 张万峰, 王波, 韩天凯, 丁雪华 (1898)
盐城地区地下水溶质来源及其成因分析	王建, 张华兵, 许君利, 李永山 (1908)
白洋淀不同水体氢氧同位素特征及其指示意义	王雨山, 尹德超, 祁晓凡, 徐蓉桢 (1920)
东部地区大型湖库有色可溶性有机物来源组成及潜在驱动因素	陈丽丽, 肖启涛, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 韩龙飞 (1930)
松花湖沉积物溶解性有机质荧光光谱特性	程云轩, 赵可, 张越, 张渝婷, 焦立新 (1941)
区域土地利用类型对水源水中溶解性有机物丰度和荧光组分的影响	高静, 蒲晓, 张玉虎, 程红光, 张瑞宁, 刘训良, 董雪, 许新瑶 (1950)
南北水调东线枢纽湖泊表层水体甲烷释放特征及潜在影响因素	朱俊羽, 彭凯, 李宇阳, 俞晓琴, 陈慧敏, 周蕾, 周永强, 丁艳青 (1958)
千岛湖水体中邻苯二甲酸酯(PAEs)的分布特征及健康风险评价	弥启欣, 国晓春, 卢少勇, 邓义祥, 卢洪斌, 李响, 刘晓贺, 陈金明 (1966)
蓝藻越冬期湖湾沉积物磷吸附特征和释放风险	靳郑海, 涂成琪, 王书航, 陈俊伊, 卢昶雨, 黄威 (1976)
基于植物多样性的北京市湿地生态质量评价	李果, 孙光, 赵梓伊, 刘冬梅, 肖能文, 赵志平, 罗遵兰 (1988)
小清河专项治理对莱州湾环境和浮游植物的影响	张晶晶, 王玉珏, 李凡, 刘珂, 王英, 于洋, 高彦洁, 肖晓彤, 吕振波 (1997)
不同曝气方式对人工湿地细菌多样性、代谢活性及功能的影响	王飞鹏, 黄亚玲, 张瑞瑞, 岳琛, 李飞翔, 张超月, 穆景利 (2007)
南宁市老城区降雨径流溯源及污染特征分析	岳桢钰, 李一平, 周玉璇, 郑可, 于珊, 伍彬 (2018)
老化作用对微塑料吸附铅的影响及其机制	王俊杰, 陈晓晨, 李权达, 金成俊, 黄艺佳, 范露健, 张剑宇, 刘宪华, 徐开钦 (2030)
碳化泡沫负载Co ₃ O ₄ 活化过硫酸盐降解罗丹明B	王渊源, 阎鑫, 艾涛, 李卓, 牛艳辉 (2039)
低总氮浓度下Fe ²⁺ 促进ANAMMOX生物膜反应器脱氮	郑旭文, 秦嘉富, 汪晓军, 陈浩川, 朱梓静, 陈振国 (2047)
污水管道增强通风作用下臭气气液传质特性	杨洲, 张志强, 杨静, 卢金锁 (2055)
长江经济带工业区土壤重金属污染特征与评价	张义, 周心功, 曾晓敏, 冯娇, 刘玉荣 (2062)
中国北方典型设施菜地土壤稀土元素分布特征及环境意义	王祖伟, 刘雅明, 王子璐, 苗钰婷 (2071)
贵州省典型铅锌矿区潜在有毒元素(PTEs)物源甄别、生态风险评价及控制因素	张富贵, 彭敏, 贺灵, 马宏宏 (2081)
地质高背景与污染叠加区不同土地利用方式下土壤重金属分布特征	王雪雯, 刘鸿雁, 顾小凤, 涂宇, 于恩江, 吴攀 (2094)
矿区周边农田土壤重金属分布特征及污染评价	王海洋, 韩玲, 谢丹妮, 胡慧娟, 刘志恒, 王祯 (2104)
农田-泥炭藓系统重金属富集特征与生态风险评价	朱迪, 张朝晖, 王智慧 (2115)
安顺市土壤pH空间变异及影响因素分析	陈清霞, 陆晓辉, 涂成龙 (2124)
方解石基组配钝化剂与低积累玉米协同修复效果	任超, 任或仲, 李竞天, 王浩, 朱利文, 肖建辉, 赵瑞, 杜倩倩 (2133)
伯克氏菌Y4对水稻幼苗损伤和镉吸收的影响	张雅荟, 刘月敏, 王常荣, 刘雅萍, 庞杰, 黄永春, 刘仲齐, 张长波 (2142)
我国长江中下游平原典型稻田含碳温室气体通量变化特性	刘硕, 甄晓杰, 刘钢, 冯兆忠 (2151)
地膜覆盖和生物炭添加对菜地N ₂ O排放的影响	胡剑, 江长胜, 陈鑫童, 熊艳芳, 郝庆菊 (2163)
氮肥运筹对稻田CH ₄ 和N ₂ O排放的影响	郑梅群, 刘娟, 姜培坤, 吴家森, 李永夫, 李松果 (2171)
松花江下游滨岸带典型植被根际土壤细菌群落结构与功能多样性	王露莹, 孙慧珍, 杨雪 (2182)
棉秆还田对咸水滴灌棉田土壤酶活性和细菌群落结构多样性的影响	周永学, 陈静, 李远, 侯振安, 阎伟 (2192)
pH对水稻土全程氨氧化细菌丰度和群落结构组成影响	马瑞, 赵永鹏, 王智慧, 蒋先军 (2204)
生物炭对紫色土坡耕地侵蚀性耕层土壤有机碳的影响	张健乐, 曾小英, 史东梅, 倪书辉, 夏蕊, 王荣浩 (2209)
有机肥替代化肥对旱地黄壤有机碳矿化及活性有机碳的影响	林仕芳, 王小利, 段建军, 皮义均, 郭琴波, 龙大勇, 徐彬, 杨宏伟 (2219)
九龙江河口潮滩湿地土壤有机碳储量、活性组分及稳定性沿淹水梯度的分布特征	黄小清, 全川, 罗敏, 杨洋, 谭凤凤, 潘哲妍, 刘娜, 陈欣, 黄佳芳 (2226)
碳中和战略下煤矿区生态碳汇体系构建及功能提升展望	刘祥宏, 阎永军, 刘伟, 黄占斌 (2237)
《环境科学》征订启事(1929)	《环境科学》征稿简则(1975)
信息(1996, 2029, 2080)	

碳化泡沫负载 Co_3O_4 活化过硫酸盐降解罗丹明 B

王渊源, 阎鑫*, 艾涛, 李卓, 牛艳辉

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710064)

摘要: Co_3O_4 具有优良的活化过硫酸盐的性能而受到人们的重视, 但 Co_3O_4 粉体易团聚、使用过程中难以分离、易流失和重复利用率差等问题严重制约了其实际应用。通过水热法制备碳化三聚氰胺泡沫负载 Co_3O_4 非均相催化剂。采用 X-射线衍射仪 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对催化剂的结构和表面形貌进行分析。研究不同因素对催化剂活化过硫酸氢钾 (PMS) 降解罗丹明 B (RhB) 的性能。其最优催化工艺参数: 催化剂投加量为 $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、PMS 质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 pH 为 7、RhB 初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 30 min 反应后对 RhB 降解率为 98%。结果表明, 增大碳化泡沫负载 Co_3O_4 非均相催化剂投加量和 PMS 质量浓度能明显提高对 RhB 的降解率; 而增加 RhB 初始质量浓度和提高 pH 值会明显抑制 RhB 的降解率。催化反应过程符合准一级动力学方程。温度对 RhB 降解率的影响符合阿伦尼乌斯模型, 降解过程是表面反应控制。水体中 Cl^- 对 RhB 降解有轻微的促进作用, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 则表现出不同程度的抑制, 而 CO_3^{2-} 明显抑制 RhB 降解。自由基捕获实验结果表明 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 是 RhB 降解的主要活性自由基。经过 4 次循环使用后催化剂对 RhB 降解率仍达到 93% 以上。

