



光卤石修饰生物炭活化过硫酸盐修复有机污染土壤

李嘉鑫, 申龙飞, 任更波, 马小东✉

河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401

摘要 过硫酸盐(PS)氧化技术被广泛应用于有机污染物土壤的修复,其中高效、环境友好型非均相催化剂的研发一直是PS氧化技术研究的热点和难点。天然矿物光卤石(CA)本身无法有效活化PS,但将其负载在生物炭上制备的复合催化剂CA-CS能够大幅提高生物炭的催化性能。研究表明,CA-CS的最佳添加量为土壤质量的0.5%,最佳PS浓度以及反应时间分别为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和12 h,该条件下对土壤中苯酚的降解率为94.1%。猝灭实验和电化学表征表明,苯酚、CA-CS、PS构成一个电子供体-电子导体-电子受体的三元络合体系,在CA-CS催化作用下,PS可以更快地从苯酚提取电子,通过电子转移路径对苯酚进行降解。此外,氧化后土壤的粒径显著降低,且土壤的化学组成未发生明显变化。本研究旨在为实际工程应用中修复有机污染土壤提供一种高效、绿色的非均相催化剂。

关键词 有机污染土壤;土柱实验;过硫酸盐;生物炭;电子转移

有机污染土壤因其对生态环境和人类健康的危害一直是国内外关注的热点。化学氧化作为一种修复效率高、修复周期短、修复成本低的技术^[1],常用于修复有机污染土壤。其中,基于过硫酸盐(persulfate, PS)的化学氧化技术具有氧化效率高、化学性质稳定、反应条件温和等优点^[2],被广泛用于有机污染土壤的氧化修复。PS通过催化可以产生具有强氧化性的自由基,如硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)以及超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)^[3]。其中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化还原电位高(2.6~3.1 V),且半衰期($t_{1/2}=30\sim40\text{ }\mu\text{s}$)比 $\cdot\text{OH}$ 更长($t_{1/2}\leq 1\text{ }\mu\text{s}$)^[4],使其更易与有机污染物接触反应。催化PS还能够生成非自由基物种,如单线态氧($^1\text{O}_2$)^[5]。此外,PS还能够通过电子转移直接降解有机污染物^[6]。PS的活化方法可分为两大类:均相活化(如热活化、碱活化、过渡金属离子活化等^[7-9])和非均相活化(如三氧化二铁、钴氧化铁等)。然而,均相活化在实际应用中通常具有局限性(需要额外持续提供能量、pH工作区间窄等^[10]),因此,研发高效、低成本的非均相催化剂是目前基于PS化学氧化技术的研究重点和热点。

生物质(如:玉米秸秆、稻壳、厨余垃圾等)热解生成的生物炭(biochar, BC),是一种新兴的PS非均相催化材料,具有原料来源广泛、催化效果好、制备工艺简单及环境友好等优点^[11]。生物炭含有许多含氧基团(如羧基、羟基等),有研究表明,这些含氧基团有助于生物炭催化PS生成自由基降解有机污染物^[12]。然而,仅通过生物质热解产生的生物炭,对PS的催化效果并不尽如人意。研究发现,将过渡金属(如:Fe(II)、Mn(II)、Cu(II)等)负载在生物炭上,不仅能大幅提高生物炭对PS的催化能力,还能减少金属离子的浸出^[13]。LI等^[10]通过制备FeMn@BC催化PS降解土壤中的噻虫啉,结果表明,FeMn@BC通过自由基途径对噻虫啉的去除率为92.5%,且土壤中微生物的酶活性也有所提高。ZHAO等^[14]制备了CuFeO@Biochar用于催化PS降解土壤中的邻硝基氯苯,发现超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)能够促进Cu(I)/Cu(II)和Fe(II)/Fe(III)循环,从而激活PS生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 降解邻硝基氯苯。然而,过渡金属基生物炭在应用中仍存在以下问题:1)过渡金属(如:Mn、Cu等)不可避免地会进入土壤,过渡金属在土壤中积累到一定浓度会

收稿日期:2023-11-08;录用日期:2023-12-25

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2020YFC1808603);国家自然科学基金资助项目(22106037,21876042);河北省重点研发计划资助项目(21374204D,22374206D)

第一作者:李嘉鑫(1998—),男,硕士研究生, Lijxhebut@163.com ✉通信作者:马小东(1972—),男,博士,教授, maxd@hebut.edu.cn

对动植物和人类健康造成危害；2) 过渡金属基生物炭的催化效率易受环境因素影响，如在碱性土壤中使用铁基催化剂会使铁物种沉淀，进而导致生物炭的催化活性降低^[15]。上述问题使过渡金属基生物炭在实际应用中受到限制，因此，研发一种高效、环境友好型的金属-生物炭复合催化剂活化过硫酸盐修复有机污染土壤具有重要意义。

综上所述，本研究将富含 K^+ 、 Mg^{2+} 的天然矿物光卤石 (carnallite, CA) 负载在生物炭上制备复合催化剂 CA-CS。光卤石本身无法有效活化过硫酸盐，将其负载在生物炭上是提高生物炭催化性能的关键。在土柱实验中，以具有高毒性、强挥发性和低生物降解性的苯酚作为污染物，以 CA-CS 作为催化剂高效催化氧化剂 PS 修复苯酚污染土壤。还探究了 CA-CS 添加量、PS 浓度、反应时间对土柱中苯酚降解效果的影响，以及 CA-CS 催化 PS 对土壤理化性质的影响。此外，还对 CA-CS 催化 PS 降解土壤中苯酚的机理进行了探究。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1) 实验原料。玉米秸秆取自天津市边某农村地区，光卤石购自兰州市某地，实验过程中所用水均为去离子水 (电阻率 $\geq 18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)，玉米秸秆热解所用 N_2 和 CO_2 纯度均为 99.9%，实验所用药品有过硫酸钠 ($Na_2S_2O_8$)、苯酚 (C_6H_6O)、甲醇 (CH_3OH)、L-组氨酸 ($C_6H_9N_3O_2$)、碘化钾 (KI)、碳酸氢钠 ($NaHCO_3$)，均为分析纯；甲醇 (CH_3OH) 为色谱级。

