傅凌飞,杨星宇,柴晓娟,等.热解-球磨修复石油污染土壤并转化为过硫酸盐活化剂 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):5025-5034.
Fu L F, Yang X Y, Chai X J, et al. Remediation and transformation of petroleum-contaminated soil by pyrolysis and ball milling into persulfate activator [J]. China Environmental Science, 2025,45(9):5025-5034.

热解-球磨修复石油污染土壤并转化为过硫酸盐活化剂

傅凌飞[1],杨星宇[1],柴晓娟[2*],王明新[1*] (1.常州大学环境科学与工程学院,江苏 常州 213164；2.江苏龙环环境科技有限公司,江苏 常州 213032)

摘要：对炭化土壤(RCS)进行球磨处理以激发其环境催化组分,并将所得炭化土壤(RBCS)用于活化过一硫酸盐(PMS)氧化处理有机废水.结果表明,当RBCS 投加量为 2g/L,PMS 投加量为 1.5g/L 时,苯胺(AN,100mg/L)的去除率达到 99.9%.与 RCS 相比,球磨处理显著提高了材料的 PMS 活化性能.猝灭实验和 EPR 测试表明,RBCS/PMS 体系中存在 $SO_4^{\cdot-}$ 、·OH、$^1O_2$ 和环境永久性自由基(EPFRs).电化学实验表明,RBCS/PMS 体系中还存在电子转移机制.球磨使炭化土壤表面暴露了更多的金属氧化物和含氧官能团,激活 PMS 产生活性氧攻击 AN,石墨化碳和 EPFRs 则通过加速直接电子转移降解 AN.研究结果为 RCS 提供一个环境友好的增值转化策略与处理方法,预期具有较好的应用前景.

关键词：石油污染土壤；热解；球磨；过硫酸盐；活化
中图分类号：X53 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-5025-10

Remediation and transformation of petroleum-contaminated soil by pyrolysis and ball milling into persulfate activator. FU Ling-fei[1], YANG Xing-yu[1], CHAI Xiao-juan[2*], WANG Ming-xin[1*] (1.School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, china；2.Jiangsu Longhuan Environmental Technology Co., Ltd., Changzhou 213032, China). *China Environmental Science*, 2025,45(9)：5025~5034

Abstract：Pyrolysis is an important process for efficient remediation of petroleum-contaminated soil (PCS), but how to reuse the obtained carbonized soil (RCS) has not received enough attention. In this study, RCS was treated by ball milling to activate its environmental catalytic components, and the obtained carbonized soil (RBCS) was used to activate peroxymonosulfate (PMS) oxidation to treat organic wastewater. The results showed that when the dosage of RBCS was 2g/L and the dosage of PMS was 1.5g/L, the removal rate of aniline (AN, 100mg/L) reached 99.9 %. Compared with RCS, ball milling treatment significantly improved the activation performance of RBCS for PMS oxidation. Quenching experiments and EPR tests showed that $SO_4^{\cdot-}$、·OH、$^1O_2$ and environmental permanent free radicals (EPFRs) existed in the RBCS/PMS system. Electrochemical experiments show that there is also an electron transfer mechanism in the RBCS/PMS system. Ball milling exposes more metal oxides, amorphous carbon and oxygen-containing groups on the surface of carbonized soil. Metal oxides and oxygen-containing groups can activate PMS to produce reactive oxygen species to attack AN, while graphitized carbon and EPFRs may promote PMS oxidation by accelerating direct electron transfer to degrade AN. This study provides an environmentally friendly, value-added transformation strategy and treatment method for RCS, which is expected to have a good application prospect.

Key words：petroleum-contaminated soil；pyrolysis；ball milling；peroxymonosulfate；activation

石油在开采、炼制、储存和运输过程中经常发生泄露事故,产生了大量的石油污染土壤(PCS).全国土壤污染状况调查公报显示,超过 23.6%的土壤受到石油烃(TPH)污染.石油进入土壤首先会破坏土壤结构,改变其理化性质,降低土壤质量.其次,有毒有害物质能够通过挥发进入空气,通过迁移进入地下水,影响生态环境质量,还会通过土壤-农作物系统进入食物链,危害人体健康[1].

目前,各种修复技术已成功用于PCS的修复[2-3],但大部分研究侧重于修复效果与机理,对于修复后土壤如何处置则未能受到重视,通常被作为固废进行处置[4],未充分发掘 PCS 的再利用价值.天然清洁土壤中通常含有丰富的粘土矿物、金属氧化物等矿物质以及少量的有机质,它们均具有较好的吸附或催化性能,使得土壤具有一定的自净功能[5].与清洁土壤相比,采用热解工艺处理后的炭化土壤(RCS)增

收稿日期：2025-02-10
基金项目：国家自然科学基金资助项目(41772240);教育部人文社科规划基金资助项目(23YJAZH144)
* 责任作者，王明新，教授，wmxcau@163.com；柴晓娟，高级工程师，21736235@qq.com

加了大量无定形或石墨化的固体炭[6-7].因此,热解修复后所得的 RCS 可视为一种矿物质/炭复合材料,具有较好的重金属吸附和过硫酸盐催化性能[8].

RCS 作为过硫酸盐活化剂时可重复利用,因此比作为吸附剂更具应用潜力[9].进一步改善 RCS 活化过硫酸盐的性能是提升其资源化价值的关键.研究表明, 球磨能够有效缩小颗粒尺寸, 增大比表面积, 提高分散度, 发生微观形变, 从而提高颗粒的表面活性[10].

因此,本研究对 PCS 热解处理后的 RCS 采用球磨法进行机械化学处理,考察热解和球磨联合处理所得炭化土壤活化过硫酸盐降解苯胺(AN)的效果与影响因素.采用猝灭法、EPR 测试分析反应体系中的活性物种类型,结合 RBCS 理化性质的表征,阐明 RBCS 活化过硫酸盐(PMS)的机理.本研究旨在通过激活 PCS 内源组分来提升 RCS 的催化性能和资源化价值,助推 PCS 治理从达标修复走向增值转化.

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

本研究使用的 PCS 取自中国深圳市一家炼油厂石油泄漏污染场地.从 PCS 中取出大颗粒砂砾,将结块的 PCS 敲碎,采用土壤粉碎机破碎并混匀,过 2mm 细筛后储存备用.

实验中用到的 AN、过硫酸钠(PDS,$Na_2S_2O_8$)、过硫酸氢钾(PMS,$KHSO_5{\cdot}0.5KHSO_4{\cdot}0.5K_2SO_4$)、甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、三氯甲烷(CF)和糠醇(FA)均为分析纯.

