

微纳米气泡强化芬顿降解甲苯效能和机理

盛石伟¹, 许治国¹, 蔡雨菲¹, 孙中豪³, 袁博^{1,2*}

(1. 华北电力大学(保定)环境科学与工程系, 河北省烟气多污染物控制重点实验室, 河北保定 071003;

2. 华北电力大学燕赵电力实验室, 河北保定 071003;

3. 北京华能长江环保科技有限公司, 北京 102209)

摘要:针对传统芬顿技术体系对挥发性有机化合物(VOCs)治理所存在的pH适用范围小、氧化剂利用率低、铁泥产生量大等问题,提出微纳米气泡与H₂O₂耦合的新型芬顿体系,旨在强化芬顿体系的氧化能力并拓宽pH适用范围。对比单一微气泡、经典芬顿和耦合体系对甲苯的去除效果;探究Fe²⁺浓度、H₂O₂投加量、pH、进气流量等反应参数的影响规律,结合电子顺磁共振(EPR)表征和自由基淬灭实验,证实羟基自由基($\cdot$ OH)在耦合体系当中的主导作用,研究证明微纳米气泡的引入能诱导有效活性物种的生成,并利用气泡自身特性有效拓宽经典芬顿体系的pH适用范围,在较宽pH范围内维持一定的污染物去除能力,具有较好的工程应用前景,为微纳米气泡协同高级氧化技术在VOCs治理技术中的应用提供了理论与技术支撑。

关键词:微纳米气泡;芬顿反应;甲苯;挥发性有机化合物(VOCs)

中图分类号:X701

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)10-0097-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.018

Mechanism of micro/nano-bubble-enhanced Fenton degradation of toluene

SHENG Shi-wei¹, XU Zhi-guo¹, CAI Yu-fei¹, SUN Zhong-hao³, YUAN Bo^{1,2*}

(1. Hebei Key Lab of Power Plant Flue Gas Multi-Pollutants Control, Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China; 2. Yan Zhao Electric Power Laboratory of North China Electric Power University, Baoding 071003, China; 3. Beijing Huaneng Yangtze River Environmental Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209, China)

Abstract: To address the limitations of traditional Fenton systems in VOCs treatment, such as narrow pH applicability, low oxidant utilization efficiency, and significant iron sludge production, this study proposes a novel Fenton system coupling micro/nano-bubbles with H₂O₂. The objective is to enhance the oxidative capacity of the Fenton system and broaden its pH applicability. The toluene removal efficiencies of a single microbubble system, classic Fenton systems, and the proposed coupled system were compared. The effects of reaction parameters, including Fe²⁺ concentration, H₂O₂ dosage, pH, and gas flow rate, were investigated. Through electron paramagnetic resonance (EPR) characterization and radical quenching experiments, the dominant role of hydroxyl radicals ($\cdot$ OH) in the coupled system was confirmed. The results demonstrate that the introduction of micro/nano-bubbles induces the generation of effective reactive species and effectively broadens the pH applicability of the classic Fenton system by utilizing the inherent characteristics of the bubbles, thereby maintaining efficient pollutant removal over a wide pH range. This indicates promising prospects for engineering applications. This study provides theoretical and technical support for the application of micro/nano-bubble synergistic advanced oxidation technologies in VOCs treatment.

Key words: micro/nano-bubbles; Fenton reaction; toluene; volatile organic compounds (VOCs)

近年来,随着《大气污染防治计划》和《打赢蓝天保卫战三年行动计划》等重大举措的贯彻实施,我国的大气污染防治工作取得了阶段性成果,总体空气质量大幅提升^[1],但与此同时以季节性雾霾、O₃污染为代表的大气复合污染问题日益凸显^[2],在此背景下,挥发性有机化合物(VOCs)作为PM_{2.5}与

O₃生成的重要前体物,其控制显得尤为重要^[3]。在众多VOCs中,甲苯作为典型代表,在大气复合污染中扮演着重要角色。同时,甲苯还直接影响人类健康^[4],因此开发针对甲苯一类的高效低成本且环境友好的治理技术具有重要意义。

