

DOI: 10.11949/0438-1157.

炼厂剩余污泥热解炭活化过氧乙酸降解双酚 A 的效果与机制

曹越, 李琢宇, 金鹏, 杜梦麒, 王庆宏, 陈春茂, 徐春明

(中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 重质油全国重点实验室, 北京 102249)

摘要: 以来自市政污水处理厂和炼化污水处理厂的两种剩余污泥为研究对象, 对比分析了其在 600 °C 下制备的热解炭的性质、活化过氧乙酸 (PAA) 的性能及反应路径。结果表明, 两种热解炭均具有粗糙的表面形貌和丰富的元素种类, 相较于市政剩余污泥热解炭 (MS), 炼厂剩余污泥热解炭 (RS) 具有更高的比表面积 (123.5 m²/g) 和 sp² 杂化碳含量 (32.8%), 以及更大的孔体积 (0.26 cm³/g)。MS 对双酚 A (BPA) 几乎没有吸附作用, 其活化 PAA 降解 BPA 的反应速率常数 (k_{obs}) 仅为 0.025 min⁻¹; RS 则可吸附去除 33.6% 的 BPA, 其活化 PAA 降解 BPA 的 k_{obs} 为 0.729 min⁻¹, 且共存阴离子不抑制 BPA 降解。RS 通过电子转移过程 (ETP) 活化 PAA 降解 BPA, 其中 sp² 杂化结构形成的离域 π 电子是介导 ETP 的主要活性位点; MS 则通过表面 Fe (II) 活化 PAA 生成的 Fe (IV) =O 降解 BPA, 仅伴随微弱的 ETP 过程。产物分析显示, BPA 在两体系中均于溶液和热解炭表面同步发生降解: 热解炭表面主要通过聚合反应产生二聚体和三聚体; 在溶液反应中, MS/PAA 体系中 BPA 通过断键与开环反应生成小分子酸, 而 RS/PAA 体系中 BPA 发生断键与乙酸加成反应, 生成分子量更大的酯类化合物。本研究为炼厂剩余污泥热解炭在有机污染物治理中的应用提供了理论依据。

关键词: 炼厂剩余污泥; 热解炭; 过氧乙酸; 电子转移机制; 非自由基氧化

中图分类号: X 705; X 703

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-10

Performance and mechanism of peracetic acid activation by refinery sludge-derived pyrolytic char for bisphenol A degradation

CAO Yue, LI Zhuoyu, JIN Peng, DU Mengqi, WANG Qinghong, CHEN Chunmao, XU Chunming

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: Using two types of excess sludge derived from a municipal wastewater treatment plant and a petrochemical wastewater treatment plant as raw materials, this study comparatively investigated the properties of pyrolytic char prepared at 600 °C, as well as their performance and reaction pathways in activating peracetic acid (PAA). The results demonstrated that both pyrolytic char exhibited rough surface morphologies and diverse elemental compositions. Compared with municipal sludge-derived pyrolytic char (MS), refinery sludge-derived pyrolytic char (RS) possessed a higher specific surface area (123.5 m²/g), greater sp²-hybridized carbon content (32.8%), and larger pore volume (0.26 cm³/g). MS showed negligible adsorption capacity toward bisphenol A (BPA),

收稿日期: 2026-04-20 修回日期: 2026-05-29

通信作者: 李琢宇 (1992—), 女, 博士, 讲师, Lizyhit@163.com

第一作者: 曹越 (1993—), 男, 博士研究生, 2582157075@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22308382, 22578496); 中国石油大学 (北京) 科研基金资助 (2462024YJRC004); 碳中和联合研究院自主基金项目 (CNIF20240104)

引用本文: 曹越, 李琢宇, 金鹏, 杜梦麒, 王庆宏, 陈春茂, 徐春明. 炼厂剩余污泥热解炭活化过氧乙酸降解双酚 A 的效果与机制[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–10

Citation: CAO Yue, LI Zhuoyu, JIN Peng, DU Mengqi, WANG Qinghong, CHEN Chunmao, XU Chunming. Performance and mechanism of peracetic acid activation by refinery sludge-derived pyrolytic char for bisphenol A degradation[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–10

with a reaction rate constant(k_{obs}) of only 0.025 min^{-1} for BPA degradation via PAA activation. In contrast, RS achieved 33.6% BPA removal through adsorption alone, and exhibited a significantly higher k_{obs} of 0.729 min^{-1} for PAA-activated degradation. Moreover, the coexisting anions do not inhibit the degradation of BPA in the RS/PAA system. Mechanistically, RS activated PAA predominantly through an electron transfer process (ETP), in which delocalized π electrons associated with sp^2 -hybridized carbon structures served as the primary active sites. In comparison, MS activated PAA mainly via surface Fe(II), generating Fe(IV)=O species responsible for BPA degradation, accompanied by only a minor contribution from ETP. Product analysis revealed that BPA degradation occurred simultaneously in both the aqueous phase and on the surface of the pyrolytic char in both systems. On the pyrolytic char surface, polymerization reactions led to the formation of dimers and trimers. In the aqueous phase, BPA in the MS/PAA system underwent bond cleavage and ring-opening reactions to form small molecular acids, whereas in the RS/PAA system, BPA experienced bond cleavage followed by acetic acid addition, producing ester compounds with higher molecular weights. This study provides a theoretical basis for the application of refinery sludge-derived pyrolytic char in the treatment of organic pollutants.

Keywords: refinery excess sludge; pyrolytic char; peracetic acid; electron transfer process; non-radical oxidation

引 言

随着我国石油产业的快速发展,原油加工规模持续扩大,伴生污水的处理问题日益突出。炼化污水具有较高的有机污染负荷和复杂的有机污染组成。其中,酚类化合物是代表性有机污染物,种类繁多,通常来源于常减压蒸馏、催化裂化和碱洗汽油等生产过程,比如已有研究在常减压装置污水中检测出浓度高达 $100\text{--}200 \text{ mg/L}$ 的总酚^[1]。生化处理是削减炼化污水有机污染负荷的主要技术手段。但苯酚、甲酚等酚类化合物极性高、生物毒性高,难以被生化单元彻底去除,需进一步采取适配的深度处理技术;此外,受炼化污水复杂水质组成的影响,生化单元伴生剩余污泥通常具有含油量高,且富含石油烃、苯系物及多环芳烃(如蒽类)等疏水性有毒有害物质,处理处置难度更大^[2-4]。因此,开发能够同步实现剩余污泥减量化资源化与炼化污水中酚类深度去除的水处理技术具有重要的现实意义。