1.2 热解-球磨联合修复实验

首先对 PCS 进行快速热解实验,以快速降低 PCS 中的 TPH 含量,缩短前置或后置球磨处理所需时间.设定热解温度 500℃,保留时间 15min,先热解 15min 后再分别球磨 0.5, 1 和 2h,所得材料命名为 $RBCS_{球磨时间}$.为了探究热解-球磨联合处理顺序对修复效果和催化效率的影响,先分别球磨 0.5, 1 和 2h,再热解 15min,分别命名为 $BRCS_{球磨时间}$.同时以热解 15min 所得 RCS 作为对照.

1.3 检测方法与仪器

使用红外分光光度法(HJ1051-2019)检测修复 PCS 前后土壤中 TPH 的浓度,使用总有机碳分析仪测定水溶液中的总有机碳(TOC)含量,使用重铬酸钾氧化-分光光度法(HJ615-2011)检测 PCS 热解前后土壤中的总有机碳含量,使用高效液相色谱仪(HPLC)测量催化反应中 AN 的浓度. 采用便携式水毒性分析仪(BX-LID-P,湖南碧霄科技)对 PCS 和不同RBCS和BRCS的提取液进行急性毒性评价.使用费氏弧菌(Vibriofischeri)作为生物感应器检测浸提液的急性毒性.

使用扫描电镜(SEM,SUPRA55,Kratos,Germany)分析了 RCS 和 RBCS 的外观、形态和结构;使用物理吸附分析仪(BET,ASAP2020PLUS)分析了样品的比表面积、孔体积和孔径;采用 X 射线衍射仪(XRD,D/max2500PC,Zeiss SUPRA™55,Germany)进行物相分析,扫描范围为 5~90°,并用 Jade 6.5 软件分析衍射数据;使用傅里叶变换离子回旋共振(FTIR, Nicolet™iS™50,Thermo Scientific™,USA)在 400~4000cm^{-1} 的扫描波长下分析土壤样品的表面官能团;利用 Horiba Evolution 拉曼光谱仪(Raman, LabRAM HR Evolution,Horiba Scientific,Japan)在 100-4000cm^{-1} 的光谱范围和 532nm 的激发波长下对样品的石墨化程度进行表征;采用 X 射线光电子能谱(XPS, Axis Ultra DLD,Thermo Fisher Scientific, USA)分析土壤样品表面的元素组成、化学价态和电子态.线性扫描伏安法采用恒电位恒流仪(VSP, CHI600E,CH Instruments,USA).

1.4 数据统计分析

每个处理设置两个平行样,取平均值作为对应处理的最终值,并计算两个平行样的标准偏差,采用 Origin 2019 绘制图表.

2 结果与讨论

2.1 修复效率和环境风险

图 1(a)显示了球磨与热解顺序及球磨时间对土壤有机碳含量的影响.所有BRCS和RBCS的有机碳含量在3%~5%左右.相较于RCS, RBCS的有机碳含量下降,而 BRCS 的有机碳含量增加,并且随着球磨的时间增加而增加.表明球磨作为前处理能够保留的有机碳较多,具有更好的碳截留效果.这是由于球磨是在密闭条件下进行,大部分有机污染物全部转化为固体炭,因此能够保留的有机碳较多.热解则会使大部分轻质烃挥发,因此土壤中残留有机碳含量较低.

图 1(b)是 BRCS 和 RBCS 中残留 TPH 含量.PCS 的 TPH 含量为 73380mg/kg,所有 BRCS 和 RBCS 样品对 TPH 的去除率都可达 99%以上.毒性分为无毒(<10%)、低毒(10~20%)、有毒(20~50%)、高毒(50~70%)和剧毒(≥70%)5 个等级.除此之外,球磨后处理的 RBCS 残留 TPH 含量略低于球磨前处理的 BRCS,但差别较小.

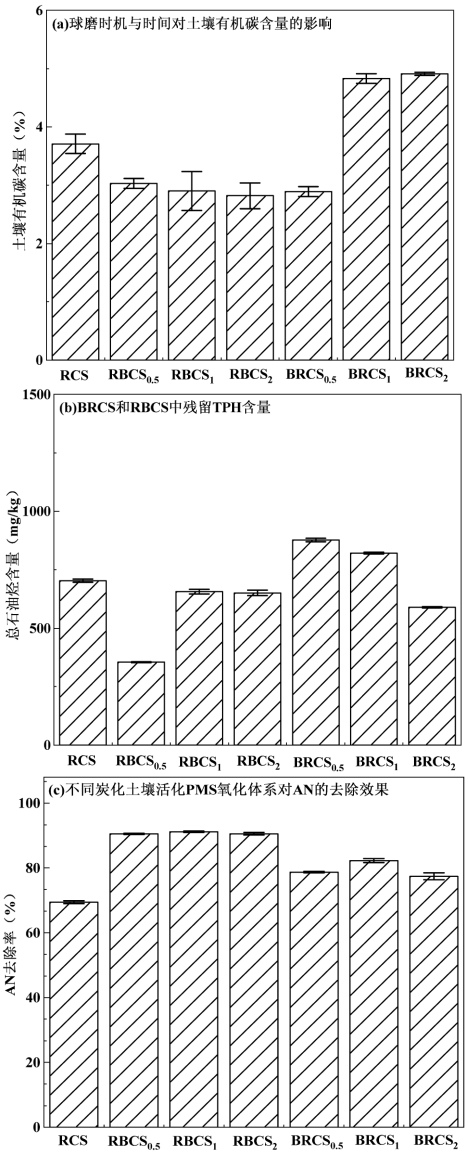


图 1　球磨时机与时间对土壤有机碳含量的影响、BRCS 和 RBCS 中残留 TPH 含量、不同炭化土壤活化 PMS 氧化体系对 AN 的去除效果

Fig.1　Effect of ball milling time and time on soil organic carbon content, residual TPH content in BRCS and RBCS, and removal efficiency of AN by PMS oxidation system activated by different carbonized soils

图 1(c)是不同炭化土壤活化 PMS 反应体系对 AN 的去除效果.在活化剂和 PMS 均为 2g/L 时,RCS/PMS 对 AN 的去除率为 69.42%,而 BRCS 和 RBCS 的 PMS 活化性能远远高于 RCS,可见热解−球磨联合处理可显著提升 RCS 对 PMS 的活化性能.球磨后置处理优于前置处理,500℃热解并保留 0.5h 所得的 $RBCS_{0.5}$ 对 AN 的去除率可达 90.53%,是对 PMS 活化效果最佳的样品,因此选择 $RBCS_{0.5}$ 作为后续实验采用的 RBCS 样品.

2.2　RCS 和 RBCS 的表征

2.2.1　SEM 分析　RCS 和 RBCS 的微观形貌结构见图 2(a).由于 PCS 热解过程中会有气体逸出,会起到造孔作用,使得 RCS 表面产生了一些孔径,表面相对粗糙,且附着一些形状不规则的颗粒.图 2(b)显示,热解−球磨联合处理后,在机械力作用下,与 RCS 相比,RBCS 的粒径大幅减小,小颗粒大幅度增加,表面粗糙程度和孔隙增加,这有助于提升炭化土壤的比表面积和增加表面活性位点数量,可能有助于提升其环境催化效果或速率.