关键词: 碳化泡沫; Co_3O_4 ; 过硫酸盐; 非均相催化剂; 高级氧化

中图分类号: X592; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)04-2039-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202107228

Carbonized Foam Supported Co_3O_4 Activated Peroxymonosulfate Towards Rhodamine B Degradation

WANG Yuan-yuan, YAN Xin*, AI Tao, LI Zhuo, NIU Yan-hui

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: Co_3O_4 has received much attention because of its excellent performance in activating peroxymonosulfate. However, the practical application of Co_3O_4 has been seriously restricted by the problems of agglomeration of Co_3O_4 , difficult separation, easy loss, and poor recycling. In this study, the CMF/ Co_3O_4 heterogeneous catalyst was prepared using the hydrothermal method. The crystal structure and morphology of CMF/ Co_3O_4 were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Rhodamine B (RhB) degradation was employed as a model test for evaluating potassium peroxymonosulfate (PMS) activation. The degradation rate of RhB can reach 98% in the catalyst dosage of $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS concentration of $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH of 7, and RhB initial concentration of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ after a 30 min reaction. The results showed that the degradation rate of RhB could be significantly improved by increasing the amount of CMF/ Co_3O_4 heterogeneous catalyst and the mass concentration of PMS. The degradation rate of RhB can be inhibited by increasing the initial mass concentration of RhB and pH value. The process of degradation of RhB can be fitted by using the pseudo first-order kinetics model. The effect of temperature on the degradation rate of RhB conformed to the Arrhenius model, and the degradation process was a surface reaction-controlled process. The results of the free radical capture experiment showed that the sulfate radicals were the dominant active species for RhB degradation. After four cycles, the degradation rate of RhB still remained above 93% with CMF/ Co_3O_4 catalyst.

Key words: carbonized foam; Co_3O_4 ; peroxymonosulfate; heterogeneous catalyst; advanced oxidation

随着现代工业的快速发展, 水体污染问题日益严重, 对人类健康也造成潜在的危害。其中染料废水不仅排放量大, 而且大多具有生物毒性、成分复杂和难降解有机物含量高, 可生化性差, 一直是废水处理的难点^[1~4]。近年来, 基于硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot -}$) 的高级氧化法被认为是一种新兴的水体有机污染物去除技术, 受到研究人员的广泛关注^[5~10]。过硫酸氢钾 (PMS) 是一种常见的氧化剂, 被广泛应用于产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 。然而 PMS 在常温下性质稳定, 产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的过程是十分缓慢的, 因此需要使用外加方式活化 PMS 以加速 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的形成。目前活化 PMS 的主要方法有紫外光照^[11,12]、热^[13,14]、超声波^[15,16]、过渡金属氧化物^[17,18] 和炭基材料^[19,20] 等。其中过渡金属氧化物活化因反应环境条件温和、 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 生成速率高和无需额外能量等优点是目前活化 PMS 最佳的方

法。然而常规过渡金属氧化物多为粉体, 易于团聚从而会影响其活化效率, 同时在使用过程中存在难以分离、易流失和重复利用性差的缺点^[21~26]。因此, 如何提高过渡金属氧化物活化 PMS 效率和增强催化剂循环利用性是过渡金属氧化物活化 PMS 所面临的重要问题。将过渡金属氧化物负载在合适的载体上^[27~30], 不仅可以改善过渡金属氧化物的团聚从而提高其催化活性, 而且易于分离进行循环利用。对于过渡金属氧化物活化 PMS 降解有机污染物具有十分重要的意义。

三聚氰胺泡沫具有独特的三维多孔网状结构和

收稿日期: 2021-07-27; 修订日期: 2021-09-17

基金项目: 陕西省国际科技合作项目 (2018KW-052); 中央高校基本科研业务费项目 (300102310301, 300102311404)

作者简介: 王渊源 (1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为过硫酸盐高级氧化技术降解染料废水, E-mail: 625909628@qq.com

* 通信作者, E-mail: xinyan@chd.edu.cn

稳定的化学性质,被广泛应用于电子产品、航空航天、建筑和日用清洁品等领域.这种泡沫经过高温碳化后不仅能够维持其三维多孔网络结构,而且其骨架表面能够分散和固定纳米颗粒,是一种优良的载体材料.目前,碳化三聚氰胺泡沫负载过渡金属氧化物应用于超级电容器电极材料的研究较多^[31~35],而将其用于活化 PMS 降解有机污染物的研究较少.

本研究构建碳化三聚氰胺泡沫负载 Co_3O_4 催化剂($\text{CMF}/\text{Co}_3\text{O}_4$)并将其应用于活化 PMS 降解罗丹明 B(RhB).采用 X-射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对 $\text{CMF}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的结构和形貌进行表征,探讨催化剂投加量、PMS 质量浓度、pH 值、温度、RhB 初始质量浓度和水中无机阴离子对 $\text{CMF}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 活化 PMS 降解 RhB 的影响,并对其稳定性、循环使用和活化机制进行考察,以期 $\text{CMF}/\text{Co}_3\text{O}_4$ /PMS 催化体系在降解染料废水领域应用提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

硝酸钴、过硫酸氢钾购自上海麦克林生化科技有限公司,氟化铵、尿素、无水乙醇和罗丹明 B 均购自国药集团化学试剂有限公司,三聚氰胺泡沫购自湖北熙洁日用品有限公司.实验研究中所有溶液均使用去离子水配制,使用试剂均为分析纯,不经进一步纯化直接使用.

1.2 实验仪器

X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance,荷兰飞利浦公司),扫描电子显微镜(S-4800,日本 Hitachi 公司).

1.3 碳化三聚氰胺泡沫负载 Co_3O_4 催化剂的制备

三聚氰胺泡沫的碳化:将三聚氰胺泡沫切成长方体小块($1.5\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$)依次使用去离子水和无水乙醇对其进行超声清洗和干燥.将清洗干净的三聚氰胺泡沫置于石英舟中,放入管式炉中高温热处理,气氛条件为氮气.设定热处理温度为 800°C ,升温速度为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,恒温保持 2 h.反应结束,自然降至室温之后取出.

碳化三聚氰胺泡沫负载 Co_3O_4 催化剂制备:称取 3.2 mmol 的硝酸钴溶解于 64 mL 去离子水中,待溶解完全后,依次再称取 9.6 mmol 氟化铵和 19.2 mmol 尿素加入上述溶液中,完全溶解后转移至 80 mL 高压釜中,并放入 0.1 g 碳化三聚氰胺泡沫.在 100°C 下反应 5 h,待高压釜自然冷却至室温后,取出,并用去离子水和无水乙醇洗涤多次.将洗涤后样品在 60°C 真空干燥箱中干燥 12 h.最后,在 350°C 的

管式炉中煅烧 2 h(升温速率为 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),得到碳化三聚氰胺泡沫负载 Co_3O_4 催化剂,记为 $\text{CMF}/\text{Co}_3\text{O}_4$.为了比较,本实验也合成了无载体负载的 Co_3O_4 粉体.

1.4 $\text{CMF}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 活化 PMS 降解 RhB 的性能测试

以罗丹明 B 为降解物评价活化 PMS 催化剂的反应活性.具体实验过程如下: 10 mg PMS 加入到 200 mL 初始质量浓度为 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 水溶液中,待 PMS 溶解完全后将混合溶液用 NaOH 或 HNO_3 调节到所需 pH,随后向其中加入一定量的 $\text{CMF}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂并进行磁力搅拌,在室温条件下启动反应.每隔一定的时间取出 RhB 溶液对其质量浓度进行测定.采用可见分光光度计(721G)于 554 nm 测试 RhB 溶液吸光度(A)变化.根据降解率公式计算出催化剂对 RhB 溶液的降解率.降解率的计算公式为:

$$\begin{aligned} \text{降解率} &= (c_0 - c_t)/c_0 \times 100\% \\ &= (A_0 - A_t)/A_0 \times 100\% \end{aligned} \quad (1)$$

式中, c_0 为 RhB 溶液初始质量浓度, c_t 为反应过程中 t 时刻 RhB 溶液质量浓度; A_0 和 A_t 分别为 RhB 溶液质量浓度为 c_0 和 c_t 时该溶液的吸光度值.