目前常用的VOCs末端治理技术主要为吸

收稿日期:2025-12-26;修回日期:2026-07-27

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52570124);零碳燃料掺烧基础特性研究(1225725051020)

作者简介:盛石伟(2001-),男,硕士生,研究方向为挥发性有机污染物控制研究,2798003883@qq.com;袁博(1992-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为催化氧化法协同脱除烟气多污染物,通讯联系人,hnyuanbo0407@163.com。

附^[5]、冷凝^[6]、燃烧^[7]和催化氧化^[8]等。其中吸附、冷凝仅实现污染物的相转移,难以深度矿化;燃烧、催化氧化效率更高,但带来的是高能耗、催化剂失活、存在副产物生成风险等问题^[9-10]。近年来,液相高级氧化技术因其具有效率高、适用范围广等优点,且可在温和条件下产生活性氧物种(ROS)^[11],促进污染物深度降解,被视作是去除气相 VOCs 的有效途径。基于 Fe(II)/H₂O₂ 体系的经典芬顿体系具有操作简单、反应迅速等优势,受到广泛关注,但由于 pH 适用范围小(只适用于强酸性条件)、铁泥产量大、氧化剂利用率低、抗干扰能力差等缺点难以应用^[12-13]。

微纳米气泡技术由于尺寸小,比表面积大,水力停留时间长及界面效应强等优点,且其中微米气泡在破裂时形成局部高温高压微环境促进自由基产生有望强化芬顿体系的氧化能力^[14-15]。微纳米气泡与其他氧化剂结合用于增强体系氧化能力已有相关文献报道:Hao 等^[16]将微纳米气泡与多种氧化剂(O₃ 和 UV/H₂O₂)结合,证实了 MNBs 能显著增强羟基自由基生成量,改善界面效应;Zhang 等^[17]将微纳米气泡与活化过硫酸盐结合,增强了对天然有机物的处理效率。但是与芬顿耦合用于甲苯废气净化较少,耦合机制、影响因素、自由基贡献路径尚不明确。

为此,本研究构建 H₂O₂ 与微纳米气泡水耦合的强化芬顿系统,比较了微纳米气泡水、经典芬顿、耦合体系对甲苯去除能力,Fe²⁺、H₂O₂、pH 和气体流量对甲苯降解性能的影响,并结合 EPR 表征和自由基淬灭实验确定反应体系中活性氧物种的组成及作用机制,从而揭示微纳米气泡强化传质和促进自由基的作用机理,为高效低耗 VOCs 深度净化提供理论支撑与工程应用基础。

1 实验部分

1.1 试剂材料与仪器

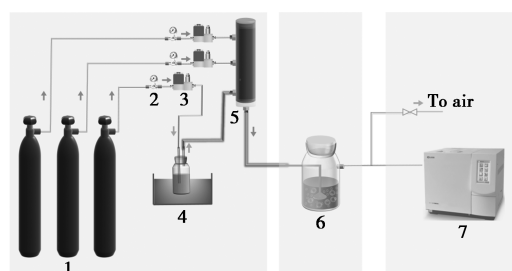
实验中所使用的化学试剂均为分析纯,无需经过纯化可直接使用。甲苯(≥99.5%,天津科密欧化学试剂有限公司);质量分数 30% 双氧水(H₂O₂,阿拉丁试剂有限公司);六水合硫酸亚铁(FeSO₄·6H₂O,≥99.0%,麦克林化学试剂);浓硫酸(H₂SO₄,98%,天津科密欧化学试剂有限公司);氢氧化钠(NaOH,≥96.0%,天津科密欧化学试剂有限公司)。自由基淬灭剂与自旋捕获剂包括:叔丁醇(TBA,≥99.5%,阿拉丁试剂有限公司)、对苯醌(BQ,≥99.0%,麦克林化学试剂)、糠醇(FFA,≥99.0%,