高级氧化技术可利用高活性自由基降解酚类化合物,是当前炼化污水深度处理领域的研究热点。其中,热解炭因原料来源广泛、制备成本低且催化活性高,是高级氧化过程中广泛使用的活化剂^[5]。已有研究以天津某市政污水处理厂剩余污泥为原料制备热解炭,发现其富含的生物质会在表面产生羧基($-\text{COOH}$)官能团,可诱导 H_2O_2 产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$),实现甲基橙的快速降解^[6];也有研究发现,市政剩余污泥热解炭可通过 sp^2 杂化结构活化过硫酸盐产生 $^1\text{O}_2$,实现磺胺甲噁唑的去除^[7]。相较于

市政剩余污泥,炼厂剩余污泥表面可能富集更加丰富的油类及复杂的芳香族有机污染物,其中烷烃、芳烃等易挥发组分在热解过程中能快速逸出促进孔道生成,使热解炭获得高比表面积;稠环芳烃则有助于高温下形成 sp^2 杂化碳结构,可能具有较强的电子供给能力与催化潜力。有研究利用茂名石化污水处理厂生化单元剩余污泥制备热解炭,其表面的 $\text{C}=\text{O}$ 结构可活化过硫酸盐生成 $^1\text{O}_2$ 高效降解苯酚^[8];辽河石化污水厂剩余泥制备的热解炭表面具有 $\text{O}-\text{H}$ 等活性位点,可催化臭氧产生 $\cdot\text{OH}$ 降解苯甲酸^[9]。上述研究表明,炼厂剩余污泥热解炭对多种氧化剂具有良好的活化效果,且活性位点及生成活性物种各异。因此,若将炼化污泥热解炭运用在炼化污水的高级氧化处理过程,可兼顾污泥减量化和污水难降解有机污染物的深度去除,实现“以废治废”的目标。

相较于过氧化氢、过硫酸盐和臭氧等常见的氧化剂,过氧乙酸($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$, PAA)作为一种新型绿色氧化剂,具有较高的氧化还原电位($1.385\text{--}1.748 \text{ V}$)和较低的 $\text{O}-\text{O}$ 键键能(159 kJ/mol),易被活化生成高活性的乙酰氧基自由基($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$),且其分解产物乙酸具有良好的环境相容性^[10]。同时,PAA 易与 $\text{C}=\text{O}$ 发生偶极作用,导致其更易被碳材料吸附^[11];且碳材料的 π 电子会注入到 PAA 的 σ^* 反键轨道中,削弱 $\text{O}-\text{O}$ 键,使其更容易断裂生成活性物种^[12]。因此,PAA 的活化所需条件与炼厂剩余污泥热解炭丰富的含氧官能团富电子结构特征高度契合。然而,对于炼厂剩余污泥热解炭

活化PAA的研究仍较为有限,其活化路径、关键活性位点及反应机制尚缺乏系统认识。基于此,本研究选择具有双苯环和双酚羟基结构的双酚A(BPA)为代表性酚类污染物,选择酚类污染物在炼化污水生化出水中的普遍赋存浓度10 mg/L作为BPA浓度,本研究系统解析了炼厂剩余污泥热解炭(RS)的特性、PAA活化性能及反应机制,并比较了其与市政剩余污泥热解炭(MS)活化PAA的反应活性位点及BPA的降解路径差异,以期为炼厂剩余污泥的资源化利用及难降解有机废水的高效处理提供理论依据与技术支撑。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

市政剩余污泥为取自华北某市政污水处理厂的二沉池浓缩污泥,炼厂剩余污泥取自东北某炼化企业污水处理车间的生化单元。双酚(BPA)、冰乙酸(HAc)、过氧化氢(H_2O_2)、浓硫酸、甲醇(MeOH)、硫酸钠(Na_2SO_4)、高氯酸($HClO_4$)、氢氧化钠(NaOH)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,纯度>99%。叔丁醇(TBA)、2,4-己二烯(2,4-HD)、咖啡因(CAF)、二甲基亚砷(PMSO)、二甲基砷(PMSO₂)、4-氯酚(4-CP)、苯酚(PE)、4-硝基苯酚(4-NP)、4-甲基苯酚(4-MP)、苯甲酸(BA)、硝基苯(NB)购自上海麦克林生化科技股份有限公司,均为分析纯。PAA采用HAc和 H_2O_2 (体积比3:2)反应配制,反应过程中加入质量分数3%的 H_2SO_4 催化反应。

1.2 热解炭的制备及表征方法

首先将污泥在105℃下干燥,然后均匀研磨并过60目筛。过筛后的污泥在管式炉(STGK-100-12,河南三特炉业科技有限公司)600℃的 N_2 氛围中热解4 h。升温速率设定为4℃/min, N_2 流量为1 L/min。

采用扫描电子显微镜(Quanta 200F, FEI, USA)测定热解炭材料的表面形貌和元素组成。采用ASAP 2000型加速比表面积及孔隙度测定仪(Micromeritics, Norcross, GA, USA)测定样品的比表面积和孔体积。利用拉曼光谱(XploRA PLUS, HORIBA Ltd, Japan)在532 nm处测量热解炭的缺陷程度。使用光电子能谱仪(ULVAC-PHI, Chanhassen, MN, USA)和Al K α 辐射($h\nu = 1486.6$ eV)获得的X射线光电子能谱

(XPS)来确定处于不同化学状态的元素比例。

1.3 实验方法

吸附实验在250 mL锥形瓶中进行,反应体积为200 mL。首先向反应体系中加入BPA,使其浓度达到10 mg/L,然后加入热解炭(浓度0.5 g/L)开始反应。在5、10、15、20、30、60、90、120 min时间点取样,经0.22 μm 滤膜过滤后检测。反应过程使用恒温搅拌水浴锅保持25℃,并以500 rpm的速度进行搅拌。

氧化实验在250 mL锥形瓶中进行,反应体积为200 mL。首先向反应体系中加入BPA,使其浓度达到10 mg/L,然后同时加入热解炭(浓度0.5 g/L)和PAA(浓度76 mg/L)开始反应。在0.5、1、1.5、2、5、10 min时间点取样,经0.22 μm 滤膜过滤后检测。反应过程使用恒温搅拌水浴锅保持25℃,并以500 rpm的速度进行搅拌。

1.4 分析检测方法

采用配备C18柱(Accucore aQ 2.6 μm , 150 mm $\times$ 2.1mm, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)的高效液相色谱(VQ-CORE-ISO-01, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)测定BPA浓度,流动相比比例65:35(甲醇:0.1%乙酸水溶液),流速1 mL/min,柱温为30℃,检测波长为275 nm。

电化学测试采用电化学工作站(CHI 97 660E, 上海辰华)进行开路电位(OCP)、计时电流($i-t$)实验。负载MS或RS的碳纸、铂丝和Ag/AgCl电极分别作为工作、辅助和参比电极。选择0.2 mol的 Na_2SO_4 作为电解液。双室电化学实验中分别将负载MS或RS的碳纸置于正极室和负极室。并在负极室中加入0.8 mg/L的BPA,在正极室加入浓度为15.2 mg/L的PAA。通过电流表连接正负极,并记录电流值,同时测定正极室和负极室中的PAA和BPA的浓度。

