

鞣酸增强碳基材料活化过一硫酸盐 降解对硝基苯酚

冉越¹, 张英¹, 何丕文¹, 龙杰², 殷涛^{1*}, 彭峰¹

(1. 长江大学 城市建设学院, 湖北 荆州 434023; 2. 龙泉镇城乡建设办公室, 湖北 宜昌 443112)

摘要: 以含油污泥(OS)为原料,采用一步热解法制备了含油污泥碳基材料(OSC),将其作为过一硫酸盐(PMS, 过硫酸氢钾)的非均相活化剂用于降解对硝基苯酚(PNP)。通过 XRD、SEM、EDS、XPS 表征了样品的微观形貌结构和元素价态,考察了不同反应体系、热解碳基材料温度、鞣酸(GA)浓度、PMS 浓度、溶液初始 pH、反应温度、PNP 质量浓度、共存阴离子类型、黄腐酸(FA)质量浓度对 OSC 活化 PMS 降解 PNP 的影响,探讨了 PNP 降解机制。结果表明,OSC 上的表面羰基及 Fe³⁺/Fe²⁺之间的价态循环参与了 PMS 的活化,GA 的引入明显增强了 PNP 的降解。热解碳基材料温度 800 °C 制备的 OSC-800 在 OSC-800/PMS/GA 体系中表现出最佳的活化性能,在 OSC-800 料液比(g:L)2:1、溶液初始 pH=6.7、PMS 浓度 1.4 mmol/L、GA 浓度 0.25 mmol/L、PNP 质量浓度 20 mg/L、反应温度 25 °C 的条件下,100 min 内 PNP 降解率为 88.14%,其降解过程符合准一级动力学模型,其对 PNP 的降解速率常数(0.0191 min⁻¹)比 OSC-800/PMS 体系提升了 194%,COD 去除率(76.01%)提高了 65%,PMS 的利用率(93.44%)提高了 190%。OSC-800/PMS/GA 体系在反应中产生了·SO₄⁻、·OH、·O₂⁻和单线态氧 4 种活性物种。

关键词: 含油污泥; 过一硫酸盐; 鞣酸; 对硝基苯酚; 降解机制; 水处理技术

中图分类号: TQ426; X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 12-2744-10

Gallic acid reinforced carbon-based materials for peroxydisulfate activation to *p*-nitrophenol degradation

RAN Yue¹, ZHANG Ying¹, HE Piwen¹, LONG Jie², YIN Tao^{1*}, PENG Feng¹

(1. School of Urban Construction, Yangtze University, Jingzhou 434023, Hubei, China; 2. Longquan Township Urban and Rural Construction Office, Yichang 443112, Hubei, China)

Abstract: Oily sludge carbon-based materials (OSC) were prepared from pyrolysis of oily sludge (OS), used as heterogeneous activator for permonosulfate (PMS, potassium peroxydisulfate) to degrade *p*-nitrophenol (PNP), and characterized by XRD, SEM, EDS and XPS for analysis on the microscopic morphology and elemental valence. The effects of different reaction systems, pyrolytic temperature of carbon-based material, gallic acid (GA) concentration, PMS concentration, initial solution pH, reaction temperature, PNP mass concentration, co-existing anion type and xanulinic acid (FA) mass concentration on the degradation of PNP by OSC activated PMS were evaluated. The results demonstrated that the surface hydroxyl groups on OSC-800 and the valence cycle between Fe³⁺ and Fe²⁺ were involved in the activation of PMS, and GA introduction greatly accelerated PNP degradation, with the OSC-800 prepared at 800 °C showing the best activation performance in the OSC-800/PMS/GA system. Under the conditions of OSC-800 solid-liquid ratio (g:L) 2:1, initial solution pH 6.7, PMS concentration 1.4 mmol/L, GA concentration 0.25 mmol/L, PNP mass concentration 20 mg/L and reaction temperature 25 °C, the PNP degradation rate reached 88.14% within 100 min. The PNP degradation rate constant (0.0191 min⁻¹), COD

removal rate (76.01%) and PMS utilization rate (93.44%) were increased by 194%, 65% and 190% compared with those of OSC-800/PMS system. OSC-800/PMS/GA system produced $\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ and singlet oxygen in the reaction.

Key words: oily sludge; peroxymonosulfate; gallic acid; *p*-nitrophenol; degradation mechanism; water treatment technology

对硝基苯酚 (PNP) 在工业和实验室中具有多种应用, 常被用于染料、农药、医药化学品的合成^[1]。目前, 工业上存在 PNP 错用和滥用的现象, 据报道^[2], 在安徽蚌埠某化工厂生产车间产生的废水中 PNP 的质量浓度可高达 1 g/L, 废水可能会流入自然环境中, 从而造成污染^[3]。因此, 寻求高效降解 PNP 的技术迫在眉睫。

近年来, 过硫酸盐高级氧化工艺 (AOPs) 成为研究热点, 相比于传统的水处理工艺, AOPs 具有适应性强, 快速高效等优点^[4]。现已有过硫酸氢钾 (PMS) 的不同活化方法, 如热活化^[5]、紫外光 (UV)^[6]、碳基材料活化等, 其中, 碳基材料种类丰富, 碳基材料具有较大的比表面积、丰富的孔隙度以及稳定的物化性质, 文献报道包括石墨、碳纳米管、活性炭等, 在活化 PMS 降解有机废水方面具有一定优势^[7-8]。因此, 找到一种合适的碳基材料尤为重要。

含油污泥 (OS) 是一种工业固体废物, 其主要成分是烃类、胶质、沥青质、重金属元素和固体杂质, 其释放的有害物质会对土壤和水体造成严重污染^[9]。如何处理 OS, 将其潜在威胁降到最低, 这对环境保护和人类健康都具有重要意义。通过热解制备含油污泥碳基材料 (OSC), 利用其表面丰富的羰基和氧化铁活化 PMS 来降解污染物, 可以为 OS 的资源化利用提供一种可能性, 从而实现“以废治废”的目的。但 OSC 中存在一定量的过渡金属氧化物 (如 Fe_2O_3), 活化 PMS 时难以将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 这极大限制了降解 PNP 的效果。为了解决此问题, 可以在反应中添加一些还原剂或螯合剂, 如羟胺^[10]、酒石酸^[11]、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA)^[12], 但这些还原剂或螯合剂可能存在一定的毒性, 造成二次污染, 并对环境构成威胁。柠檬酸 (GA) 是一种广泛存在于植物中的天然抗氧化剂, PAN 等^[13]研究证明, 其能促进过硫酸盐基 AOPs 中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环。

本文拟采用热解法来制备 OSC, 构建 OSC/PMS/GA 体系, 优化 GA 和 PMS 的最佳用量, 考察温度、pH 和 PNP 浓度对其降解 PNP 的影响, 探究 OSC 催化剂表面化学价态的变化, 分析活性物种对 PNP 去除的贡献, 推测此体系的反应机制。以期将 OS 转化为高效且低成本的碳基催化剂, 为活化 PMS

降解水生环境中难降解污染物提供一种固废资源再利用的途径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PNP、PMS (质量分数 42%~46%)、叔丁醇 (TBA)、组氨酸 (HD)、对苯醌 (*p*-BQ)、甲醇 (MeOH), 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 无水乙醇、硫酸 (质量分数 36.0%~38.0%)、氢氧化钠、氯化钠、无水硫酸钠、碳酸氢钠, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 硝酸钠, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 黄腐酸 (FA, 质量分数为 85%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; OS, 中国辽宁油田某处理厂; 超纯水, 自制。