阿拉丁试剂有限公司)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO,97%,Sigma-Aldrich)、2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP,>98%,麦克林化学试剂)。实验其他用水均为超纯水。

主要仪器设备包括:微纳米气泡发生装置(上海众净环保科技有限公司);质量流量控制器(北京七星华创电子股份有限公司);电子顺磁共振波谱仪(EPR,E500,Bruker Bio Spin GmbH,Germany);气相色谱-质谱联用仪(GC-MS,7890B/5977A,日本岛津公司);pH 计。

1.2 实验方法

如图 1 所示,本研究构建了一套甲苯降解净化实验平台,由模拟废气发生单元、微纳米气泡耦合芬顿反应单元和在线检测分析单元组成,用于评估该耦合体系对甲苯的降解性能并初步探究其作用机制。



1—N₂ 与 O₂ 气瓶;2—减压阀;3—质量流量控制器(MFC);
4—甲苯发生装置;5—混气装置;6—鼓泡反应器;
7—气相色谱-质谱联用仪

图 1 甲苯降解性能测试平台图

模拟废气发生单元以高纯氮气(99.99%)作为载气,经减压阀调压后,由质量流量控制器(3)分别控制两路:一路通入置于冰浴(0℃)的甲苯发生装置,实现气态甲苯的稳定发生;另一路作为混合气,与带有挥发气态甲苯的载气在混合器中充分混合,形成模拟甲苯废气。反应降解单元将微纳米气泡(MNBs)发生装置制备的微纳米气泡水注入鼓泡反应器,模拟废气自出气管进入反应器,与液相充分接触,实现甲苯降解。系统所有管路均采用聚四氟乙烯(PTFE)材质,并全程使用电伴热维持 80℃ 恒定温度,可有效减少甲苯在输送过程中的冷凝损失。在线检测分析单元配备气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),用于尾气中甲苯浓度的定量分析;同时结合电子顺磁共振波谱仪(EPR),对体系内活性氧物种(ROS)进行鉴定。该平台具备气体流量可控、运行稳定及多参数同步监测等优势,可有效支撑微纳米气泡强化芬顿体系对甲苯废气的去除性能评估

与作用机制的初步探究。

1.3 分析方法

甲苯转化率可通过公式(1)计算,由于实验中进口甲苯浓度、进气流量均由质量流量计调节控制,反应前后几乎没有变化,故忽略不计。

$$\eta = [(C_{in} - C_{out}) / C_{in}] \times 100\% \quad (1)$$

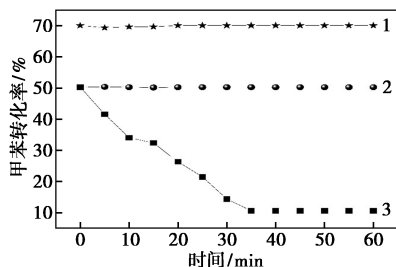
式中, η 为甲苯转化率,%; C_{in} 为进口气体中甲苯浓度, mg/m^3 ; C_{out} 为出口气体中甲苯浓度, mg/m^3 。

中间产物测定:使用气相色谱-质谱联用仪检测降解过程的中间产物。测试条件:色谱柱 HP-5MS,进样口温度 270°C ,柱流量 $1\text{ mL}/\text{min}$,柱箱温度 50°C ,升温速率 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 直至 250°C 并保持 10 min 。