BPA的氧化产物通过液相色谱-质谱联用仪(LCMS-8045, Shimadzu Seisakusho Ltd., Japan)在-EST模式下进行鉴定。采用梯度洗脱程序进行分离,流动相由体积分数为0.05%氨水和甲醇组成,比例由开始的90:10 (v/v)在0-6 min内匀速下降至5:95 (v/v)并维持1 min,在7-7.5 min回调至90:10 (v/v)维持到10 min。

2 实验结果与讨论

2.1 市政剩余污泥热解炭和炼厂剩余污泥热解炭的表征分析

2.1.1 市政剩余污泥热解炭和炼厂剩余污泥热解炭的表面形貌 扫描电镜结果表明,市政剩余污泥热解炭(MS)和炼厂剩余污泥热解炭(RS)均呈现粗糙多孔的形貌(图 1(a)和(b)),其中 MS 表面有明显的盐

结晶颗粒,RS 表面呈现出明显的孔隙结构,与图 1(c)中其显示的高比表面积(RS 为 $123.5 \text{ m}^2/\text{g}$, MS 为 $20.5 \text{ m}^2/\text{g}$)和大孔体积(RS 为 $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$, MS 为 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$)的特质一致。MS 和 RS 的拉曼光谱拟合结果见图 1(d),两者的 I_D/I_G 分别为 3.75 和 4.17,表明 RS 具有更高的缺陷程度,表面电子分布更加不均,可能具有活化 PAA 的潜力^[13]。

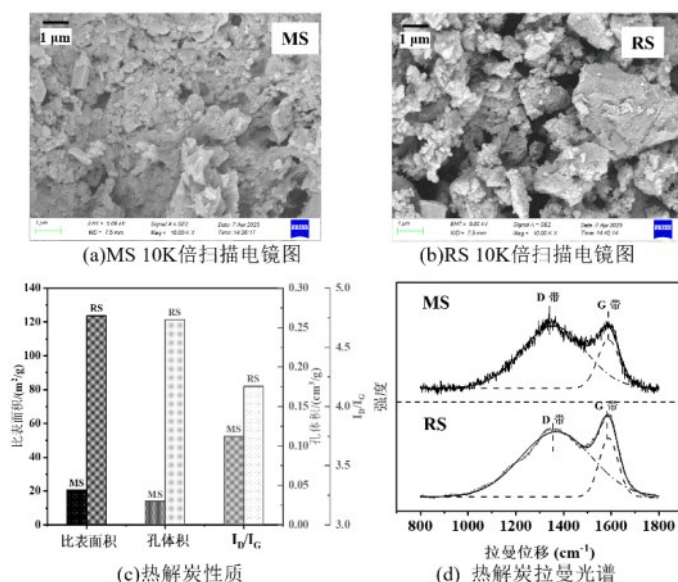


图1 MS和RS的表面形貌表征结果

Fig.1 Surface morphology characterization results of MS and RS

2.1.2 市政剩余污泥热解炭和炼厂剩余污泥热解炭的表面元素分析 两种热解炭的表面元素分布如图 2(a)所示。MS 和 RS 表面均检出 O、C、Al、Si、Zr、Fe、Ca 和 Mg 元素。其中 MS 表面的 Fe、Ca 元素含量分别为 12.3% 和 5.7%, 远高于 RS (2.5% 和 1.7%), 可能源于铁盐混凝剂投加和市政污水成分残留。此外, MS 中的 K、Na、P 和 N 元素含量分别为 1.6%、2.4%、7.1% 和 6.2%, 这些元素来源于市政污水中人类生活废物和洗护用品, 促进了 MS 表面结晶颗粒的形成, 但在 RS 中并未检出。RS 中 O、C、Al 和 Si 元素的含量分别为 37.5%、23.0%、12.7% 和 8.4% 远高于 MS (32.4%、15.2%、3.0% 和 3.7%), 可能来源于炼厂剩余污泥中的烃类、含氧有机物和矿物质的分解。

通过 XPS 分析元素的化学态可知, MS 和 RS 共检出 4 个 C 1s 特征峰, 分别是 sp^3 杂化的脂肪碳 C-C (284.9 eV)、 sp^2 杂化的芳香碳 C=C (284.4 eV)、羟基/醚基类 C-O (286.3 eV) 和羰基 C=O (287.8 eV) (图 2(b) 和 (c))。MS 中四个 C 1s 特征峰的占比依次为 55.5%、

29.3%、8.5% 和 4.1%, RS 中四个 C 1s 特征峰的占比依次为 53.9%、32.8%、8.1% 和 4.4%, 表明两种热解炭中 sp^3 和 sp^2 杂化碳均为主要组分, 且 RS 的 sp^2 杂化程度更高。因此, RS 具有较为丰富的富电子石墨结构, 有利于促进氧化剂活化。

热解炭表面 Fe 元素是活化 PAA 的重要潜在活性位点^[14-15]。MS 和 RS 的 Fe 2p 精细谱的特征峰主要为 Fe^{2+} 物种对应的 Fe $2\text{p}_{3/2}$ (709.20 eV) 及其卫星峰 (714.20 eV)、Fe $2\text{p}_{1/2}$ (722.87 eV) 及其卫星峰 (727.80 eV), 以及归属于 Fe^{3+} 的 Fe $2\text{p}_{3/2}$ (711.20 eV) 及其卫星峰 (716.20 eV)、Fe $2\text{p}_{1/2}$ (724.81 eV) 及其卫星峰 (729.81 eV) (图 2(e))^[16]。 Fe^{2+} 的存在表明污泥中残留的三价铁在热解过程中发生了还原反应。虽然 RS 中 Fe^{2+} 占比为 54.2%, 高于 MS 的 41.5%, 但其响应值明显低于 MS, 该现象与 MS 高含铁量一致。MS 和 RS 表面还检测出了 N 元素, 其中 N 1s 分为吡啶 N (398.6 eV)、吡咯 N (400.3 eV) 及石墨 N (401.9 eV) 三种特征形态(图 2(f))^[17]。RS 以吡啶 N 为主, 占比为 75.1%; MS 则以吡咯 N 和石墨 N 为主, 占比分别为

38.7%和12.6%。吡啶N和吡咯N的孤对电子会增加MS局部的电荷密度,增加表面电子分布的不均匀程度。

综上所述,MS和RS表面形貌及元素组成均存在较大差异。市政污水中的无机盐和含N有机质进入污泥相,Fe元素在混凝过程中引入污泥中,导致MS表面形成盐结晶颗粒、多种形态的N和Fe²⁺。RS