催化剂的稳定性及循环使用性能通过回收催化剂并充分干燥后进行下一次循环降解,降解条件与之前保持一致,循环次数为 4 次.

2 结果与讨论

2.1 $\text{CMF}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂的结构和形貌

图 1 是 CMF 、 Co_3O_4 、 $\text{CMF}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 X-射线衍射.可以看出,三聚氰胺泡沫经过高温碳化后,在 $20 \sim 30^\circ$ 之间出现了较宽的衍射峰,此峰为三聚氰胺泡沫碳化后形成的无定形碳的(002)衍射峰.结果表明三聚氰胺泡沫已经完全碳化.水热合成的 Co_3O_4 在

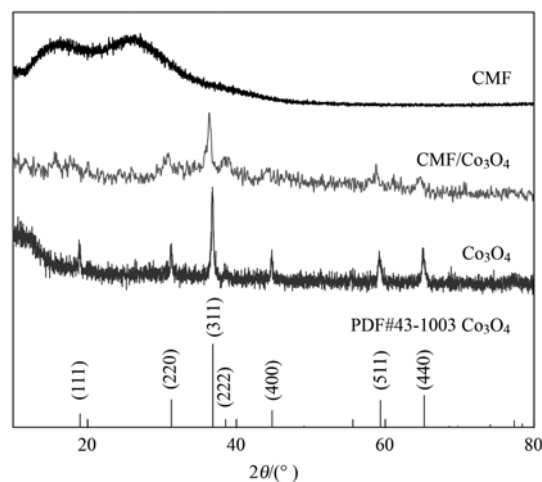


图 1 CMF 、 Co_3O_4 和 $\text{CMF}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 XRD

Fig. 1 XRD patterns of the CMF , Co_3O_4 , and $\text{CMF}/\text{Co}_3\text{O}_4$

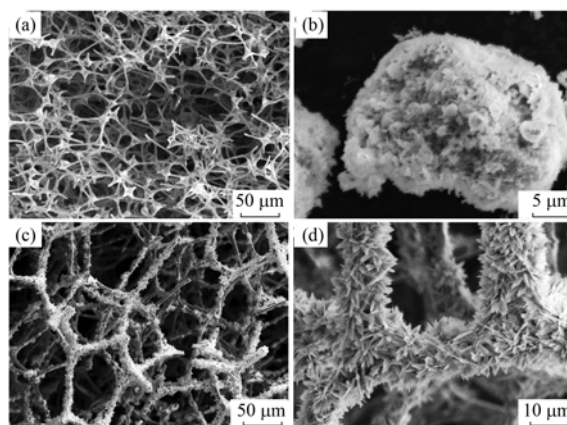
19° 、 31.3° 、 36.8° 、 38.5° 、 44.8° 、 55.7° 、 59.4° 和 65.2° 处出现明显的衍射峰,与 Co_3O_4 的标准 PDF 卡片 (PDF 43-1003) 对比,分别对应于晶体相的 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(511) 和 (440) 晶面. 表明水热法成功制备了纯相 Co_3O_4 . 在水热反应体系加入碳化三聚氰胺泡沫,得到 CMF/ Co_3O_4 的 XRD 图中,出现的主要衍射峰为 Co_3O_4 . 结果表明在碳化三聚氰胺泡沫上成功生长了 Co_3O_4 .

CMF、 Co_3O_4 和 CMF/ Co_3O_4 的扫描电子显微照片如图 2 所示. 从图 2(a) 可以看出,碳化三聚氰胺泡沫在经过高温碳化后,仍旧保留着其三维多孔网状结构,孔隙大小在 $100\ \mu\text{m}$ 左右,这些多孔结构为后期降解反应提供传输通道. 图 2(b) 为 Co_3O_4 的扫描电子显微照片,可以看出在没有载体材料存在下, Co_3O_4 呈大颗粒状,整个颗粒的尺寸在 $20\ \mu\text{m}$ 左右,由 Co_3O_4 纳米颗粒团聚形成. 从图 2(c) 可以看出,在碳化三聚氰胺泡沫加入到水热体系中, Co_3O_4 纳米颗粒主要生长在其骨架上,形态为针刺状,这表明碳泡沫的存在改变了 Co_3O_4 形貌. 图 2(d) 为碳化三聚氰胺泡沫负载 Co_3O_4 的局部放大扫描电镜图,从图中可以看出针刺状的 Co_3O_4 均匀地分布在泡沫结构的骨架上且结合紧密,有效改善了催化剂的分散状态,为后期提高催化剂的活性和稳定性提供了坚实的基础.

2.2 CMF/ Co_3O_4 催化剂活化 PMS 降解 RhB 的影响因素分析

2.2.1 不同催化体系降解 RhB 性能分析

图 3(a) 为不同催化体系对 RhB 的降解图,实验中 RhB 初始质量浓度为 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, PMS 质量浓度为 $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 7, 反应温度为 15°C . 结果显示单独使用 PMS 对 RhB 的降解效率很低,表明 PMS 在常温下性质较稳定,难以产生硫酸根自由基去降解 RhB,与已有报道的结果一致^[36]. 在仅使用



(a) CMF, (b) Co_3O_4 , (c) 和 (d) CMF/ Co_3O_4

图 2 不同样品的扫描电镜

Fig. 2 SEM images of different samples

Co_3O_4 、CMF 和 CMF/ Co_3O_4 时,由于这些催化剂的表面吸附作用可使得 RhB 质量浓度有所下降,但下降程度十分有限. 在 CMF + PMS 体系中,30 min 内 RhB 的降解效率为 10%,说明 CMF 本身对活化 PMS 产生活性自由基有一定作用,降解效率与 CMF 吸附相比,有一定提高. 当使用 Co_3O_4 + PMS 和 CMF/ Co_3O_4 + PMS 体系,30 min 内 RhB 降解率分别达到了 72% 和 98%. 结果表明 Co_3O_4 对 PMS 具有很强的活化特性,尤其将 Co_3O_4 负载在碳化三聚氰胺泡沫上,其对 RhB 的降解效果更佳. 为了进一步地研究 Co_3O_4 对 RhB 降解反应动力学特性,根据一级反应动力学模型[方程式(2)]进行线性拟合.

$$\ln(c_t/c_0) = -kt \quad (2)$$

式中, c_t 为时间 t 时刻 RhB 质量浓度, c_0 为 RhB 初始质量浓度, k 为一级反应速率常数.

如图 3(b) 结果显示,CMF/ Co_3O_4 和 Co_3O_4 分别作为活化 PMS 的催化剂对 RhB 降解反应速率常数 (k) 为 $0.125\ \text{min}^{-1}$ 和 $0.044\ \text{min}^{-1}$,可以看出 CMF/ Co_3O_4 作为活化 PMS 的催化剂对 RhB 具有更快的降解速率.