2 结果与讨论

2.1 单一 MNBs、芬顿及耦合体系对甲苯降解效率的对比研究

为探究微纳米气泡(MNBs)对芬顿氧化过程的强化潜力,在相同的反应条件下,分别对比了单一 MNBs、经典芬顿体系及 MNBs 耦合芬顿 3 种体系对甲苯的去除性能。反应条件参考经典芬顿氧化体系,反应 $\text{pH}=3.5$ 、 Fe^{2+} 浓度 $=5\text{ mmol}/\text{L}$ 、 H_2O_2 浓度 $=50\text{ mmol}/\text{L}$ 、甲苯进口浓度 $=329\text{ mg}/\text{m}^3$ 、进气流量 $=0.5\text{ L}/\text{min}$ 。结果如图 2 所示,在相同条件下,单一 MNBs 体系对甲苯的去除性能呈先升后降趋势,初始阶段转化率达约 50%,随后快速下降,60 min 后则稳定在 10.3%。表明 MNBs 在较短时间内具备一定的污染物去除能力,主要源于其较长的水力停留时间与大比表面积带来的界面富集效应^[18]与原位生成的 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力^[19];经典芬顿体系的氧化效果较为稳定,转化率维持在 50.2%左右;而 MNBs 耦合芬顿体系则表现出显著的氧化能力增强,60 min 后转化率高达 70.4%,比经典芬顿体系提升约 20%。



1—Fenton/MNBs; 2—Fenton; 3—MNBs

图2 微纳米气泡、芬顿及耦合体系对甲苯转化率的影响

上述实验结果表明, MNBs 的引入显著增强了

芬顿体系对甲苯的氧化能力,结合其独特的界面效应,这种强化作用可能是由于气-液传质的加快或活性氧物种的生成。为深入理解耦合体系的作用机制,我们对相关关键变量(如 pH 、 Fe^{2+} 浓度、 H_2O_2 投加量及气体流量)对降解性能的影响进行了考察。

2.2 不同因素对微纳米气泡强化芬顿体系降解甲苯的性能影响

2.2.1 pH 对甲苯转化率的影响

pH 是调控芬顿体系氧化能力的关键参数,其通过影响 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的溶解平衡、 H_2O_2 的稳定性及 $\cdot\text{OH}$ 的生成,显著决定反应活性。经典芬顿体系对 pH 条件依赖性高仅在较低 pH 条件下能发挥作用^[20],这是由于在高 pH 条件下铁离子易造成沉淀或 H_2O_2 存在无效分解。MNBs 独特的界面效应,有望能拓宽经典芬顿体系的 pH 适用范围。因此本研究将 pH 作为关键考察因素, pH 范围选在 $1.5\sim5$ 。实验中控制甲苯进口浓度 $=329\text{ mg}/\text{m}^3$ 、气体流量 $=0.5\text{ L}/\text{min}$ 、 Fe^{2+} 与 H_2O_2 浓度分别为 $5\text{ mmol}/\text{L}$ 和 $50\text{ mmol}/\text{L}$ 进行实验。结果如图 3 所示,甲苯转化率随 pH 变大呈先升高后降低的趋势,在 $\text{pH}=3.0\sim3.5$ 区间达到最高 ($70\%\sim71\%$); $\text{pH}=2.5$ 时转化率为 69% ;值得注意的是,即使在 $\text{pH}=4.0$ 的酸性条件下,体系仍保持约 67% 的转化率,其他 pH 条件下均高于传统芬顿体系在同等 pH 下的性能表现,表明微纳米气泡的引入有效拓宽了反应的 pH 范围,增强了对实际复杂工况的适应能力。

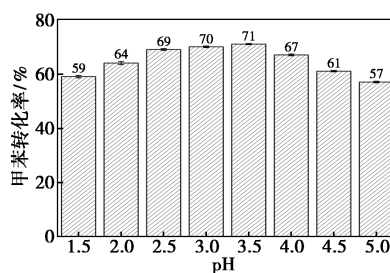


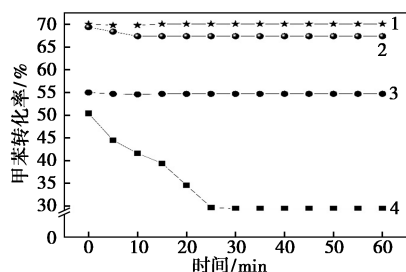
图3 pH 对耦合体系甲苯转化率的影响

pH 的作用机制如下:当 pH 较小时,其中过量 H^+ 可能会与 $\cdot\text{OH}$ 结合形成低活性物种,造成氧化能力下降;当 pH 较大时, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 趋于水解生成氢氧化物沉淀。相比之下, $\text{pH}=3\sim3.5$ 时实现在保障铁离子溶解性的同时能减少 H_2O_2 的无效分解,提高氧化剂利用率。