的元素组成不如MS丰富,但其具有高比表面积和孔体积,以及丰富的sp²杂化碳,石墨化程度更高。这可能是因为炼厂剩余污泥富集了炼化污水中的烃类和大分子稠环芳烃:烃类在热解初期的挥发促进了热解炭孔隙发育,大分子稠环芳烃的聚合热解促进了sp²杂化结构的生成。

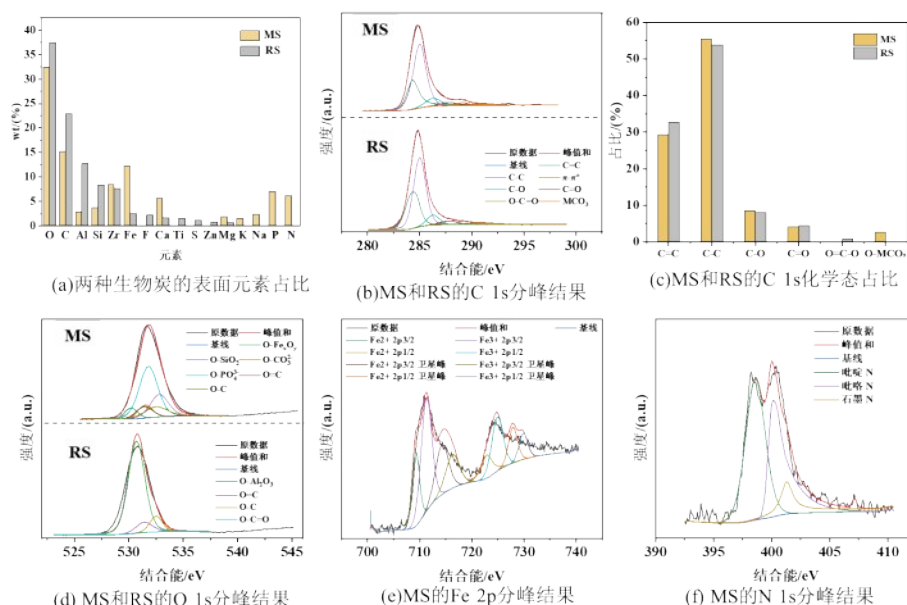


图2 MS和RS的表面元素和XPS分峰结果

Fig.2 Surface elemental analysis and XPS peak deconvolution results of MS and RS

2.2 市政剩余污泥热解炭和炼厂剩余污泥热解炭活化过氧乙酸的效果分析

为准确评估MS和RS对PAA的活化效果,首先对两种热解炭吸附BPA的能力进行分析。随着热解温度升高,MS对BPA的吸附去除率先降低后升高,600℃热解温度下MS对BPA的吸附去除率仅为4.5%;RS对BPA的吸附去除率随热解温度的升高而提高,600℃下RS对BPA的吸附去除率为33.6%,高于MS(图3(a))。这可能是因为RS的高比表面积提供了大量吸附界面,促进了sp²杂化碳与BPA形成 $\pi-\pi$ 堆叠^[18]。吸附平衡后,进一步分析MS和RS活化PAA降解BPA的性能差异。MS和RS活化PAA降解BPA的效果随热解温度的升高而增加。600℃热解温度下,MS/PAA体系在30 min内对BPA的降解率为61.3%,表观反应速率常数(k_{obs})为0.025 min⁻¹;RS/PAA体系在10 min则可完全降解BPA(图3(b)), k_{obs} 为0.729 min⁻¹,明显高于MS/PAA体系。虽然800℃热解温度下,MS活化PAA降解BPA的效果会进一步提升,但相同热解温度下,RS活化PAA对

BPA降解速率过快,BPA在2 min内完全降解,且该温度下RS对BPA的吸附去除率超高50%。为了避免吸附影响,以及保证实验操作得到的数据准确性,选择600℃热解温度下的MS和RS作为后续实验的研究对象。

pH对BPA降解的影响如图3(c)所示。MS/PAA和RS/PAA体系内BPA的 k_{obs} 均随pH升高呈现先升后降的趋势,反应的最优pH分别为7和5。由于实验测得的MS和RS的零电荷点(PZC)分别为7.6和5.4,而PAA的pKa约为8.2。当pH低于5.4时,两种热解炭表面及PAA均带正电,静电斥力导致反应速率较低;随着pH升高,去质子化的PAA⁻所占比例增加,与热解炭之间的静电吸引力增强,有利于PAA活化和BPA的降解;但当pH超过材料的PZC时,热解炭表面转为带负电,与PAA⁻相互排斥,导致 k_{obs} 下降^[19]。反应后,MS的Zeta电位从0.13下降到-4.21,RS的Zeta电位从-16.76下降到-25.56。这可能是因为热解炭在活化PAA过程中引入了-COOH和-OH等含氧官能团,易电离带负电使热解炭的Zeta

电位降低^[20]。不同阴离子对 MS/PAA 与 RS/PAA 体系的影响规律存在差异。 NO_3^- 和 HCO_3^- 使 MS/PAA 体系内 BPA 的 k_{obs} 降低到 0.008 min^{-1} 和 0.010 min^{-1} ,但除了 Cl^- 离子其他离子对 RS/PAA 体系内 BPA 的降解速率无明显影响(图 3(d))。 Cl^- 离子对 RS/PAA 体系的促进作用可能归因于其直接活化 PAA 形成 ClO^- ,进而转化成多种活性物种,协同参与 BPA 的降解^[21]。实验结果表明 RS/PAA 体系的水质适应能力更强,适用于炼化污水等含盐污水处理。

为综合评估两种体系对不同污染物的降解效果,分别选取带有供电子基团的苯胺(AN)、苯酚(PE)和 4-甲基苯酚(4-MP),弱吸电子基团的 4-氯苯酚(4-CP),以及强吸电子基团的硝基苯(NB)、对硝基苯酚(p-NP)和苯甲酸(BA)作为目标污染物。如图 3(e)、(f)所示,上述污染物在 RS/PAA 体系内的 k_{obs} 均高于 MS/PAA 体系,再次验证了 RS 对 PAA 的高效活化能力。将各污染物的 $\ln(k_{\text{obs}})$ 与其标准氧化半波电位($\varphi_{1/2}$)进行相关性分析可知,两体系中污染物的 $\ln(k_{\text{obs}})$ 与 $\varphi_{1/2}$ 均呈负相关,但 RS/PAA 体系中的相关系数 R^2 为 0.78,高于 MS/PAA 体系中的 0.57,表明 RS/PAA 体系的氧化效能受污染物电子得失能力的影响更加显著。因此,RS/PAA 体系表现出更强的氧化选择性。

