



升温速率对污泥-赤泥炭活化过一硫酸盐的影响

甄志禄¹, 梁 澜², 孙国文¹, 李 宁²

(1. 河北建设集团股份有限公司, 河北保定 071000; 2. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

[摘要] 将污泥-赤泥复配热解制备催化剂可实现大宗固废的资源化利用。活性位点对活性物种的生成具有重要作用。升温速率可调控污泥-赤泥炭基催化剂(RSDBC)表面活性位点的组成, 影响过一硫酸盐(PMS)体系中活性物种的生成。使用 10 °C/min 的热解升温速率制备的 RSDBC 活化 PMS, 在 120 min 内磺胺甲噁唑(SMX)的降解率可达 99.6%。通过 N₂ 吸附脱附、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段对 RSDBC 进行表征。结果表明, 当升温速率在 5~10 °C/min 范围内增大时, 比表面积、Fe(II)、C=O、吡啶氮和吡咯氮含量均增大。此外, 机理探究表明 Fe(II)、C=O、吡啶氮和吡咯氮可同时促进羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)这 3 种活性物种的生成, 有利于 SMX 的降解。RSDBC-10/PMS 体系中 $^1\text{O}_2$ 为主要的活性物种。

[关键词] 污泥-赤泥炭; 热解; 过一硫酸盐; 催化; 降解

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0060-09

Effect of heating rate on activation of peroxymonosulfate by sewage sludge-red mud char

ZHEN Zhilu¹, LIANG Lan², SUN Guowen¹, LI Ning²

(1. Hebei Construction Group Co., Ltd., Baoding 071000, China;

2. School of Environmental Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Conversion of sewage sludge and red mud into catalysts is an effective strategy for resource utilization of solid waste. The active sites play an important role in the generation of active oxidants. Additionally, the heating rate can regulate the active site composition on the surface of the sewage sludge-red mud catalyst carbon-based catalysts (RSDBC), which affects the production of active oxidants in the peroxymonosulfate (PMS) system. It was found that the degradation efficiency of sulfanilamide (SMX) could reach 99.6% within 120 min when PMS was activated using RSDBC prepared at a temperature rise rate of 10 °C/min. The RSDBC was characterized by N₂ adsorption-desorption, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Research found that the specific surface area, Fe(II), C=O, pyridinic N, and pyrrolic N contents increased as the heating rate increased from 5 °C/min to 10 °C/min. Furthermore, the mechanistic investigation showed that Fe(II), C=O, pyridinic N, and pyrrolic N could simultaneously promote the production of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) and single oxygen ($^1\text{O}_2$), facilitating the degradation of SMX. $^1\text{O}_2$ was the main active oxidant in the RSDBC-10/PMS system.

Key words: sewage sludge-red mud char; pyrolysis; peroxymonosulfate; catalysis; degradation

基于过硫酸盐的高级氧化技术(PS-AOPs)由于具有丰富的活性物种、较高的氧化还原电势和较广泛的 pH 适用范围等优点引起了研究者的广泛关注^[1-2]。研究表明该体系氧化过程包括自由基和非自由基氧化两种途径^[3-4]。污泥生物炭是一种可以

有效活化过硫酸盐的炭基催化剂。赤泥富含氧化铁和其他无机金属氧化物^[5]。利用赤泥与污泥复配制备催化剂[污泥-赤泥炭基催化剂(RSDBC)]可以增大污泥生物炭的比表面积、增加活性位点, 有效提高催化活性, 同时实现城市及工业大宗固废的资源化

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52100156); 天津市自然科学基金项目(21JCQNJC00400)

利用。

目前对 RSDBC 的研究较少,已有研究表明利用赤泥改性污泥生物炭可增加催化剂表面氧空位含量,活化过一硫酸盐(PMS)降解有机物的途径由自由基诱导变为非自由基诱导^[6]。污泥和赤泥成分复杂,在共热解过程中会发生复杂反应,导致催化剂的结构特性发生变化。热解条件会影响生物炭的表面性质和活性位点组成,如较高温度可以增加缺陷程度,增加生物炭催化剂表面的石墨氮和 C=O 含量^[7],提高催化活性。此外,较高的升温速率可促进有机物质的分解和挥发分的释放^[8],可能影响催化剂表面活性位点的组成,进而影响其催化活性。然而,目前关于升温速率对 RSDBC 活化过硫酸盐降解有机污染物的影响及作用机制尚不明确。本实验制备了不同升温速率下的 RSDBC,重点研究了升温速率对 RSDBC 表面结构与性质的影响规律,构建了 RSDBC/PMS 体系,考察了 RSDBC 中不同活性位点与 PMS 体系中活性氧化剂释放的关系。有利于设计高效的 RSDBC,加快其在水处理中的应用进程。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:磺胺甲噁唑(SMX,分析纯)、过一硫酸氢钾复合盐(PMS,分析纯)、硫代硫酸钠(分析纯)、碘化钾(分析纯),阿拉丁化学有限公司;*L*-组氨酸(分析纯)、二甲基吡啶 *N*-氧化物(DMPO,分析纯)、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇(TEMP,分析纯)、碳酸氢钠(分析纯),迈瑞尔化技术有限公司;叔丁醇(TBA,分析纯)、甲醇(MeOH,色谱纯)、无水乙醇(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;磷酸(色谱纯),去离子水,天津市江天化工技术有限公司。

