

钴掺杂生物炭活化过硫酸盐特征及其对污染物降解的研究

刘美玉^{1,2}, 朱维晃^{1,2*}

¹西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安

²陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安

收稿日期: 2023年4月7日; 录用日期: 2023年4月21日; 发布日期: 2023年4月28日

摘要

以污泥基生物炭和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 为原材料, 采用共沉淀法制备了污泥基生物炭掺杂 Co_3O_4 (BS- Co_3O_4)催化剂, 用于活化过硫酸盐(PMS)降解四环素(TC)。通过SEM、TEM、XRD、 N_2 吸附-脱附、XPS等表征方法, 对BS- Co_3O_4 的表面形态、晶体类型、比表面积和元素价态组成进行分析, 系统研究了BS- Co_3O_4 投加量、PMS投加量和pH对TC降解的影响, 并通过重复性实验考察了材料的稳定性。结果表明, 经生物炭改性后, BS- Co_3O_4 的比表面积显著提升(从 $14.54 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $111.92 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 其负载的 Co_3O_4 纳米颗粒的平均粒径减小, 有利于活性位点的暴露, 另一方面, 改性后的BS- Co_3O_4 中Co(II)的相对含量也得到提升, 有利于Co(II)与Co(III)的氧化循环, 从而显著改善了BS- Co_3O_4 对PMS的活化性能。对于初始浓度为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的TC, BS- Co_3O_4 的投加量为 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, PMS的投加量为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在60分钟内TC的去除率可达到93.15%。该体系有较宽的pH适用范围(pH = 3~11)。自由基淬灭实验结果表明, BS- Co_3O_4 在活化PMS过程中, 产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等活性物种, 其中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 对TC的去除起主要作用。

关键词

污泥基生物炭, 三氧化二钴, 高级氧化, 过硫酸盐, 硫酸根自由基

Study on the Characteristics of Activated Peroxymonosulfate and Its Degradation of Pollutants by Cobalt-Doped Biochar

Meiyu Liu^{1,2}, Weihuang Zhu^{1,2*}

¹School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an Shaanxi

²Shaanxi Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an Shaanxi

*通讯作者。

文章引用: 刘美玉, 朱维晃. 钴掺杂生物炭活化过硫酸盐特征及其对污染物降解的研究[J]. 材料科学, 2023, 13(4): 358-367. DOI: [10.12677/ms.2023.134041](https://doi.org/10.12677/ms.2023.134041)

Abstract

Using sludge-based biochar and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ as raw materials, a biochar-doped Co_3O_4 (BS- Co_3O_4) catalyst was prepared by co-precipitation method and used for the activation of peroxymonosulfate (PMS) to degrade tetracycline (TC). The surface morphology, crystal type, specific surface area and the valence of elements were characterized by SEM, XRD, N_2 adsorption-desorption isotherms and XPS. The effects of BS- Co_3O_4 dosage, PMS dosage and pH on the degradation of TC in BS- Co_3O_4 /PMS system were studied. The results showed that the surface of BS- Co_3O_4 was loose and porous and Co_3O_4 nanoparticles were uniformly dispersed in the biochar. The introduction of biochar significantly improved the specific surface area of the catalyst (from $14.54 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ to $111.92 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), reduced the particle size of Co_3O_4 nanoparticles, and was conducive to the exposure of active sites to improve the catalytic performance of the catalyst. BS- Co_3O_4 has a certain adsorption effect on TC, and can effectively activate PMS within a certain concentration range. The removal rate of TC increases with the increase of BS- Co_3O_4 and PMS dosage. For TC with initial concentration of $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the dosage of BS- Co_3O_4 is $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the dosage of PMS is $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. The removal rate of TC can reach 93.15% in 60 minutes. The system has a wide range of pH application (pH = 3~11). The results of radical scavenging experiments indicate that during the activation of PMS by BS- Co_3O_4 , active species such as $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ and $^1\text{O}_2$ are generated, among which $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $^1\text{O}_2$ play a major role in the removal of TC.

Keywords

Sludge Biochar, Cobalt Tetroxide, Advanced Oxidation Processes, Peroxymonosulfate, Sulfate Radical

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

抗生素有机污染物的广泛存在造成了严重的环境污染问题, 传统的水处理技术很难高效去除水中的抗生素。因此, 研究适用于去除抗生素且具备环保高效特性的水处理技术十分重要。高级氧化工艺(AOPs)因其操作简单、氧化性强、不存在二次污染而受到广泛关注。基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化工艺(SR-AOP), 通过切断过硫酸盐(PMS)的过氧单键产生活性基团来降解有机污染物。与传统的基于羟基自由基的 AOPs 相比, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 因其氧化还原电位高(2.5~3.1 V)、半衰期长(~40 μs)、pH 适用范围广而更具有优势[1] [2]。钴氧化物已经被证明能高效活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。在非均相体系中固体催化剂反应活性严重影响着污染物的降解速率。因此, 设计出高活性的钴氧化物值得不断努力。 Co_3O_4 是一种经常被用于活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的钴基非均相催化剂[3]。许多研究制备了 Co_3O_4 的纳米颗粒, 通过增大 Co_3O_4 的比表面积, 减小粒径, 来增强对 PMS 的催化活性[4] [5] [6]。然而, 经前人研究证实, Co_3O_4 纳米颗粒由于高比表面能易聚集, 从而显著抑制了活性位点的暴露[7]。为了抑制聚集效应, 通常采用石墨烯等二维(2D)材料作为纳米颗粒的基质[6]。例如, Shi [8]等人研究了 Co_3O_4 与还原氧化石墨烯(rGO)复合材料对 PMS