2.2.2 Fe^{2+} 浓度对甲苯转化率的影响

Fe^{2+} 浓度主要通过影响 H_2O_2 的活化效率与自由基产率来调控芬顿体系的氧化能力,是芬顿反应

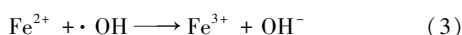
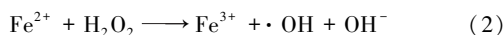
中·OH生成的关键催化因素。为此本研究在确定最适pH后,先考察 Fe^{2+} 浓度对体系甲苯转化率的影响。在 H_2O_2 浓度=50 mmol/L、进口甲苯浓度=329 mg/m^3 、气体流量=0.5 L/min的条件下进行实验,结果如图4所示,转化率随 Fe^{2+} 浓度增加呈现先上升后下降的趋势; Fe^{2+} 浓度为1 mmol/L时,催化活性不足,转化率随着时间快速衰减,60 min时去除率仅有30%;在提升至3 mmol/L后,体系转化率稳定在55%左右且稳定性增强;增至5 mmol/L时,60 min去除率达到70%;继续增加至7 mmol/L,转化率却下降至68%,表明过量 Fe^{2+} 导致体系氧化能力下降。



1—5 mmol/L; 2—7 mmol/L; 3—3 mmol/L; 4—1 mmol/L

图4 Fe^{2+} 浓度对耦合体系甲苯转化率的影响

适量浓度的 Fe^{2+} 可高效活化 H_2O_2 产生·OH[式(2)],提高体系的自由基浓度;但过量 Fe^{2+} 浓度会发生反应[式(3)],在消耗自由基的同时还降低了 H_2O_2 的利用率。此外,亚铁离子作为阳离子,浓度过高还会影响界面电荷造成界面效应减弱,从而限制传质与反应效率。相关反应如下。



2.2.3 H_2O_2 浓度对甲苯转化率的影响

H_2O_2 是芬顿体系中活性物种产生的主要前体物,探究其浓度对耦合体系氧化能力的提升具有重要意义。为此,在 Fe^{2+} 浓度=5 mmol/L、pH=3.5、进口甲苯浓度=329 mg/m^3 、气体流量=0.5 L/min的条件下进行实验。

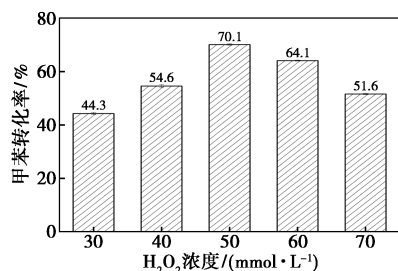
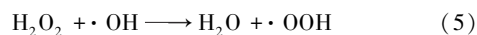
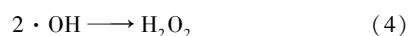


图5 H_2O_2 浓度对耦合体系甲苯转化率的影响

如图5所示,甲苯转化率随 H_2O_2 浓度增加呈先升高后降低趋势。在30 mmol/L时,氧化剂浓度有限,转化率仅有44.3%;当提升至40 mmol/L和50 mmol/L后,氧化剂浓度提高,氧化能力增强,转化率分别增至54.6%和70.1%;但当继续增加至60 mmol/L和70 mmol/L,转化率则分别下降至64.1%和51.6%。实验表明过量的 H_2O_2 造成体系氧化能力下降。其主要作用机制是:适量 H_2O_2 可被 Fe^{2+} 有效活化生成高活性·OH[式(2)],促进甲苯氧化;但过量 H_2O_2 不仅会与·OH发生竞争性反应,还会发生自由基自淬灭现象。具体而言,体系中过量的·OH可通过自由基复合反应重新生成 H_2O_2 [式(4)],而 H_2O_2 本身亦可与·OH反应生成氧化能力较弱的·OOH[式(5)],而后者氧化能力不足难以有效矿化甲苯等疏水性有机物。正是上述副反应显著降低了有效·OH的浓度,削弱了体系的整体氧化能力。相关反应如式(4)、(5)所示。