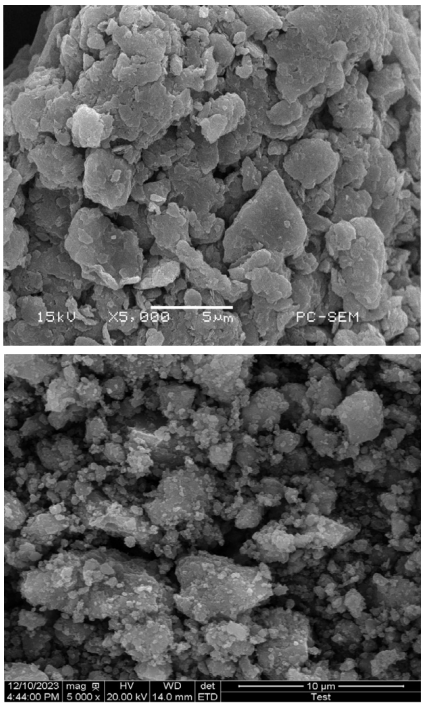


图 2　RCS 和 RBCS 的 SEM 图像

Fig.2　SEM images of RCS and RBCS

2.2.2　BET 分析　如图 3(a)所示,RBCS 的 N_2 吸附−脱附等温线符合 H3 回滞环,表明材料中存在介孔结构.RBCS 在相对较高的压力下仍然保持较高的吸附量,表明 RBCS 具有较高的表面积,有利于吸附和活

化过硫酸盐.如图 3(b), RBCS 的孔径范围主要集中在 0~50nm 之间,孔径较小时材料的 dV/d(lgD)值较高,有助于提高材料的吸附和反应活性. RBCS 的比表面积和孔隙结构参数见表 1,比表面积较高并且孔隙体积较小,因此具有较好的反应活性.

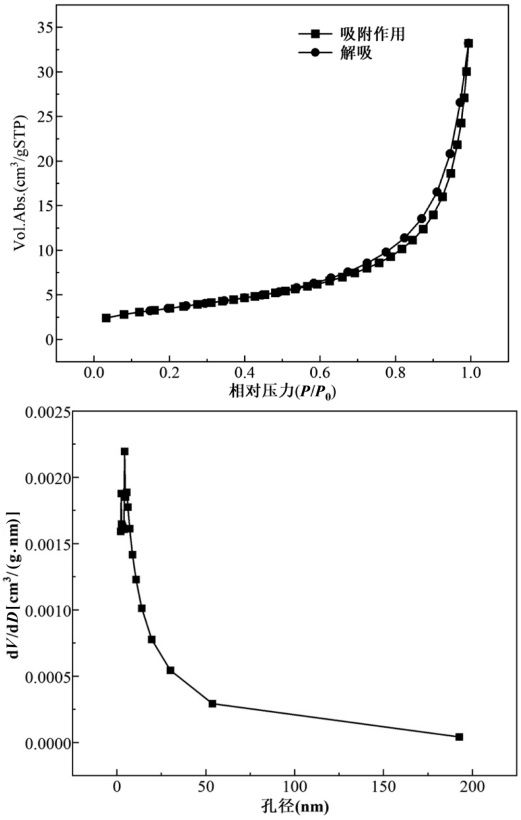


图 3 RBCS 的 N_2 吸附−脱附等温线和 RBCS 的孔径分布

Fig.3 N_2 adsorption−desorption isotherms of RBCS and pore size distribution of RBCS

表 1 RBCS 的比表面积和孔隙结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of RBCS

样品	BET 表面积 (m^2/g)	孔隙总体积 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)	微孔体积 (cm^3/g)
RBCS	12.82	0.048	14.99	0.0051

2.2.3 XRD, FTIR 和 Raman 分析 采用 XRD 对 RCS 和 RBCS 的晶体结构进行表征,图 4(a)为两种样品的 XRD 图谱,RCS 和 RBCS 谱图在 2θ=26.6°处有一个高而尖锐的衍射峰,对应晶格是 SiO_2.RCS 和 RBCS 均以 SiO_2 为主要晶体,除 SiO_2 外,其他衍射峰对应晶格为 $CaCO_3$ 和铝硅酸盐[11],都是天然土壤的主要成分之一,其性质稳定.此外,RCS 和 RBCS 的 XRD 谱图相似,说明球磨不会改变样品的晶体结构,这有利于其后续的资源化再利用.

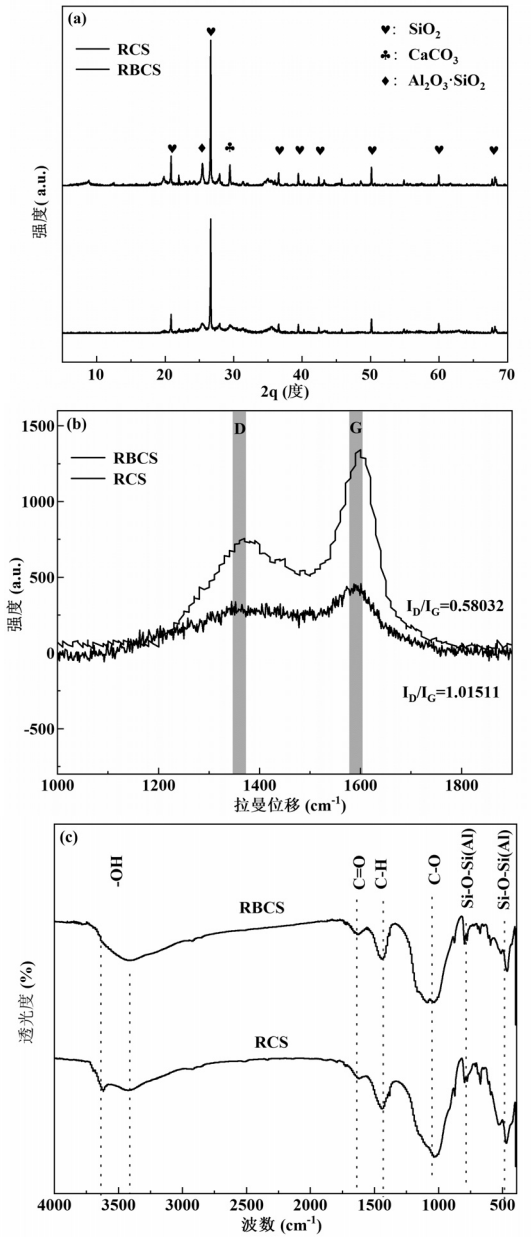


图 4 RCS 和 RBCS 的 XRD、FTIR 和 Raman 光谱

Fig.4 XRD, FTIR and Raman spectra of RCS and RBCS

采用 Raman 光谱分析 RCS 和 RBCS 中碳元素的无序化程度.如图 4(b)所示,在 1340 和 1580cm^{-1} 处的 Raman 光谱中有两个不同的峰,分别为 D 和 G 波段[12].D 波段被分配给无序和缺陷结构(即无定形碳),而 G 波段被分配给 sp2 杂化碳,这是石墨碳的特征.D 和 G 波段的强度比(ID/IG)反映了缺陷程度.ID/IG 值越高,缺陷程度越高,石墨化程度越低.与 RCS 相比,RBCS 的 D 和 G 波段峰强度都增加,表明无定形