综合上述分析可知,RS 相较于 MS 具有更好的 BPA 吸附能力和 PAA 活化能力。RS/PAA 体系在 pH 为 4~7 的范围内对 BPA 均表现出良好的降解效果,并对常见的芳香族难降解化合物表现出更高的氧化选择性,对复杂水质条件具有更强的适应性。

2.3 市政剩余污泥热解炭和炼厂剩余污泥热解炭活化过氧乙酸的反应机制分析

2.3.1 活性物种鉴别

RS/PAA 和 MS/PAA 体系的氧化选择性和水质背景适应性与产生的活性物种密切相关。首先通过淬灭实验对两种剩余污泥热解炭活化 PAA 的反应活性物种进行鉴别,以解析两种热解炭活化 PAA 的反应机制差异。已有研究表明,PAA 经活化主要产生 $\cdot\text{OH}$ 和有机自由基等活性物种^[22]。因此,选用 TBA 作为 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂($k_{\text{TBA}/\cdot\text{OH}}=6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)、2,4-HD 作为有机自由基淬灭剂开展研究($k_{2,4\text{-HD}/\text{CH}_3\text{C(O)OO}\cdot}=9.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[23-24]。如图 4(a)和(c)所示,TBA 和 2,4-HD 对 MS/PAA 和 RS/PAA 体系内的 BPA 降解均不存在抑制作用,表明 $\cdot\text{OH}$ 和有机自由基均不是参与 BPA 降解的主要活性物种。由于 MS 和 RS 表面还具有一定量 Fe(II) ,可能活化 PAA

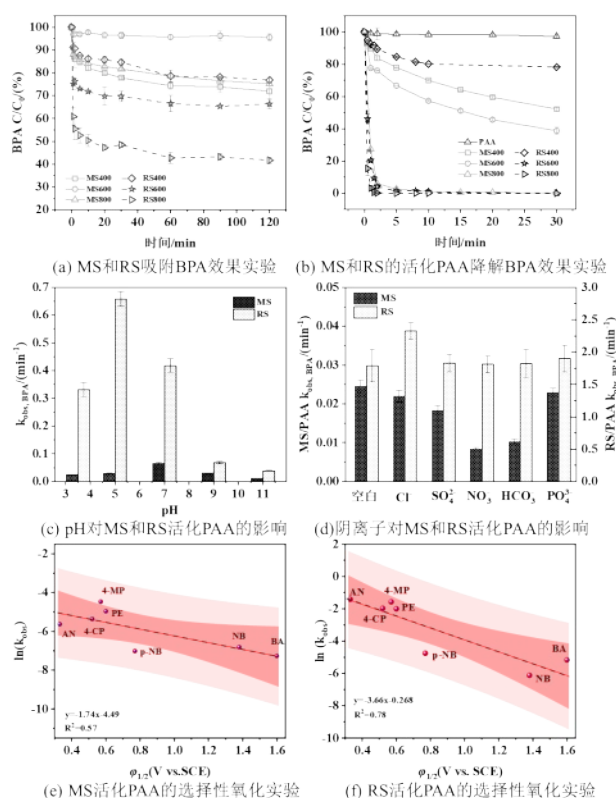
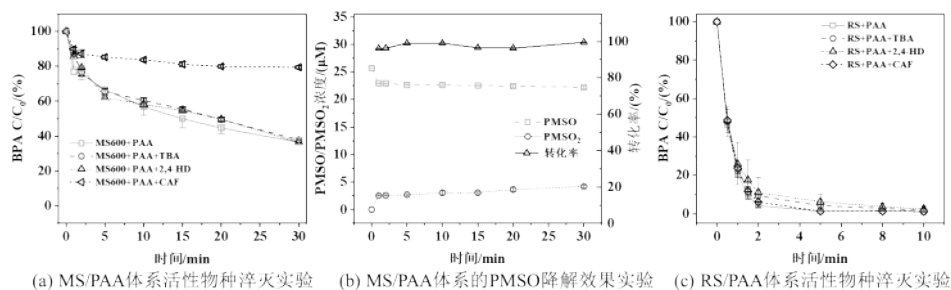


图3 RS和MS活化PAA的效果实验

Fig.3 Performance of RS and MS for PAA activation

产生 Fe(IV) 参与污染物降解。因此,采用 CAF 作为淬灭剂分析两个体系中 Fe(IV) 对 BPA 的降解贡献^[25]。加入 CAF 后,反应 30 min 内 MS/PAA 体系中 BPA 的氧化降解率下降至 20.5%,而 RS/PAA 体系中 BPA 降解没有影响。结果表明 MS/PAA 体系中 Fe(IV) 为贡献 BPA 降解的主要活性物种。此外,以 PMSO 作为目标物时,MS/PAA 体系内 Fe(IV) 的特异性产物 PMSO_2 的生成率高达 99.5% (图 4(b)),进一步证明为 MS 活化 PAA 主要产生 Fe(IV) 参与污染物降解^[26]。

自由基对 RS/PAA 体系中 BPA 的降解几乎没有贡献,表明 RS 活化 PAA 可能存在电子转移等非自由基氧化路径。通过电化学实验对电子转移过程进行分析。如图 5(a)所示,投加 PAA 后 MS 和 RS 负载电极的电位分别由 0.18 V 和 0.15 V 升高至约 0.64 V 和 0.70 V,说明 PAA 与两种热解炭电极均能发生界面电子转移。相较于 MS,RS 负载电极在投加 PAA 后的电位响应更高,表明其与 PAA 之间的界面电子转移作用更加强烈;投加 BPA 后 MS 和 RS 电极的电位分别下降了 0.011 V 和 0.042 V,说明加入 BPA 后界面电子转移过程被进一步抑制,可能与电极表面 PAA 消耗有关。其中 RS 负载电极的电位下



(a) MS/PAA体系活性物种淬灭实验 (b) MS/PAA体系的PMSO降解效果实验 (c) RS/PAA体系活性物种淬灭实验

图4 RS/PAA和MS/PAA体系的活性物种鉴别结果

Fig.4 Identification of reactive species in RS/PAA and MS/PAA systems

降更加显著,表明BPA更易与RS表面的PAA发生反应,说明PAA在RS表面的反应活性更强。计时安培电流($i-t$)实验表明(图5(b)),投加PAA可使MS和RS负载电极的电流分别升高至+1.82 mA和+3.30 mA,进一步说明RS向PAA传递电子的能力更强;加入BPA后MS和RS负载电极的电流分别下降了0.15 mA和0.23 mA,表明电子可由BPA传递至热解炭负载电极。由于RS对BPA的吸附效果更佳,可富集更多BPA分子在其表面与PAA发生反应,因此其电流下降更为显著。