2.2.4 气体流量对甲苯转化率的影响

气体流量主要通过调控气-液传质效率与反应速率来影响耦合体系的整体氧化能力,是提升体系氧化能力的重要参数。为此,在 Fe^{2+} 浓度=5 mmol/L、 H_2O_2 浓度=100 mmol/L、pH=3.5、进口甲苯浓度=329 mg/m^3 条件下,探究气体流量对甲苯转化率的影响,结果如图6所示,甲苯转化率随气体流量的增加呈先升后降趋势:当流量=0.1 L/min时,此时气体流量较小,受限于气液传质效率不高,转化率仅为46.4%;当流量提升至0.3 L/min时,转化率出现了约15%的提升,当流量=0.5 L/min时,此时气液传质效率与气体停留时间之间存在较好平衡,转化率达到最佳(70.4%);当流量继续增至0.7 L/min和0.9 L/min时,转化率分别降至54.6%和51.4%,推测是因气体流量过大导致气体停留时间不足,甲苯未能充分与活性物种接触反应所致。综合气液

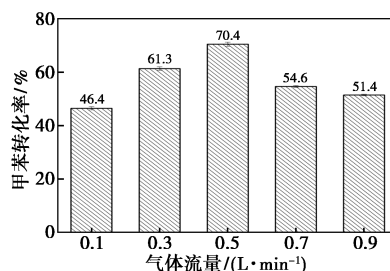
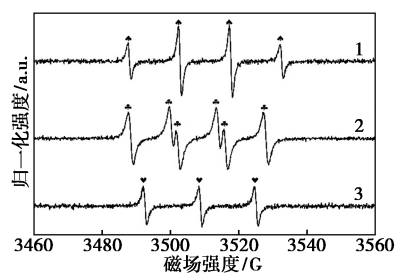


图6 气体流量对耦合体系甲苯转化率的影响

传质效率与接触时间的影响,0.5 L/min 为最佳气体流量。

2.3 EPR 表征及淬灭实验

为揭示耦合体系中 MNBs 对芬顿体系氧化过程的强化机制,先通过对耦合体系的微纳米气泡水样品进行电子顺磁共振(EPR)表征确定体系中含有的活性氧物种。主要原理是利用自旋捕获剂与自由基之间可发生相关反应产生被仪器所检测到的加合物信号。结果如图 7 所示,以 DMPO 为捕获剂,观察到典型的 1:2:2:1 四重峰信号,属于 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 加合物,表明体系中存在 $\cdot\text{OH}$;同时检测到的超氧自由基的特征信号峰,对应 DMPO- $\text{O}_2^{\cdot-}$ 加合物,证实 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成。此外以 TEMP 为单线态氧的捕获剂,观察到 $^1\text{O}_2$ 的特征信号峰,证实了体系中也存在 $^1\text{O}_2$ [21]。



1—DMPO- $\cdot\text{OH}$; 2—DMPO- $\text{O}_2^{\cdot-}$; 3—TEMP- $^1\text{O}_2$

图 7 耦合体系中活性氧物种的 EPR 谱图

通过 EPR 表征证实耦合体系中 3 种活性氧物种的生成,表明微纳米气泡不仅通过传统芬顿路径高效生成 $\cdot\text{OH}$,还可能通过其他过程诱导 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 $^1\text{O}_2$ 的形成。因此,该耦合体系实现了 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 $^1\text{O}_2$ 的多物种共存,显著提升了体系的氧化能力,为甲苯等疏水性 VOCs 的高效降解提供了更多可能。为明确各活性氧物种在甲苯降解过程中的贡献作用,开展自由基淬灭实验(图 8)。在最佳反应条件下($\text{Fe}^{2+}=5\text{ mmol/L}$, $\text{H}_2\text{O}_2=50\text{ mmol/L}$, $\text{pH}=3.5$, 进气流量 = 0.5 L/min),在未添加任何淬灭剂的条件下,