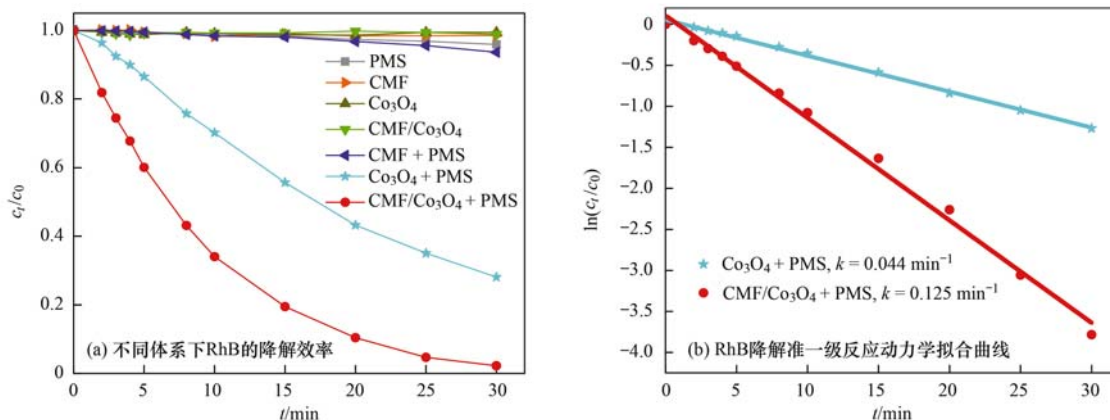


图 3 不同体系下 RhB 的降解效率和反应动力学拟合曲线

Fig. 3 Degradation effect and the kinetic fitting curve of RhB degradation under different systems

2.2.2 CMF/Co₃O₄ 催化剂投加量、PMS 质量浓度、RhB 初始质量浓度、pH 值和温度对降解 RhB 影响

不同 CMF/Co₃O₄ 催化剂投加量活化相同量 PMS 降解 RhB 效果如图 4(a) 所示,可以看出当 CMF/Co₃O₄ 催化剂投加量为 25、35 和 45 mg·L⁻¹ 时, 30 min 对 RhB 降解率分别为 86%、98% 和 100%。结果表明,随着 CMF/Co₃O₄ 催化剂投加量的提高,催化点位增多,可以活化更多的 PMS 产生自由基降解 RhB。但在 PMS 用量一定的情况下,催化剂活化 PMS 产生自由基的数量会达到饱和,因此单纯增加催化剂投加量并不能继续提高 RhB 降解率。其次考察 PMS 质量浓度对于 CMF/Co₃O₄ 活化 PMS 降解

RhB 的影响,结果如图 4(b) 所示。从图中可以看出,随着 PMS 质量浓度由 25 mg·L⁻¹ 增加至 50 mg·L⁻¹ 和 100 mg·L⁻¹ 时, 30 min 对 RhB 的降解率分别为 80%、98%、100%。结果表明 PMS 质量浓度增加,其与催化剂表面的活性位点接触发生反应的几率增大,从而增加了反应体系中活性自由基的浓度,提高了 RhB 的降解速率。但由于 PMS 质量浓度的增大也会增加水体中硫酸根离子的浓度,从而造成水体的二次污染。因此综合对 RhB 降解的效果、经济成本以及环境等因素考虑,CMF/Co₃O₄ 催化剂投加量和 PMS 最佳质量浓度分别为 35 mg·L⁻¹ 和 50 mg·L⁻¹。

图 4(c) 考察 RhB 初始质量浓度对 CMF/Co₃O₄

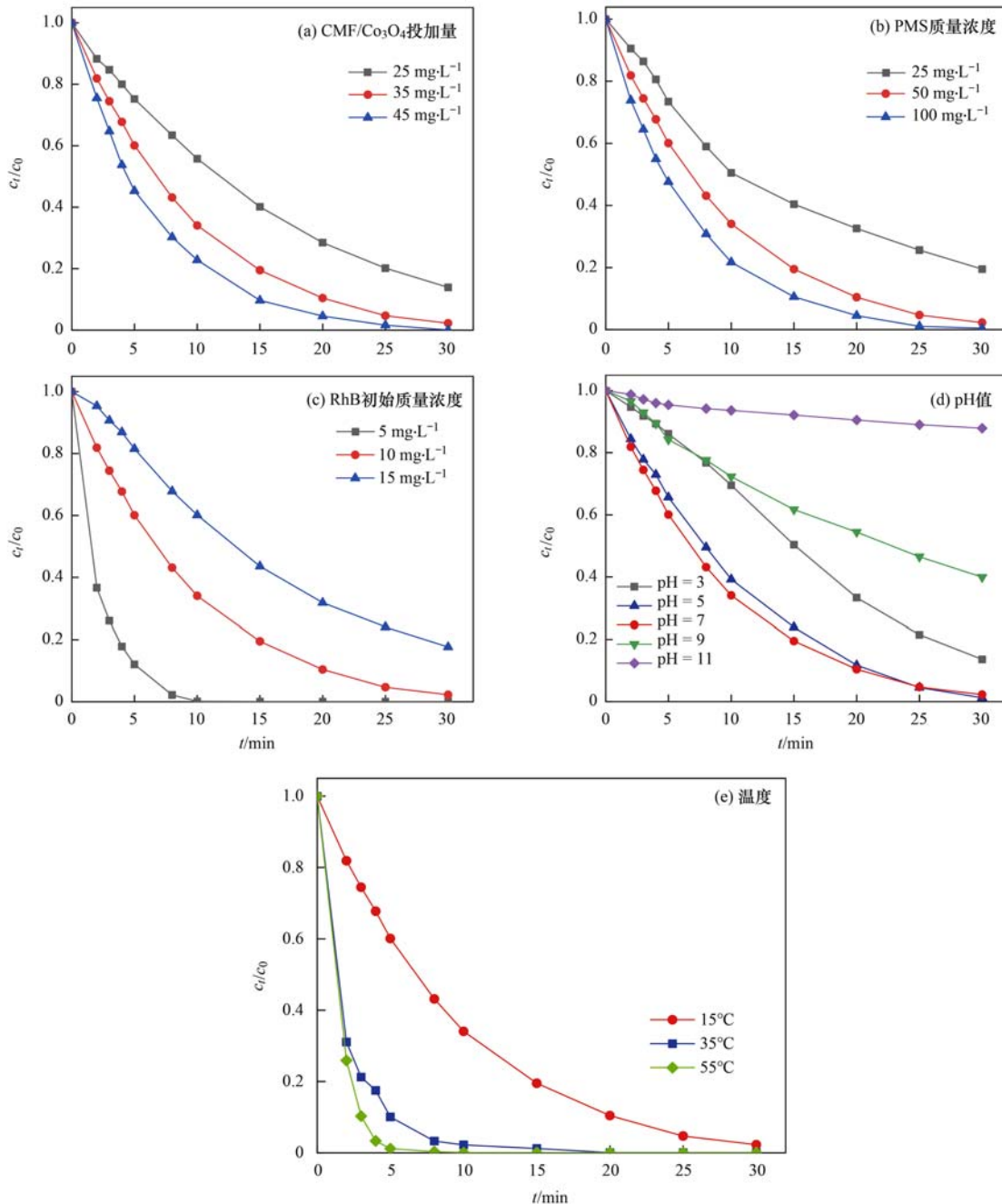


图 4 不同因素对 CMF/Co₃O₄ 活化过硫酸盐降解 RhB 的影响

Fig. 4 Effect of different factors on CMF/Co₃O₄ catalyst activation PMS degradation of RhB

活化 PMS 降解 RhB 的影响. 当 RhB 初始质量浓度依次为 5、10 和 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CMF/ Co_3O_4 活化 PMS 对 RhB 降解率在 30 min 内分别为 100%、98% 和 83%. 结果表明, CMF/ Co_3O_4 活化 PMS 对初始质量浓度为 5 ~ 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液均具有较高的降解效果.

另外, 考察不同 pH 值对 CMF/ Co_3O_4 活化 PMS 降解 RhB 的影响, 结果如图 4(d) 所示. 当 pH 值为 5 ~ 7 时, 30 min 对 RhB 降解率均能达到 98%. 随着 pH 值下降到 3 时, 此时降解率降至 87%, 这主要是因为强酸性条件下, H^+ 分别与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 会发生反应, 减少体系中活性自由基的数量. 另一方面, 随着 pH 值由 7 增大至 9 时, 在 30 min 内 RhB 降解率仅有 60%, 而继续增大 pH 至 11 时, 可以看出 CMF/ Co_3O_4 /PMS 体系几乎对 RhB 的降解不起作用. 这主要是因为大量的带有负电荷的氢氧根离子 (OH^-) 吸附在 CMF/ Co_3O_4 材料表面, 在静电斥力影响下 PMS 与催化剂接触面积减小, 从而影响对 PMS 的活化, 另外在较高的 pH 值下, PMS 还会通过非自由基途径发生自我解离, 导致体系中对 RhB 的降解率大幅下降^[37]. 因此, CMF/ Co_3O_4 催化体系在 pH 为 5 ~ 7 间具有最佳的催化效果.