为进一步验证RS/PAA体系中电子转移路径的主导作用,通过双室电解池体系将PAA与BPA分别置于独立反应池中,以避免二者直接发生接触氧化或产生自由基参与BPA降解^[27]。如图5(c)所示,RS负载电极的双室电解池体系的电流强度为45 μ A, PAA和BPA的浓度在反应过程中分别下降了79.2%和47.5%,表明RS可通过介导BPA和PAA间的电子转移实现BPA的降解去除。与传统自由基氧化过程相比,电子转移路径对阴离子及淬灭剂干扰不敏感,但对污染物的供电子能力更为依赖^[28],与前文RS/PAA体系更强的水质适应性和污染物降解选择性结果一致。相比之下,MS负载电极的双室电解池体系的电流强度为8.2 μ A, PAA和BPA的浓度分别下降了16.0%和4.0%(图5(d)),表明MS介导电子传递的作用有限,体系中BPA降解主要活性物种为Fe(IV)。

2.3.2 活性位点鉴别 RS与MS对PAA的活化途径差异与其自身组成与结构特征密切相关。对比反应前后两种热解炭的表面特性差异,以分析其参与PAA活化的关键活性位点。XPS结果显示,反应后MS表面Fe²⁺的相对含量由41.5%下降至5.3%(图6(a)),表明Fe²⁺是活化PAA的主要活性位点,与Fe(IV)为主要活性物种的结果一致,具体活化过程如式(1)所示^[29]。而RS中Fe²⁺相对含量仅从54.2%下降

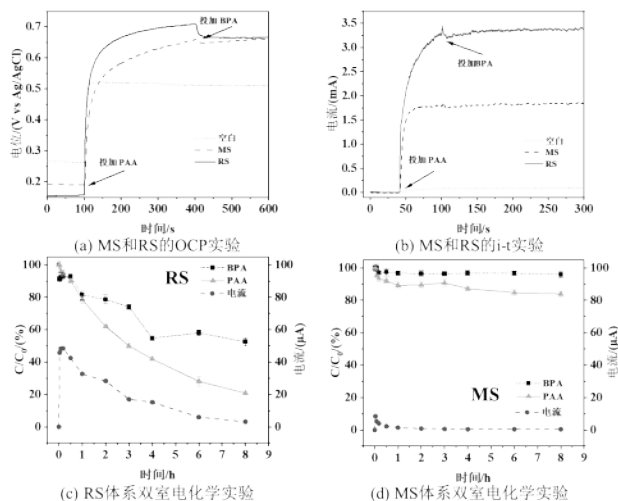


图5 MS和RS的电化学行为表征与自由基检测

Fig.5 Electrochemical characterization and radical detection of MS and RS

至45.8%,表明其并对PAA活化的贡献度不大。尽管N元素常被认为可通过调控电子结构促进PAA活化,但结合前述自由基淬灭实验结果,两个体系中未通过诱导自由基生成的方式发挥主导作用^[30]。



反应后RS中C=C结构占比下降5.25%,明显高于MS中的1.29%(图6(c)和(d)),说明RS表面sp²碳结构在反应过程中的参与程度更高,可能是介导PAA与BPA电子转移的关键活性位点。sp²杂化C=C结构具有离域 π 电子体系,一方面可通过 $\pi-\pi$ 相互作用增强对BPA的吸附富集,另一方面可作为电子传递介质促进PAA与BPA之间的界面电子转移。这一结果与前文RS表现出的较强吸附能力及电子转移特征相一致。此外,结合O元素化学态变化发现,反应后MS的C-O官能团仅从6.5%增加到8.5%,而反应后RS的C-O官能团增加明显,从10.4%增加至59.4%,表明两种热解炭表面的C-O键增加。这可能与活化过程中PAA在炭表面的芳香环、缺陷位或边缘碳上引入C-O,以及降解中间产物的沉积

有关^[31]。

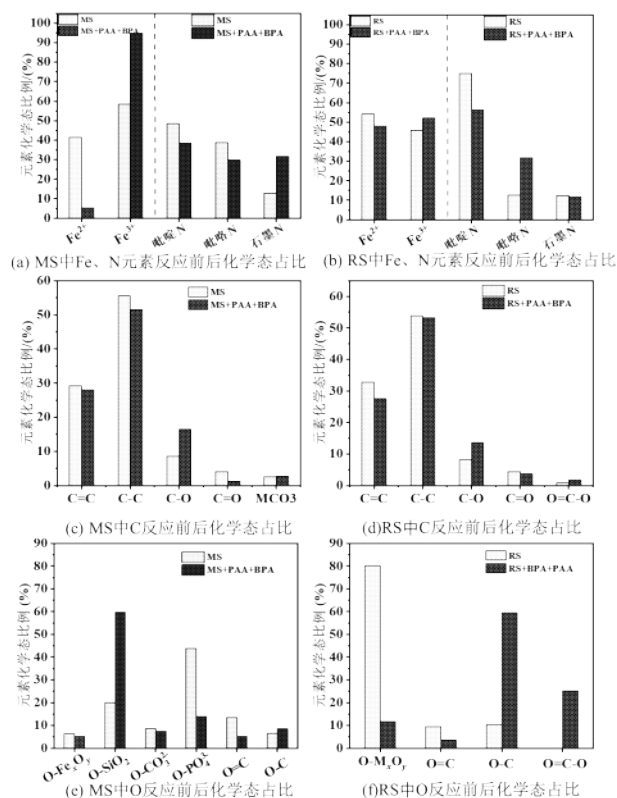


图6 RS和MS的活性位点分析

Fig.6 Active site analysis of RS and MS

2.4 BPA的降解产物分析

通过液相色谱对两种体系中BPA的降解产物进行分析。由于存在非均相催化氧化作用,对溶液中和热解炭表面富集的中间产物分别进行检测,以获得完整的BPA降解路径。在MS/PAA体系中共发现7类降解中间产物。其中在溶液中检出P1:BPA羟基化产物、P2:4-异丙基邻苯二酚、P3:4-异丙烯基-1,2-苯醌、P4:草酸和P5:富马酸;在热解炭表面洗脱出产物P6:BPA二聚体和P7:BPA三聚体。因此,MS/PAA体系内,BPA主要存在图7所示的两条降解路径:在代表溶液反应的途径I中,BPA主要通过Fe(IV)参与的断键和开环等反应逐步降解为小分子酸以发生矿化过程;在代表表面反应的途径II中,BPA主要发生分子加成反应生成二聚体和三聚体沉积在热解炭表面,这也是反应后MS表面C-O官能团占比上升的原因。ECOSAR结果显示,液相产物中除了P1的毒性强于BPA,其他中间产物的毒性更低,表明MS/PAA体系在降解BPA时会有高毒性的中间产物产生,但会进一步分解形成低毒性产物。虽然炭表面附着中间产物的毒性强于BPA,但其可随热解炭一起从水中脱除,对水质不产生影响。