碳和石墨化碳的含量都增加.RBCS 的 ID/IG 值高于 RCS,表明热解−球磨联合处理有利于形成缺陷碳,这是由于球磨能够把部分热解产生的石墨化碳产生缺陷从而转化为无定形碳.但球磨也会导致缺陷结构的分解和石墨化网络的重新形成.缺陷的增加可以提供更多的活性位点来激活 PMS 产生活性氧(ROS)[13],而石墨化网络的形成利于促进电荷转移,它们都可以活化 PMS[14].RBCS 中无定形碳含量更高,表明 RBCS 在活化 PMS 时可能在促进直接电子转移方面发挥重要作用.

图 4(c)中的 FTIR 曲线显示了 RCS 和 RBCS 在反应前后表面的官能团.3443cm^{-1} 附近的宽峰归因于羟基和羧基中 O−H 基团的拉伸振动[15],O−H 的存在对 PMS 的激活有积极作用[16].位于 1636cm^{-1} 和 1080cm^{-1} 附近的吸收带分别归因于羧基 C=O 和 C−O 的存在[17].相较于 RCS,RBCS 的这些峰略强,可能归因于 RBCS 表面的金属氧化物的拉伸振动,表明球磨辅助处理能够增加土壤表面的含氧官能团,这对于 RBCS 活化 PMS 产生 ROS 可能发挥重要作用.

2.2.4　XPS 分析　采用 XPS 光谱探索 RCS 和 RBCS 表面的化学形态和元素组成.如图 5(a)所示,RCS 和 RBCS 表面都存在 O、C、Si 和少量的 Fe、Ca、K.RBCS 表面的金属元素含量略高于 RCS,这和 FTIR 的结果一致,球磨可以增加表面金属氧化物含量,这是由于球磨能够破碎土壤颗粒,使更多内部组分暴露于表面,尤其是具有较好催化性能的金属氧化物组分.

如图 5(b)所示,RCS 和 RBCS 的高分辨率 C 1s 光谱出现了四个峰:C−C(284.8eV)、C−O(286.03eV)、C=O(287.90eV)和 π−π(293.15eV)[18].π−π 键的存在可诱导分子间共振增强[19],能够增强材料的吸附性[20].与 RCS 相比,RBCS 的 C−C 的相对含量降低,可能是因为碳骨架坍塌,缺陷结构增加.此外,C−O 的相对含量从 17.03 %大幅增加到 32.48 %,它可能是活化 PMS 产生 ROS 的重要位点[21].

O 1s 的 XPS 光谱可以拟合成 3 个峰(图 5(c)),其中,533.3,532.3 和 530.2eV 的结合能分别归属于 C−C=O、C=O 和金属氧化物.与 RCS 相比,RBCS 的金属氧化物和 C−C=O 的相对峰度显著增加.球磨可以增加催化剂表面金属氧化物的含量.$S_2O_8^{2-}$可以吸附到碳表面的羰基上并活化生成 $^1O_2$,并在 $^1O_2$ 和 $\cdot O_2^-$之间发生转化[22].或者,O_2^-可以通过 PS 水解或 O_2 的单价还原来形成.

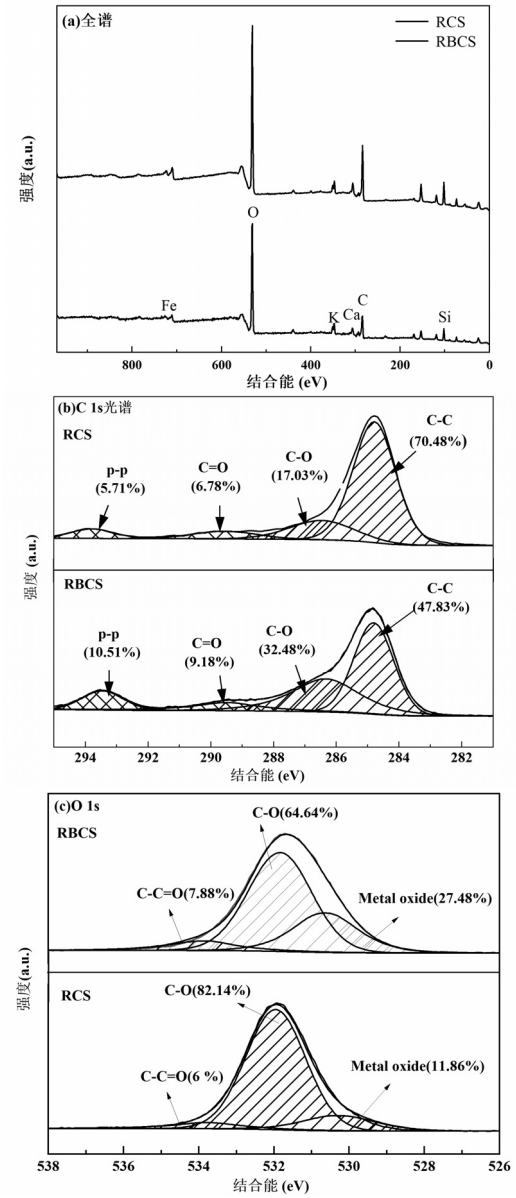


图 5　RCS 和 RBCS 的 XPS 光谱

Fig.5　XPS spectra of RCS and RBCS

2.3　RBCS 催化性能

2.3.1　RCS/PMS 和 RBCS/PMS 的氧化能力比较　如图 6(a)所示,RBCS/PMS 处理对 AN 的氧化降解能力远大于 RCS/PMS 处理和单独 PMS 处理.在 AN 浓度小于 100mg/L 时,RBCS/PMS 对 AN 的去除率均超过 99%.即使当浓度增加到 200mg/L 时,RBCS/PMS 对 AN 的去除率仍可达 88.2%,而 RCS/PMS 处理和单独 PMS 处理中,对 AN 的去除率只有 65.7%

和 56.8%.