Gemini SEM 300 型发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; K-Alpha+型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; ASAP 2460 型全自动比表面积及孔径分析仪, 美国麦克仪器公司; UV-2600 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 日本 Shimadzu 公司; SG-GL1200 管式炉, 中国上海恒大光学精密机械有限公司; UPC-I-10T 型纯水机, 武汉优普仪器设备有限公司; D2F-6020AB 型电热真空干燥箱, 天津工兴实验室仪器有限公司; LH-3BA 型紫外可见智能型多参数水质测定仪, 北京连华永兴科技发展有限公司。

1.2 制备方法

将 OS 装在陶瓷船中并放入管式炉, 每次实验前, 通入 10 min (100~200 mL/min) 的 N_2 , 以排除管内气体, 保持管内缺氧环境。以升温速率 10 °C/min 加热至目标温度, 并在此温度保持 60 min。待管式炉冷却至室温后取出陶瓷船并放入电热真空干燥箱中 50 °C 下干燥 12 h, 然后研磨得到含油污泥碳基材料 (OSC), 过 80 目筛后得到黑色粉末催化剂, 将热解温度为 500、600、700、800 和 900 °C 制备的催化剂分别记为 OSC-500、OSC-600、OSC-700、OSC-800、OSC-900。

1.3 表征方法和性能测试

SEM-EDS 测试: 形貌拍摄时加速电压 3 kV,

能谱图拍摄时的加速电压 15 kV, 探测器为 SE2 二次电子探测器。XPS 测试: 激发 Al K α 射线, 工作电压 12 kV, 灯丝电流 6 mA, 全谱扫描通能为 150.0 eV, 高分辨扫描通能为 50.0 eV。XRD 测试: Cu 靶, 扫描速率 5 (°)/min, 扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 。BET 测试: 真空 200 °C, 预处理 12 h, 液氮环境 (77 K)。

1.4 降解实验

降解实验是在石英瓶中进行, 配制 50 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 PNP 溶液作为模拟废水, 反应温度为 25 °C、溶液初始 pH 为 6.7 (未调)、以料液比 (g : L) 2 : 1 加入 OSC, 以 430 r/min 的转速搅拌 30 min 使其达到吸附平衡。随后, 加入定量的 PMS 与 GA 反应 100 min。进行 30 min 的吸附 (初始模拟废水配制完成时)、0 min (吸附平衡时) 和此后 10、20、30、50、70 和 100 min, 各取 1 mL 反应溶液, 用 0.45 μm 水系滤头过滤后, 先加入 0.1 mL MeOH 终止反应, 再加入 2 mL (2 mmol/L) NaOH 溶液用于显色反应, 采用 UV-Vis 测定溶液在 402 nm 处的吸光度。根据测定的吸光度 (y)-PNP 质量浓度 (x , mg/L) 标准曲线拟合方程 $y=0.0423x-0.00699$ ($R^2=0.9996$), 计算测定溶液吸光度对应的 PNP 的质量浓度。再根据式 (1) 计算 PNP 降解率 (η , %); 根据式 (2) 对降解过程进行准一级动力学拟合; 采用碘量法, 测定 PMS 残留比, 根据式 (3) 计算 PMS 利用率 (U , %); 采用紫外可见智能型多参数水质测定仪来测定初始溶液与反应 100 min 溶液的化学需氧量 (COD), 再根据式 (4) 计算 COD 去除率 (R , %):

$$\eta/\%=(1-\rho_t/\rho_0)\times 100 \quad (1)$$

$$-\ln(\rho_t/\rho_0)=kt \quad (2)$$

$$U/\%=(1-c_t/c_0)\times 100 \quad (3)$$

$$R/\%=(1-\rho_{\text{COD}0}/\rho_{\text{COD}100})\times 100 \quad (4)$$

式中: ρ_0 为初始溶液 PNP 质量浓度, mg/L; ρ_t 为反应 t 时溶液中 PNP 质量浓度, mg/L; k 为反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min; U 为 PMS 利用率, %; c_0 为 PMS 初始浓度, mmol/L; c_t 为反应 t 时溶液中 PMS 的浓度, mmol/L; $\rho_{\text{COD}0}$ 为初始溶液 COD, mg/L; $\rho_{\text{COD}100}$ 为反应 100 min 溶液的 COD, mg/L。

1.5 催化降解体系筛选

采用 1.4 节的实验方法, 在 PMS 浓度为 1.4 mmol/L、环境温度为 25 °C 的反应条件下, 比较 PMS、GA、PMS/GA、OSC-800/GA、OSC-800/PMS、OSC-800/PMS/GA 6 种体系对 PNP 降解率的影响。

1.6 反应体系条件优化实验

1.6.1 OS 热解温度的影响

采用 1.4 节的实验方法, 在 PMS 投加量为

1.0 mmol/L 的条件下, 考察不同 OSC 样品对降解 PNP 的影响。

1.6.2 PMS 浓度的影响

采用 1.4 节的实验方法, 考察 PMS 浓度 (0.6、0.8、1.0、1.2 和 1.4 mmol/L) 对降解 PNP 的影响。

1.6.3 GA 浓度的影响

采用 1.4 节的实验方法, 考察 GA 浓度 (0、0.05、0.15、0.25 和 0.35 mmol/L) 对 PNP 降解的影响。

1.6.4 反应温度的影响

采用 1.4 节的实验方法, 考察不同反应温度 (15、25、35 和 45 °C) 对降解 PNP 的影响。

1.6.5 溶液初始 pH 的影响

采用 1.4 节的实验方法, 通过 1 mmol/L H₂SO₄ 和 1 mmol/L NaOH 调节溶液 pH, 考察初始 pH (2.7、4.7、6.7、8.7 和 10.7) 对降解 PNP 的影响。

1.6.6 PNP 质量浓度的影响

采用 1.4 节的实验方法, 考察不同 PNP 质量浓度 (10、20、30 和 40 mg/L) 对其吸附与催化降解性能的影响。

1.6.7 共存阴离子的影响

采用 1.4 节的实验方法, 在反应体系中加入浓度均为 10 mmol/L 的不同阴离子 (NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、HCO₃⁻), 考察其对降解 PNP 的影响。

1.6.8 FA 质量浓度的影响

采用 1.4 节的实验方法, 通过在溶液中加入不同质量浓度 (2、4、6 和 8 mg/L) FA, 来模拟自然水体, 考察其对解 PNP 的影响。

1.7 猝灭实验

在 PNP 质量浓度为 20 mg/L、OSC 料液比 (g : L) 2 : 1、PMS 浓度为 1.4 mmol/L、溶液初始 pH=6.7、反应温度 25 °C 的条件下, 向 50 mL 上述溶液中分别加入以下猝灭剂: (50、500 mmol/L) MeOH、(50、500 mmol/L) TBA、(0.1、1.0 mmol/L) HD、(0.1、1.0 mmol/L) *p*-BQ 来猝灭不同种类的活性物种, 以不加任何猝灭剂为对照组。

1.8 循环利用实验

为了探究 OSC-800/PMS/GA 体系与 OSC-800/PMS 体系的循环利用性, 在 PNP 质量浓度为 20 mg/L、OSC-800 质量浓度为 2.0 g/L、PMS 浓度为 1.4 mmol/L、GA 浓度为 0.25 mmol/L、溶液初始 pH 为 6.7、反应温度为 25 °C 的条件下, 对其进行了 3 次循环利用实验。回收过程: 将反应溶液装入 50 mL 离心管中进行离心, 倒出上清液, 用无水乙醇和超纯水交替清洗 3 次, 清洗后将装有 OSC-800 的离心管放置于 60 °C 电热真空干燥箱中干燥 8 h, 以用于循环实验。