2) 供试土壤。供试土壤取自天津市某地，采集深度为 20~30 cm，去除石块、动植物残体与杂物后，将土壤置于冻干机中真空风干、研磨、过 60 目筛保存待用。以苯酚作为污染物，将 200 mg 苯酚溶于 0.8 L 甲醇中，其浓度为 $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将苯酚溶液加入到 1 kg 上述空白土壤中 (液固比为 1:0.6, w/v)，将其放置在室温下每小时手动搅拌，持续 12 h，使苯酚分散均匀。之后将染毒土壤置于通风橱中使甲醇完全挥发，收集土壤样品并在 4 ℃ 下储存，土壤中苯酚的理论浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在不同位置取样测定染毒土壤中苯酚的平均浓度为 $170\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤理化性质如表 1 所示。

1.2 实验方法

1) 实验装置。定制内径为 4 cm，高 20 cm 的亚克力柱，每 5 cm 处分段便于取样，从上到下依次为分段 I、分段 II、分段 III、分段 IV。用蠕动泵从柱子下端注入 PS 溶液，从最上端收集流出的溶液。土柱实验能够更好地模拟修复有机污染土壤，并为实际工程应用提供更准确的数据，例如污染物的迁移和分布、土质变化以及实际应用中的参数条件。实验装置示意图如图 1 所示。

2) CA-CS 制备。将玉米秸秆 (corn stalk, CS) 清洗风干后，于烘箱中 105 ℃ 干燥，再用粉碎机粉碎并过 80 目筛备用。将光卤石和玉米秸秆按 1:9 的质量比加入 100 mL 去离子水中，于室温下搅拌 6 h，之后转移到烘箱中 105 ℃ 烘至水分完全蒸发。将混合物料置于管式炉中程序升温热解，

表 1 土壤理化性质
Table 1 Soil physical and chemical properties

参数	数值	单位
TOC	21.8	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
pH (水土比=2.5:1)	7.62	—
平均粒径	88.7	μm
比表面积	0.396	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
硅	12.19	$\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$
氧	39.06	$\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$
镁	1.10	$\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$
铝	5.06	$\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$
钾	1.42	$\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$
钙	4.48	$\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$
铁	3.35	$\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$

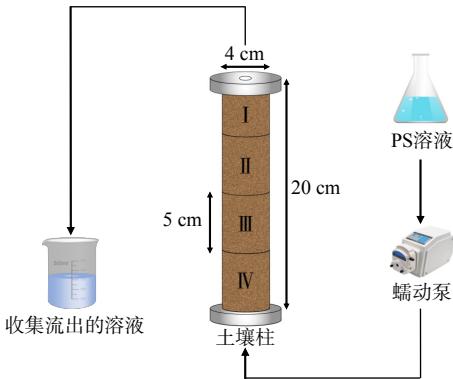


图 1 CA-CS 复合催化剂活化 PS 降解土壤中苯酚装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the device for phenol degradation in soil using PS activated with CA-CS composite catalyst

先将热解气氛设为 N_2 , 以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 然后切换热解气氛为 CO_2 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 1 h , 最后在 N_2 气氛下冷却至室温。其中, N_2 与 CO_2 流量均为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。所得生物炭材料记为 CA-CS, 研磨过 100 目筛备用。制备未掺杂光卤石的生物炭材料作为对照, 制备条件同上, 记为 BC。

3) 土壤渗透性测定。将亚克力柱组装好并保持竖直状态, 并在柱子底部装入足量的石英砂防止土流失, 向柱子中加入 200 g 苯酚污染土壤并将其夯实, 经测试装填深度为 13.5 cm。将 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PS 溶液加入柱子中, 使液面高度达到 5 cm, 之后持续将置于天平上的 PS 溶液加入土柱中, 使液体深度始终保持 5 cm, 按一定的时间间隔读取剩余液体质量, 计算每分钟向土柱中加入的液体质量, 由此计算出渗透系数 k 。采用公式 (1) 进行计算。

$$k = m/\rho s \quad (1)$$

式中: m 为每分钟加入的液体的质量 ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$), ρ 为加入液体的密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), s 为亚克力柱内部的横截面积 (cm^2)。经测定, PS 溶液在苯酚污染土壤中的渗透系数为 $1.64\times 10^{-4}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 属于低渗透性土壤 (图 1)。

4) 土柱实验。将不同质量的 CA-CS 与 300 g 苯酚污染土壤混合均匀待用。将苯酚污染土壤加入亚克力柱中, 在柱子上下层铺设 2 cm 石英砂, 以保证水流的均匀分布, 防止土流失。用蠕动泵从最柱子最下端注入 PS 溶液, 液体流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 从最上端收集流出的 PS 溶液, 于 3、4、8、12、24 h 取样测定出水中苯酚含量。反应结束后将土壤分段, 土样冷冻干燥后提取测定每段中剩余苯酚含量。选用无水甲醇提取土壤中的苯酚, 在 100 mL 锥形瓶中将甲醇与苯酚污染土壤混合 (液固比为 6:1, v/w), 以封口膜封口, 用恒温振荡器 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 震荡 15 min, 速率为 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜待测。其中, 计算公式如式 (2)、(3)、(4) 所示。

$$\text{土壤残留率} = \frac{\text{土壤中剩余苯酚含量}}{\text{反应前土壤中苯酚含量}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{洗脱率} = \frac{\text{随PS溶液流出的苯酚含量}}{\text{反应前土壤中苯酚含量}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{降解率} = \frac{\text{CA-CS催化PS降解的苯酚含量}}{\text{反应前土壤中苯酚含量}} \times 100\% \quad (4)$$