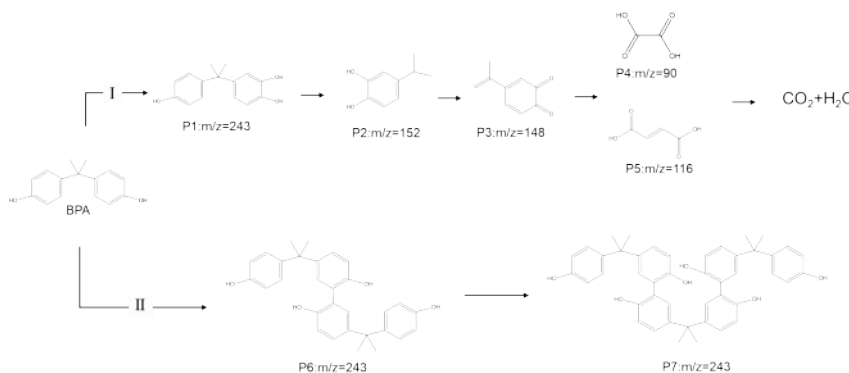


图7 MS/PAA体系中BPA的降解路径

Fig.7 Proposed degradation pathways of BPA in the MS/PAA system

RS/PAA体系中共检测到了11种BPA降解中间产物,产物种类较MS更加丰富。其中在液相发现了P1:4-异丙基邻苯二酚、P2:为环己二醇的二乙酸酯、P3:双环己酮的酯化加成二聚体和P4:环己酮的二乙酸酯;在热解炭表面发现了P5-P7:脂环结构或苯氧基在BPA上的加成产物,以及P8-P11:BPA的多聚体。因此,RS/PAA体系内BPA主要存在图8所示的两条降解路径:不同于MS/PAA体系中BPA在溶液相的逐步矿化,RS/PAA体系中BPA的溶液反

应(途径I)主要通过逐步氧化、开环和酯化生成中大分子脂环族产物;RS/PAA体系中BPA的表面反应(途径II)与MS体系相似,主要通过RS表面发生分子间偶联生成大分子量的聚合物。两个体系降解产物的差异表明,高价铁更倾向于使污染物断键开环进而逐步矿化,电子转移途径则有利于使污染物发生偶联聚合反应。ECOSAR结果显示,RS/PAA体系中液相中间产物的毒性均低于BPA,且毒性随降解过程逐渐降低。而炭表面中间产物的毒性较高,

与MS/PAA体系相似。

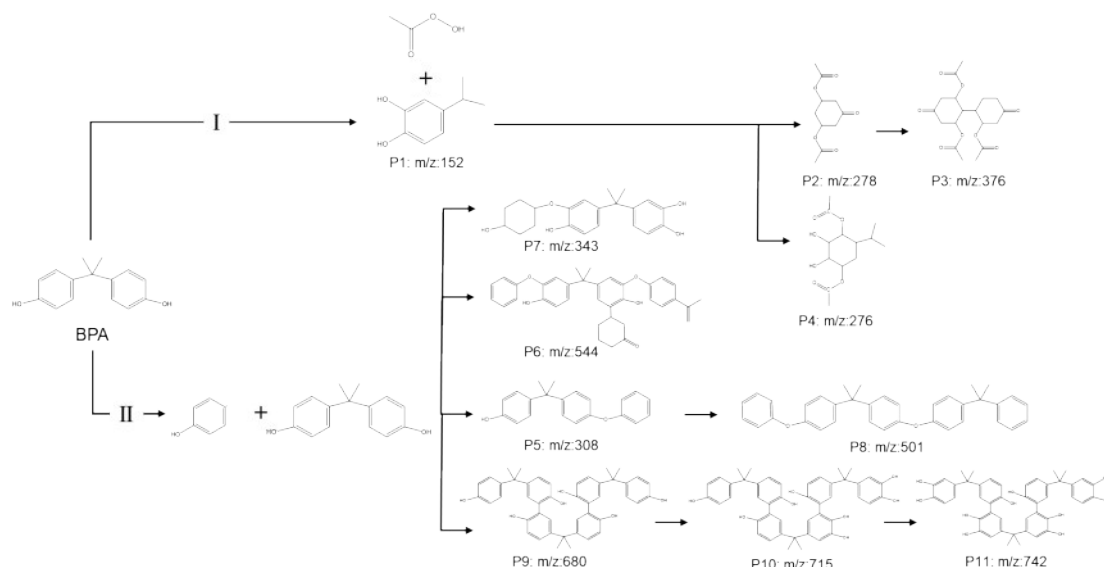


图8 RS/PAA体系中BPA的降解路径

Fig.8 Proposed degradation pathways of BPA in the RS/PAA system

3 结论

(1)RS与MS均具备粗糙多孔的表面形貌和丰富的元素组成,但理化性质差异显著:RS的比表面积($123.5 \text{ m}^2/\text{g}$)、孔容($0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$)和 sp^2 杂化碳含量(32.8%)均显著高于MS ($20.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、29.3%),表面缺陷程度更高($I_0/I_c=4.17$);MS表面Fe元素含量丰富,其中 Fe^{2+} 占比达41.5%,同时具备吡啶N和吡咯N等含氮官能团,主要来源于污水组成及处理药剂使用。

(2)RS对BPA的吸附去除率达33.6%,远高于MS的4.5%;BPA在RS/PAA体系内的氧化降解反应速率常数为 0.729 min^{-1} ,约为MS/PAA体系的29倍;受等电点影响,RS/PAA和MS/PAA降解BPA的最优pH分别为5和7; NO_3^- 和 HCO_3^- 对MS/PAA体系降解BPA有明显的抑制作用,而RS/PAA体系中BPA降解不被无机阴离子抑制;RS/PAA体系中对常见芳香族有机污染物具有更强的氧化选择性。

(3)两种热解炭活化PAA的反应机制、核心活性位点及BPA降解路径存在本质差异。MS以 Fe^{2+} 为关键活性位点,通过活化PAA生成 Fe(IV)=O 主导BPA降解,仅伴随微弱的电子转移过程;RS则以 sp^2 杂化 C=C 结构为关键活性位点,通过离域 π 电子介导的电子转移机制主导反应。BPA在两体系中均存在溶液和表面两条降解途径:BPA在热解炭表面主要通过偶联反应生成多聚体;在溶液反应中,MS/