2.3.2 RBCS 和 PMS 投加量的影响 RCS 和 RBCS 投加量对 AN 去除率的影响如图 6(b)所示,当不投加 RBCS 时,1.5g/L 的 PMS 对 AN 的去除率为 70.1%,随着 RBCS 投加量的升高,AN 去除率随之升高.RBCS 和 PMS 投加量分别为 2.0 和 1.5g/L 时, AN 去除率可达 99.9%.与 RBCS/PMS 相比,相同条件下 RCS/PMS 对 AN 的去除率低 15%.活化剂投加量为 2g/L 时 PMS 投加量对 AN 去除率的影响如图 6(c)所示.单独投加 RCS 或 RBCS 对 AN 的去除率几乎为零,表明两种活化剂对 AN 都几乎没有吸附作用.随着 PMS 投加量从 0g/L 增加到 2g/L,RBCS/RCS 催化 PMS 体系对 AN 的去除率从 0.82%和 5.45%分别增加到 99.36%和 91.47%.

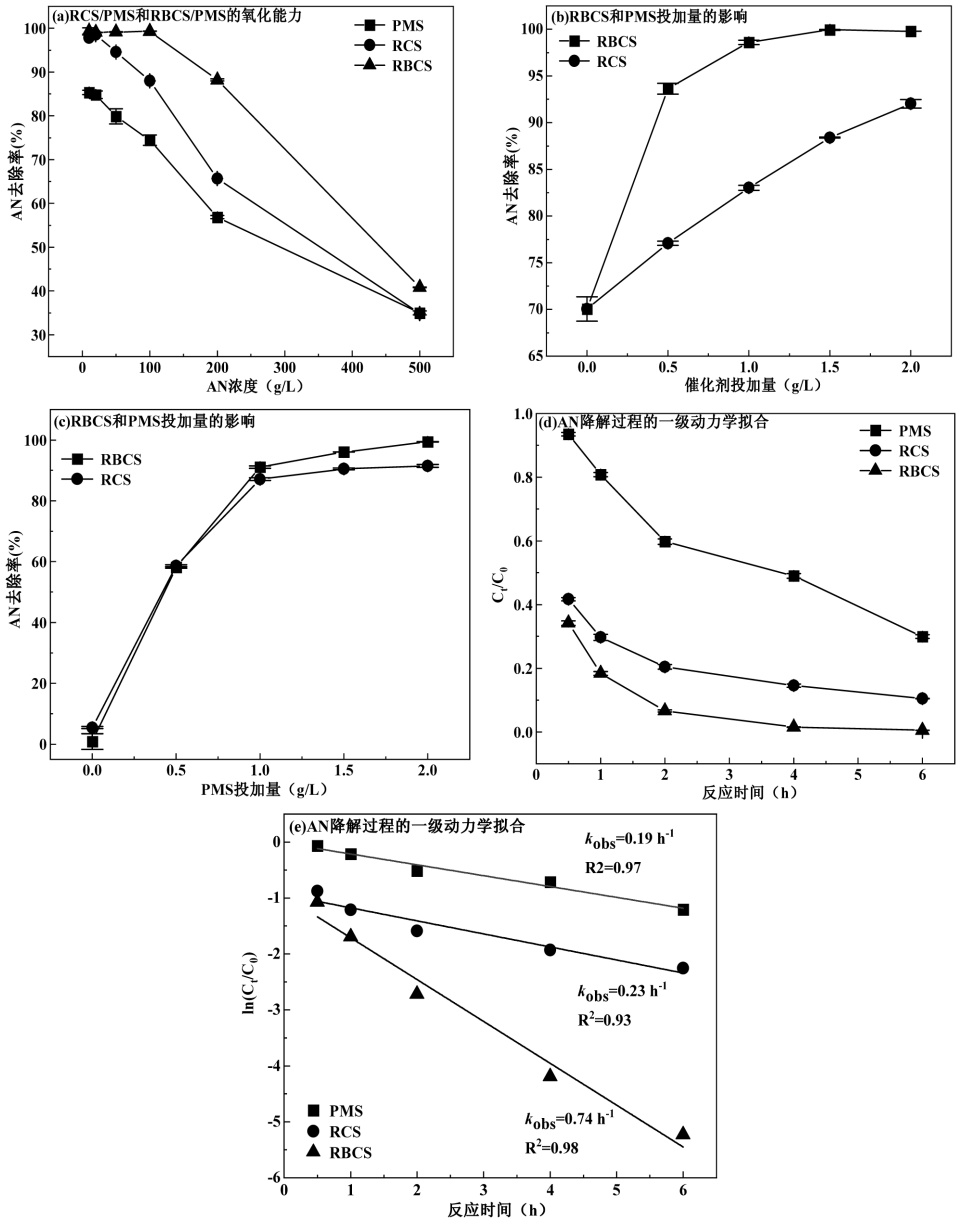


图 6 RCS/PMS 和 RBCS/PMS 的氧化能力、RBCS 和 PMS 投加量的影响和 AN 降解过程的一级动力学拟合

Fig.6 The oxidation ability of RCS / PMS and RBCS / PMS, the effect of RBCS and PMS dosage and the first-order kinetic fitting of AN degradation process were studied

2.3.3 降解动力学分析 采用拟一级动力学方程模型对 AN 的氧化降解过程进行拟合:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -K_{\text{obs}}t$$

式中:C_0 是 AN 的初始浓度(mg/L);C_t 是指定时间的 AN 浓度(mg/L);k_{obs} 是 AN 降解的速率常数;t 是时间(h);$t(1/2)$是半衰期(h).

图 6(e)显示了 AN 降解过程的一级动力学拟合结果.PMS、RCS/PMS 和 RBCS/PMS 降解 AN 的拟一级动力学模型的 R^2 分别为 0.97、0.93 和 0.98,表明拟合结果较好.PMS、RCS/PMS 和 RBCS/PMS 的 k_{obs} 值分别为 0.19、0.23 和 0.71h^{-1},较高的 k_{obs} 值说明 RBCS 对于 PMS 有更好的活化特性.

2.3.4　重复利用性能　将反应后的 RCS 和 RBCS 分离出来,重新和 PMS 加入新鲜 AN 溶液进行反应,结果如图 7.RCS 和 RBCS 首次用于 PMS 时,AN 去除率分别为 86.87%和 99.60%,随着循环次数的增加,AN 的降解率降低.这可能是由于金属氧化物、含氧官能团等活性位点不断被消耗,AN 及其降解产物在材料表面的吸附也会减少活性位点的可用性.然而,RBCS 在每次重复利用时对 PMS 的活化效果均优于 RCS,可能是由于球磨预处理能够增加表面活性位点的数量,因此消耗较慢.