2 结果与讨论

2.1 OSC 的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 OSC-800 的 XRD 谱图。

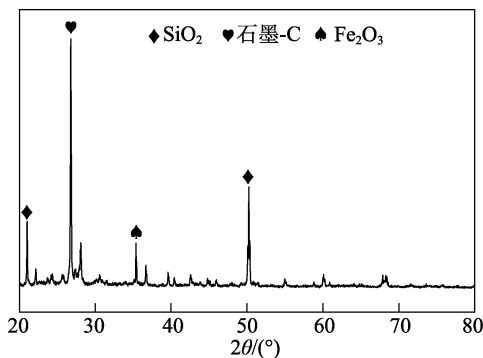


图 1 OSC-800 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD pattern of OSC-800

从图 1 可以看出, $2\theta=20.90^\circ$ 、 50.20° 处有明显的衍射峰, 这是由 OS 中含有少量沙子所致^[14]; $2\theta=26.60^\circ$ 处有一个非常强的衍射峰, 为石墨-C 的 (002) 晶面, 表明 OSC-800 具有类似石墨的结构; $2\theta=35.36^\circ$ 处出现了与 Fe_2O_3 平面有关的衍射峰^[15], 表明 OSC-800 含有 Fe_2O_3 。

2.1.2 SEM 分析

图 2 为 OSC-800 的 SEM-EDS 图及 EDS 扫描结果。

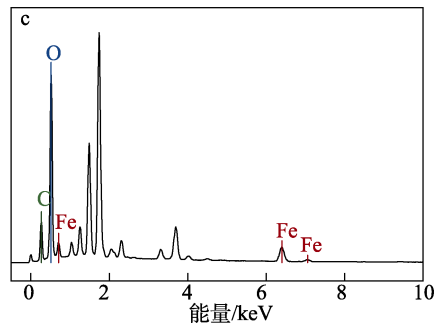
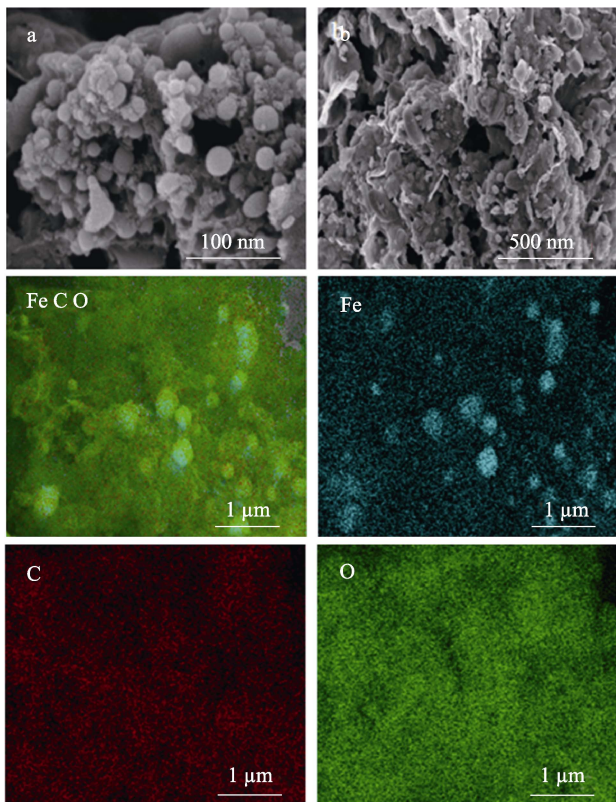


图 2 OSC-800 的 SEM-EDS 谱图 (a、b) 及其 EDS 扫描谱图 (c)

Fig. 2 SEM-EDS images (a, b) and EDS scanning spectrum (c) of OSC-800

从图 2a、b 可以看出, OSC-800 表面附着部分近似球状大小不均的氧化铁颗粒, 也存在丰富的孔隙, O 和 C 元素均匀分布表面, Fe 元素是集中在小球上。图 2c 进一步验证 OSC-800 具有 Fe_2O_3 , 同时氧元素的含量相对较高。

2.1.3 BET 分析

图 3 为 OSC-800 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。

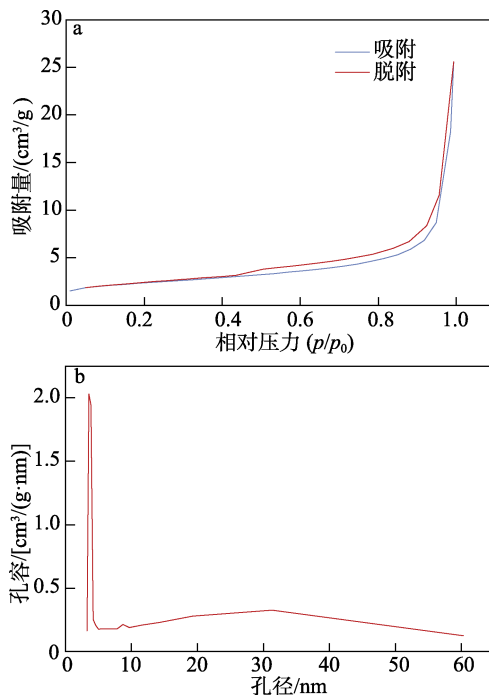


图 3 OSC-800 的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)
Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curve (b) of OSC-800

从图 3 可以看出, OSC-800 的等温线表现为 IV 型曲线, 比表面积为 $8.39 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径在 3~4 nm 范围内集中分布, 以介孔为主, 这也与图 2 的 SEM 图相对应, 表明 OSC-800 具有丰富的孔隙。

2.2 不同体系对 PNP 的降解效果

图 4 为不同体系对 PNP 降解率的影响, 表 1 为

不同体系降解 PNP 的准一级降解动力学拟合、COD 去除率和 PMS 利用率数据。

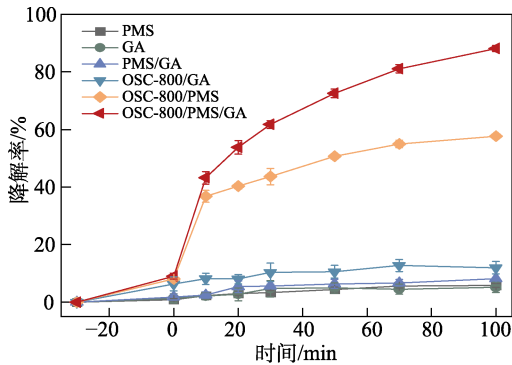


图 4 不同体系对 PNP 降解率的影响

Fig. 4 Effect of different systems on degradation rate of PNP

表 1 不同体系降解 PNP 的准一级降解动力学拟合、COD 去除率及 PMS 利用率

Table 1 Quasi-first-order degradation kinetics fitting, COD removal rate and PMS utilization rate of different systems for degrading PNP

体系	COD 去除率/%	PMS 利用率/%	k/min^{-1}
OSC-800/PMS/GA	76.01	93.44	0.0191
OSC-800/PMS	45.98	32.26	0.0065

从图 4 可以看出,在 OSC-800/PMS 体系中,100 min 内 PNP 的降解率可以达到 57.72%,而 OSC-800/PMS/GA 体系中,100 min 内 PNP 的降解率提高到 88.14%,降解率明显增强,并且 COD 去除率由 45.98% 提高到 76.01%,提升了 65%;PMS 利用率由 32.26% 提高到 93.44%,提升了 190%; k 由 0.0065 min^{-1} 提高到 0.0191 min^{-1} ,提升了 194%。而 PMS、GA、PMS/GA 和 OSC-800/GA 对 PNP 几乎没有降解作用,100 min 内 PNP 的降解率分别 5.80%、5.13%、8.20%和 11.95%。