仪器:OTF-1200X-S 型管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;MIC21 型气体流量计,天津腾天瑞源高新科技有限公司;BSA224S-CW 型分析天平,德国赛多利斯;DHG-9420A 型鼓风干燥器,上海一恒科学仪器有限公司;DF-101S 型磁力搅拌器,上海力辰科技有限公司;Dinonex Ultimate 3000 U 型液相色谱仪,美国赛默飞世尔;KQ2200 型超声清洗器,昆山市

超声仪器有限公司;TG16-WS 型离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;A300 型电子顺磁共振仪,德国布鲁克。

1.2 污泥-赤泥炭基催化剂的制备及表征

1.2.1 污泥及赤泥来源

本实验使用的污泥取自天津津南某污水处理厂,污泥含水率为 80%,外观呈黏稠状,黑褐色固体。污泥取回后放置于 4℃ 的冷藏室中保存以备。制备炭催化剂前将污泥放入 105℃ 恒温干燥箱中烘干 24 h,恒温后在粉碎机中粉碎并过 0.075 mm(200 目)筛网,放置到密封的自封袋中供污泥炭制备使用。

赤泥为山东某集团铝土矿提炼氧化铝过程中产生的废渣,外观与赤色泥土相似。将赤泥在粉碎机中粉碎并过 0.075 mm(200 目)筛网,置于密封的自封袋中供催化剂制备使用。

1.2.2 污泥-赤泥炭基催化剂制备

将准备好的污泥与赤泥按质量比 3:1 混合、摇匀。将混合物放入石英舟中,石英舟放置于管式炉中部制备 RSDBC。热解前,以 100 mL/min 的流速通入氮气吹扫石英管 15 min 以排出空气。保持氮气以 100 mL/min 的流速持续通入管式炉,分别以 20、10、5℃/min 的升温速率将管式炉温度升高至 700℃ 并保持 2 h,待石英管冷却至室温时将 RSDBC 取出,密封干燥保存。制备的 RSDBC 分别记为 RSDBC-20、RSDBC-10、RSDBC-5。此外,采用与 RSDBC-10 相同的热解条件制备污泥生物炭,记为 SDBC-10。

1.2.3 污泥-赤泥炭基催化剂表征

利用 X 射线衍射(XRD)对 RSDBC 的晶体结构进行表征分析;利用 N₂ 吸附脱附仪测试 RSDBC 的比表面积和孔体积;利用扫描电子显微镜(SEM)对 RSDBC 的表面形貌进行分析;利用傅里叶红外光谱仪(FTIR)对 RSDBC 表面官能团进行分析。利用 X 射线光电子能谱(XPS)表征 RSDBC 表面的化学组成,测试数据利用 XPSpeak4.1 软件分析;利用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)检测了体系中金属离子的浓度。

1.3 污泥-赤泥炭基催化剂活化 PMS 降解 SMX 实验

配制 15 mg/L 的 SMX 溶液置于 4℃ 冰箱中保存。

实验时,取 100 mL SMX 溶液于烧杯中,投加 0.05 g 催化剂,在室温下搅拌 15 min 后加入一定量的 PMS,使得体系 PMS 浓度为 1.5 mmol/L。在分别加入 PMS 后 5、10、20、30、40、50、80、120 min 取出 1.0 mL 样品,用 0.22 μm 水系滤头过滤至含硫代硫酸钠的液相进样小瓶中,进一步测定 SMX 的浓度。

利用高效液相色谱(HPLC)配备紫外检测器在 264 nm 处测定 SMX 浓度。SMX 通过 C-18 柱(柱长 4.6 mm \times 100 mm、粒径 5 μm)分离。流动相分别为 0.1% 的甲酸水溶液(A)和甲醇(B),流速为 1.0 mL/min,梯度洗脱条件如表 1 所示。

表 1 HPLC 测定 SMX 浓度方法

Table 1 The method for determination of SMX concentration via HPLC

时间/min	流速/(mL \cdot min $^{-1}$)	A/%	B/%
0	0.5	75	25
1	0.5	75	25
10	0.5	30	70
15	0.5	30	70
15.1	0.5	75	25
20	0.5	75	25

利用紫外分光光度仪测试溶液中 PMS 浓度,将样品添加至碳酸氢钠与碘化钾混合溶液中,反应 20 min 后在 352 nm 处测得。利用离子色谱测定溶液中的硫酸根离子(SO_4^{2-})。

本实验采用伪一级动力学模型,如式(1)所示。

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (1)$$

式中: k ——准一级动力学常数, min^{-1} ;

t ——反应时间, min 。

1.4 活性氧化物种鉴定

通过猝灭实验鉴定活性氧化物种。甲醇(MeOH , 300 mmol/L)捕获羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,叔丁醇(TBA, 300 mmol/L)选择性捕获 $\cdot\text{OH}$, L -组氨酸(30 mmol/L)捕获 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和单线态氧($^1\text{O}_2$)^[9-11]。RSDBC 质量浓度为 0.5 g/L, SMX 初始质量浓度为 15 mg/L, 吸附 15 min 后,在 RSDBC-10/PMS 体系中加入一定质量浓度的 PMS 和猝灭剂,最终体系中的 PMS 质量浓度、取样时间间隔、样品处理及 SMX 测定与 SMX 降解实验保持一致。