1.3 分析方法

选用高效液相色谱仪 (Agilent 1260 II, 美国安捷伦科技有限公司) 测定苯酚浓度, 色谱柱型号为 C18 柱 ($4.6\text{ mm}\times 150\text{ mm}$, $4\text{ }\mu\text{m}$)。苯酚测试条件: 进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$, 流动相为甲醇:水=60:40, 流速为 $0.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温保持在 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 检测器为紫外可见吸收检测器, 检测波长 270 nm 。

选用激光粒度仪 (Mastersizer 2000, 英国马尔文公司) 对土壤粒径进行测试。具体的过程包括: 开机预热 15~20 min, 开启气体系统, 设置 sop 测试程序, 在样品池中添加样品, 运行 sop 测试程序进行测试。sop 程序已经预先设置了测试条件 (如折射率、测试时间等)。测试结束后, 获得土壤样品在 $0.01\sim 1\text{ }000\text{ }\mu\text{m}$ 范围内不同子区间的体积百分比。

选用分光光度计 (UV-1801, 北京市北分瑞利分析仪器公司) 测定反应过程中 PS 溶液的浓度变化。取 1 mL 待测液, 加入 1 mL A 液 ($5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液) 和 1 mL B 液 ($100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KI 溶液), 再向其中加入 2 mL 去离子水定容至 5 mL 待测, 检测波长为 400 nm 。

选用扫描电子显微镜 (JSM-7610F, 日本电子株式会社公司) 对生物炭材料及土壤形貌进行分析。测试电压为 3.0 kV , 样品在表征之前喷金处理 60 s, 再进行检测。

选用总有机碳分析仪 (Shimadzu TOC-L, 岛津企业管理 (中国) 有限公司) 对土壤中总有机碳含量进行测定。

选用 X 射线光电子能谱仪 (K-Alpha, 美国 Thermo Scientific 公司) 对生物炭材料及土壤中元素进行分析。取适量样品压片后, 贴于样品盘上, 将样品放进样品室中, 在样品室的压力小于 $2.0\times 10^{-7}\text{ mbar}$ 时, 将样品送入分析室, 光斑大小为 $400\text{ }\mu\text{m}$, 工作电压 12 kV , 灯丝电流 6 mA ; 全谱扫描通能为 150 eV , 步长 1 eV ; 窄谱扫描通能为 50 eV , 步长 0.1 eV 。

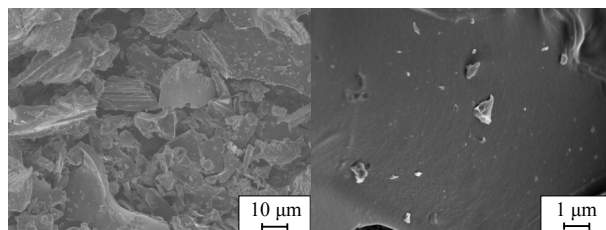
选用 ANSYS Workbench 2 021 软件对土壤柱中 PS 溶液的迁移进行仿真模拟, 研究 PS 溶液在土柱中的压力变化。选用 Space Claim 构建物理模型, 模型与反应装置几何相似。用 Meshing 对模型进行网格处理, 并对进出口以及壁面命名。设置流体温度 $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 湍流强度 $I=1$, 实际速度 $v=0.1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。以速度-入口、压力-出口作为边界条件, 选择 VOF 两相流模型和标准 k-epsilon 湍流模型模拟 PS 溶液与空气在土壤柱中的混合流动过程, 基于连续性方程和 N-S 方程建立了流动模型。

2 结果与讨论

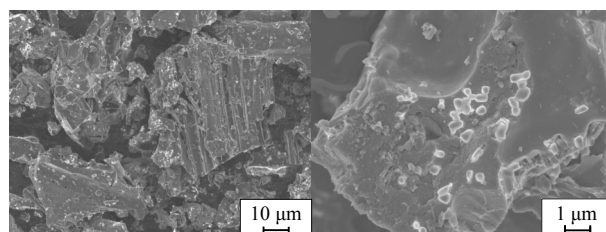
2.1 新型 CA-CS 复合催化剂表征结果分析

1) SEM 结果分析。SEM 图像直观地显示了新型 CA-CS 复合催化剂的形貌变化, 结果如图 2 所示。观察图 2(a) 可知, BC 的表面光滑平整, 孔隙结构较少。在 BC 上负载光卤石后 (图 2(b)), CA-CS 表面的孔隙结构和粗糙程度明显增加, 有利于 CA-CS 吸附降解土壤中的有机污染物。

2) XPS 结果分析。利用 XPS 能够有效分析新型 CA-CS 复合催化剂的化学成分组成, 结果如图 3 所示。从图 3(a) 可以看出, K 和 Mg 成功负载在 CA-CS 上, 表明负载光卤石能够有效提高生物炭中 K 和 Mg 的含量。CA-CS 的 C 1s 光谱图 3(b) 主要有两类峰, 在 284.9 eV 处对应的是石墨化碳 (sp^2 杂化, $\text{C}=\text{C}$) 以及碳缺陷结构 (sp^3 杂化, $\text{C}-\text{C}$), 在 285.3 eV 处对应的是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, 石墨