2.3 反应体系的条件优化

2.3.1 OS 热解温度的影响

图 5 为 OS 热解温度对 PNP 降解率的影响,其中 PMS 浓度为 1.0 mmol/L 。

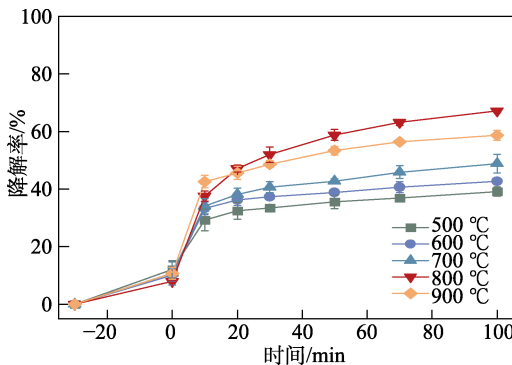


图 5 OS 热解温度对 PNP 降解率的影响

Fig. 5 Effect of pyrolysis temperature of OS on degradation rate of PNP

从图 5 可以看出,热解温度 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 制备的 OSC-800 在 OSC/PMS 体系中表现出最优的催化能力,在 100 min 内 PNP 的降解率接近 67.19%。其他热解温度制备的 OSC-500、OSC-600、OSC-700 和 OSC-900 在 OSC/PMS 体系中表现出较低的降解 PNP 的能力,在相同条件下,PNP 的降解率仅为 39.16%~58.65%。这是因为,随着热解温度的升高,在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下,制备的 OSC 可以形成好的碳结构;但当热解温度继续上升至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$,可能导致 OSC 孔的过度膨胀和碳结构的坍塌,降低催化剂的活性^[16]。

2.3.2 PMS 浓度的影响

图 6 为 PMS 浓度对 PNP 降解率及 k 和 PMS 利用率的影响,其中,以 OSC-800 为催化剂。

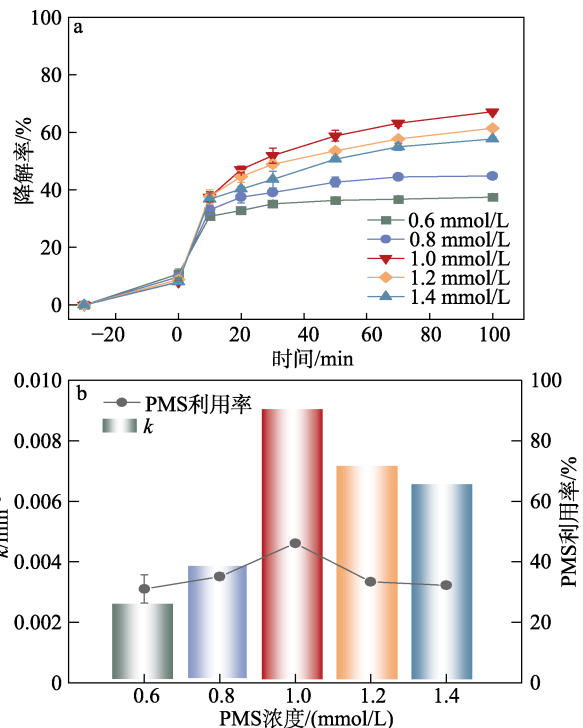


图 6 PMS 浓度对 PNP 降解率 (a) 及 k 、PMS 利用率的影响 (b)

Fig. 6 Effect of PMS concentration on degradation rate of PNP (a) as well as k and PMS utilization rate (b)

从图 6 可以看出,随着 PMS 浓度从 0.6 mmol/L 升至 1.0 mmol/L ,PNP 的降解率逐步提高,相应的 k 也提高,这是因为,PMS 浓度的增加可以提升自由基的生成速率,使 PNP 降解速度更快。当 PMS 浓度为 1.0 mmol/L 时,100 min 内 PNP 降解率最大,为 67.19%,PMS 的利用率达到最高,为 46.06%。继续增加 PMS 的浓度至 1.2 和 1.4 mmol/L ,PNP 降解率逐渐降低,这是因为,PMS 过量可能导致活性氧 (ROS) 猝灭,从而限制反应性能^[17]。

2.3.3 GA 浓度的影响

图 7 为 GA 浓度对 PNP 降解率的影响。

从图 7 可以看出, GA 的加入提高了 PNP 的降解率和 PMS 的利用率。PAN 等^[13]研究发现, GA 可以促进 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环。

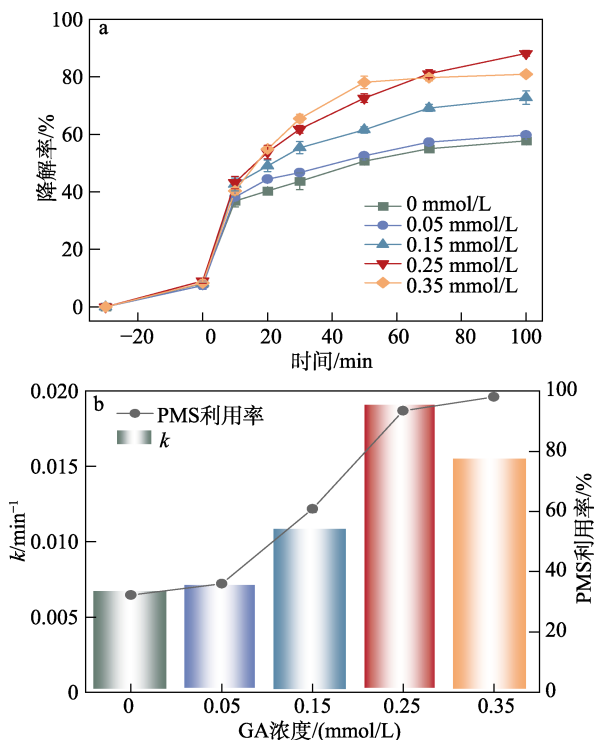


图 7 GA 浓度对 PNP 降解率 (a) 及 k 和 PMS 利用率的影响 (b)

Fig. 7 Effect of GA concentration on degradation rate of PNP (a) as well as k and PMS utilization rate (b)

Fe^{3+} 先与 GA 相邻的两个羟基配位形成 GA-Fe^{3+} 配合物, 随后分解形成 Fe^{2+} 和半醌 (GA-SQ), 后者迅速还原另一个 Fe^{3+} 形成醌 (GA-BQ), 完成 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环。随着 GA 浓度从 0.05 mmol/L 升至 0.25 mmol/L, PNP 的降解率逐步提高, 相应的 k 也提高, PMS 的利用率也提高, 当 GA 浓度为 0.25 mmol/L 时, 在 100 min 内 PNP 的降解率为 88.14%, PMS 的利用率 >90%。然而, GA 浓度达到 0.35 mmol/L 时, PNP 的降解被抑制。这可能是因为, 过量 GA 会与 PNP 竞争性地消耗自由基^[13]。