的催化活性。尽管这些先进的 2D 材料拥有极大的表面积, 但其工业化生产困难重重。

污水污泥(SS)是污水厂处理过程中产生的残留物, 因其成分复杂, 产量不断增加, SS 的处理问题备受关注[9]。热解污泥可以显著减少 SS 的体积, 生产出生物炭, 故可以作为一种很好的处理污泥的办法[10]。由于, 热解后的污泥基生物炭具有丰富的官能团和多孔结构, 故可应用于分散和稳定纳米颗粒, 以增强其催化反应的活性。此外, 在去除水中污染物时, 生物炭的多孔结构能够吸附污染物, 更有利于降解反应的进行[11]。在本研究中, 在污泥基生物炭的辅助下, 通过共沉淀法合成了 Co_3O_4 纳米粒子。研究了催化剂活化 PMS 对常见抗生素四环素(TC)的降解特性。通过自由基淬灭实验研究了催化剂/PMS 体系中的活性基团的种类, 并结合材料表征初步阐明反应机理。

2. 试验材料与amp;方法

2.1. 药品和材料

所有的化学药品都是分析纯级别。过硫酸钾(KHSO_5), 对苯醌(p-BQ), 四环素(TC)由上海麦克林生化科技有限公司提供。捕获剂 5,5-二甲基-1-吡咯啉-氧化物(DMPO), 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)从上海阿拉丁生化科技股份有限公司购买。L-组氨酸(L-His)上海蓝季生物科技有限公司, 叔丁醇(TBA)购买自天津市科密欧化学试剂有限公司。甲醇(MeOH)购买自天津市天力化学试剂有限公司。

2.2. 催化剂的制备

从西安污水厂取来块状污泥, 该污水厂主要处理含有丰富有机物的生活用水。将取回的污泥(SS)放在 60°C 的烘箱中烘干, 然后粉碎过 100 目筛。将粉碎后的污泥放在 -4°C 的冰箱中保存待用。首先将干燥后的污泥粉末放置管式炉中在 N_2 气氛下以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率在 900°C 下煅烧 2 个小时, 清洗干净, 命名为 BS。然后, 将获得的生物炭(BS)在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中浸泡 12 h, 再用去离子水清洗。杂质预计可以通过该步骤去除。然后, 将酸化后的生物炭(0.5 g)超声分散到 20 mL 去离子水中, 并搅拌 24 h 以形成均匀混合物 A。用 9 mL H_2O 和 36 mL DMF 彻底溶解 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 以形成透明混合物 B。将两种混合物混合在一起后, 逐滴添加 5 mL 氨水溶液到该混合物中, 生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀之后, 使用衬有聚四氟乙烯的不锈钢高压釜在 180°C 下对混合物进行水热处理 10 小时。自然冷却后, 收集所得沉淀物, 并用去离子水和乙醇清洗数次。最后, 将干燥的前体在 350°C 的静态空气中煅烧 2 小时, 以获得黑色 BS- Co_3O_4 材料。为了进行比较, 以相同的方式制备不掺杂生物碳的 Co_3O_4 。

2.3. 催化剂的表征

分别使用扫描式电子显微镜(SEM, SU8010)和透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM 2010)对制备的催化剂进行形态分析。使用 X 射线衍射仪(XRD)图, 以研究晶体结构。用 MDI Jade 5.0 软件记录并分析衍射强度。使用 X 射线光电子能谱(XPS) (AIK-Alpha, Thermo Fisher Scientific, USA)获得表面元素信息。此外, 使用孔径分析仪(Aperture analyzer)测量催化剂的吸脱附曲线分析催化剂的比表面积和孔径。

2.4. TC 降解试验和分析方法

为了评估 BS- Co_3O_4 对 PMS 活化作用, 我们对 TC 进行了几个降解实验。在 TC 溶液(100 mL, $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)中, 添加 PMS 搅拌, 然后将制备好的催化剂添加到混合物中, 无需任何 pH 调整。实验期间定期取出反应溶液, 用 $0.22\ \mu\text{m}$ 微孔膜过滤器过滤。考察了催化剂投加量、PMS 投加量、初始 pH 值(用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 调节)和温度等各种参数对 TC 降解的影响。