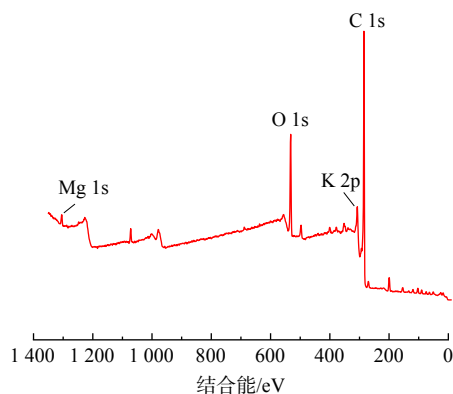
(a) 生物炭材料BC的SEM图像



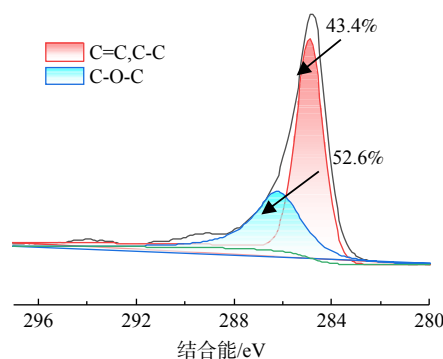
(b) 生物炭材料CA-CS的SEM图像

图 2 生物炭材料的 SEM 图像

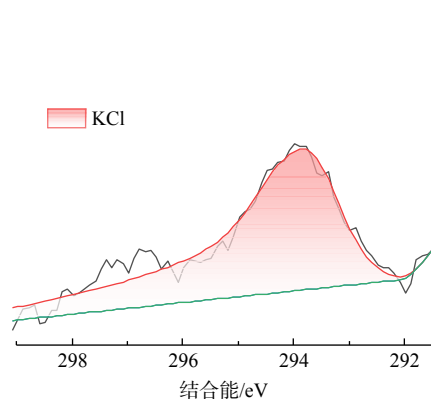
Fig. 2 SEM images of biochar



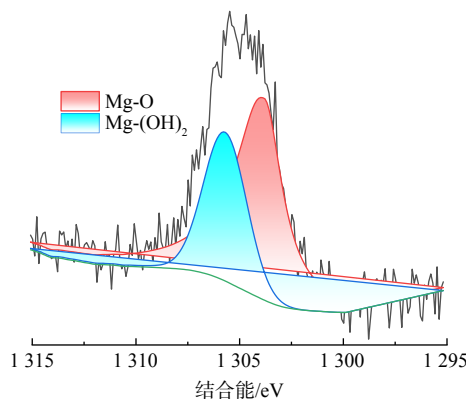
(a) CA-CS的总谱光谱图



(b) CA-CS的C 1s光谱



(c) CA-CS的K 2p光谱



(d) CA-CS的Mg 1s光谱

图 3 CA-CS 复合催化剂的 XPS 图像

Fig. 3 XPS images of CA-CS composite catalyst

化程度提高有利于增强 CA-CS 的电子转移能力。由图 3(c) 可知, CA-CS 中的 K 主要以 KCl 的形式存在。此外, CA-CS 的 Mg 1s 光谱图 3(d) 表明负载在 CA-CS 上的 Mg 主要以 MgO (1 303.9 eV) 和 Mg(OH)₂ (1 305.8 eV) 的形式存在。

2.2 CA-CS 复合催化剂在降解苯酚中的作用

设置实验组 (1) CA-CS+PS; (2) PS; (3) CA-CS+去离子水; (4) BC+PS; (5) CA+PS, 研究 CA-CS 复合催化剂在降解土柱中苯酚的作用, 实验结果如图 4 所示。图 4(a) 中, 当 CA-CS 和 PS 共同加入时浸出的苯酚含量最低, 仅为 2 mg, 而其他对照组浸出苯酚含量为 35~44 mg, 表明加入 CA-CS 能有效降低苯酚的浸出。在图 4(b) 中, 从分段 I 到分段 IV, 土壤中残留的苯酚含量逐渐减少。结合 CFD 模拟结果 (图 4(c)), 可以直观地看到 PS 溶液在土柱中的压力从分段 IV 到分段 I 逐渐降低, 较高的压力可以强化 PS 与土壤中 CA-CS 复合催化剂之间的传质速率, 进而提高对苯酚的降解效果。因此, 苯酚在土柱中的质量分布与 PS 溶液在土柱中的压力分布结果相一致。此外, 仅加入 PS 溶液土壤中残留的苯酚含量最低, 而加入 CA-CS 和 PS 时土壤中残留的苯酚含量仅略高于只加入 PS。由于生物炭材料会吸附土壤中的苯酚, 导致实验组 (3) 和 (4) 中土壤残留的苯酚含量升高。分析图 4(d) 可知, 只加入 PS 溶液土柱中苯酚的降解率仅为 11.2%, 表明土壤中的矿物组分和有机质无法有效活化 PS。并且只加入 CA-CS 和去离子水对土壤中苯酚的降解率也很低 (13.3%), 表明吸附并非 CA-CS 去除苯酚的主要途径。然而, 当 CA-CS 和 PS 溶液同时加入时, 土壤中苯酚的降解率达到 94.1%, 与上述对照组相比苯酚的降解率大幅提高, 证明 CA-CS 催化 PS 氧化苯酚是去除土壤中苯酚的主要途径。此外, 在生物炭上负载光卤石是提高生物炭催化性能的关键, 原因在于 CA+PS 和 BC+PS 对土壤中苯酚的降解率分别只有 16.4% 和 20.1%, 可知 CA 和 BC 对 PS 的催化效果并不理想。