2.3.4 反应温度的影响

在 PMS 浓度为 1.4 mmol/L、GA 浓度为 0.25 mmol/L 的条件下, 考察了反应温度对 PNP 降解率的影响, 结果见图 8。

从图 8 可以看出, 反应温度的升高可以提高 PNP 降解率, 100 min 内, 反应温度从 15 °C 提高至 25 °C, PNP 降解率从 70.89% 升至 89.38%, 继续提升反应温度 (35、45 °C), PNP 降解率变化不明显。但在 30 min 内, 反应温度越高, PNP 降解率越高。这是因为, 提高反应温度可以加速分子的热运动, 促进 PMS 的热分解产生更多的活性物质, 从而增

加污染物分子与活性物质碰撞的概率, 提高 PNP 降解率^[18]。

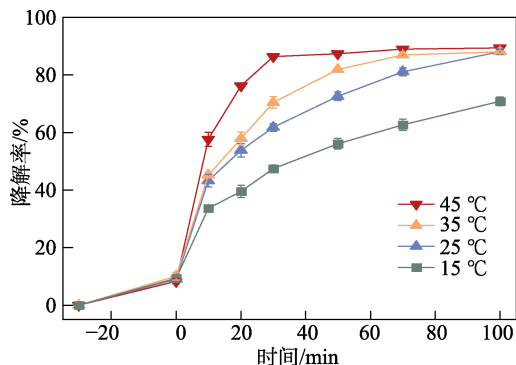


图 8 反应温度对 PNP 降解率的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on degradation rate of PNP

2.3.5 溶液初始 pH 的影响

图 9 为溶液初始 pH 对 PNP 降解率的影响。

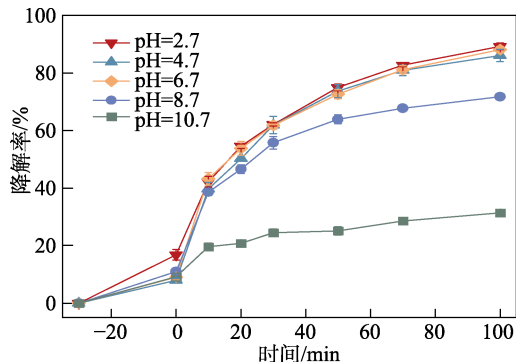


图 9 溶液初始 pH 对 PNP 降解率的影响

Fig. 9 Effect of initial pH of solution on degradation rate of PNP

从图 9 可以看出, 当溶液初始 pH 在 2.7~6.7 范围内变化时, 反应体系中的 PNP 降解率均 >85%, 当 pH=2.7 时, PNP 降解率最高, 为 89.26%。当 pH>7 后, PNP 的降解效果被明显抑制; 当 pH=10.7 时, PNP 降解率仅为 32.84%。这是因为, 根据 PMS 的解离常数 ($\text{p}K_{\text{a}1}=0.4$, $\text{p}K_{\text{a}2}=9.4$), PMS 主要以 HSO_5^- 的形式存在于 pH=0.4~9.4 范围内^[19], 在酸性环境中, HSO_5^- 主要以共轭酸 H_2SO_5 的形式存在, 这将限制 HSO_5^- 的分解; 同样, 当 pH>9.4 后, SO_5^{2-} 将取代 HSO_5^- , 极大地抑制了活性物质的产生, 从而降低 PNP 的降解率^[20]。

2.3.6 PNP 质量浓度的影响

图 10 为 PNP 质量浓度对其降解率的影响。

从图 10 可以看出, 随着 PNP 质量浓度从 10 mg/L 增至 40 mg/L, 100 min 内其降解率从 95.32% 大幅下降至 54.82%, PNP 的实际去除量从 0.477 mg 增至 1.100 mg。这是因为, PNP 质量浓度增加后, 在催化剂表面产生的自由基能够与更多 PNP 分子接触而提高 PMS 的利用率^[21]。结果表明, OSC-800/PMS/GA 体系能够有效降解不同质量浓度的 PNP 溶液。

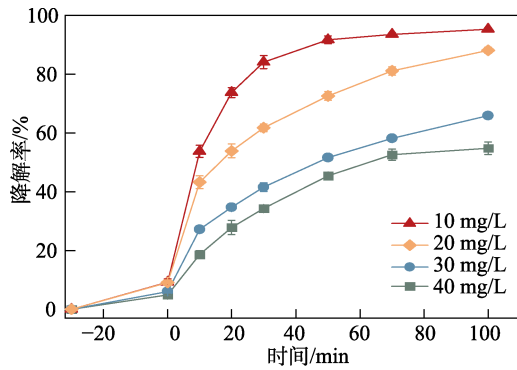


图 10 PNP 质量浓度对其降解率的影响

Fig. 10 Effect of initial mass concentration PNP on degradation rate of PNP

2.3.7 共存阴离子的影响

图 11 为共存阴离子对 PNP 降解率的影响。

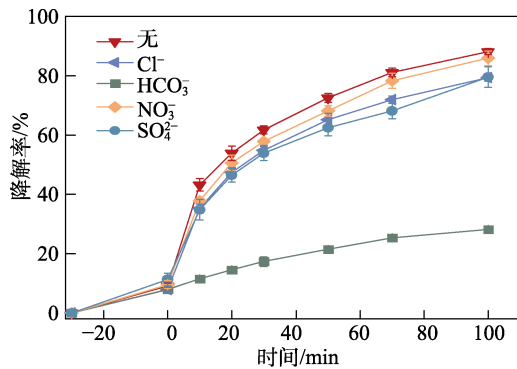


图 11 共存阴离子对 PNP 降解率的影响

Fig. 11 Effect of co-existing anions on degradation rate of PNP

从图 11 可以看出, NO₃⁻的存在对 PNP 降解率影响最小, 100 min 内 PNP 降解率仍能达到 85.92%。SO₄²⁻或 Cl⁻的存在会轻微降低 PNP 的降解率, 至 79% 左右。这是因为, Cl⁻在反应形成了具有较低氧化还原电位的二次氯自由基; SO₄²⁻对降解的抑制主要是由于参与自由基可逆反应^[22-23]; HCO₃⁻主要通过增大溶液 pH 来抑制反应, 使 PNP 降解率降至 28.16%, 这与 2.4.5 节实验结果一致。

2.3.8 FA 质量浓度的影响

图 12 为 FA 质量浓度对 PNP 降解率的影响。

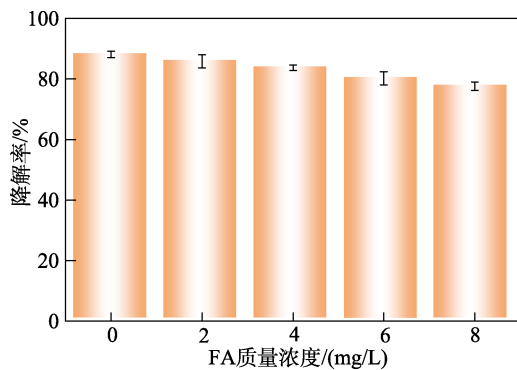


图 12 FA 质量浓度对 PNP 降解率的影响

Fig. 12 Effect of FA mass concentration on degradation rate of PNP

从图 12 可以看出, FA 对 OSC-800/PMS/GA 体系降解 PNP 有抑制作用, 随着溶液中 FA 质量浓度从 0 增至 8 mg/L, PNP 降解率由 88.14% 降至 77.57%。这可能是因为, FA 表面含有丰富的官能团, 如羰基可以充当 $\cdot\text{SO}_4$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂^[24]。