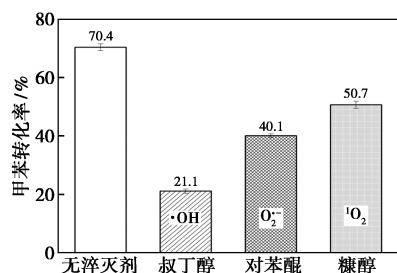


图 8 不同自由基淬灭剂对耦合体系甲苯转化率的影响

下,体系的甲苯转化率达 70.4%。当加入 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂 TBA 后,甲苯去除率显著降低至 21.1%,表明 $\cdot\text{OH}$ 是驱动氧化降解的关键活性物种;加入 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 淬灭剂对苯醌后,去除率降至 40.1%;而加入 $^1\text{O}_2$ 淬灭剂糠醇后,去除率为 50.7%。

上述结果表明,尽管体系中存在多种活性氧物种($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$),但 $\cdot\text{OH}$ 的贡献最为显著,其被淬灭后体系性能大幅下降;而 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 $^1\text{O}_2$ 虽参与反应,但贡献率有限。结合文献[22]报道的甲苯矿化路径(经苯甲醛、苯甲酸等中间体逐步氧化为 CO_2 和 H_2O),可推断该过程主要依赖 $\cdot\text{OH}$ 的强氧化能力,其他自由基可能通过间接途径促进中间产物转化或增强传质效率。

3 结论

本文构建了微纳米气泡耦合芬顿体系用于甲苯废气的高效降解,系统考察了不同反应条件及自由基作用机制,主要结论如下。

(1)通过对比单一 MNBs、单一芬顿及 MNBs 耦合芬顿 3 种体系的甲苯去除性能,MNBs 耦合芬顿体系表现出最优效果,在相同条件下($\text{pH}=3.5$, $[\text{Fe}^{2+}]=5\text{ mmol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=50\text{ mmol/L}$, 甲苯浓度 = 329 mg/m^3 , 气体流量 = 0.5 L/min),甲苯转化率达 70.4%,较传统芬顿体系提升约 20%,表明微纳米气泡可显著强化芬顿氧化过程。

(2)在 MNBs 耦合芬顿体系中,甲苯降解效率受多因素协同影响:当 Fe^{2+} 浓度为 5 mmol/L、 H_2O_2 浓度为 50 mmol/L、 $\text{pH}=3.5$ 、进气流量为 0.5 L/min 时,体系达到最佳性能。

(3)通过电子顺磁共振(EPR)结合自由基淬灭实验,证实体系中同时存在羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$);其中 $\cdot\text{OH}$ 是主导甲苯降解的关键活性物种,而 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 $^1\text{O}_2$ 虽有一定贡献(淬灭后分别降至 40.1%和 50.7%),但主要起次要作用。

(4)微纳米气泡通过强化气液传质与促进自由基生成的双重机制,显著提升了芬顿体系对疏水性 VOCs 的氧化能力;同时,该耦合体系比经典芬顿体系能显著拓宽 pH 的适用范围,有效抑制 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 水解沉淀,展现出良好的工程应用潜力。

参考文献

- [1] Qi J, Zheng B, Li M, et al. High-resolution air pollutants emission inventory in 2013 for the Beijing-Tianjin-Hebei region, China[J].