2 结果与讨论

2.1 污泥-赤泥炭基催化剂表征

2.1.1 升温速率对炭基催化剂晶相结构及缺陷程度的影响

不同升温速率下的 RSDBC 晶相结构如图 1 所示。

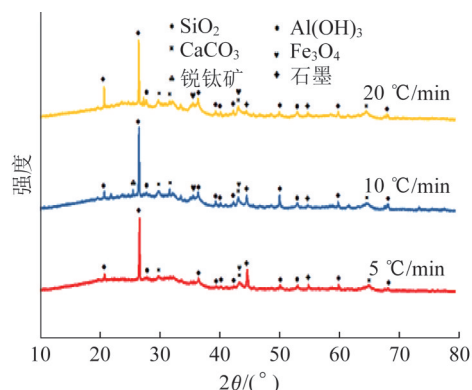


图 1 不同热解升温速率下 RSDBC 的 XRD

Fig. 1 XRD patterns of RSDBC under different pyrolysis heating rates

由图 1 可知,RSDBC 的矿物组分复杂,并且升温速率对生物炭晶体结构的影响较小。不同升温速率下的 RSDBC 均含有 SiO_2 (JCPDS No. 46-1045)、 Fe_3O_4 (JCPDS No. 88-0315)、 CaCO_3 (JCPDS No. 47-1703)、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (JCPDS No. 77-0117) 和石墨碳 (JCPDS No. 99-0057)。此外由图 1 还可知,当升温速率由 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升高至 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,RSDBC 中出现锐钛矿 (JCPDS No. 78-2486)。

为了进一步探究催化剂的内部结构,本实验通过拉曼光谱测定催化剂的石墨化程度和缺陷状态。衍射峰在 1 350 cm^{-1} 处的峰称为 D 带,代表碳层的无序和缺陷水平,这是由锯齿状/扶手状边缘、空位、官能团和杂原子掺杂引起的^[12]。G 带 (1 580 cm^{-1}) 是 sp^2 杂化碳的 E_{2g} 模式振动的结果,与晶体和石墨结构有关^[13]。不同热解升温速率下 RSDBC 的拉曼光谱如图 2 所示。

由图 2 可知,不同升温速率下的 RSDBC 均同时出现 D 带和 G 带,表明催化剂中同时存在有序石墨和无序碳的晶体结构^[14]。此外,当升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, I_D/I_G 值最小,表明催化剂的石墨化程度最大。

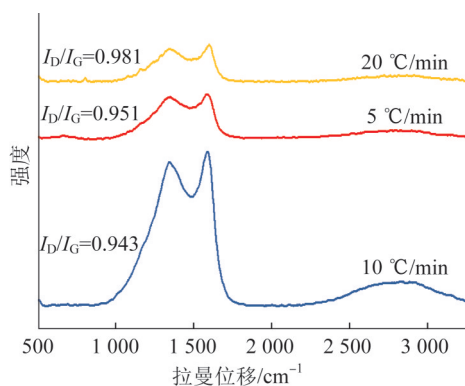


图2 不同热解升温速率下RSDBC的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of RSDBC under different pyrolysis heating rates

2.1.2 升温速率对炭基催化剂孔隙结构及表面形貌的影响

为了探究不同升温速率对RSDBC比表面积、孔容和孔径大小的影响,本实验通过 N_2 吸附-脱附等温线程序对RSDBC进行分析,结果如表2所示。

表2 不同热解升温速率下RSDBC的比表面积和孔分布特性

Table 2 The specific surface area and pore distribution characteristics of RSDBC under different pyrolysis heating rates			
样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
RSDBC-5	57.77	0.11	7.96
RSDBC-10	65.88	0.13	8.23
RSDBC-20	47.03	0.12	10.89

由表2可知,当升温速率从5 °C/min增大到10 °C/min时,所制备的催化剂比表面积和孔体积分别从57.77 m^2/g 和0.11 cm^3/g 增大至65.88 m^2/g 和0.13 cm^3/g ,表明增大升温速率可增大生物质的热分解程度,产生更多的孔隙^[15]。然而,升温速率继续升高至20 °C/min时,比表面积和孔体积均减小,这可能是由于较高的升温速率使得挥发物排出的时间明显缩短,导致挥发物在颗粒之间积聚,进而抑制了孔隙的生成^[16]。

SEM可直观分析催化剂的粗糙程度和孔隙大小,RSDBC-5、RSDBC-10、RSDBC-20的SEM如图3所示。

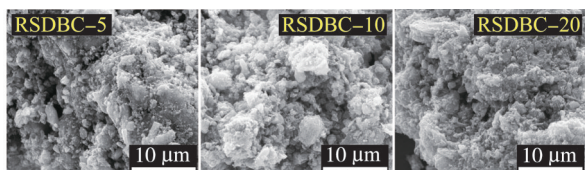


图3 RSDBC-5、RSDBC-10和RSDBC-20的SEM

Fig. 3 SEM images of RSDBC-5, RSDBC-10 and RSDBC-20

由图3可知,当升温速率为10 °C/min时,催化剂表面粗糙蓬松,孔隙更加丰富,比表面积增大,为水中污染物的去除增加催化活性位点。

2.1.3 升温速率对炭基催化剂表面官能团的影响

利用FTIR光谱表征RSDBC表面的官能团,结果如图4所示。

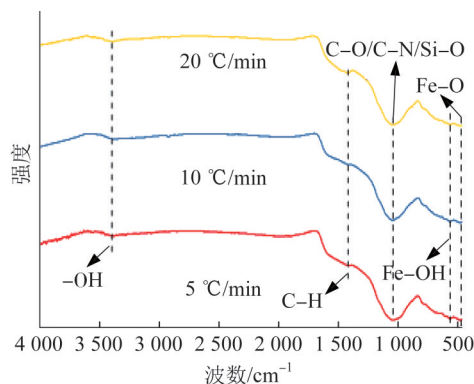


图4 不同热解升温速率下RSDBC的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of RSDBC under different pyrolysis heating rates