使用紫外-可见分光光度计(UV1780)在 375 nm 下测量 TC 的吸光度, 通过测定吸光度和初始吸光

度转化成浓度后的比值计算得去除率。电子顺磁共振共振波谱仪(EPR)来分析降解体系中产生的氧化物的种类。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂的表征

3.1.1. SEM/TEM 分析

用扫描电子显微镜(SEM)研究了催化剂的表面形貌。SEM 图像显示, Co_3O_4 材料纳米颗粒团聚在一起(图 1(a))。BS- Co_3O_4 , 由于生物炭的掺杂 Co_3O_4 的分布比较分散, 表面疏松多孔, 扩大了催化剂可接触面积(图 1(b))。如图 1(c)显示, Co_3O_4 呈规则的立方体形状, 很多小的球状颗粒分散在其周围, 避免了 Co_3O_4 纳米颗粒的团聚。如图 1(d), 在 BS- Co_3O_4 的高分辨透射电子显微镜(TEM)图谱中, 观察到约 0.202 nm 和 0.233 nm 的晶格间距, 分别对应于 Co_3O_4 (JCPDS#42-1467)的(400)和(222)晶面, 这表明 Co_3O_4 被很好地负载在了材料表面。

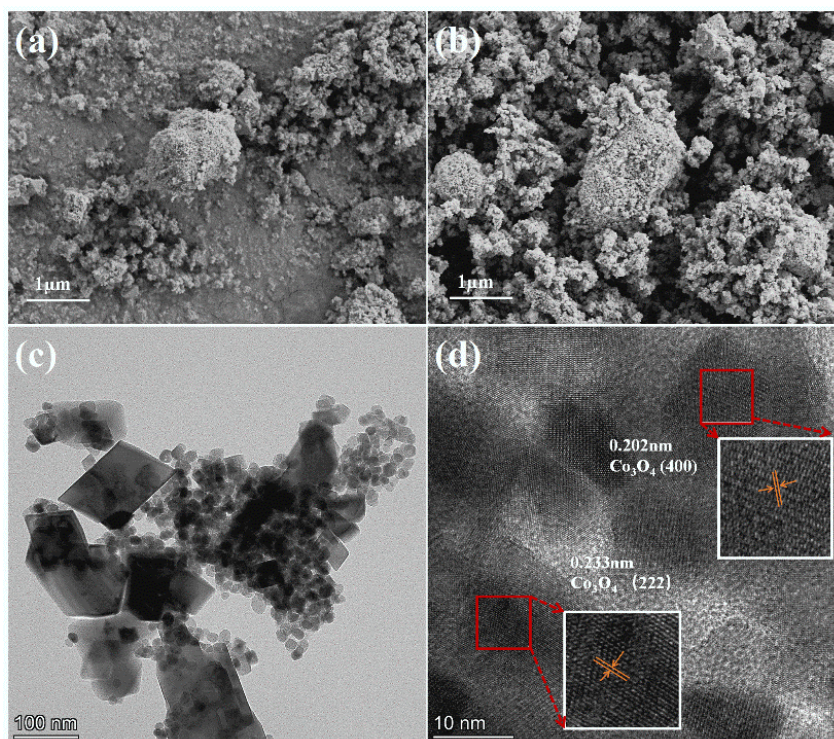


Figure 1. SEM image of Co_3O_4 (a), BS- Co_3O_4 (b), TEM image of BS- Co_3O_4 (c), (d)
图 1. (a) Co_3O_4 的扫描电镜图; (b) BS- Co_3O_4 的扫描电镜图; (c) (d) BS- Co_3O_4 的透射电镜图

3.1.2. XRD 分析

在 XRD 光谱中, Co_3O_4 的形成也很明显。如图 2(a)所示, 催化剂 Co_3O_4 和 BS- Co_3O_4 的 XRD 图谱, 分别在 19.00° 、 31.32° 、 36.89° 、 38.58° 、 44.88° 、 55.67° 、 59.39° 和 65.26° 处显示出八个明确的衍射峰。这些峰对应于多面立方尖晶石 Co_3O_4 (PDF#74-2120)的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面[12]。衍射峰宽度和高度, 是由晶体的衍射强度和晶体粒径决定的, BS- Co_3O_4 的衍射峰宽而短, 表明晶体强度较低, 粒径较小。在 BS- Co_3O_4 样品的 X 射线衍射图谱中, 还检测到位于 26.59° 的其他衍射峰,

对应于 SiO_2 的(011)晶面[13]。这表明硝酸钴在制备过程中转化为氧化钴并且除 SiO_2 外没有引入其他晶体。

3.1.3. BET 分析

Co_3O_4 和 BS- Co_3O_4 的 N_2 吸附-脱附等温线, 如图 2(b)所示, 使用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)理论估算两者的相应孔隙体积尺寸。 Co_3O_4 和 BS- Co_3O_4 的 BET 比表面积分别为 $65.24 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $141.59 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径分别为 41.73 nm 和 22.46 nm。更大的比表面积为 PMS 分子的吸附提供了更多的表面活性位点, 而更小的孔径增强 BS- Co_3O_4 样品中 PMS 和 Co_3O_4 纳米颗粒之间的相互作用。