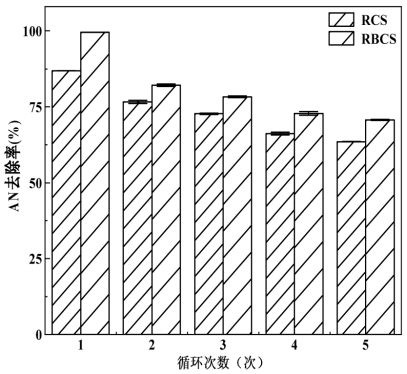


图 7　RCS 和 RBCS 重复利用次数对 AN 去除率的影响
Fig.7　The effect of the number of RCS and RBCS cycles on the removal rate of AN was studied

2.4　RBCS 对 PMS 的活化机理

2.4.1　猝灭分析　加入不同的猝灭剂参与反应,观察其对 AN 去除率的影响,结果如图 8 所示.几种淬灭剂表现出不同程度的抑制作用,虽然程度不同,但猝灭剂对于 RCS 和 RBCS 的抑制作用相差较小.MeOH 的加入使 RCS/PMS 对 AN 的去除率从 92.2%下降至 89.5%. FA 的抑制作用更强,RCS/PMS 和 RBCS/PMS 对 AN 的去除率分别从 92.2%和 99.6%下降至 44.2%和 33.5%,表明 $^1O_2$ 在反应体系中起重要作用.但考虑到 FA 同时也是·OH 和 $SO_4^{\cdot-}$ 的强力猝灭剂,其它常用于清扫 $^1O_2$ 的猝灭剂也存在同样的问题,因此猝灭实验可能高估了 $^1O_2$ 对 AN 降解的贡献.TBA、CF 和 MeOH 对 RBCS/PMS/AN 系统的影响可以忽略不计.

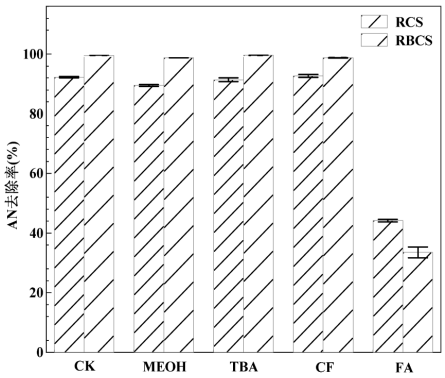


图 8　不同淬灭剂对 RCS 活化 PMS 去除 AN 的影响
Fig.8　Effects of different quenchers on RCS activated PMS on AN removal. Experimental conditions

2.4.2　EPR 分析　根据 EPR 光谱的峰形可以确定活性物种的类型.使用 5,5−二甲基−1−吡咯啉 n−氧化物(DMPO)和2,2,6,6−四甲基−4−哌替啶醇(TEMP)作为捕获剂检测 RCS/PMS、RBCS/PMS 和仅 PMS 体系中的·OH、$SO_4^{\cdot-}$、氧空位和 $^1O_2$ 信号,结果如图 9(a−d)所示.在 RCS/PMS 和 RBCS/PMS 体系中清晰观测到峰值强度比为 1:1:2:1 的 DMPO−·OH 信号.DMPO−·OH 峰之间的弱插入是 DMPO−$SO_4^{\cdot-}$ 信号,证实 RCS/PMS 和 RBCS/ PMS 体系中确实产生了自由基.

用 TEMP 作为自旋捕获剂对 RCS/PMS 和 RBCS/PMS 可能存在的 $^1O_2$ 进行检测.如图 9(b)所示,典型的 $^1O_2$ 三峰(1:1:1)信号强度非常明显[23],证实反应体系中存在 $^1O_2$,它是非自由基途径降解 AN 的主要活性物种.

有机物在热处理中产生的环境永久性自由基(EPFRs),也可能成为活化 PMS 反应中的活性物种或位点.本研究采用 EPR 进行验证,结果如图 9(c)所示.样品在 g=2.005 处有一个对称的 EPR 信号峰,可以识别为以碳为中心的半醌型 EPFRs.由于 RCS 和 BRCS 单独加入时对 AN 的去除率均非常低,表明 EPFRs 并不能直接降解 AN,但它可以作为电子穿梭体加速从有机污染物(电子供体)到 PMS(电子受体)的直接电子转移.进一步采用 LSV 识别 RCS/PMS 和

RBCS/PMS 可能存在的电子转移,结果如图 9(d)所示.单独添加 AN 或 PMS 对扫描电压范围内电流变化的影响很小.然而,当 AN 和 PMS 同时加入时,电流协同增加,并伴随出现氧化峰,在两种不同催化剂的 LSV 曲线中,RBCS 的电流响应最强,表明具有更高的电子传导能力,有利于氧化还原反应.

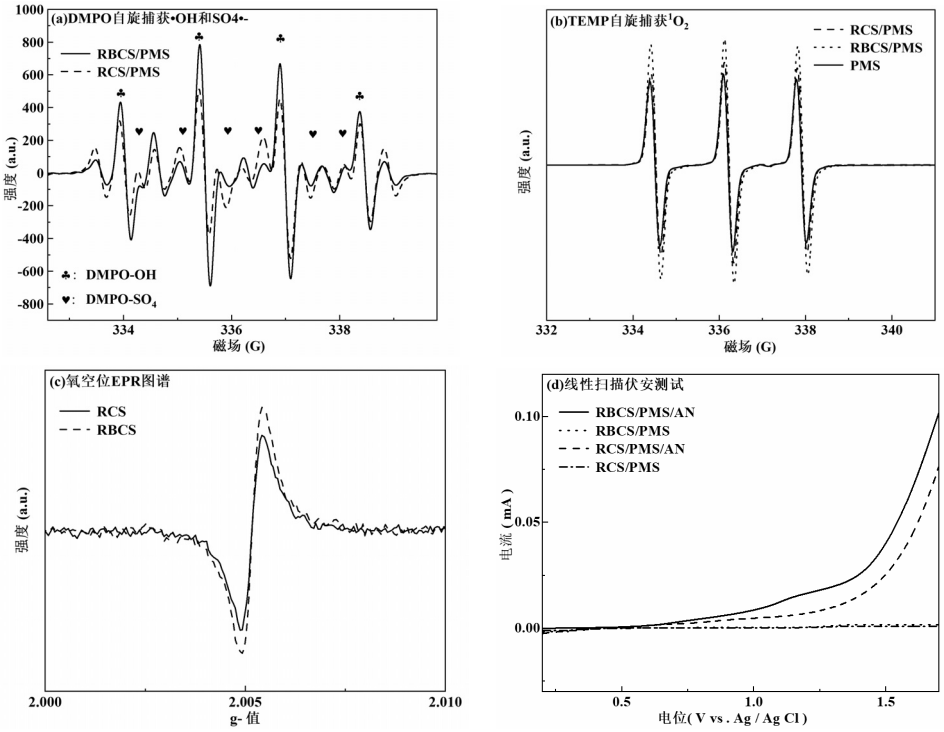
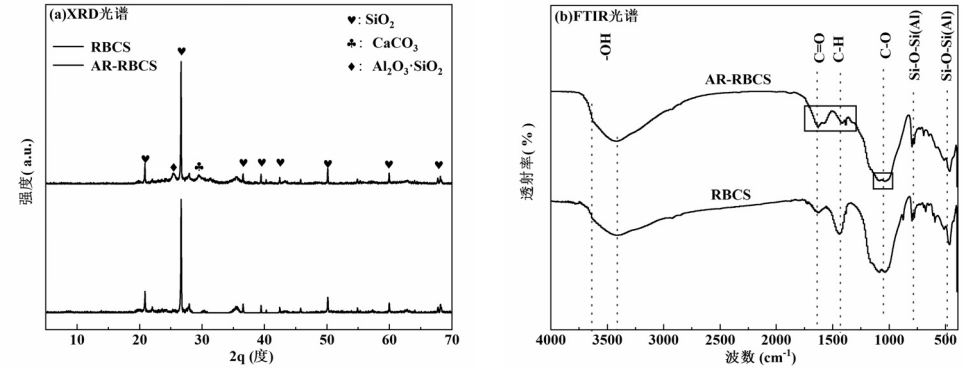