由图4可知,升温速率对RSDBC表面的官能团影响较小。不同升温速率下制备的RSDBC均具有一OH、C—H、C—O/C—N/Si—O、Fe—OH、Fe—O,在FTIR光谱图中对应的波数分别为3400、1421、1038、557、472 cm^{-1} ^[1,17-18]。结果表明,污泥与赤泥复配制备的RSDBC表面含有丰富的官能团,RSDBC表面含有Fe—O,与XRD表征确定含有 Fe_3O_4 组分的结果一致。

2.1.4 升温速率对炭基催化剂表面化学组成的影响

利用XPS进一步分析RSDBC的表面活性位点组成,不同升温速率下RSDBC和SDBC的XPS全谱如图5所示。

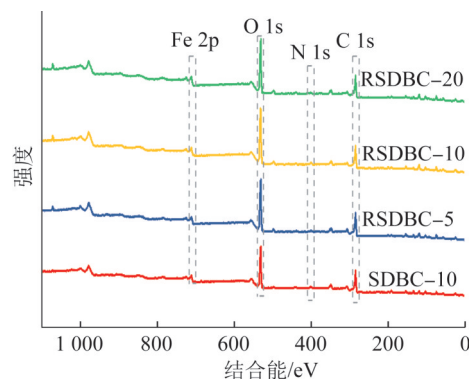


图5 不同热解升温速率下RSDBC和SDBC-10的XPS全谱

Fig. 5 XPS survey of RSDBC under different pyrolysis heating rates and SDBC-10

通过XPS测定的元素原子分数如表3所示。

表3 不同热解升温速率下RSDBC和SDBC-10中元素的原子分数

Table 3 Relative mass fraction of different elements in RSDBC under different pyrolysis and SDBC-10

样品	C原子 分数/%	O原子 分数/%	N原子 分数/%	Fe原子 分数/%
SDBC-10	51.15	40.45	4.28	4.12
RSDBC-5	51.93	41.46	2.92	3.69
RSDBC-10	44.60	46.68	4.00	4.70
RSDBC-20	50.30	42.83	2.65	4.22

由图5、表3可知,不同RSDBC表面均可以检测出C、N、Fe、O元素。RSDBC-5中C、O、N、Fe元素的原子分数分别为51.93%、41.46%、2.92%、3.69%。随着升温速率的增大,C原子分数呈现先减小后增大的趋势。然而,O、N、Fe原子分数随升温速率的增大呈相反趋势。此外,随着赤泥复配,RSDBC-10中Fe和O元素的原子分数分别增大至4.70%和46.68%,这是由于赤泥中含有大量 Fe_2O_3 及其他氧化物,复配后引入更多的Fe和O元素。

催化剂表面活性位点的组成显著影响过硫酸盐活化性能^[19]。为了进一步了解RSDBC表面的活性位点情况,本实验对C 1s、N 1s和Fe 2p进行分峰,并通过反褶积峰面积计算活性位点的相对质量分数,结果如表4所示。

表4 不同热解升温速率下RSDBC和SDBC-10中C活性位点的相对质量分数

Table 4 Relative mass fraction of different C active sites in RSDBC under different pyrolysis and SDBC-10

样品	C—C/C=C 相对质量分数/%	C—N/C—O 相对质量分数/%	C=O相对 质量分数/%
SDBC-10	22.49	21.72	6.94
RSDBC-5	26.66	15.76	9.51
RSDBC-10	21.35	11.08	12.17
RSDBC-20	27.18	13.97	9.15

由表4可知,C 1s拟合为3个特征峰,分别为C=C—C(284.7 eV)、C—N/C—O(285.8 eV)和C=O(287.0 eV)^[20]。污泥复配赤泥制备的催化剂中C—C/C=C和C—N/C—O的相对质量分数减小,而C=O相对质量分数增大。在升温速率不同的3种炭基催化剂中C—C/C=C相对质量分数均相对较高,C—N/C—O次之,C=O相对质量分数较低。并且随着热解升温

速率的增加,C—C/C=C和C—N/C—O的相对质量分数均呈现先减小后增大的趋势。据文献报道,C=O在过硫酸盐活化中发挥重要作用^[21]。当热解升温速率为10 °C/min时,C=O的相对质量分数最高,达12.17%,这有利于促进PMS活化生成 $^1\text{O}_2$,进而氧化降解污染物^[22]。

N 1s具有3个特征峰,分别位于398.5 eV的吡啶氮、399.9 eV的吡咯氮和400.9 eV的石墨氮^[23]。生物炭中的吡啶氮和吡咯氮可作为PMS活化的有效活性位点^[24],吡啶氮、吡咯氮、石墨氮相对质量分数如表5所示。

表5 不同热解升温速率下RSDBC和SDBC-10中吡啶氮、吡咯氮、石墨氮的相对质量分数

Table 5 Relative mass fraction of pyridinic N, pyrrolic N and graphitic N in RSDBC under different pyrolysis and SDBC-10