3.1.4. XPS 分析

从图 2(c) XPS 全谱中观察到 Co_3O_4 和 BS- Co_3O_4 存在 C、O、Co 元素。如图 2(d)所示, Co2p XPS 光谱中显示了两个尖峰, 分别归属于 Co2p3/2 和 Co2p1/2。788.5 eV 和 803.9 eV 的特征峰是振动卫星峰。这些卫星峰主要由 Co^{2+} 氧化状态和氧空位引起。 Co^{3+} 物种的结合能为 780.1 eV 和 795.2 eV, 而 Co^{2+} 物种的自旋轨道峰位于 781.1 eV 和 796.8 eV [14]。如表 1 所示, 催化剂 Co_3O_4 的 Co^{2+} 含量相对含量(40.89%), 显著低于 BS- Co_3O_4 (56.92%)。 Co^{2+} 的相对含量较高有利于 Co^{2+} 与 Co^{3+} 的氧化还原循环, 对催化过程有促进作用。

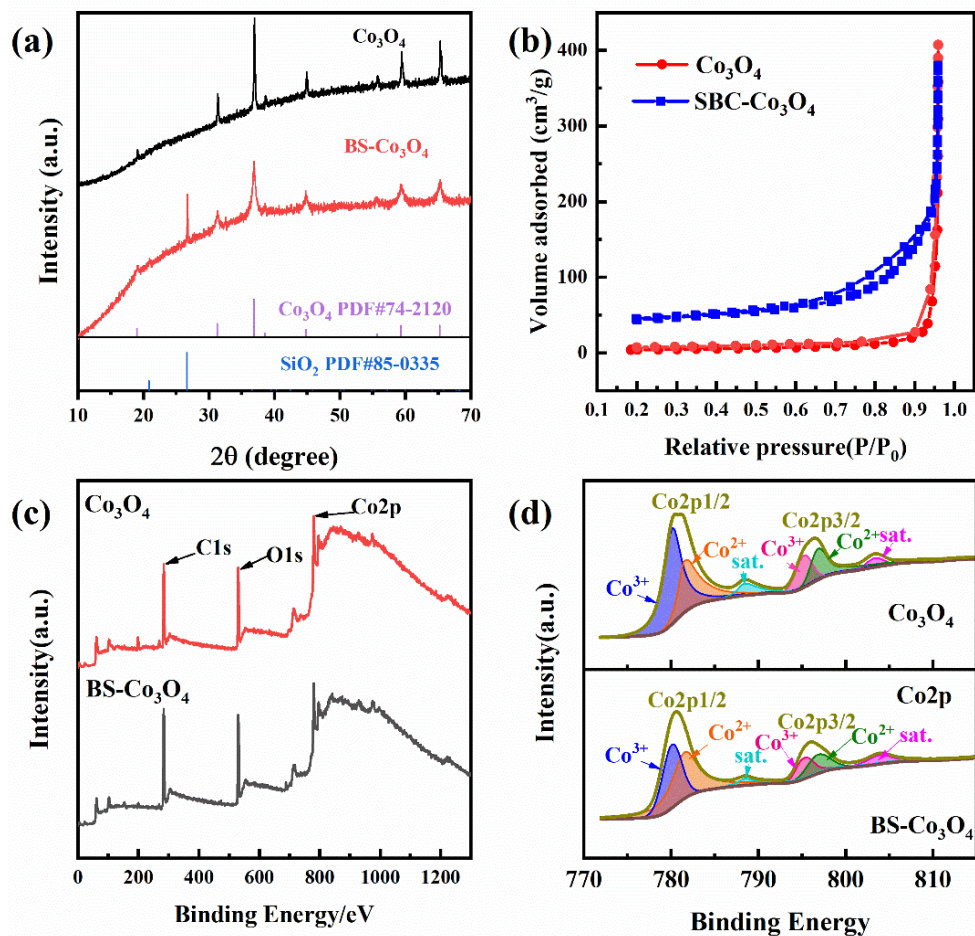


Figure 2. The XRD patterns (a), Nitrogen adsorption-desorption isotherms (b), survey XPS spectra (c), Co2p XPS spectra (d) of Co_3O_4 and Co_3O_4 -BS

图 2. 催化剂 Co_3O_4 和 BS- Co_3O_4 的 XRD 图(a), N_2 吸附-脱附等温线(b), XPS 全谱图(c), XPS 高分辨 Co2p 图谱(d)

Table 1. Relative amounts of Co species on the Co_3O_4 and BS- Co_3O_4 catalyst
表 1. BS- Co_3O_4 和 Co_3O_4 样品中不同价态的钴所占比

Samples	Content of Co species in Co2p (At%)			
	Co2p1/2		Co2p3/2	
	Co^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}	Co^{3+}
BS- Co_3O_4	44.61%	32.56%	12.31%	10.52%
Co_3O_4	25.49%	47.93%	15.49%	11.15%