2.4 PNP 降解机制的推测

2.4.1 猝灭实验结果分析

图 13 为猝灭实验结果。

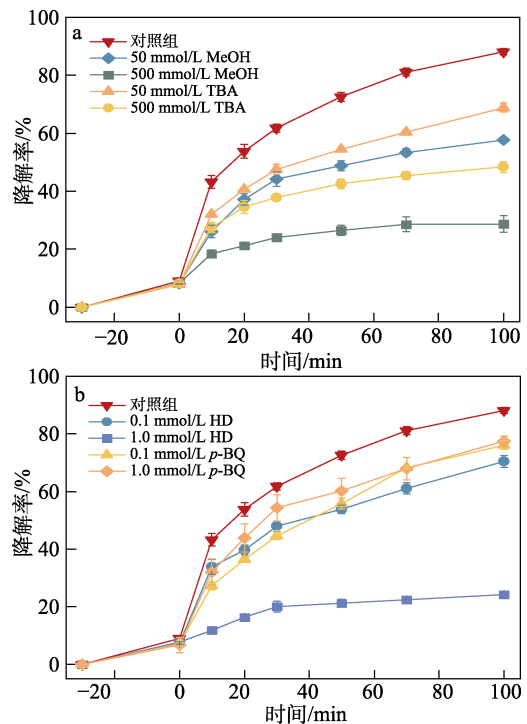


图 13 不同猝灭剂对 PNP 降解率的影响

Fig. 13 Effect of different quenchers on degradation rate of PNP

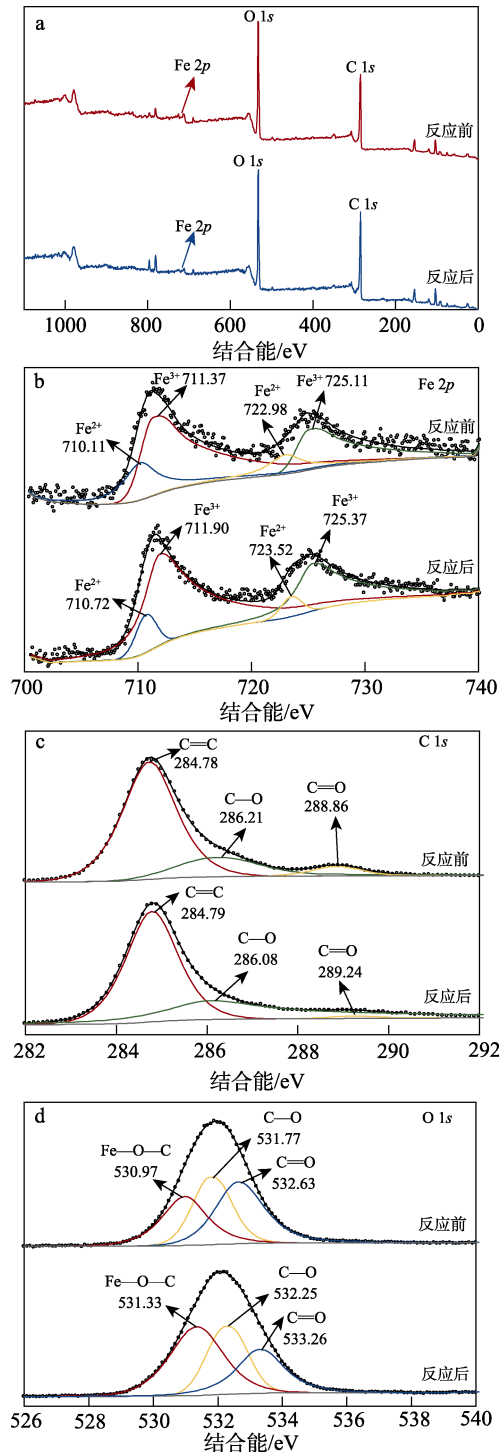
从图 13a 可以看出, TBA 和 MeOH 均表现出明显的抑制作用, MeOH 对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4$ 均有抑制作用, 在 50 和 500 mmol/L 的 MeOH 存在下, 与对照组相比, 100 min 时 PNP 的降解率分别下降 30.48% 和 59.46%; TBA 则优先抑制 $\cdot\text{OH}$, 其在 50 和 500 mmol/L 条件下, PNP 的降解率在 100 min 时分别下降 19.30% 和 39.74%, 结果证实, PNP 降解过程中有 $\cdot\text{SO}_4$ 及 $\cdot\text{OH}$ 的生成。

从图 13b 可以看出, 在 0.1 和 1.0 mmol/L p-BQ 存在时, PNP 的降解率在 100 min 时比对照组分别下降 10.66% 和 12.08%; 在 0.1 和 1.0 mmol/L HD 存在下, PNP 的降解率在 100 min 时比对照组分别下降 17.70% 和 63.87%。因为 p-BQ 猝灭 $\cdot\text{O}_2$, HD 猝灭单线态氧 ($^1\text{O}_2$), 证实 PNP 降解过程中产生了 $\cdot\text{O}_2$ 和 $^1\text{O}_2$ 。

综上所述, OSC-800/PMS/GA 体系中会产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 和 $^1\text{O}_2$ 这 4 种活性物种, 通过自由基和非自由基途径同时降解 PNP。

2.4.2 XPS 分析

图 14 为 OSC-800 反应前后的 XPS 谱图。



a—XPS 全谱; b—Fe 2p 高分辨 XPS 谱图; c—C 1s 高分辨 XPS 谱图; d—O 1s 高分辨 XPS 谱图

图 14 反应前后 OSC-800 的 XPS 谱图

Fig. 14 XPS spectra of OSC-800 before and after reaction

由图 14a 可知, OSC-800 中含有 O、C 和 Fe 元素, 这与 SEM-EDS 结果一致。反应前后的元素种类无变化, 说明 OSC-800 稳定性好。从图 14b 可以看出, 反应前 OSC-800 的 Fe 2p 在结合能 710.11 和

722.98 eV 的峰对应为 Fe²⁺[25], 在结合能 711.37 和 725.11 eV 的峰对应为 Fe³⁺[26]; 反应后 OSC-800 的 Fe 2p 在结合能 710.72 和 723.52 eV 的峰对应为 Fe²⁺[27], 在结合能 711.90 和 725.37 eV 的峰对应为 Fe³⁺[28]。反应 100 min 后, 通过峰面积计算可得, OSC-800 中 Fe²⁺ 相对含量从反应前的 25.44% 降至 11.34%, 而 Fe³⁺ 相对含量从反应前的 74.56% 升至 88.66%, 说明部分 Fe²⁺ 与 PMS 相互作用转化为 Fe³⁺。

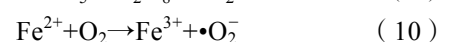
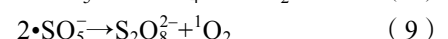
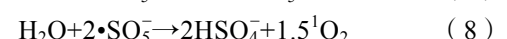
从图 14c 可以看出, 反应前 OSC-800 的 C 1s 结合能为 284.78、286.21 和 288.86 eV, 分别对应 C=C、C—O 和 C=O[29]; 反应后的 OSC-800 的 C 1s 结合能为 284.79、286.08 和 289.24 eV, 分别对应 C=C、C—O 和 C=O[30]。反应 100 min 后, 通过峰面积计算可得, 材料中 C=O 的相对含量由反应前的 5.43% 降至 2.85%。