图 4(e) 考察了温度对 CMF/ Co_3O_4 活化 PMS 降解 RhB 效果的影响. 随着温度从 15℃ 增加到 35℃, RhB 的降解速率明显加快, 而当温度进一步增大到 55℃ 时, 5 min 即可将 RhB 完全降解. 此时对应的反应速率常数分别为 0.125 min^{-1} (15℃)、0.337 min^{-1} (35℃) 和 0.751 min^{-1} (55℃), 结果表明反应温度的提升对 RhB 的降解起到积极促进作用. 通过采用 Arrhenius 方程研究反应温度与反应速率常数之间的关系:

$$\ln(k) = \ln(A) - (E_a/RT) \quad (3)$$

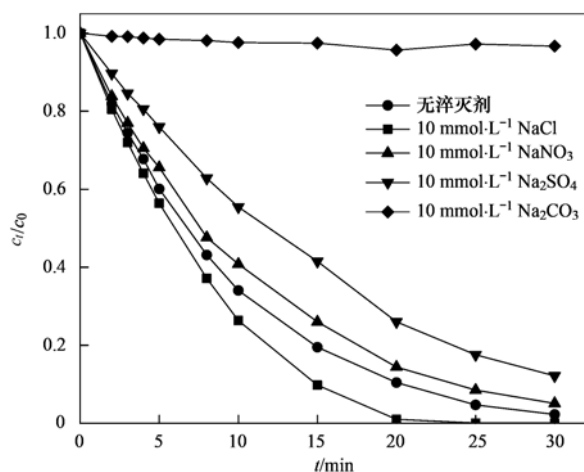


图 5 水中无机阴离子对 RhB 降解的影响

Fig. 5 Effect of inorganic anion on the degradation of RhB

式中, k 为反应速率常数 (min^{-1}); A 为频率因子; E_a 为反应活化能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); R 为通用气体常数; T 为热力学温度 (K), 根据实验数据拟合计算, CMF/ Co_3O_4 活化 PMS 降解 RhB 的反应活化能为 35.27 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 与已有报道的其他钴基催化剂活化 PMS 的活化能相比^[38~40], CMF/ Co_3O_4 催化剂对 PMS 的活化能较低, 这表明 CMF/ Co_3O_4 对 PMS 具有很强的催化活性.

2.2.3 水体中无机阴离子对 CMF/ Co_3O_4 催化剂活化 PMS 降解 RhB 的影响

水体中存在的各种无机阴离子对于催化剂活化 PMS 降解 RhB 也有一定的影响. 图 5 考察了水体中常见无机阴离子如 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 对催化剂活化 PMS 降解 RhB 的影响. 可以看出, 当溶液中添加 Cl^- 时, 对于催化体系降解 RhB 表现出明显的促进作用, 20 min 反应后 RhB 降解率达到 100%, 可能的原因是 Cl^- 能够通过链式反应产生 Cl_2 和 HOCl , $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 Cl_2 协同作用加速染料的降解^[41]. 而加入 NO_3^- 后, 30 min 反应后 RhB 降解率为 95%, 影响较小; SO_4^{2-} 的加入使得 RhB 降解率下降至 88%, 可能的原因是 SO_4^{2-} 的存在会降低 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ / SO_4^{2-} 体系的氧化还原电位^[42]; 而 CO_3^{2-} 的加入严重抑制 RhB 降解, 可能的原因是 CO_3^{2-} 会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 反应形成活性很低的碳酸根自由基^[43].

2.3 CMF/ Co_3O_4 催化剂的循环稳定性

催化剂良好的循环稳定性和可回收性对于染料废水降解的实际应用具有十分重要意义. 通过 4 次循环实验后, 结果显示催化剂对 RhB 降解率仍能达到 93%. 这表明 CMF/ Co_3O_4 催化剂对 PMS 具有很强的活化能力, 同时易于回收和循环利用. 对 CMF/ Co_3O_4 催化剂使用前后的晶体结构进行了表征, 结果如图 6 所示, 从中可以看出, 经过 4 次循环实验后, 催化剂的晶体结构并没有发生变化, 说明 CMF/

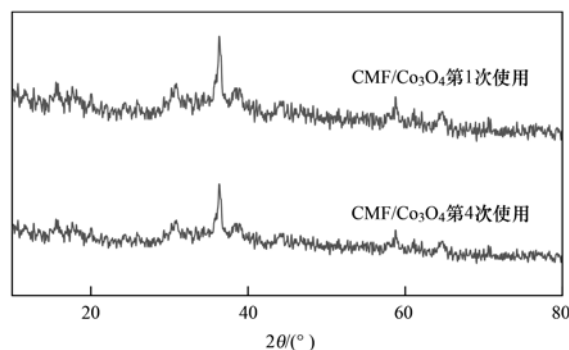


图 6 RhB 降解循环实验前后催化剂 CMF/ Co_3O_4 的 XRD

Fig. 6 XRD pattern of the CMF/ Co_3O_4 catalyst before and after the recycle RhB degradation experiment

Co_3O_4 催化剂具有优异的结构稳定性.

2.4 CMF/ Co_3O_4 催化剂活化 PMS 降解 RhB 机制分析

为探究 CMF/ Co_3O_4 活化 PMS 降解 RhB 的反应机制,实验选取了甲醇和叔丁醇作为自由基猝灭剂进行猝灭反应. 甲醇含有 $\alpha\text{-H}$, 极容易与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 发生反应, 因此甲醇能同时捕获 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$. 而叔丁醇则与 $\text{HO}^{\cdot}$ 具有很高的反应活性, 因此叔丁醇更偏向于捕获 $\text{HO}^{\cdot}$ [44,45]. 图 7 为加入 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇和叔丁醇后 RhB 的降解率变化曲线. 可以看出, 当加入叔丁醇时, RhB 的降解效率从对照组的 99% 降为 83%, 而当加入甲醇后, 此时 RhB 的降解效果大幅度下降, 降解率仅为 40%. 结果表明甲醇和叔丁醇均能使 RhB 的降解受到抑制, 甲醇的加入对于 RhB 降解率下降更为明显. 本研究表明 CMF/ Co_3O_4 活化 PMS 降解 RhB 反应中存在的活性自由基为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$, 其中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是主要的活性自由基.

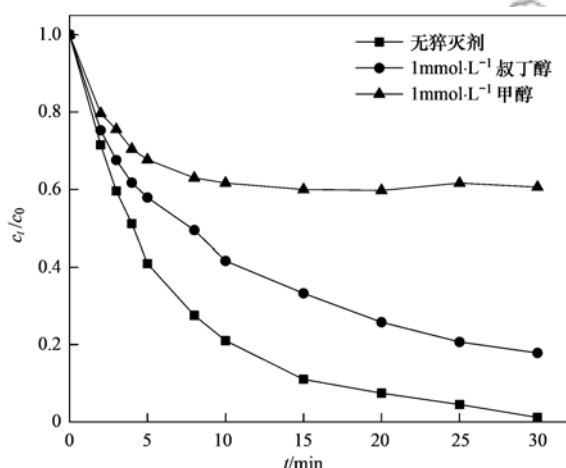


图 7 淬灭剂对 CMF/ Co_3O_4 活化 PMS 中 RhB 降解的影响

Fig. 7 Effect of radical scavengers on the degradation of RhB in the CMF/ Co_3O_4 PMS activation system

基于以上结果和分析, CMF/ Co_3O_4 催化剂活化 PMS 降解 RhB 可能的反应机制如图 8 所示. 通过 Co_3O_4 催化剂中 Co^{2+} 活化 PMS 产生的电子转移能形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$. 通过 Co^{3+} 和 Co^{2+} 的反向电子转移可以使催化剂再生, 同时产生 $\text{SO}_5^{\cdot-}$. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 与催化