3.2. 污染物的去除

不同反应体系对 TC 的降解有影响, 试验考察了在室温(20°C)下, 初始 TC 为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 不同反应条件对 TC 去除率的影响。单独的 PMS ($0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)对 TC 有一定的去除效果, TC 的去除率可达到 32.6%, 同时, 单独的 BS- Co_3O_4 和 Co_3O_4 对 TC 的吸附作用较弱, 如图 3(a), Co_3O_4 和 BS- Co_3O_4 对 TC 吸附率分别是 8.52%和 12.78%。而在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系与 BS- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系中 TC 的去除率明显提升, 60 分钟内去除率分别为 69.0%和 93.15%, 结果表明 Co_3O_4 能有效活化 PMS 降解 TC, 并且生物炭掺杂能使更多的活性位点暴露, 产生更多的活性物质提高 TC 的去除率。

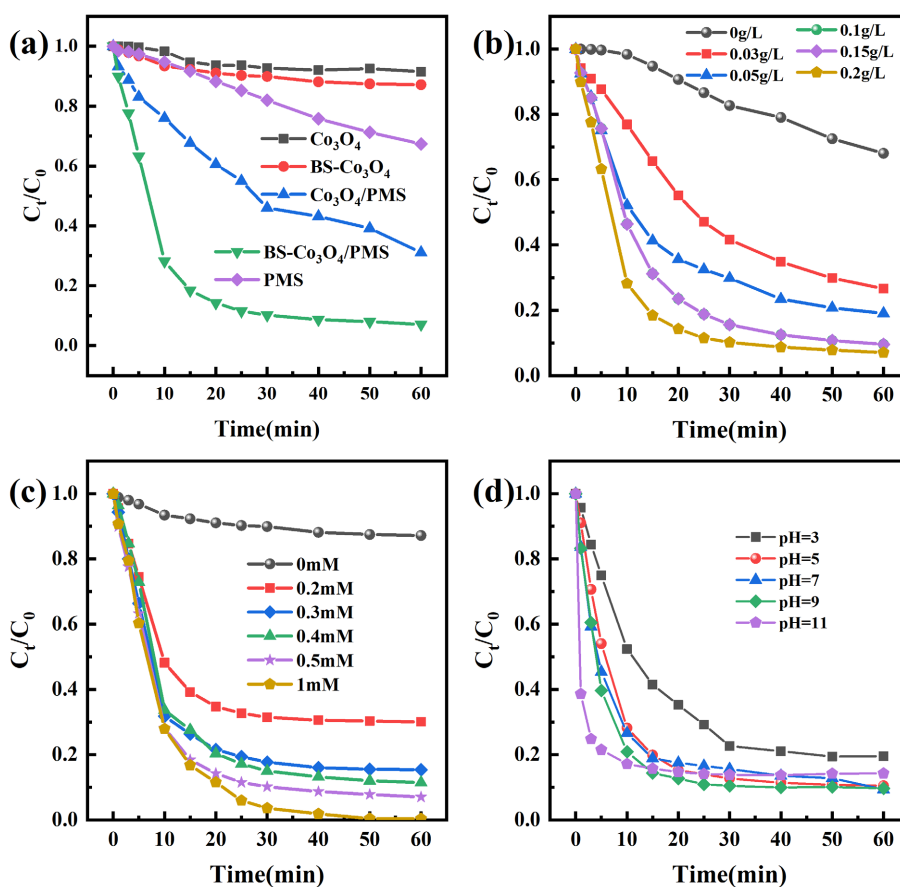


Figure 3. (a) Removal efficiency of TC in different system, The influence of (b) BS- Co_3O_4 dosage, (c) the concentration of PMS, (d) pH on TC degradation

图 3. (a) 不同反应体系中 TC 的降解效率, (b) BS- Co_3O_4 的投加量, (c) PMS 的投加量, (d) pH 对 TC 降解的影响

3.3. 反应条件的影响

3.3.1. 催化剂投加量和 PMS 投加量的影响

如图 3(b)所示, 当 BS-Co₃O₄ 投加量从 0.05 g·L⁻¹ 增加到 0.2 g·L⁻¹, 60 分钟内 TC 的降解效率从 59% 增加到 93.15%。催化剂投加量为 0.2 g·L⁻¹ 时 TC 在 60 分钟内能够快速降解, 所以在后续实验中确定催化剂的投加量为 0.2 g·L⁻¹。如图 3(c)所示, 当 PMS 剂量小于 0.2 mmol·L⁻¹ 时, TC 在 60 分钟内去除率仅能达到 70%。随着 PMS 剂量从 0.2 mmol·L⁻¹ 增加到 0.5 mmol·L⁻¹, 在 60 分钟之内, 去除率从 69.98% 增加到 93.15%。然而, 当 PMS 用量大于 0.5 mmol·L⁻¹, 降解效率没有明显加快, 因为过量的 PMS 会导致 SO₄^{•-} 自身发生淬灭反应[15]。这一结果表明, 0.5 mmol·L⁻¹ 的 PMS 是最合适的浓度, 有较高的降解效率和较高的反应速率常数。