- Atmospheric Environment, 2017, 156: 156–168.
- [2] Ma Q X, Zhang P, Chen T Z, *et al.* Research progress in atmospheric haze chemistry: Formation mechanism of air pollution complex and control technologies [J]. Journal of Environmental Sciences, 2026, 161: 75–105.
- [3] Tao C L, Zhang Q Z, Huo S S, *et al.* PM_{2.5} pollution modulates the response of ozone formation to VOC emitted from various sources: Insights from machine learning [J]. Science of the Total Environment, 2024, 916: 170009.
- [4] 袁博, 左小萌, 王誉佳, 等. 二氧化锰晶相对低温微波催化矿化甲苯的影响研究 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(4): 104–114.
- [5] Han S Y, Huang W Q, Li X F, *et al.* Synergistic technology of liquid nitrogen condensation integrated with pressure swing adsorption for CH₄/VOCs recovery: Modeling, experiment, and optimization [J]. Fuel, 2026, 407(A): 137281.
- [6] Xu H, Xu X F, Chen L B, *et al.* A complementary VOCs recovery system based on cryogenic condensation and low-temperature adsorption [J]. International Journal of Refrigeration, 2023, 153: 222–230.
- [7] Zhang Z L, Zeng Q D, Hao R L, *et al.* Combustion behavior, emission characteristics of SO₂, SO₃ and NO, and in situ control of SO₂ and NO during the co-combustion of anthracite and dried sawdust sludge [J]. Science of the Total Environment, 2019, 646: 716–726.
- [8] Cui S P, Hao R L, Fu D. Integrated method of non-thermal plasma combined with catalytic oxidation for simultaneous removal of SO₂ and NO [J]. Fuel, 2019, 246: 365–374.
- [9] Yuan B, Mao X Z, Wang Z, *et al.* Radical-induced oxidation removal of multi-air-pollutant: A critical review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 383: 121162.
- [10] Luo M C, Hao R L, Xu Z G, *et al.* Advances in perovskite oxide catalysts for gaseous pollutant abatement: Design strategies, practical applications, and reaction mechanisms [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(6): 119599.
- [11] Ahmed H R, Ealias A M, George G. Advanced oxidation processes for desulfurization: A review of heterogeneous catalytic systems [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2025, 150: 231–246.
- [12] Hong H N, Landsborough L M C, Nolden A A, *et al.* Influence of pH on the antimicrobial efficacy of ozone micro-nano bubbles in produce washing applications [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2026, 107: 104364.
- [13] Ansari A J, Alharbi S, Bustamante H, *et al.* Nanobubble technology for water treatment: Fundamentals, transformative opportunities, and challenges to full-scale applications [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 78: 108746.
- [14] Temesgen T, Bui T T, Han M, *et al.* Micro and nanobubble technologies as a new horizon for water-treatment techniques: A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 246: 40–51.
- [15] Peng H, Birkett G R, Nguyen A V. Progress on the surface nanobubble story: What is in the bubble? Why does it exist? [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 222: 573–580.
- [16] Hao Y M, Zhang Y Y, Wang J Z, *et al.* Micro-nanobubbles-assisted advanced oxidation processes and their inactivation effect on *Gymnodinium catenatum*: O₃/H₂O₂/UV multi-oxidant system [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 520: 166123.
- [17] Zhang B, Chen Q H, Tang H L, *et al.* Micro-nano bubbles enhance the Fe(II)/persulfate process for ultrafiltration membrane fouling control: Performance and mechanisms [J]. Journal of Membrane Science, 2025, 733: 124371.
- [18] Xie R, Guo K, Li Y, *et al.* Harnessing air-water interface to generate interfacial ROS for ultrafast environmental remediation [J]. Nature Communications, 2024, 15: 8860.
- [19] Luo P Y, Chen J X, Wang T Z, *et al.* Control mechanism of *Escherichia coli* invasion by micro-nano bubbles in drinking water distribution system [J]. Environmental Research, 2025, 270: 120897.
- [20] Fan Y Y, Yao X, Li Z Y, *et al.* Self-sustained bio-Fenton system driven by *Shewanella oneidensis* for efficient degradation of persistent organic pollutants under oxygen-limited conditions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 499: 140087.
- [21] 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: 12611–12618.
- [22] Wang S Y, Liu S Q, Chen X, *et al.* Mn-Co bimetallic spinel catalyst towards activation of peroxymonosulfate for deep mineralization of toluene: The key roles of SO₄·⁻ and O₂·⁻ in the ring-opening and mineralization of toluene [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453(2): 139901. ■