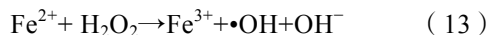
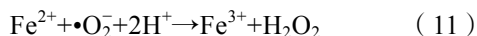
从图 14d 可以看出, 反应前 OSC-800 的 O 1s 在结合能 530.97、531.77 和 532.63 eV 处出现了 3 个峰, 反应后的 OSC-800 的 O 1s 在结合能 531.33、532.25 和 533.26 eV 处出现了 3 个峰, 分别为 Fe—O—C[31-32]、C—O[33] 和 C=O[34-35]。反应 100 min 后, 通过峰面积计算可得, 材料中 Fe—O—C 的相对含量由反应前的 28.70% 升至 42.98%, 表明在 PMS 活化过程中形成了 Fe₂O₃; 而 C=O 的相对含量从反应前的 39.18% 降至 26.30%, 表明 C=O 参与了 PMS 的激活, WANG 等[36] 研究表明, 酮类可以激活 PMS 产生 •SO₄⁻。

2.4.3 降解机制

OSC/PMS/GA 体系降解 PNP 的机制推测如下。

PMS 的初始分解反应以 Fe²⁺ 和少量羰基为主, PMS 与含 C=O 基团的碳基物质作用生成 ¹O₂, Fe²⁺ 可激活 PMS 生成 •SO₄⁻ 和 •OH [式 (5)、(6)], 而 Fe³⁺ 作为电子受体可激活 PMS 生成 •SO₅⁻ [式 (7)] [37]。GA 可加速 Fe²⁺/Fe³⁺ 循环, ¹O₂ 可通过 •SO₅⁻ 与 H₂O 的反应或通过 •SO₅⁻ 的自分解产生 [式 (8)、(9)] [21]。由于 PMS 的加入使 PNP 降解实验的初始水溶液呈酸性, 在这种环境下, Fe²⁺ 可与溶解氧反应生成 ROS, 如 ¹O₂、•O₂⁻ 和 H₂O₂ [式 (10)~(12)]。生成的 H₂O₂ 还会与 Fe²⁺ 反应生成 •OH [式 (13)], •O₂⁻ 还会与 S₂O₈²⁻ 反应生成 •SO₄⁻ [式 (14)] [38-39]。因此, 在 OSC/PMS/GA 体系中, •OH、•SO₄⁻、•O₂⁻ 和 ¹O₂ 可通过不同途径生成, 从而协同有效地降解 PNP。





2.5 循环利用性能分析

图 15 为 OSC-800/PMS/GA 和 OSC-800/PMS 体系的循环利用实验结果。

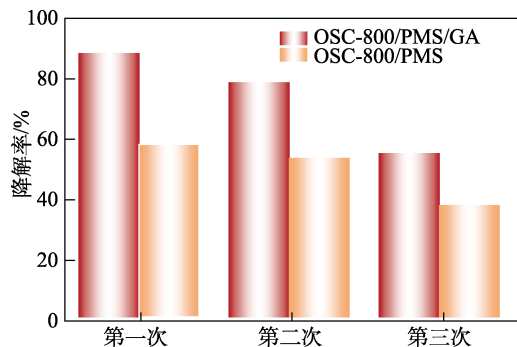


图 15 不同体系的循环利用性能对比

Fig. 15 Comparison of recyclability of different systems

从图 15 可以看出, OSC-800/PMS/GA 体系第一次的 PNP 降解率 (88.14%) 比 OSC-800/PMS 体系 (57.72%), 同比提高 30.42%, 第二次同比提高 25.21%, 第三次同比提高 17.35%, OSC-800/PMS/GA 体系在三次循环使用仍有 55% 以上的降解率。在循环使用过程中, OSC-800 的催化能力持续下降, 这可能是因为, OSC-800 活化过 PMS 后活性位点损失, 同时 PNP 也会吸附在其表面, 从而减少了 PMS 与活性位点之间的接触机会。

3 结论

以 OS 为原料, 采用一步热解法制备了含油污泥碳基材料 OSC-800, 作为 PMS 的非均相活化剂用于降解 PNP。

(1) OSC-800 表面有氧化铁附着, 且有丰富的孔隙, 表面的羰基及 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 参与了 PMS 的活化。

(2) 与 OSC-800/PMS 体系相比, OSC-800/PMS/GA 体系表现出更好的降解效果, PNP 的降解速率常数 (0.0191 min^{-1}) 提升了 194%, COD 去除率 (76.01%) 提高了 65%, PMS 的利用率 (93.44%) 提高了 190%。

(3) OSC-800/PMS/GA 体系在反应中产生了 $\bullet\text{SO}_4^-$ 、 $\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{O}_2^-$ 和 ${}^1\text{O}_2$ 4 种 ROS, 其中, $\bullet\text{OH}$ 和 ${}^1\text{O}_2$ 是主要的活性物种。在第三次循环使用后, OSC-800 仍保持 55% 以上的 PNP 降解率, 具有一定的可重复利用性。

本文可以为活化 PMS 降解 PNP 提供一种固废资源再利用的途径。

参考文献:

- [1] ZHANG X L (张欣磊), XU G W (徐广文), XIA K H (夏孔浩). Efficient adsorption removal of *p*-nitrophenol by aromatic amine waste derived porous carbon[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(10): 2294-2301.
- [2] BO L L (卜龙利). Microwave assisted catalytic wet air oxidation for the treatment of toxic organic wastewater with high concentration under ambient pressure using continuous flow mode[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2006.
- [3] WOLLIN K M, DIETER H. Toxicological guidelines for monocyclic nitro-, amino- and aminonitroaromatics, nitramines, and nitrate esters in drinking water[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, 49: 18-26.
- [4] OLMEZ-HANCI T, ARSLAN-ALATON I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 224: 10-16.
- [5] OLMEZ-HANCI T, ARSLAN-ALATON I, GENÇ B. Bisphenol A treatment by the hot persulfate process: Oxidation products and acute toxicity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263: 283-290.
- [6] BABAK K, MILAD Z S, MOHAMMAD A, *et al.* Spinel cobalt ferrite-based porous activated carbon in conjunction with UV light irradiation for boosting peroxymonosulfate oxidation of bisphenol A[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 342: 118242.
- [7] HUANG W Q, XIAO S, ZHONG H, *et al.* Activation of persulfates by carbonaceous materials: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129297.
- [8] ZHAO Q X, MAO Q X, ZHOU Y Y, *et al.* Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 224-238.
- [9] KUPPUSAMY S, MADDELA N R, MEGHARAJ M, *et al.* Total petroleum hydrocarbons[M]. Springer Nature Link, 2020.
- [10] CHEN L W, MA J, LI X C, *et al.* Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(9): 3925-3930.
- [11] YE Q, XU H, WANG Q G, *et al.* New insights into the mechanisms of tartaric acid enhancing homogeneous and heterogeneous copper-catalyzed Fenton-like systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 407: 124351.
- [12] LIANG C, BRUELL C J, MARLEY M C, *et al.* Persulfate oxidation for *in situ* remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1213-1223.
- [13] PAN T, WANG Y, YANG X, *et al.* Gallic acid accelerated BDE47 degradation in PMS/Fe(III) system: Oxidation intermediates autocatalyzed redox cycling of iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123248.
- [14] WANG C Q, ZHANG X Y, WANG W L, *et al.* A stepwise microwave synergistic pyrolysis approach to produce sludge-based biochars: Optimizing and mechanism of heavy metals immobilization[J]. *Fuel*, 2022, 314: 117628.
- [15] LIU Y, JIANG Z H, FU J, *et al.* Iron-biochar production from oily sludge pyrolysis and its application for organic dyes removal[J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134803.
- [16] WANG J H, LEI S L, LIANG L Q. Preparation of porous activated carbon from semi-coke by high temperature activation with KOH for the high-efficiency adsorption of aqueous tetracycline[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 530: 147187.
- [17] MO Z H, TAN Z X, LIANG J L, *et al.* Iron-rich digestate biochar toward sustainable peroxymonosulfate activation for efficient anaerobic digestate dewaterability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130200.
- [18] ZHANG Z L, DING H, LI Y, *et al.* Nitrogen-doped biochar encapsulated Fe/Mn nanoparticles as cost-effective catalysts for heterogeneous activation of peroxymonosulfate towards the degradation of bisphenol A: Mechanism insight and performance assessment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 283: 120136.