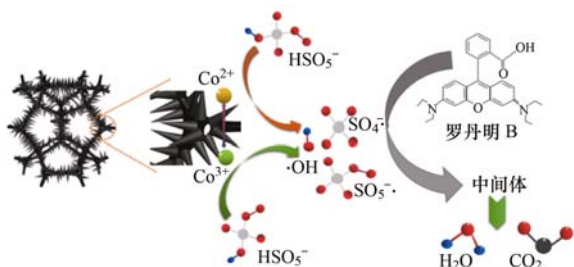


图 8 CMF/ Co_3O_4 活化 PMS 降解 RhB 可能的机制示意

Fig. 8 Schematic diagram of proposed mechanism of PMS activation and RhB degradation on CMF/ Co_3O_4

体系中的 $\text{OH}^{\cdot}$ 反应产生 $\text{HO}^{\cdot}$. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 快速氧化降解 RhB 产生反应中间体, 最终生成二氧化碳、水和小分子化合物. 在催化反应中 Co^{2+} 的再生是活化反应发生的关键, 而 CMF 的负载有利于 Co^{3+} 转化为 Co^{2+} , 使 CMF/ Co_3O_4 活化 PMS 反应体系产生强烈的电子传递, 进而加速 PMS 快速生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 使污染物得以迅速降解.

3 结论

(1) 采用水热法将针状 Co_3O_4 成功负载于碳化三聚氰胺泡沫上, 构建一种三维非均相 PMS 活化剂 CMF/ Co_3O_4 , 并将其用于 RhB 的降解.

(2) CMF/ Co_3O_4 活化 PMS 降解 RhB 的反应效率受 CMF/ Co_3O_4 投加量、PMS 质量浓度、RhB 初始质量浓度、温度、无机阴离子和 pH 值的影响. 增大 CMF/ Co_3O_4 投加量和 PMS 质量浓度和提高温度能明显提高对 RhB 的降解率; 而增加 RhB 初始质量浓度和提高 pH 值和 CO_3^{2-} 的存在会明显抑制 RhB 的降解率.

(3) 自由基捕获结果表明, CMF/ Co_3O_4 活化 PMS 降解 RhB 反应中存在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 活性自由基, 其中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是主要的活性自由基.

(4) CMF/ Co_3O_4 催化剂经过 4 次循环使用后依然保持较高的催化活性和结构稳定性, 对 RhB 的降解率仍达到 93% 以上.

参考文献:

- [1] Qi Z, Gong W Q, Xie C X, *et al.* Removal of neutral red from aqueous solution by adsorption on spent cottonseed hull substrate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185** (1): 502-506.
- [2] Yaseen D A, Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, **16**(2): 1193-1226.
- [3] Rueda-Marquez J J, Levchuk I, Ibaez P F, *et al.* A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **258**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120694.
- [4] Moradihamedani P. Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review [J]. *Polymer Bulletin*, 2021, doi: 10.1007/s00289-021-03603-2.
- [5] 翟俊, 柳沛松, 赵聚姣. 过一硫酸盐碱催化处理染料废水 [J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(2): 647-652.
Zhai J, Liu P S, Zhao J J. Treatment of dye wastewater by base catalysis of peroxymonosulfate (PMS) [J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(2): 647-652.
- [6] Wacławek S, Lutze H V, Grübel K, *et al.* Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **330**: 44-62.
- [7] 王忠明, 陈家斌, 张黎明, 等. 活性炭负载 Co_3O_4 活化过一硫酸盐降解金橙 G [J]. *环境科学*, 2016, **37**(7): 2591-2600.
Wang Z M, Chen J B, Zhang L M, *et al.* Activated carbon

- supported Co_3O_4 catalysts to activate peroxymonosulfate for orange G degradation [J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (7): 2591-2600.
- [8] 韩东晖, 李瑛, 李开明, 等. UV 强化草酸络合 Fe^{3+} 活化过硫酸盐氧化降解苯胺[J]. *环境科学*, 2018, **39**(9): 4257-4264.
- Han D H, Li Y, Li K M, *et al.* Enhanced degradation of aniline by PS oxidation in the presence of UV and ferric oxalate [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4257-4264.
- [9] 章晋门, 卢钧, 刘晓琛, 等. 过硫酸盐氧化处理含萘磺酸废水[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 4133-4140.
- Zhang J M, Lu J, Liu X C, *et al.* Treatment of wastewater containing naphthalene sulfonic acid by persulfate oxidation [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 4133-4140.
- [10] Chen C B, Feng H, Deng Y. Re-evaluation of sulfate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for treatment of raw municipal landfill leachate [J]. *Water Research*, 2019, **153**: 100-107.
- [11] Liu Y Q, He X X, Fu Y S, *et al.* Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254 nm activation of persulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **305**: 229-239.
- [12] 余韵, 陆金鑫, 吕贞, 等. 紫外活化过硫酸盐降解水中三氯蔗糖动力学和机制[J]. *环境科学*, 2020, **41**(10): 4626-4635.
- Yu Y, Lu J X, Lü Z, *et al.* Kinetics and mechanism of sucralose degradation in water using UV-activated persulfate process [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(10): 4626-4635.
- [13] Zhang Y X, Liu H L, Xin Y J, *et al.* Erythromycin degradation and ERY-resistant gene inactivation in erythromycin mycelial dreg by heat-activated persulfate oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **358**: 1446-1453.
- [14] 蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 等. 热活化过硫酸盐降解三氯生[J]. *环境科学*, 2018, **39**(4): 1661-1667.
- Jiang M D, Zhang Q Y, Ji Y F, *et al.* Degradation of triclosan by heat activated persulfate oxidation [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1661-1667.
- [15] Lei Y J, Zhang J, Tian Y, *et al.* Enhanced degradation of total petroleum hydrocarbons in real soil by dual-frequency ultrasound-activated persulfate [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **748**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141414.
- [16] 孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 等. 超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味[J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1811-1818.
- Sun X, Sun J, Li P F, *et al.* Ultrasonically activated persulfate degrades typical odors in water [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1811-1818.
- [17] Li H R, Tian J Y, Xiao F, *et al.* Structure-dependent catalysis of cuprous oxides in peroxymonosulfate activation via nonradical pathway with a high oxidation capacity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **385**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121518.
- [18] 欧阳磊, 丁耀彬, 朱丽华, 等. 钴掺杂铁酸铋活化过硫酸盐降解水中四溴双酚 A 的研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(9): 3507-3512.
- Ouyang L, Ding Y B, Zhu L H, *et al.* Efficient degradation of tetrabromobisphenol A in water by Co-doped BiFeO_3 [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(9): 3507-3512.
- [19] Yin R L, Guo W Q, Wang H Z, *et al.* Singlet oxygen-dominated peroxydisulfate activation by sludge-derived biochar for sulfamethoxazole degradation through a nonradical oxidation pathway: performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **357**: 589-599.
- [20] 孙鹏, 张凯凯, 张玉, 等. 向日葵秸秆生物炭强化 $\text{Fe}(\text{III})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系降解苯甲酸[J]. *环境科学*, 2020, **41**(5): 2301-2309.
- Sun P, Zhang K K, Zhang Y, *et al.* Sunflower-straw-derived biochar-enhanced $\text{Fe}(\text{III})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system for degradation of benzoic acid [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(5): 2301-2309.
- [21] Bai B Y, Arandiyana H, Li J H. Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano- Co_3O_4 , 2D- Co_3O_4 , and 3D- Co_3O_4 catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **142-143**: 677-683.
- [22] Li W, Wu P X, Zhu Y J, *et al.* Catalytic degradation of bisphenol A by CoMnAl mixed metal oxides catalyzed peroxymonosulfate: performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **279**: 93-102.
- [23] Guo S, Wang H J, Yang W, *et al.* Scalable synthesis of Cd-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with abundant oxygen vacancies for enhanced degradation of organic pollutants through peroxymonosulfate activation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **262**, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118250.
- [24] Khan A, Liao Z W, Liu Y, *et al.* Synergistic degradation of phenols using peroxymonosulfate activated by $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ nanocatalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **329**: 262-271.
- [25] Liu Y, Chen X Y, Yang Y L, *et al.* Activation of persulfate with metal-organic framework-derived nitrogen-doped porous $\text{Co}@C$ nanoboxes for highly efficient p-chloroaniline removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **358**: 408-418.
- [26] Wang Q W, Li Y, Shen Z L, *et al.* Facile synthesis of three-dimensional Mn_3O_4 hierarchical microstructures for efficient catalytic phenol oxidation with peroxymonosulfate [J]. *Applied Surface Science*, 2019, **495**, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143568.
- [27] Zeng T, Zhang X L, Wang S H, *et al.* Spatial confinement of a Co_3O_4 catalyst in hollow metal-organic frameworks as a nanoreactor for improved degradation of organic pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(4): 2350-2357.
- [28] Qi F, Chu W, Xu B B. Catalytic degradation of caffeine in aqueous solutions by cobalt-MCM41 activation of peroxymonosulfate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **134-135**: 324-332.
- [29] Liu W J, Jiang H, Yu H Q. Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(22): 12251-12285.
- [30] Kang S, Hwang J. CoMn_2O_4 embedded hollow activated carbon nanofibers as a novel peroxymonosulfate activator [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **406**, doi: 10.1016/j.cej.2020.127158.
- [31] Huang R, Li Y F, Song Y H, *et al.* Facial preparation of N-doped carbon foam supporting Co_3O_4 nanorod arrays as free-standing lithium-ion batteries' anode [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **818**, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152839.
- [32] Kumar A S K, Jiang S J, Tseng W L. Facile synthesis and characterization of thiol-functionalized graphene oxide as effective adsorbent for $\text{Hg}(\text{II})$ [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4**(2): 2052-2065.
- [33] Li C W, Jiang D G, Liang H, *et al.* Superelastic and arbitrary-shaped graphene aerogels with sacrificial skeleton of melamine