如图 3(d)所示, 该 BS-Co₃O₄/PMS 非均相体系在 5 至 11.0 的 pH 范围内 TC 降解效率没有发生明显变化。然而, 当 pH = 3 时由于 SO₄^{•-} 的清除作用(公式(1)) TC 的降解出现了轻微抑制, 这说明碱性和中性条件更有利于 PMS 的活化。

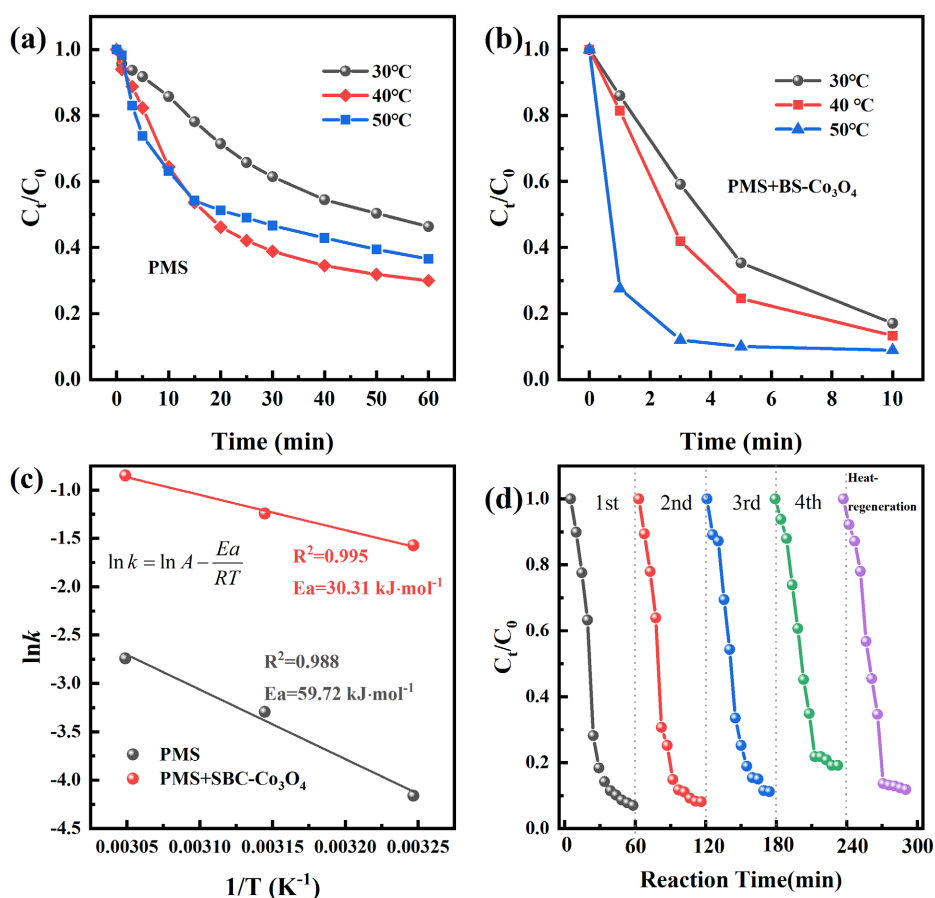


Figure 4. The effect of temperature on TC degradation with (a) PMS system and BS-Co₃O₄/PMS system, (c) the activation energy fitting diagram, (d) TC degradation in consecutive runs using recycled

图 4. 不同温度下(a) PMS 体系和(b) BS-Co₃O₄/PMS 中 TC 的降解曲线, (c) 活化能拟合, (d) 连续循环使用中 TC 的降解

3.3.2. 反应温度的影响和重复性实验

图 4(a)和图 4(b)所示, 温度对 TC 的降解效率有显著影响, 随着反应温度增加, 降解速率加快。如图 4(c)对单独的 PMS 和 BS-Co₃O₄/PMS 体系使用热力学方程计算出活化能(E_a), 分别为 57.92 kJ·mol⁻¹ 和 30.31 kJ·mol⁻¹。这表明 BS-Co₃O₄ 能有效降低 TC 的反应活化能。并且, BS-Co₃O₄ 的活化能高于扩散控制的反应活化能(10~13 kJ·mol⁻¹), 反应主要由氧化物表面固有的化学物质控制而非物质传递[14]。如图 4(d)所示, 经过三次重复性实验, TC 的去除率仍保持在 88.8%, 第四次循环降至 80.8%, 但热再生后恢复到 88.17%, 这表明 BS-Co₃O₄ 对 PMS 活化具有高效性和稳定性。