- [19] FAN X H, LIN H, ZHAO J J, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by sewage sludge biochar-based catalyst for efficient removal of bisphenol A: Performance and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 272: 118909.
- [20] FENG Y Z, LIU M Y, SHI Q Y, *et al.* Sludge-derived biochar applied in peroxymonosulfate (PMS) activation: Reactive oxygen species (ROS) dominated process and characteristics[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111365.
- [21] ZHOU M Y, LIU K, PENG Q, *et al.* Long-acting CoAl₂O₄ spinel catalyst developed on activated alumina pellets by facile synthesis to activate peroxymonosulfate: Controllable cobalt leaching and environmental adaptability[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 310: 114702.
- [22] SUN J B, ZHANG D J, XIA D S, *et al.* Orange peels biochar doping with Fe-Cu bimetal for PMS activation on the degradation of bisphenol A: A synergy of •SO₄⁻, •OH, ¹O₂ and electron transfer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144832.
- [23] GUO K (郭凯), WANG J Q (王嘉琪), LI Y N (李亚男), *et al.* Removal of phenanthrene by coal gasification slag activated persulfate system[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(5): 1108-1115, 1134.
- [24] TANG L, LIU Y, WANG J J, *et al.* Enhanced activation process of persulfate by mesoporous carbon for degradation of aqueous organic pollutants: Electron transfer mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 231: 1-10.
- [25] NGUYEN A T N, KIM M, SHIM J H. Controlled synthesis of trimetallic nitrogen-incorporated CoNiFe layered double hydroxide electrocatalysts for boosting the oxygen evolution reaction[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(20): 12891-12901.
- [26] QI H Q, SUN X P, SUN Z R. Cu-doped Fe₂O₃ nanoparticles/etched graphite felt as bifunctional cathode for efficient degradation of sulfamethoxazole in the heterogeneous electro-Fenton process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131695.
- [27] WANG X, YOU F, WEN X, *et al.* Doping Ce(OH)CO₃ laminated dendrites with Fe, Co and Ni for defect steered wide-frequency microwave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136431.
- [28] WANG Q F, LU M W, MIAO J, *et al.* Graphitized carbon and graphene modified Fe₂O₃/Li₄Ti₅O₁₂ as anode material for lithium ion batteries[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2017, 49(1): 63-70.
- [29] MATHEW S, BHATTA U, ISLAM A M, *et al.* Structural modifications of diamond like carbon films induced by MeV nitrogen ion irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(9): 4796-4800.
- [30] LEI X F, CHEN C, LI X, *et al.* Characterization and photocatalytic performance of La and C co-doped anatase TiO₂ for photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 161: 8-15.
- [31] LI X M, XU J L, YANG Z L. Efficient oriented interfacial oxidation of petroleum hydrocarbons by functionalized Fe/N co-doped biochar-mediated heterogeneous Fenton for heavily contaminated soil remediation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138466.
- [32] LI W Y, YANG F, RUI Y C, *et al.* Strong covalent interaction Fe₂O₃/nitrogen-doped porous carbon fiber hybrids as free-standing anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(8): 6500-6514.
- [33] GURZĘDA B, KRAWCZYK P. Potential oscillations affected by the electrochemical overoxidation of graphite in aqueous nitric acid[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 267: 102-109.
- [34] ZHOU G L, YIN J Z, SUN Z C, *et al.* An ultrasonic-assisted synthesis of rice-straw-based porous carbon with high performance symmetric supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(6): 3246-3255.
- [35] MOSCH H L, HÖPPENER S, PAULUS R M, *et al.* The correlation of the binding mechanism of the polypyrrole-carbon capacitive interphase with electrochemical stability of the composite electrode [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(20): 13323-13332.
- [36] WANG S Z, WANG J L. Synergistic effect of PMS activation by Fe⁰@Fe₃O₄ anchored on N, S, O co-doped carbon composite for degradation of sulfamethoxazole[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131960.
- [37] ZHANG K, SUN D D, MA C, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by CoFe₂O₄ loaded on metal-organic framework for the degradation of organic dye[J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125021.
- [38] DIAO Z H, XU X R, CHEN H, *et al.* Simultaneous removal of Cr(VI) and phenol by persulfate activated with bentonite-supported nanoscale zero-valent iron: Reactivity and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 316: 186-193.
- [39] TIAN Y S, ZHOU M H, PAN Y W, *et al.* Pre-magnetized Fe⁰ as heterogeneous electro-Fenton catalyst for the degradation of *p*-nitrophenol at neutral pH[J]. *Chemosphere*, 2020, 240: 124962.

(上接第 2709 页)

- [21] ZHANG P S, LUO H Y, CUI L, *et al.* Assessment of solid-liquid equilibrium behavior and thermodynamic analysis of natural plant extracts artemisinin (Form I) in twelve mono-solvents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 369: 120975.
- [22] YUE W J, HUANG Z Y, XIAO M L, *et al.* Higher fatty acid-based CO₂-controllable dual-circulation approach for oil recovery[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(1): 805-813.
- [23] PRAWANG P, ZHANG Y Q, ZHANG Y, *et al.* Ultrasonic assisted extraction of artemisinin from *Artemisia annua* L. using poly(ethylene glycol): Toward a greener process[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(39): 18320-18328.
- [24] CAO J, YANG M, CAO F L, *et al.* Well-designed hydrophobic deep eutectic solvents as green and efficient media for the extraction of artemisinin from *Artemisia annua* leaves[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4): 3270-3278.
- [25] PAN Z C, BO Y Y, LIANG Y H, *et al.* Intermolecular interactions in natural deep eutectic solvents and their effects on the ultrasound-assisted extraction of artemisinin from *Artemisia annua*[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 326: 115283.
- [26] WANG J Q, ZHOU Y Y, WANG M, *et al.* High-throughput analysis for artemisinins with deep eutectic solvents mechanochemical extraction and direct analysis in real time mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(5): 3109-3117.
- [27] TZENG T C, LIN Y L, JONG T T, *et al.* Ethanol modified supercritical fluids extraction of scopoletin and artemisinin from *Artemisia annua* L[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 56(1): 18-24.
- [28] CIFTCI O N, CAHYADI J, GUIGARD S E, *et al.* Optimization of artemisinin extraction from *Artemisia annua* L. with supercritical carbon dioxide+ethanol using response surface methodology[J]. *Electrophoresis*, 2018, 39(15): 1926-1933.
- [29] WEN C T, ZHANG J X, ZHANG H H, *et al.* Advances in ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from cash crops-A review[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 48: 538-549.
- [30] DENG Y, WANG W J, ZHAO S N, *et al.* Ultrasound-assisted extraction of lipids as food components: Mechanism, solvent, feedstock, quality evaluation and coupled technologies-A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 122: 83-96.
- [31] TAO Y, SUN D W. Enhancement of food processes by ultrasound: A review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2015, 55(4): 570-594.
- [32] HARAŽNA K, WALAS K, URBAŃSKA P, *et al.* Polyhydroxyalkanoate-derived hydrogen-bond donors for the synthesis of new deep eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(11): 3116-3126.