样品	吡啶氮相对 质量分数/%	吡咯氮相对 质量分数/%	石墨氮相对 质量分数/%
SDBC-10	1.46	0.36	2.46
RSDBC-5	0.74	0.29	1.87
RSDBC-10	1.41	0.80	1.76
RSDBC-20	0.72	0.35	1.58

由表5可知,RSDBC表面的吡啶氮、吡咯氮相对质量分数受热解升温速率影响较大,当热解升温速率由5 °C/min升高至10 °C/min时,RSDBC表面的吡啶氮和吡咯氮相对质量分数分别由0.74%和0.29%增大至1.41%和0.80%。继续增大热解升温速率至20 °C/min,吡啶氮和吡咯氮相对质量分数均下降。此外,石墨氮的相对质量分数与升温速率呈负相关,随着升温速率的增加,石墨氮相对质量分数由1.87%(RSDBC-5)下降至1.58%(RSDBC-20)。此外,与SDBC-10相比,RSDBC-10表面吡咯氮相对质量分数明显增大,石墨氮减小,吡啶氮的变化较小。

Fe是污泥生物炭中主要的金属活性位点^[25]。本实验中711.0 eV和724.5 eV处的峰分别确定为Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}。对Fe 2p分峰后,710.7 eV和724.3 eV为Fe(Ⅱ)信号,712.4 eV和726.6 eV为Fe(Ⅲ)信号,720.1 eV和734.2 eV分别为Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)卫星峰^[26]。金属活性位点相对质量分数如表6所示。

由表6可知,Fe(Ⅱ)的相对质量分数由1.29%(SDBC-10)增大至2.39%(RSDBC-10),表明赤泥的复配可增加污泥生物炭表面的Fe(Ⅱ)活性位点。此外,

表6 不同热解升温速率下RSDBC和SDBC-10中Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)的相对质量分数

Table 6 Relative mass fraction of Fe(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) in RSDBC under different pyrolysis and SDBC-10

样品	Fe(Ⅱ)相对质量分数/%	Fe(Ⅲ)相对质量分数/%
SDBC-10	1.29	1.77
RSDBC-5	1.22	2.37
RSDBC-10	2.39	1.89
RSDBC-20	1.86	2.03

当热解升温速率增大时,热解产生的挥发分(如CO、NH₃)相对质量分数增多,使得污泥-赤泥复配体中更多的Fe(Ⅲ)还原为Fe(Ⅱ),因此RSDBC表面Fe(Ⅱ)相对质量分数由1.22%(RSDBC-5)增大至2.39%(RSDBC-10)^[27]。然而,热解升温过快时,污泥内部与外部的温差梯度较大,导致内部反应滞后,原料中产生的挥发分短时间内大量逸出,使得较少的Fe(Ⅲ)还原为Fe(Ⅱ),因此,当热解升温速率从10℃/min增大到20℃/min时,Fe(Ⅲ)相对质量分数上升,Fe(Ⅱ)相对质量分数下降^[28]。

2.2 升温速率对污泥-赤泥炭基催化剂活化PMS的性能影响

不同热解升温速率下制备的RSDBC活化PMS对SMX的去除效果如图6所示。

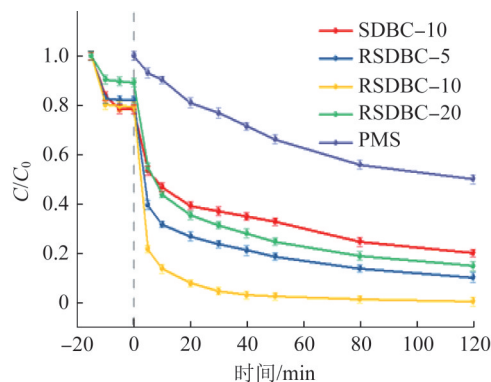


图6 不同升温速率下RSDBC和SDBC-10活化PMS降解SMX

Fig. 6 SMX degradation by PMS activation with RSDBC under different pyrolysis heating rates and SDBC-10

由图6可知,在吸附阶段,15 min内3种热解升温速率下炭基催化剂均达吸附平衡。RSDBC-5对SMX的吸附去除率为18.1%。当使用升温速率为10℃/min的炭基催化剂时,SMX的吸附去除率略微增大至20.6%。然而,随着催化剂制备的升温速率提高至20℃/min,SMX的吸附去除率减小为10.8%。因此,炭基催化剂对SMX的吸附去除率随升温速率

的提高呈现先增大后减小的趋势,这与催化剂比表面积的变化一致,表明升温速率通过影响炭基催化剂比表面积(表面位点)进而影响其吸附性能。

在PMS体系中,单独PMS氧化在120 min内可去除50.0%的SMX。当体系中加入催化剂时,SMX的降解率明显提高,并且120 min内催化剂活化PMS降解SMX的性能:RSDBC-10(99.6%)>RSDBC-5(87.6%)>RSDBC-20(83.3%)。

PMS、RSDBC-5/PMS、RSDBC-10/PMS和RSDBC-20/PMS体系中SMX的降解动力学如图7所示。

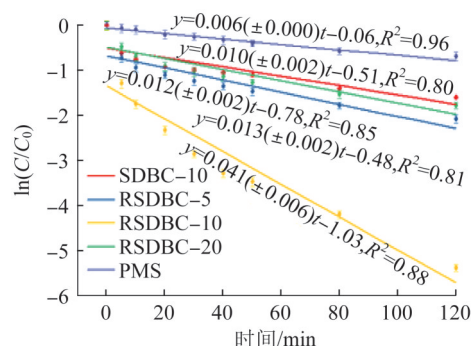


图7 不同RSDBC/PMS和SDBC-10/PMS体系中SMX的一级动力学常数

Fig. 7 pseudo-first-order kinetic constant in different RSDBC/PMS systems and SDBC-10/PMS system