3.4. PMS 的活化机制

为确定 BS-Co₃O₄/PMS 系统中降解污染物的活性氧物种, 以甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(p-BQ)和组氨酸(L-His)为 SO₄^{-•}, [•]OH, O₂^{-•} 和 ¹O₂ 的清除剂, 进行了淬灭实验[16] [17]。MeOH 和 TBA 用于区分 SO₄^{-•} 和 [•]OH, 因为 MeOH 可以有效地淬灭 SO₄^{-•} 和 [•]OH, TBA 只能淬灭 [•]OH。如图 5(a)所示, 投加 0.5 mol·L⁻¹ 和 1 mol·L⁻¹ TBA 对 TC 的降解几乎没有影响, 这表明 [•]OH 可能不参与 TC 的降解。而当向降解体系中添加过量的 0.5 mol·L⁻¹ 和 1 mol·L⁻¹ 的 MeOH 时(图 5(b)), 反应 60 分钟后, TC 的去除率分别下降到 57.86% 和 49.09%, 这表明 SO₄^{-•} 在 TC 降解的过程中扮演着重要角色。如图 5(c)所示, 在 10 mmol·L⁻¹ p-BQ 存在的情况下, 反应 60 分钟后, TC 的降解效率从 93.15% 下降到 79.52%, 说明 O₂^{-•} 也参与了 TC 的降解。此外, 当加入 L-His, 随着 L-His 用量从 0 增加到 10 和 20 mmol·L⁻¹, TC 的降解效率从 93.15% 迅速下降到 49.72% 和 36.22% (图 5(d)), 这说明 ¹O₂ 在 TC 降解中也起到重要作用。

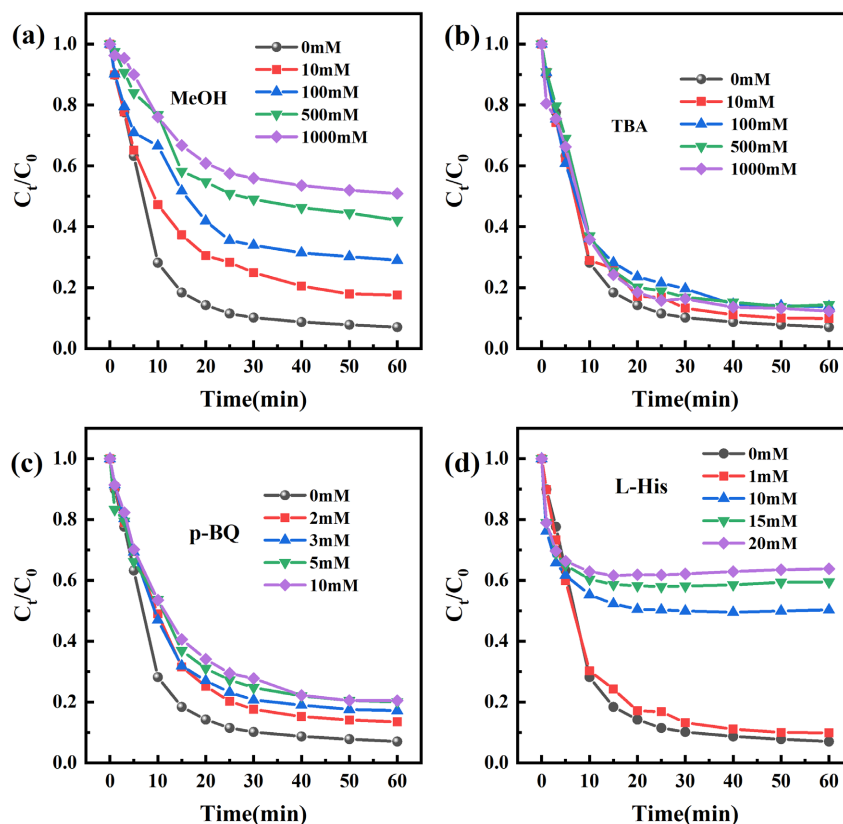


Figure 5. Quenching experiments (a) MeOH, (b) TBA, (c) p-BQ, (d) L-His

图 5. 淬灭剂为(a) MeOH, (b) TBA, (c) p-BQ, (d) L-His 的淬灭实验

4. 结论

1) 通过 SEM、TEM、XRD、BET 和 XPS 对催化剂进行表征, 观察催化剂的表面形态、晶体类型和元素价态。结果表明生物炭的掺杂增大了 Co_3O_4 的比表面积, 提高了 Co_3O_4 纳米颗粒的分散性。与 Co_3O_4 纳米材料相比, BS- Co_3O_4 催化剂中钴离子的价态占比发生了改变。 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的相对比例从 0.65 提高到 1.32, Co^{2+} 所占比例升高, 有利于 Co^{2+} 与 Co^{3+} 之间的氧化还原循环, 活化 PMS 促进 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生。