图 9 DMPO 和 TEMP 自旋捕获 EPR 图谱、氧空位 EPR 图谱和线性扫描伏安测试

Fig.9 DMPO and TEMP spin trapping EPR spectra, oxygen vacancy EPR spectra and linear sweep voltammetry tests

2.4.3 RBCS 反应前后对比 将完成氧化反应后的 RBCS 分离,命名为 AR-RBCS, 用 XRD、FTIR、Raman 和 XPS 对 RBCS 和 AR-RBCS 进行表征,辅助分析参与反应的主要活性位点.图 10(a)为 RBCS 和 AR-RBCS 的 XRD 图谱,两个材料衍射峰强和出现衍射峰的角度几乎没有差别,证实了材料在氧化反应中的稳定性.图 10(b)为 RBCS 和 AR-RBCS 的 FTIR 图谱.AR-RBCS 表面 C-H 官能团的吸收峰在使用后显著降低,说明 RBCS 中残留的碳氢化合物被 RBCS/PMS 进一步降解.C-O 官能团在反应后也发生了变化,可能是残留有机物被不完全氧化的结果,也可能是 C-O 基团参与了电子转移过程.Tang 等[23]报道了类似情况,认为催化剂表面的C-O基团和边缘缺陷具有较高的氧化还原电位,可以增强催化剂向 PMS 分子的电子转移,破坏 PMS 中的 O-O 键[24].图 10(c)为 RBCS 和 AR-RBCS 的 Raman 光谱图,催化反应后 RBCS 的 ID/IG 值略有增加,石墨化程度降低,推测这是由于部分石墨化结构参与了电子转移过程并有部分被氧化[25].



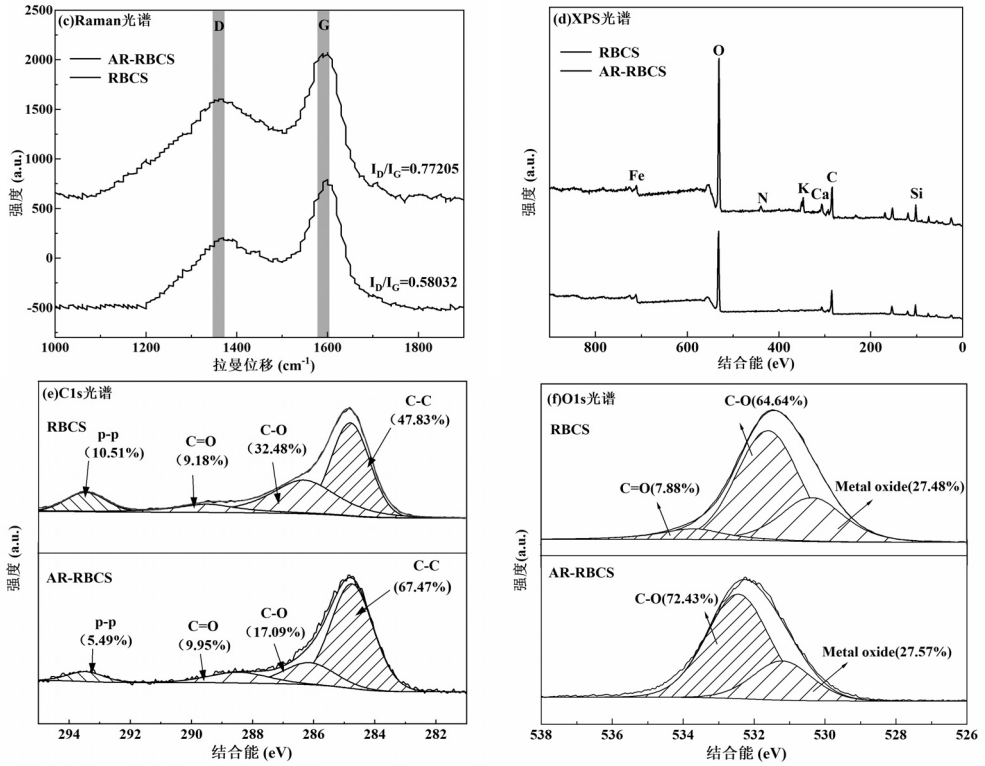


图 10　RBCS 和 AR−RBCS 的 XRD 光谱、FTIR 光谱、Raman 光谱、XPS 光谱、C 1s 光谱和 O 1s 光谱

Fig.10　The XRD spectra, FTIR spectra, Raman spectra, XPS spectra, C 1s spectra and O 1s spectra of RBCS and AR−RBCS were analyzed

AR−RBCS 的 XPS 光谱如图 10(d−e)所示.图 10(d)为 XPS 全谱扫描,AR−RBCS 表面的 C、O 峰强度降低, Fe 特征峰减弱,表明金属氧化物可能参与了催化氧化反应(式 1~3).图 10(e)显示 RBCS 和 AR−RBCS 的 C 1s 精细谱.反应后 RBCS 表面的 C−O 键有所减弱.反应后 π−π 卫星峰的相对含量下降,可能归因于 AN 的芳香环与 RBCS 表面的 π−π 金属和 π−π 相互作用.图 10(f)显示 RBCS 和 AR−RBCS 的 O ls 精细谱,RBCS 可以拟合成三个峰,而 AR−RBCS 只出现了两个峰,即 C−O 键和金属氧化物.C=O 的特征峰消失,说明 C=O 可能参与了催化反应(式 5).C=O 是有机羰基,它可以吸附并活化 PMS 生成 $^1O_2$(式 4~5).

$$Fe(II) + HSO_5^- \rightarrow Fe(III) + SO_4^{\bullet-} + OH^- \quad (1)$$

$$Fe(III) + HSO_5^- \rightarrow Fe(II) + SO_5^{\bullet-} + H^+ \quad (2)$$

$$SO_5^{\bullet-} + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2\cdot OH + H^+ + OH^- \quad (3)$$

$$HSO_5^- \xrightarrow{C=0} SO_5^{\bullet-} + H^+ + e \quad (4)$$

$$SO_5^{\bullet-} + SO_5^{\bullet-} \rightarrow 2SO_4^- + {}^1O_2 \quad (5)$$

3　结论

3.1　对热解后的炭化土壤进行球磨处理可显著提升其对 PMS 的活化性能.热解 15min 后球磨 30min 的 RBCS(2g/L)用于活化 PMS(1.5g/L)时对 AN 的去除率可达 99%以上,其降解 AN 的一级动力学 k_{obs} 值可达 0.71h^{-1}.