- foam for varied applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(8), doi: 10.1002/adfm.201704674.
- [34] Chen J Z, Xu J L, Zhou S, *et al.* Nitrogen-doped hierarchically porous carbon foam: a free-standing electrode and mechanical support for high-performance supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2016, **25**: 193-202.
- [35] Song S, Yang H, Su C P, *et al.* Ultrasonic-microwave assisted synthesis of stable reduced graphene oxide modified melamine foam with superhydrophobicity and high oil adsorption capacities [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **306**: 504-511.
- [36] Govindan K, Raja M, Noel M, *et al.* Degradation of pentachlorophenol by hydroxyl radicals and sulfate radicals using electrochemical activation of peroxomonosulfate, peroxodisulfate and hydrogen peroxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **272**: 42-51.
- [37] Rastogi A, Al-Abed S R, Dionysiou D D. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **85**(3-4): 171-179.
- [38] Huang Y F, Huang Y H. Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in Bisphenol A degradation using an efficient Co^{2+} /PMS oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3): 418-426.
- [39] Wang M M, Cui Y K, Cao H Y, *et al.* Activating peroxydisulfate with $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ double-shelled nanocages to selectively degrade bisphenol A-A nonradical oxidation process[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **282**, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119585.
- [40] Hu L M, Zhang G S, Wang Q, *et al.* Facile synthesis of novel $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ catalysts and their catalytic activity on bisphenol A by peroxymonosulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **326**: 1095-1104.
- [41] Yuan R X, Ramjaun S N, Wang Z H, *et al.* Effects of chloride ion on degradation of acid orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: implications for formation of chlorinated aromatic compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **196**: 173-179.
- [42] Ghauch A, Tuqan A M, Kibbi N. Naproxen abatement by thermally activated persulfate in aqueous systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **279**: 861-873.
- [43] Deng J, Shao Y S, Gao N Y, *et al.* Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **222**: 150-158.
- [44] Li X H, Guo W L, Liu Z H, *et al.* Fe-based MOFs for efficient adsorption and degradation of acid orange 7 in aqueous solution via persulfate activation [J]. *Applied Surface Science*, 2016, **369**: 130-136.
- [45] Ji Y F, Dong C X, Kong D Y, *et al.* Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **263**: 45-54.