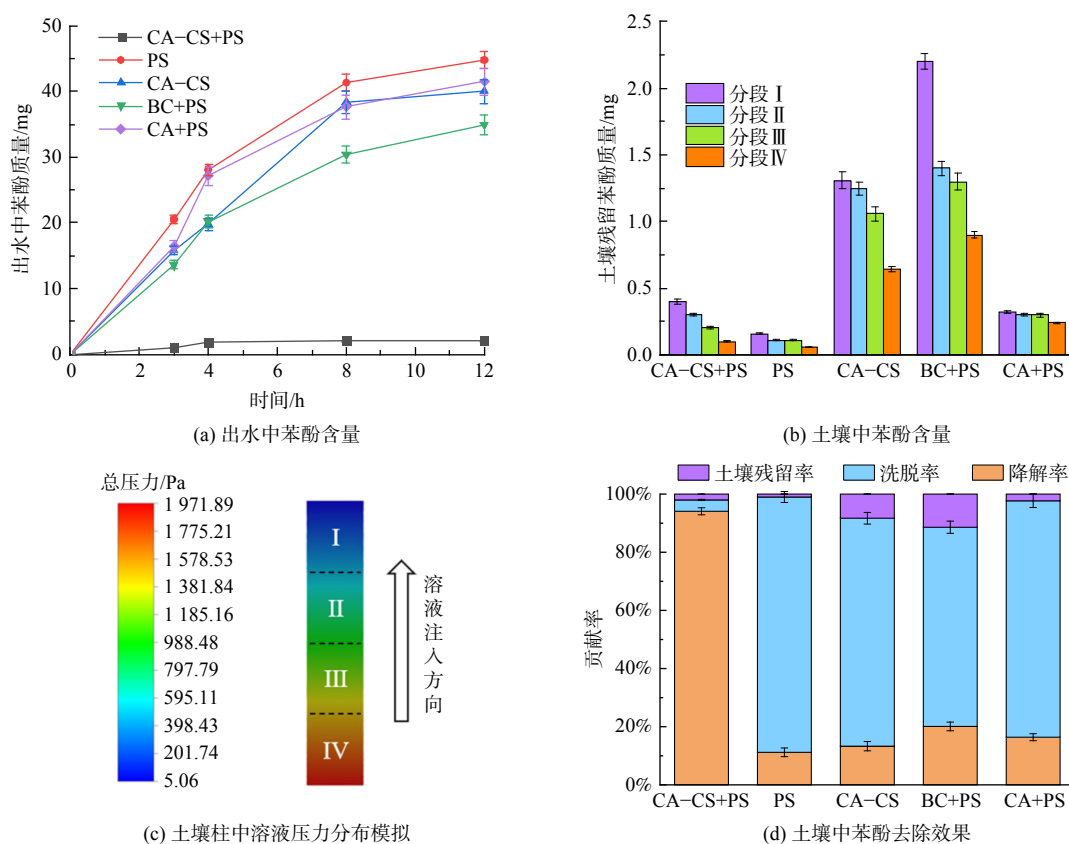


图 4 CA-CS 复合催化剂在降解苯酚中的作用 (催化剂的添加量相当于土壤质量的 0.5%, PS 溶液浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 12 h)

Fig. 4 Role of CA-CS composite catalyst in the degradation of phenol (Catalyst was added at an amount equal to 0.5% of the soil mass, the concentration of PS solution was $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and the reaction time was 12 h)

2.3 实验参数对降解土壤中苯酚的影响

1) CA-CS 添加量对降解苯酚的影响。CA-CS 添加量对出水和土壤中苯酚含量的影响结果如图 5(a) 所示。随着 CA-CS 添加量从 0 增加到 1%，出水中苯酚的总含量逐渐降低，说明添加 CA-CS 能够有效降解出水中的苯酚含量。土壤中残留的微量苯酚也能支撑这一结论，当 CA-CS 添加量为 1% 时，土壤中残留的苯酚含量较高，可能的原因是土壤中的苯酚吸附在过量的 CA-CS 上，使苯酚残留量提高。随着 CA-CS 添加量提高，通过氧化降解途径去除的苯酚含量逐渐升高，当 CA-CS 添加量为 0.5%，PS 溶液浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，反应时间为 24 h 时，苯酚的降解率达到 89.6%。但当 CA-CS 添加量增加至 0.5% 以上时，无法进一步提高苯酚的降解去除率。因此，综合考虑成本及去除效果，确定最佳 CA-CS 添加量为相当于土壤质量的 0.5%。

2) PS 浓度对降解苯酚的影响。PS 浓度对去除土壤中苯酚的影响结果如图 5(b) 所示。随着 PS 浓度从 0 提高到 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，出水中苯酚的总含量呈先减小后增大的趋势，在 PS 浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时出水中的苯酚含量最低，为 1.9 mg 。然而，PS 浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时土壤中残留的苯酚含量最高，当 PS 浓度进一步提高后，土壤中残留的苯酚含量显著降低，此时出水中的苯酚含量仅略微升高。当 PS 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，苯酚的降解率已达 87.1%，而进一步提高 PS 浓度苯酚的降解率无明显提高。因此，综合考虑成本和去除效果确定最佳 PS 浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3) 反应时间对降解苯酚的影响。不同反应时间对去除土壤中苯酚的影响结果如图 5(c) 所示。当反应时间为 3 h 时土壤中残留的苯酚为 9.6 mg ，进一步延长反应时间为 6 h 时土壤中残留的苯酚含量大幅降低，仅为 1.4 mg ，表明延长反应时间能够有效减少土壤中的苯酚。随着反应时间的增加，苯酚的降解率先升高后降低，在 12 h 时苯酚的降解率达到最大值，为 94.1%。进一步延长反应时间至 24 h，土壤中苯酚的降解率略有下降，可能是由于部分吸附在 CA-CS 上的苯酚解吸使出水中的苯酚含量增加，导致降解率降低。因此，确定最佳反应时间为 12 h。