由图7可知,RSDBC-10/PMS体系中SMX的降解动力学常数远大于RSDBC-5/PMS和RSDBC-20/PMS体系。因此,RSDBC-10比RSDBC-5和RSDBC-20的活性强,原因可能在于热解升温速率为10℃/min时增加了炭基催化剂的有效位点,促进PMS活化,进而催化降解SMX。此外,120 min内SDBC-10/PMS体系对SMX的去除率为80.0%,相同条件下RSDBC-10/PMS对SMX的去除率增大至99.6%,对应的一级动力学常数由(0.010±0.002) min⁻¹增大至(0.041±0.006) min⁻¹。

ICP-MS测定结果发现,RSDBC-10/PMS体系降解SMX过程中溶出Fe、Cr、Mn、Cu、Zn、As,质量浓度分别为0.74、0.02、0.03、0.20、0.05、0.08 mg/L。其中Fe的浸出率仅为1.5%。根据我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)^[29],Cr、Mn、Cu、Zn的浸出质量浓度均低于生活饮用水水质限值。此外,As的浸出质量浓度远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中规定的污染物最高允许排放质量浓度(0.5 mg/L)^[30]。因此,RSDBC-10在过硫酸盐体系中造成重金属二次污染的风险较低。

2.3 升温速率对污泥-赤泥炭基催化剂活化 PMS 的影响机制

为了验证 PMS 的参与程度,测定了实验前后溶液中的 PMS 浓度和反应后溶液中的 SO_4^{2-} 浓度。在实验开始时,将 1.5 mmol/L PMS 加入到含有 RSDBC-10 的 SMX 溶液中。1.5 mmol/L PMS 对应的理论 SO_4^{2-} 质量浓度为 288.1 mg/L。反应 120 min 后,溶液中剩余 PMS 浓度为 0.3 mmol/L,对应的理论 SO_4^{2-} 质量浓度为 57.6 mg/L。因此,PMS 利用效率为 80%。此外,反应后溶液中 SO_4^{2-} 质量浓度为 224.9 mg/L。因此,还原的 PMS 中约 97.6% 转化为 SO_4^{2-} 。

向 3 种 PMS 体系中加入不同猝灭剂后 SMX 的降解动力学分析如图 8 所示。

由图 8(a)可知,当在 RSDBC-5/PMS 体系中加入 MeOH 和 TBA 时, k 值变化较小。当加入 L -组氨酸时, k 值从 0.0139 min^{-1} 下降至 0.0009 min^{-1} ;由图 8(b)可知,RSDBC-10/PMS 体系中 k 值随 TBA、MeOH 和 L -组氨酸的加入,分别减小了 0.0139 、 0.0163 、 0.0400 min^{-1} ;由图 8(c)可知,RSDBC-20/PMS 体系中的猝灭实验与 RSDBC-5/PMS 体系相似,当加入 TBA 和 MeOH 时对 SMX 降解的影响较小。通过式(2)~式(4)计算 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 降解 SMX 的反应速率常数,进一步说明体系中活性氧化剂的作用。

$$k_{\cdot\text{OH}} = k_0 - k_1 \quad (2)$$

$$k_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = k_1 - k_2 \quad (3)$$

$$k_{^1\text{O}_2} = k_2 - k_3 \quad (4)$$

式中: k_0 、 k_1 、 k_2 、 k_3 分别为未加猝灭剂时、体系中加入 TBA、MeOH、 L -组氨酸时 SMX 的降解反应速率常数。

本实验利用不同升温速率下 RSDBC 表面活性位点的质量分数与相应体系中活性氧化物降解 SMX 的 k 值作相关性分析研究 RSDBC 表面活性位点与活性氧化物释放的关系,结果如表 7 所示。

由表 7 可知,C=O、吡啶氮和吡咯氮与体系中 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 降解 SMX 的 k 值具有较强的相关性,表明 C=O、吡啶氮和吡咯氮可促进体系中 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 产生,进而提高 SMX 的降解率。此外,Fe(II)也可促进体系中 3 种活性氧化物物种的产生。然而,Fe(III)、C—C/C=C 和 C—N/C—O 位点与活性氧化物物种的释放呈负相关,石墨氮对体系中 $\cdot\text{OH}$ 、