2) Co_3O_4 和 BS- Co_3O_4 作为 PMS 的催化剂对 TC 的去除率为 68.92% 和 93.15%, 增加 PMS 和催化剂使用量可以促进反应的进行。并且, BS- Co_3O_4 催化剂在 $\text{pH} = 3\sim 11$ 的范围内, 均有良好的催化性能。最后还进行了重复性实验, 经过四次重复性实验后 TC 的去除率仍然可以达到 80.83%, 又经过热再生后 TC 的去除率恢复到 88.17%, 这表明催化剂具有良好的稳定性。

3) 由淬灭实验结果可知, 在 BS- Co_3O_4 /PMS 降解 TC 的反应中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 是主要的活性物质, 仅有少量的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 参与反应。

参考文献

- [1] Zeng, T., Zhang, X., Wang, S., *et al.* (2015) Spatial Confinement of a Co_3O_4 Catalyst in Hollow Metal-Organic Frameworks as a Nanoreactor for Improved Degradation of Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, **49**, 2350-2357. <https://doi.org/10.1021/es505014z>
- [2] 徐源洲, 张力浩, 方成, 等. 优化 SO_4 高级氧化技术修复 PAHs 复合污染土壤[J]. 中国环境科学, 2020, 40(3): 1183-1190.
- [3] Hu, P. and Long, M. (2016) Cobalt-Catalyzed Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation: A Review on Heterogeneous Catalysts and Applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, **181**, 103-117. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.024>
- [4] Chen, L., Cai, T., Sun, W., *et al.* (2017) Mesoporous Bouquet-Like Co_3O_4 Nanostructure for the Effective Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **80**, 720-727. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.09.007>
- [5] Tao, Z., Zhang, X., Wang, S., *et al.* (2015) Spatial Confinement of a Co_3O_4 Catalyst in Hollow Metal-Organic Frameworks as a Nanoreactor for Improved Degradation of Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, **49**, 2350-2357. <https://doi.org/10.1021/es505014z>
- [6] Liu, T., Zhang, L., You, W., *et al.* (2018) Core-Shell Nitrogen-Doped Carbon Hollow Spheres/ Co_3O_4 Nanosheets as Advanced Electrode for High-Performance Supercapacitor. *Small*, **14**, Article ID: 1702407. <https://doi.org/10.1002/sml.201702407>
- [7] Feng, Y., Liu, J., Wu, D., *et al.* (2015) Efficient Degradation of Sulfamethazine with CuCo_2O_4 Spinel Nanocatalysts for Peroxymonosulfate Activation. *Chemical Engineering Journal*, **280**, 514-524. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.121>
- [8] Shi, P., Su, R., Wan, F., *et al.* (2012) Co_3O_4 Nanocrystals on Graphene Oxide as a Synergistic Catalyst for Degradation of Orange II in Water by Advanced Oxidation Technology Based on Sulfate Radicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, **123-124**, 265-272. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.043>
- [9] Wurz, A., Kuchta, K. and Onay, T.T. (2011) Review on Municipal Sewage Sludge Management in Turkey and Europe. *International Journal of Global Warming*, **3**, 116-128. <https://doi.org/10.1504/IJGW.2011.038374>
- [10] Wang, X., Gu, L., Zhou, P., *et al.* (2017) Pyrolytic Temperature Dependent Conversion of Sewage Sludge to Carbon Catalyst and Their Performance in Persulfate Degradation of 2-Naphthol. *Chemical Engineering Journal*, **324**, 203-215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.101>
- [11] 董康妮, 谢更新, 晏铭, 等. 磺化生物炭活化过硫酸盐去除水中盐酸四环素[J]. 中国环境科学, 2022, 42(8): 3650-3657.
- [12] 王渊源, 阎鑫, 艾涛, 等. 碳化泡沫负载 Co_3O_4 活化过硫酸盐降解罗丹明 B [J]. 环境科学, 2022, 43(4): 2039-2046.
- [13] 聂鹏尧, 胡凯, 汪昊睿, 等. 污泥生物炭活化过硫酸盐降解磺胺嘧啶的研究[J]. 生态与农村环境学报, 2022, 38(9): 1165-1173.
- [14] Chen, L., Yang, S., Zuo, X., *et al.* (2018) Biochar Modification Significantly Promotes the Activity of Co_3O_4 towards Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate. *Chemical Engineering Journal*, **354**, 856-865.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.098>

- [15] Carvalho, F., *et al.* (2005) Oxone-Promoted Wet Air Oxidation of Landfill Leachates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 749-758. <https://doi.org/10.1021/ic0401511>
- [16] Li, J., Zhu, W., Gao, Y., *et al.* (2021) The Catalyst Derived from the Sulfurized Co-Doped Metal-Organic Framework (MOF) for Peroxymonosulfate (PMS) Activation and Its Application to Pollutant Removal. *Separation and Purification Technology*, **285**, Article ID: 120362. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120362>
- [17] 苏冰琴, 刘一清, 林昱廷, 等. Fe₃O₄ 活化过硫酸盐体系同步去除诺氟沙星和铅[J]. 中国环境科学, 2022, 42(2): 717-727.