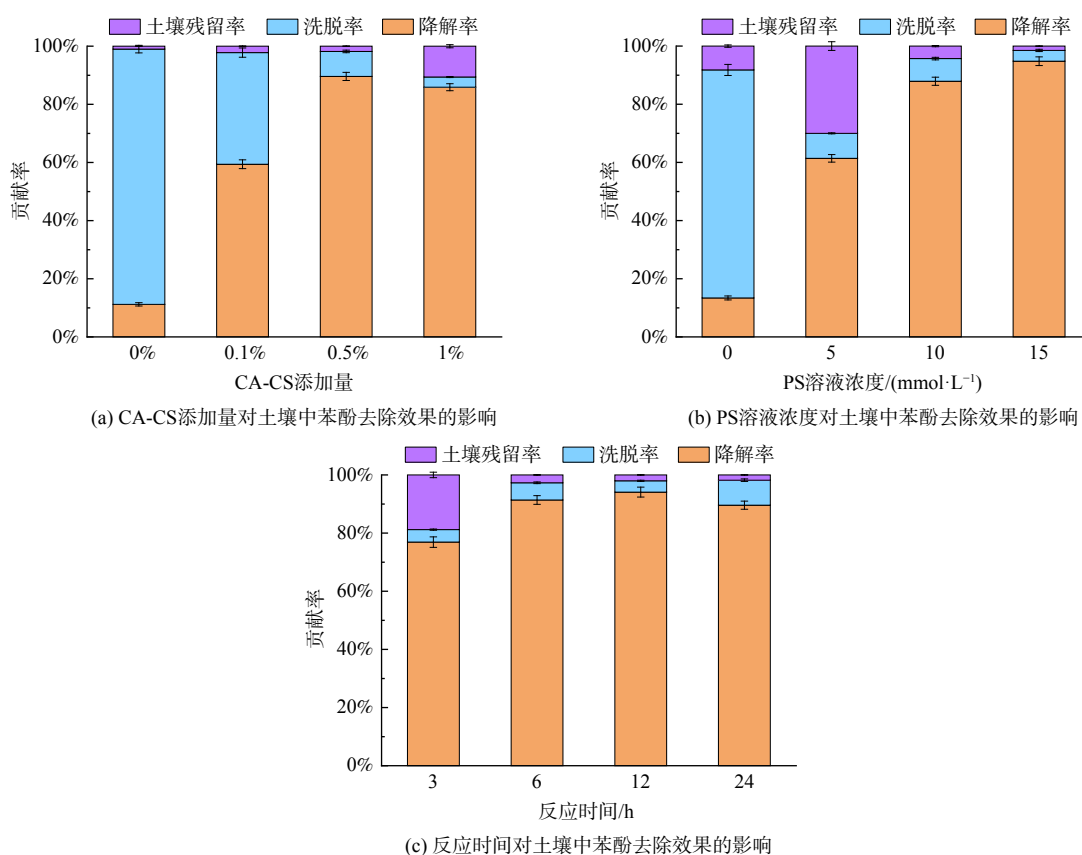


图5 不同因素对土壤中苯酚去除效果的影响

Fig. 5 Impact of different factors on removal efficiency of phenol in soil

2.4 PS 溶液的浓度变化

测定出水中 PS 随时间的浓度变化, 实验结果如图 6 所示。分析可知, 两组实验中 PS 溶液的浓度都随着反应时间的增加呈现先减小后增大的趋势。不同之处在于, 只加入 PS 在 3 h 时 PS 溶液的浓度即达最小值, 为 $1.06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 之后持续增加至 $7.30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明土壤中的有机质能够消耗部分 PS 降解苯酚^[16]; 而 CA-CS 和 PS 共同添加时, 在 5~12 h 内 PS 溶液的浓度大幅降低, 在 8 h 时 PS 溶液的浓度才达到最小值, 为 $0.86 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 12 h 时增加到 $0.99 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明 CA-CS 能够有效利用 PS 降解土壤中的苯酚。

2.5 CA-CS 复合催化剂催化 PS 降解土柱中苯酚的机理

通过猝灭实验探究 CA-CS 催化 PS 氧化苯酚的机理, 甲醇用于检测 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, L-组氨酸用于检测 $^1\text{O}_2$ 。甲醇与 PS 的摩尔比为 0、100:1、1 000:1, L-组氨酸与 PS 的摩尔比为 10:1, 其余实验过程与 1.6 催化实验相同, 实验结果如图 7(a) 所示。分析可知, 相比于未添加猝灭剂的实验, 甲醇与 PS 的摩尔比为 100:1 时苯酚的降解率降低了 10.3%, 将甲醇与 PS 的摩尔比提高至 1 000:1 时苯酚的降解率降低了 16%。表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在降解苯酚的过程中不占据主导地位。此外, 相比于未添加猝灭剂的实验, L-组氨酸与 PS 的摩尔比为 10:1 时苯酚的降解率仅降低 6.7%, 说明 $^1\text{O}_2$ 也并非降解土壤苯酚的主要途径。

电化学阻抗 (EIS) 测试用于表征材料的电子转移性能, 使用三电极体系对 CA-CS 复合催化剂进行测试, 并用 Zview 软件对 EIS 测试结果进行拟合, 结果如图 7(b) 所示。图中半圆的直径表示电荷转移电阻的大小, 半圆直径越小材料电荷转移电阻越小, 电子转移能力越强^[17]。由此可知, CA-CS 的电子转移能力强于 BC, 并且 CA-CS 和 BC 的溶液电阻 (R_s) 分别为 30.34Ω 和 36.35Ω , 在生物炭上掺杂光卤石使其 R_s 值降低了 16.5%。此外, CA-CS 的电荷转移电阻 (R_{ct}) 为 37.5Ω , 相比于 BC (904.3Ω) 降低了 24.1 倍。CA-CS 电子转移能力的增强有利于其通过电子转移途径降解土壤中的苯酚。结合猝灭实验结果, 电子转移应为 CA-CS 催化 PS 降解土柱中苯酚的主要途径, 其中 CA-CS 作为电子转移的桥梁, 苯酚直接提供电子给 PS, 进而使苯酚被降解。