PAA体系产生的 Fe(IV)=O 更倾向于使BPA断键、开环并逐步矿化,而RS/PAA体系的电子转移途径则使BPA发生断键及乙酸加成反应,生成脂环族酯类产物。

参考文献

- [1] 程丽华,陈建军,张钧正,等.新型生物氧化反应器的技术开发与应用研究[J].广东化工,2011,38(2):68-70,94.
Cheng L H, Chen J J, Zhang J Z, et al. Study on the technology development and application of biological oxidation reactor[J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38(2): 68-70, 94.
- [2] 许文武,孟菁,胡威,等.5种酚类化合物对3种水生生物的毒性作用[J].环境化学,2011,30(10):1751-1757.
Xu W W, Meng J, Hu W, et al. The toxic effects of five phenol compounds to three different aquatic organisms[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(10): 1751-1757.
- [3] 李娟英,赵庆祥,江敏.苯酚及其衍生物对氨氮生物硝化的抑制研究[J].环境工程学报,2008,2(1):27-30.
Li J Y, Zhao Q X, Jiang M. Inhibition of phenol and its derivatives on ammonia nitrification[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(1): 27-30.
- [4] Chand P, Dutta S, Mukherji S. Slurry phase biodegradation of heavy oily sludge and evidence of asphaltene biotransformation[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 324: 116315.
- [5] Bai X, Zhang Y C, Shi J, et al. A new application pattern for sludge-derived biochar adsorbent: Ideal persulfate activator for the high-efficiency mineralization of pollutants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 419: 126343.
- [6] Tang X J, Lei Y Y, Yu C Y, et al. Highly-efficient degradation of organic pollutants by oxalic acid modified sludge biochar: Mechanism and pathways[J]. Chemosphere, 2023, 325: 138409.
- [7] Pei X Y, Ren H Y, Xing D F, et al. Electron transfer mechanism

- of peroxydisulfate activation by sewage sludge-derived biochar for enhanced degradation of sulfamethoxazole[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2021, **7**(9): 1563–1575.
- [8] Liu W J, Nie C Y, Li W L, et al. Oily sludge derived carbons as peroxymonosulfate activators for removing aqueous organic pollutants: Performances and the key role of carbonyl groups in electron-transfer mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **414**: 125552.
- [9] Liu L, Li Y, Yoza B A, et al. A char-clay composite catalyst derived from spent bleaching earth for efficient ozonation of recalcitrants in water[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **699**: 134395.
- [10] Wang Z P, Wang J W, Xiong B, et al. Application of cobalt/peracetic acid to degrade sulfamethoxazole at neutral condition: efficiency and mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(1): 464–475.
- [11] Li L J, Zhao J L, Zhao X D, et al. Insight into the mechanism of peracetic acid activation by corn straw-derived biochar as efficient green activator mediating electron transfer: Crucial role of carbonyl functional group[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, **354**: 129005.
- [12] Miao F, Cheng C, Ren W, et al. Dual nonradical catalytic pathways mediated by nanodiamond-derived sp^2/sp^3 hybrids for sustainable peracetic acid activation and water decontamination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, **58**(19): 8554–8564.
- [13] Santra P, Ghaderzadeh S, Ghorbani-Asl M, et al. Strain-modulated defect engineering of two-dimensional materials[J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2024, **8**: 33.
- [14] Yang J B, Cai N S, Li Z S. Reduction of iron oxide as an oxygen carrier by coal pyrolysis and steam char gasification intermediate products[J]. *Energy & Fuels*, 2007, **21**(6): 3360–3368.
- [15] Ma D L, Yi H, Yang S, et al. Coordination chemistry driven transition metal-mediated peracetic acid activation in advanced oxidation processes: Mechanisms, influencing factors, and environmental applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, **529**: 172583.
- [16] Zhang Y H, Liu G B, Xue Y Z, et al. Boron promoted Fe^{3+} /peracetic acid process for sulfamethazine degradation: Efficiency, role of boron, and identification of the reactive species[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, **135**: 72–85.
- [17] Yang S M, Zhang L H, Duan F. Effects of acid pickling and nitrogen doping on the biochar-NO reaction performance of different biochars under high O_2 conditions[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2022, **103**: 128–137.
- [18] Rani S, Sabharwal H, Kumar P, et al. Comparative behavior of carbon-based materials for the removal of emerging bisphenol A from water: adsorption modelling and mechanism[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2024, **25**: 101121.
- [19] Shen P, Hou K J, Chen F, et al. Ultra-rapid and long-lasting activation of peracetic acid by Cu-Co spinel oxides for eliminating organic contamination: Role of radical and non-radical catalytic oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **463**: 142344.
- [20] Atchabarova A A, Abdimomyn S K, Abduakhytova D A, et al. Role of carbon material surface functional groups on their interactions with aqueous solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, **922**: 116707.
- [21] Liu T C, Xiao S Z, Li N, et al. Selective transformation of micropollutants in saline wastewater by peracetic acid: the overlooked brominating agents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, **57**(47): 18940–18949.
- [22] Liu F F, Zou Y B, Liang H B, et al. Trace Co(II) triggers peracetic acid activation in phosphate buffer: New insights into the oxidative species responsible for ciprofloxacin removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, **467**: 133638.
- [23] Wu W, Zhu S S, Huang X C, et al. Determination of instinct components of biomass on the generation of persistent free radicals (PFRs) as critical redox sites in pyrogenic chars for persulfate activation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(11): 7690–7701.
- [24] Miao F, Yue X T, Cheng C, et al. Insights into the mechanism of carbocatalysis for peracetic acid activation: Kinetic discernment and active site identification[J]. *Water Research*, 2022, **227**: 119346.
- [25] Al Masud M A, Kim D G, Shin W S. Highly efficient degradation of phenolic compounds by $Fe(II)$ -activated dual oxidant (persulfate/calcium peroxide) system[J]. *Chemosphere*, 2022, **299**: 134392.
- [26] Wang L H, Wei J, Li Y N, et al. A state-of-the-art review on heterogeneous catalysts-mediated activation of peracetic acid for micropollutants degradation: Classification of reaction pathways, mechanisms, influencing factors and DFT calculation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **477**: 147051.
- [27] Sun X H, Yang N, Dong H, et al. In-situ electrochemical synthesis of heteroatoms-doped reduced graphene oxide toward nonradical degradation of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **471**: 144834.
- [28] Yan H C, Lai C, Liu S Y, et al. Insight into the selective oxidation behavior of organic pollutants via $Ni-N_4-C$ mediated electron transfer pathway[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **473**: 145253.
- [29] Peng G L, Yan Y T, Qi C D, et al. Mechanistic insights into peracetic acid activation by iron-biochar composites prepared at low and high temperature for enhanced contaminant degradation: Selective reactive species generation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **512**: 162165.
- [30] Wang L H, Wei J, Huo J K, et al. Harnessing electronically core-shell CoFe alloy-carbon from Prussian blue analogues for efficient pollutant abatement via peracetic acid activation: Dual reactive species generation and synergistic mechanisms[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, **371**: 125284.
- [31] Nguyen T K T, Nguyen T B, Chen C W, et al. Boosting acetaminophen degradation in water by peracetic acid activation: a novel approach using chestnut shell-derived biochar at varied pyrolysis temperatures[J]. *Environmental Research*, 2024, **252**: 119143.