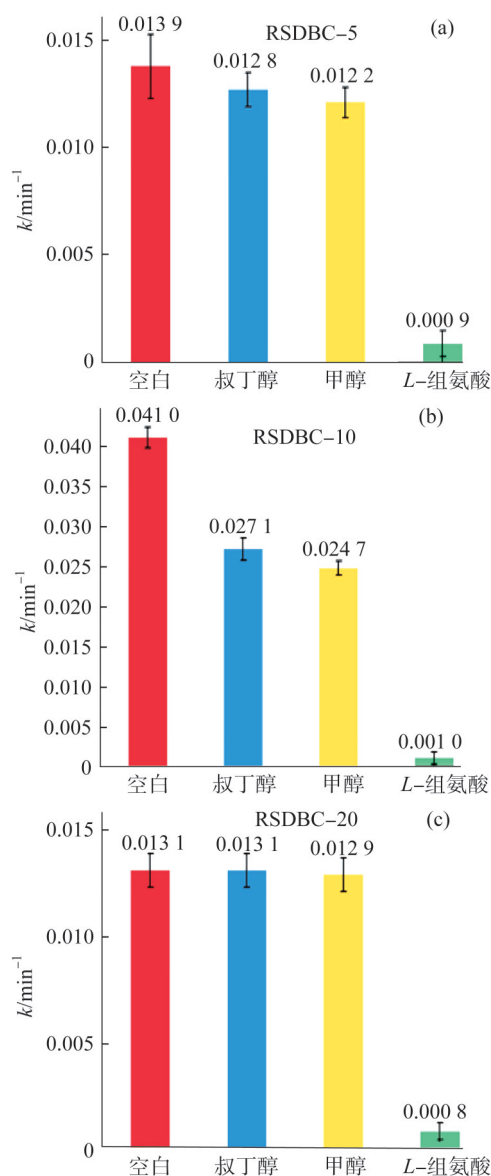


图 8 向 3 种 PMS 体系中加入不同猝灭剂后 SMX 的降解动力学分析

Fig. 8 SMX degradation kinetics with different quenchers in three PMS systems

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 产生的影响可以忽略。SDBC-10 表面 Fe(II)、C=O 和吡咯氮的质量分数较低,在 PMS 体系中催化活性相对较低。

此外,通过式(5)~式(7)计算了 RSDBC-10/PMS 体系中 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的贡献度^[31-32],结果分别为 33.9%、5.9% 和 57.8%,表明 RSDBC-10/PMS 体系通过自由基和非自由基协同降解 SMX,且 $^1\text{O}_2$ 为主要活性氧化物物种。

$$\lambda[\cdot\text{OH}] = (k_0 - k_1)/k_0 \times 100\% \quad (5)$$

表7 不同热解升温速率下RSDBC表面活性位点与活性氧化物种释放之间的相关性系数

Table 7 The correlation coefficients between the active oxidants and active sites on RSDBC surface under different pyrolysis heating rates

活性位点	活性氧化物种		
	SO ₄ ^{·-}	·OH	¹ O ₂
Fe(Ⅱ)	+0.64	+0.53	+0.75
Fe(Ⅲ)	-0.46	-0.36	-0.58
C—C/C=C	-0.99	-0.99	-0.98
C—N/C—O	-0.81	-0.72	-0.90
C=O	+0.99	+0.99	+0.97
吡啶氮	+0.99	+0.98	+0.99
吡咯氮	+0.97	+0.92	+0.99
石墨氮	+0.04	+0.09	0

注: +表示正相关; -表示负相关。

$$\lambda[\text{SO}_4^{\cdot-}] = (k_1 - k_2)/k_0 \times 100\% \quad (6)$$

$$\lambda[{}^1\text{O}_2] = (k_2 - k_3)/k_0 \times 100\% \quad (7)$$

3 结论

(1) 升温速率能够调控污泥-赤泥炭基催化剂表面结构和组成。当升温速率由 5 °C/min 增加到 20 °C/min 时, 催化剂的比表面积、Fe(Ⅱ)、吡啶氮、吡咯氮和 C=O 质量分数呈先增大后减小的趋势, 并且在 10 °C/min 时达最大, 有利于促进 PMS 活化和 SMX 的降解。

(2) 炭基催化剂表面的活性位点可调控 PMS 体系中活性氧化物种的生成。Fe(Ⅱ)、吡啶氮、吡咯氮和 C=O 均对 PMS 体系中·OH、SO₄^{·-}和¹O₂的产生具有促进作用。Fe(Ⅲ)、C—C/C=C 和 C—N/C—O 不利于 3 种活性氧化物种的产生。石墨氮对活性氧化物种的产生贡献较小。