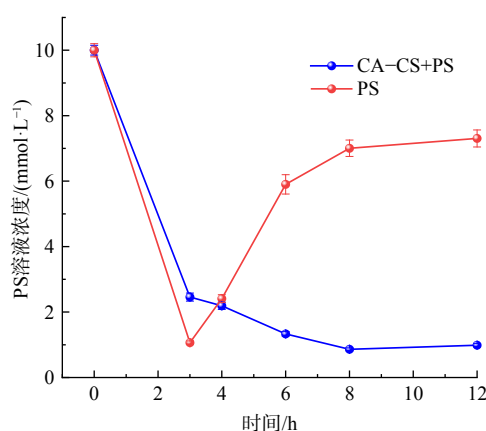
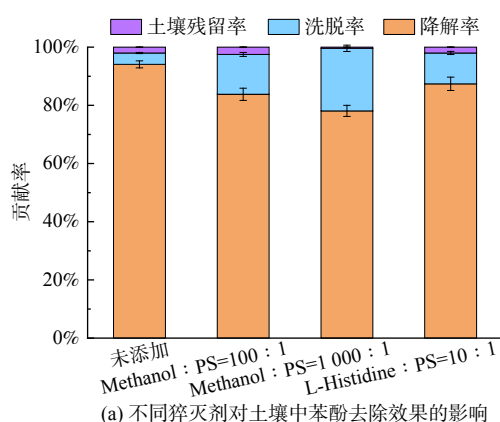
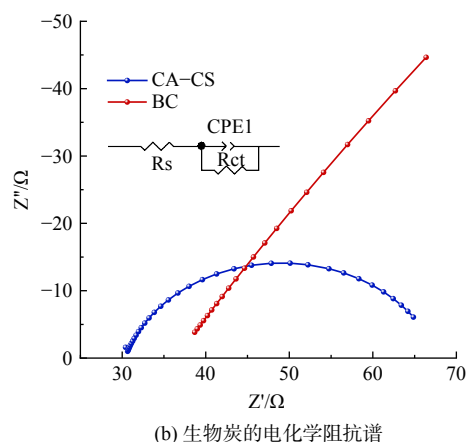


图 6 PS 溶液浓度随时间的变化 (PS 溶液的初始浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 6 Changes of PS solution concentration with time (The initial concentration of PS solution was $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)



(a) 不同猝灭剂对土壤中苯酚去除效果的影响



(b) 生物炭的电化学阻抗谱

图 7 CA-CS 催化 PS 降解土柱中苯酚的机理

Fig. 7 Mechanism of CA-CS-catalyzed PS degradation of phenol in soil columns

2.6 氧化前后土壤理化性质分析

氧化前后的土壤分别用激光粒度仪进行了测试,测试结果如表2所示。氧化前土壤的平均粒径为 $88.7\ \mu\text{m}$ 。其中,黏粒 ($<2\ \mu\text{m}$) 占 2.2%,粉粒 ($2\sim 50\ \mu\text{m}$) 占 37.5%,砂粒 ($50\sim 2\ 000\ \mu\text{m}$) 占 60.3%。根据粒径分布,氧化前土壤属于典型的中砂土。氧化后土壤的平均粒径为 $63.6\ \mu\text{m}$ 。其中,黏粒 ($<2\ \mu\text{m}$) 占 5.4%,粉粒 ($2\sim 50\ \mu\text{m}$) 占 45.2%,砂粒 ($50\sim 2\ 000\ \mu\text{m}$) 占 49.4%,根据粒径分布,氧化后土壤属于粉砂质壤土^[18]。氧化后土壤的平均粒径减小,黏粒和粉粒的占比显著增加。

从图8可知,经过修复后的土壤柱中,从上至下较大粒径 ($>20\ \mu\text{m}$) 的土壤颗粒数量占比不断下降,较小粒径 ($<20\ \mu\text{m}$) 的土壤颗粒数量占比上升,并且土壤颗粒的比表面积随之增加。原因为经过 CA-CS 催化 PS 氧化后,土壤中的苯酚被氧化去除,土壤颗粒分散程度增加,导致土壤粒径减小及比表面积增大。较细颗粒含量和比表面积的增加可以有效提高土壤对水以及其他营养物质(氮、磷、钾等)的保蓄性,进而增强土壤肥力^[19]。同时,土壤粒径减小使土壤中的有机质不易流失,有利于修复后土壤中农作物和其他植物的生长^[20]。

对反应前后土壤的形貌及元素组成进行分析,结果如图9所示。分析可知,氧化前的土壤颗粒团聚,而氧化后土壤颗粒分散程度增大,且土壤中的苯酚被氧化去除,导致土壤颗粒的粒径减小,与土壤粒径分析结果相同。而图9(b)中氧化前后土壤中的元素组成无明显变化,说明 CA-CS 催化 PS 降解土壤中苯酚未改变土壤的矿物成分。此外,氧化前土壤的 TOC 值为 $21.8\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,氧化后土壤的 TOC 值为 $14.1\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,降低了 35.6%,表明土壤中的苯酚部分矿化为 CO_2 和 H_2O 。