CONTENTS

Analysis on Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of PM _{2.5} in Henan Province from 2015 to 2019	GE Qi-xu, LIU Yan, YANG Hong, <i>et al.</i>	(1697)
Pollution Characterization, Source Identification, and Health Risks of Atmospheric Particle-Bound Heavy Metals in PM _{2.5} in Zhengzhou City: Based on High-resolution Data	QU Guang-hui, SUN Jun-ping, WANG Shen-bo, <i>et al.</i>	(1706)
Source Analysis and Composition Characteristics of Water-soluble Ions During Spring Festival in Ningbo	YANG Meng-rong, PAN Yong, HUANG Zhong-wen, <i>et al.</i>	(1716)
Characteristics of Nitroaromatic Compounds in PM _{2.5} in Urban Area of Shanghai	ZHUANG Min, MA Ying-ge, CHENG Yu-huang, <i>et al.</i>	(1725)
Characteristics and Sources of Nitrated Phenols in Atmospheric Fine Particles of Northern Suburban Nanjing	CHEN Mei-juan, QIAN Zi-he, GU Chen-juan, <i>et al.</i>	(1738)
Variety of the Composition and Sources of VOCs During the Spring Festival and Epidemic Prevention in the Pearl River Delta	JIANG Ming, YUAN Luan, WEN Li-rong, <i>et al.</i>	(1747)
Speciated Emission Inventory of VOCs from Industrial Sources and Their Ozone Formation Potential in Chongqing	LI Ling, LI Zhen-liang, FANG Wei-kai, <i>et al.</i>	(1756)
Volatile Organic Compound Emission Characteristics and Influences Assessment of a Petrochemical Industrial Park in the Pearl River Delta Region	ZHANG Xue-chi, SHA Qing-e, LU Meng-hua, <i>et al.</i>	(1766)
Characteristics and Source Apportionment of Vehicular VOCs Emissions in a Tunnel Study	LIU Xin-hui, ZHU Ren-cheng, JIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1777)
Accurate Identification of Pollution Sources in a Chemical Enterprise Based on a Distributed Multi-channel VOCs Online Monitoring Mass Spectrometry System	WEI Xiao, ZHANG Yong-jie, WANG Pei-tao, <i>et al.</i>	(1788)
Coordinated Control of PM _{2.5} and O ₃ in Hangzhou Based on SOA and O ₃ Formation Potential	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i>	(1799)
Effect of WESP on Emission Characteristics of Condensable Particulate Matter from Ultra-low Emission Coal-fired Power Plants	WANG Peng-cheng, YUAN Chang, LIANG Sheng-wen, <i>et al.</i>	(1808)
Measurement Analysis and Superposed Effect of Residential Indoor Air Pollutants in Xi'an	WANG Xiu-ru, FAN Hao, FAN Jie, <i>et al.</i>	(1814)
Occurrence of Atmospheric (Micro)plastics and the Characteristics of the Plastic Associated Biofilms in the Coastal Zone of Dalian in Summer and Autumn	TU Chen, TIAN Yuan, LIU Ying, <i>et al.</i>	(1821)
Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emissions from Poultry Farming in the Yangtze River Delta Based on Online Monitoring Derived Local Emission Factors	GAO Zong-yuan, XU Chang, NI Yuan-zhi, <i>et al.</i>	(1829)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Distribution in Xining City	YANG Yi, JI Ya-qin, GAO Yu-zong, <i>et al.</i>	(1844)
Analysis of the Urban Water Eco-environment Protection Strategy in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from "Three Waters" Overall Planning	LIAO Ya, HOU Xiao-shu, REN Xiao-hong	(1853)
Non-carcinogenic Risk Assessment of Cadmium Exposure Through Drinking Water in Chinese Residents Based on Age-stratification Weight	QIN Ning, Ayibota Tuexunbieke, LIU Yun-wei, <i>et al.</i>	(1863)
Hydrochemical Characteristics and Transformation Relationship of Surface Water and Groundwater in the Plain Area of Bortala River Basin, Xinjiang	LEI Mi, ZHOU Jin-long, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1873)
Hydrochemical Composition Characteristics and Control Factors of Xiaohuangni River Basin in the Upper Pearl River	TU Chun-lin, YIN Lin-hu, HE Cheng-zhong, <i>et al.</i>	(1885)
Temporal and Spatial Variation Characteristics and Driving Factors of Nitrogen of Shallow Groundwater in Hetao Irrigation District	YUAN Hong-ying, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i>	(1898)
Provenance of Groundwater Solute and Its Controlling Factors in Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i>	(1908)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Characteristics of Different Water and Indicative Significance in Baiyangdian Lake	WANG Yu-shan, YIN De-chao, QI Xiao-fan, <i>et al.</i>	(1920)
Optical Composition and Potential Driving Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Large Lakes and Reservoirs in the Eastern Region of China	CHEN Li-li, XIAO Qi-tao, YU Xiao-qin, <i>et al.</i>	(1930)
Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Songhua Lake Sediment	CHENG Yun-xuan, ZHAO Ke, ZHANG Yue, <i>et al.</i>	(1941)
Abundance and Fluorescent Components of Dissolved Organic Matter Affected by Land Use in a Drinking Water Source	GAO Jing, PU Xiao, ZHANG Yu-hu, <i>et al.</i>	(1950)
Emission of Methane from a Key Lake in the Eastern Route of the South-to-North Water Transfer Project and the Corresponding Driving Factors	ZHU Jun-yu, PENG Kai, LI Yu-yang, <i>et al.</i>	(1958)
Distribution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Surface Water of Qiandao Lake, China	MI Qi-xin, GUO Xiao-chun, LU Shao-yong, <i>et al.</i>	(1966)
Phosphorus Adsorption Characteristics and Loss Risk in Sediments of Lake Bay During the Overwinter Period of Cyanobacteria	JIN Zheng-hai, TU Cheng-qi, WANG Shu-hang, <i>et al.</i>	(1976)
Ecological Quality Assessment of the Wetlands in Beijing: Based on Plant Diversity	LI Guo, SUN Guang, ZHAO Zi-yi, <i>et al.</i>	(1988)
Effects of Pollution Control of Xiaoqing River on Environment Factors and Phytoplankton Community in the Laizhou Bay	ZHANG Jing-jing, WANG Yu-jue, LI Fan, <i>et al.</i>	(1997)
Effects of Different Aeration Treatments on Bacterial Diversity, Metabolic Activity, and Function in Constructed Wetlands	WANG Fei-peng, HUANG Ya-ling, ZHANG Rui-rui, <i>et al.</i>	(2007)
Analysis on the Source Tracing and Pollution Characteristics of Rainfall Runoff in the Old Urban Area of Nanning City	YUE Zhen-wu, LI Yi-ping, ZHOU Yu-xuan, <i>et al.</i>	(2018)
Effects of Aging on the Cd Adsorption by Microplastics and the Relevant Mechanisms	WANG Jun-jie, CHEN Xiao-chen, LI Qian-da, <i>et al.</i>	(2030)
Carbonized Foam Supported Co ₃ O ₄ Activated Peroxymonosulfate Towards Rhodamine B Degradation	WANG Yuan-yuan, YAN Xin, AI Tao, <i>et al.</i>	(2039)
Promoting Nitrogen Removal in ANAMMOX Biofilm Reactor by Fe ²⁺ Under Low Nitrogen Concentration	ZHENG Xu-wen, QIN Jia-fu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i>	(2047)
Investigation on Oxygen Gas-liquid Mass Transfer in Sewage Pipelines Under Enhanced Ventilation	YANG Zhou, ZHANG Zhi-qiang, YANG Jing, <i>et al.</i>	(2055)
Characteristics and Assessment of Heavy Metal Contamination in Soils of Industrial Regions in the Yangtze River Economic Belt	ZHANG Yi, ZHOU Xin-quan, ZENG Xian-min, <i>et al.</i>	(2062)
Distribution and Environmental Significance of Rare Earth Elements in Typical Protected Vegetable Soil, Northern China	WANG Zu-wei, LIU Ya-ming, WANG Zi-lu, <i>et al.</i>	(2071)
Sources Identification, Ecological Risk Assessment, and Controlling Factors of Potentially Toxic Elements in Typical Lead-Zinc Mine Area, Guizhou Province, Southwest China	ZHANG Fu-gui, PENG Min, HE Ling, <i>et al.</i>	(2081)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils Affected by Different Land Use Types in a Superimposed Pollution Area with High Geological Background	WANG Xue-wen, LIU Hong-yan, GU Xiao-feng, <i>et al.</i>	(2094)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Areas and Pollution Assessment	WANG Hai-yang, HAN Ling, XIE Dan-ni, <i>et al.</i>	(2104)
Concentration Characteristics of Heavy Metals in Farmland-Sphagnum System and Ecological Risk Assessment	ZHU Di, ZHANG Zhao-hui, WANG Zhi-hui	(2115)
Spatial Variation and Influencing Factors of Soil pH in Anshun City	CHEN Qing-xia, LU Xiao-hui, TU Cheng-long	(2124)
Synergistic Repair Effect of Calcite-Based Passivator and Low-Accumulation Maize	REN Chao, REN Yu-zhong, LI Jing-tian, <i>et al.</i>	(2133)
Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 on Cadmium Damage and Uptake in Rice Seedlings	ZHANG Ya-hui, LIU Yue-min, WANG Chang-rong, <i>et al.</i>	(2142)
Changing Characteristics of Carbon-Based Greenhouse Gas Fluxes in Paddy Field in the Middle-Lower Yangtze Plain in China	LIU Shuo, ZHEN Xiao-jie, LIU Gang, <i>et al.</i>	(2151)
Effects of Plastic Film Mulching and Biochar Application on N ₂ O Emission from a Vegetable Field	HU Jian, JIANG Chang-sheng, CHEN Xin-tong, <i>et al.</i>	(2163)
Effects of Nitrogen Fertilizer Management on CH ₄ and N ₂ O Emissions in Paddy Field	ZHENG Mei-qun, LIU Juan, JIANG Pei-kun, <i>et al.</i>	(2171)
Structure and Functional Diversity of Bacterial Community in Rhizosphere Soil of Typical Vegetation in the Riparian Zone Along the Downstream of Songhua River	WANG Lu-ying, SUN Hui-zhen, YANG Xue	(2182)
Effects of Cotton Stalk Returning on Soil Enzyme Activity and Bacterial Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Saline Water Irrigation	ZHOU Yong-xue, CHEN Jing, LI Yuan, <i>et al.</i>	(2192)
Effect of pH on the Abundance and Community Structure of Comammox <i>Nitrospira</i> in Paddy Soils	MA Rui, ZHAO Yong-peng, WANG Zhi-hui, <i>et al.</i>	(2204)
Effects of Biochar on Soil Organic Carbon of Eroded Cultivated Layer of Slope Farmland in Purple Hilly Area	ZHANG Jian-le, ZENG Xiao-ying, SHI Dong-mei, <i>et al.</i>	(2209)
Effects of Organic Fertilizer Replacing Chemical Fertilizer on Organic Carbon Mineralization and Active Organic Carbon in Dryland Yellow Soil	LIN Shi-fang, WANG Xiao-li, DUAN Jian-jun, <i>et al.</i>	(2219)
Soil Organic Carbon Storage, Active Component Contents, and Stability Along a Flooding Gradient in the Tidal Wetland of the Jiulong River Estuary	HUANG Xiao-qing, TONG Chuan, LUO Min, <i>et al.</i>	(2226)
System Construction and the Function Improvement of Ecological Carbon Sink in Coal Mining Areas Under the Carbon Neutral Strategy	LIU Xiang-hong, YAN Yong-jun, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2237)