3.2　RBCS/PMS 氧化体系中存在 $SO_4^{\bullet-}$、·OH、$^1O_2$、EPFRs 等多种活性物种.其中,$^1O_2$ 氧化和直接电子转移等非自由基机制途径可能发挥了重要作用.

3.3　球磨使 RBCS 表面暴露了更多的金属氧化物和含氧官能团,激活 PMS 产生 ROS 攻击 AN,石墨化碳和 EPFRs 则通过加速直接电子转移来提升 RBCS/PMS 的氧化性能.

参考文献：

[1] Zhuo W, Yi W, Yang L, et al. Biochar−based materials as remediation strategy in petroleum hydrocarbon−contaminated soil and water: Performances, mechanisms, and environmental impact [J]. Journal of Environmental Sciences, 2024,138:350−372.

[2] Wang H, Lv Y, Bao J, et al. Petroleum−contaminated soil bioremediation and microbial community succession induced by application of co−pyrolysis biochar amendment: An investigation of performances and mechanisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,466.

[3] Lan J, Wen F, Ren Y, et al. An overview of bioelectrokinetic and

bioelectrochemical remediation of petroleum-contaminated soils [J]. Environmental Science and Ecotechnology, 2023,16.

[4] Cagnetta G, Huang J, Yu G. Remediation of petroleum-contaminated soil and simultaneous recovery of oil by fast pyrolysis [J]. Environmental science & technology, 2018,52(9):5330-5338.

[5] Xiao Z, Guo S, Cheng F, et al. Effects of mineral species and petroleum components on thermal desorption behavior of petroleum-contaminated soil [J]. Chemosphere, 2022,307.

[6] Li D, Xu W, Mu Y, et al. Remediation of petroleum-contaminated soil and simultaneous recovery of oil by fast pyrolysis [J]. Environmental Science & Technology, 2018,52(9):5330-5338.

[7] Wang S, Cheng F, Shao Z, et al. Effects of thermal desorption on ecotoxicological characteristics of heavy petroleum-contaminated soil [J]. Science of The Total Environment, 2023,857.

[8] Wang M, Xie X, Wu C. Ball milling enhances pyrolytic remediation of petroleum-contaminated soil and reuse as adsorptive/catalytic materials for wastewater treatment [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024,58.

[9] Li P, Liao Y, Wang M, et al. Resource utilization of petroleum-contaminated soil to prepare persulfate activator by ferrate pretreatment and pyrolysis [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 337.

[10] Qiu R, Zhang P, Zhang Z, et al. The interface mechanism of ball-milled natural pyrite activating persulfate to degrade monochlorobenzene in soil: Intrinsic synergism of S and Fe species [J]. Separation and Purification Technology, 2024,341.

[11] Zhao C, Meng L, Chu H, et al. Ultrafast degradation of emerging organic pollutants via activation of peroxymonosulfate over Fe_3C/Fe@N-C-x: Singlet oxygen evolution and electron-transfer mechanisms [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023,321: 122034.

[12] Kuang C, Zeng G, Zhou Y, et al. Integrating anodic sulfate activation with cathodic H_2O_2production/activation to generate the sulfate and hydroxyl radicals for the degradation of emerging organic contaminants [J]. Water Research, 2023,229:119464.

[13] Zhang W, Yan L, Wang Q, et al. Ball milling boosted the activation of peroxymonosulfate by biochar for tetracycline removal [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(6):106870.

[14] Zhu H, Guo A, Wang S, et al. Efficient tetracycline degradation via peroxymonosulfate activation by magnetic Co/N co-doped biochar: Emphasizing the important role of biochar graphitization [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,450:138428.

[15] Ma Y, Lu T, Tang J, et al. One-pot hydrothermal synthesis of magnetic N-doped sludge biochar for efficient removal of tetracycline from various environmental waters [J]. Separation and Purification Technology, 2022,297:121426.

[16] Feng X, Qiu B, Sun D. Enhanced naproxen adsorption by a novel β-cyclodextrin immobilized the three-dimensional macrostructure of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes [J]. Separation and Purification Technology, 2022,290:120837.

[17] Oh W D, Lua S K, Dong Z, et al. Performance of magnetic activated carbon composite as peroxymonosulfate activator and regenerable adsorbent via sulfate radical-mediated oxidation processes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015,284:1-9.

[18] Xu K, Lin Q, Fan X, et al. Enhanced degradation of sulfamethoxazole by activation of peroxodisulfate with red mud modified biochar: Synergistic effect between adsorption and nonradical activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,460:141578.

[19] Zhu D, Kwon S, Pignatello J J. Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2005,39(11):3990-3998.

[20] Yang S, Li L, Xiao T, et al. Role of surface chemistry in modified ACF (activated carbon fiber)-catalyzed peroxymonosulfate oxidation [J]. Applied Surface Science, 2016,383:142-150.

[21] Song S, Liu W, Wang M, et al. Beneficial utilization of ball-milled carbon sand to activate peroxymonosulfate oxidation: Quantitation of ROS using probe-based kinetic models and mechanism insights [J]. Journal of Environmental Management, 2024,370.

[22] Peng W, Dong Y, Fu Y, et al. Non-radical reactions in persulfate-based homogeneous degradation processes: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,421:127818.

[23] Cheng X, Guo H, Zhang Y, et al. Non-photochemical production of singlet oxygen via activation of persulfate by carbon nanotubes [J]. Water Research, 2017,113:80-88.

[24] Li H, Liu Y, Jiang F, et al. Persulfate adsorption and activation by carbon structure defects provided new insights into ofloxacin degradation by biochar [J]. Science of the Total Environment, 2022, 806:150968.

[25] Li N, Li R, Duan X, et al. Correlation of active sites to generated reactive species and degradation routes of organics in peroxymonosulfate activation by Co-loaded carbon [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55(23):16163-16174.

作者简介：傅凌飞(1999-),男,江苏常州人,常州大学硕士研究生,主要研究土壤污染防治.3097436047@qq.com.