参考文献

- [1] WANG Jia, LIAO Zhuwei, IFTHIKAR J, et al. Treatment of refractory contaminants by sludge-derived biochar/persulfate system via both adsorption and advanced oxidation process[J]. Chemosphere, 2017, 185: 754-763.
- [2] DIAO Zenghui, DONG Fuxin, YAN Liu, et al. Synergistic oxidation of Bisphenol A in a heterogeneous ultrasound-enhanced sludge biochar catalyst/persulfate process: Reactivity and mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121385.
- [3] JAWAD A, ZHAN Kun, WANG Haibin, et al. Tuning of persulfate activation from a free radical to a nonradical pathway through the incorporation of non-redox magnesium oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(4): 2476-2488.
- [4] WANG Jia, GONG Qing, ALI J, et al. pH-dependent transformation products and residual toxicity evaluation of sulfamethoxazole degradation through non-radical oxygen species involved process [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124512.
- [5] MUKIZA E, ZHANG Lingling, LIU Xiaoming, et al. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 141: 187-199.
- [6] WANG Jia, SHEN Min, WANG Hailong, et al. Red mud modified sludge biochar for the activation of peroxymonosulfate: Singlet oxygen dominated mechanism and toxicity prediction [J]. Science of the Total Environment, 2020, 740: 140388.
- [7] WANG Yanshan, SONG Yingjin, LI Ning, et al. Tunable active sites on biogas digestate derived biochar for sulfanilamide degradation by peroxymonosulfate activation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 421: 126794.
- [8] ZHAO Bin, O'CONNOR D, ZHANG Junli, et al. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 174: 977-987.
- [9] DUAN Xiaoguang, SU Chao, MIAO Jie, et al. Insights into perovskite-catalyzed peroxymonosulfate activation: Maneuverable cobalt sites for promoted evolution of sulfate radicals[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 626-634.
- [10] LIANG Chenju, SU H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(11): 5558-5562.
- [11] REN Wei, CHENG Cheng, SHAO Penghui, et al. Origins of electron-transfer regime in persulfate-based nonradical oxidation processes[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(1): 78-97.
- [12] WANG Ronghua, WANG Yan, XU Chaohe, et al. Facile one-step hydrazine-assisted solvothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide: Reduction effect and mechanisms[J]. RSC Advances, 2013, 3(4): 1194-1200.
- [13] CHEN Xiao, OH W D, HU Zhongting, et al. Enhancing sulfacetamide degradation by peroxymonosulfate activation with N-doped graphene produced through delicately-controlled nitrogen functionalization via tweaking thermal annealing processes [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 225: 243-257.
- [14] ZHU Xiefei, LI Kai, ZHANG Liqiang, et al. Comparative study on the evolution of physicochemical characteristics of biochar produced from bio-oil distillation residue under different induction atmosphere [J]. Energy Conversion and Management, 2018, 157: 288-293.
- [15] LEE J W, KIDDER M, EVANS B R, et al. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment[J]. Environ-

- mental Science & Technology, 2010, 44(20): 7970-7974.
- [16] ANGIN D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake[J]. Bioresource Technology, 2013, 128: 593-597.
- [17] WANG Shizong, WANG Jianlong. Activation of peroxymonosulfate by sludge-derived biochar for the degradation of triclosan in water and wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 350-358.
- [18] YU Jiangfang, TANG Lin, PANG Ya, et al. Magnetic nitrogen-doped sludge-derived biochar catalysts for persulfate activation: Internal electron transfer mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 364: 146-159.
- [19] 孙晨. 改性生物炭对于水中重金属与有机污染物去除的性能与机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- SUN Chen. Modified biochars for heavy metal and organic pollutant removal: Performance and mechanism[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [20] MIAN M M, LIU Guijian, ZHOU Huihui. Preparation of N-doped biochar from sewage sludge and melamine for peroxymonosulfate activation: N-functionality and catalytic mechanisms[J]. Science of the Total Environment, 2020, 744: 140862.
- [21] LIANG Lan, CHEN Guanyi, LI Ning, et al. Active sites decoration on sewage sludge-red mud complex biochar for persulfate activation to degrade sulfanilamide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 608: 1983-1998.
- [22] MENG Hong, NIE Chunyang, LI Wenlang, et al. Insight into the effect of lignocellulosic biomass source on the performance of biochar as persulfate activator for aqueous organic pollutants remediation: Epicarp and mesocarp of citrus peels as examples[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123043.
- [23] HU Wanrong, XIE Yi, LU Shan, et al. One-step synthesis of nitrogen-doped sludge carbon as a bifunctional material for the adsorption and catalytic oxidation of organic pollutants[J]. Science of the Total Environment, 2019, 680: 51-60.
- [24] MIAO Jie, GENG Wei, ALVAREZ P J J, et al. 2D N-doped porous carbon derived from polydopamine-coated graphitic carbon nitride for efficient nonradical activation of peroxymonosulfate[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(13): 8473-8481.
- [25] YIN Renli, GUO Wanqian, WANG Huazhe, 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.
- [26] LU Jian, ZHOU Yi, LEI Juying, et al. Fe_3O_4 /graphene aerogels: A stable and efficient persulfate activator for the rapid degradation of malachite green[J]. Chemosphere, 2020, 251: 126402.
- [27] 潘萌娇, 孙皎, 贺强, 等. 热解终温和加热速率对棉秆热解生物炭的影响研究[J]. 河北工业大学学报, 2014, 43(5): 60-66.
- PAN Mengjiao, SUN Jiao, HE Qiang, et al. The effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of cotton stalk[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2014, 43(5): 60-66.
- [28] 王格格, 李刚, 陆江银, 等. 热解工艺对污泥制备生物炭物理结构的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(12): 7289-7293.
- WANG Gege, LI Gang, LU Jiangyin, et al. Effect of pyrolysis process on physical structure of biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(12): 7289-7293.
- [29] 国家市场监督管理总局. 生活饮用水卫生标准 GB 5749—2022[S].
- [30] 国家环境保护总局. 污水综合排放标准 GB 8978—1996[S].
- [31] ZHOU Xinquan, LUO Chunguang, LUO Mengyi, et al. Understanding the synergetic effect from foreign metals in bimetallic oxides for PMS activation: A common strategy to increase the stoichiometric efficiency of oxidants[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122587.
- [32] GUAN Chaoting, JIANG Jin, LUO Congwei, et al. Oxidation of bromophenols by carbon nanotube activated peroxymonosulfate (PMS) and formation of brominated products: Comparison to peroxydisulfate (PDS)[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 337: 40-50.
-
- [作者简介] 甄志禄(1970—), 博士, 正高级工程师。E-mail: 13832204098@139.com。通讯作者: 李宁, 博士, 副教授。E-mail: lnenchem@163.com。
- [收稿日期] 2023-03-01(修改稿)