表2 氧化前后土壤粒径对比

Table 2 Comparison of soil particle size before and after oxidation

土壤样品	平均粒径/ μm	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	颗粒组成/%		
			砂粒 ($2\sim 0.05\ \text{mm}$)	粉粒 ($0.05\sim 0.002\ \text{mm}$)	黏粒 ($<0.002\ \text{mm}$)
氧化前	88.7	0.396	60.3	37.5	2.2
氧化后	63.6	0.547	49.4	45.2	5.4

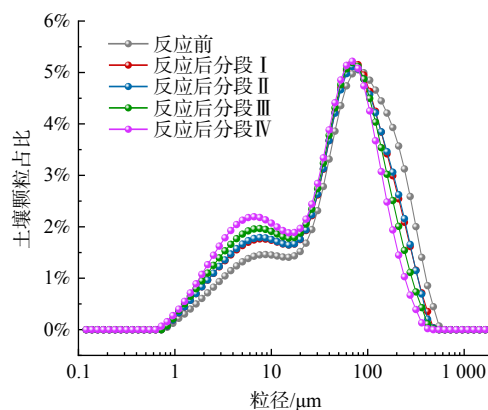
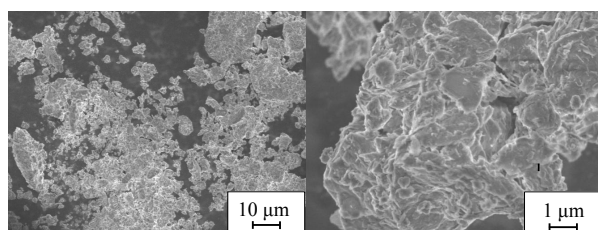
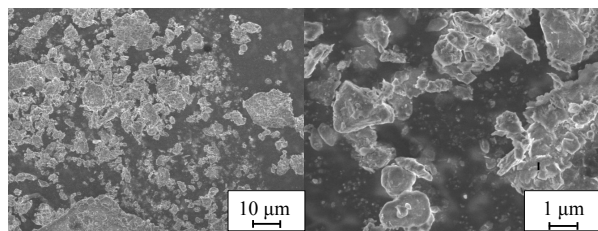


图8 氧化前后土柱中土壤粒径分布

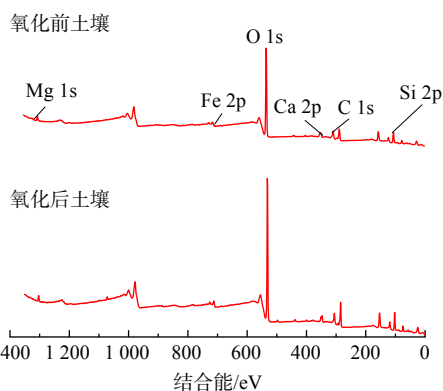
Fig. 8 Soil particle size distribution before and after oxidation in the soil column



(a) 氧化前土壤的SEM图



(b) 氧化后土壤的SEM图



(c) 氧化前土壤和氧化后土壤XPS总谱图

图9 氧化前土壤和氧化后土壤 SEM 图和土壤 XPS 总谱图

Fig. 9 SEM images of soil before oxidation and after oxidation and XPS full-spectrum images of soil

3 结论

1) 本研究首次制备出富含 K^+ 、 Mg^{2+} 的光卤石修饰生物炭复合催化剂 CA-CS 活化 PS 降解土壤中的苯酚, 实验结果表明, 负载光卤石是提高生物炭催化性能的关键。在 CA-CS 添加量相当于土壤质量 0.5%、PS 浓度为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间为 12 h 时, 土壤中苯酚的降解率达到 94.1%。

2) CA-CS 催化 PS 修复苯酚污染土壤的机理为 CA-CS 作为电子转移的桥梁, 加速电子从苯酚转移到 PS, 最终使苯酚被降解。

3) 修复后苯酚污染土壤的平均粒径从 $88.7\text{ }\mu\text{m}$ 降低到 $63.6\text{ }\mu\text{m}$, 土壤 TOC 值降低了 35.6%, 土壤的比表面积增大了 38.1%。此外, 修复后土壤颗粒的分散程度增大, 并且修复前后土壤的化学组成未发生明显变化。

参考文献

- [1] WEI K H, MA J, XI B D, et al. Recent progress on in-situ chemical oxidation for the remediation of petroleum contaminated soil and groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 432: 128738.
- [2] XIA T, MA M, HUISMAN J A, et al. Monitoring of in-situ chemical oxidation for remediation of diesel-contaminated soil with electrical resistivity tomography[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2023, 256: 104170.
- [3] CUI B, TIAN T, DUAN L, et al. Towards advanced removal of organics in persulfate solution by heterogeneous iron-based catalyst: A review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 146: 163-175.
- [4] XIAO J, HE D, YE Y, et al. Recent progress in persulfate to improve waste activated sludge treatment: Principles, challenges and perspectives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 143956.
- [5] LIU Z, REN X, DUAN X, et al. Remediation of environmentally persistent organic pollutants (POPs) by persulfates oxidation system (PS): A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 863: 160818.
- [6] REN G B, LI R X, ZHAO M C, et al. Membrane electrodes for electrochemical advanced oxidation processes: Preparation, self-cleaning mechanisms and prospects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138907.
- [7] XU Q, ZHOU F, YU Q, et al. Aniline degradation and As (III) oxidation and immobilization by thermally activated persulfate[J]. *Chemosphere*, 2023, 338: 139573.
- [8] YANG J, LI X, WEI M, et al. Base-activated persulfate strategy for ceramic membrane cleaning after treatment of natural surface water[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, 194: 245-255.
- [9] LI X, SHEN J, SUN Z, et al. Insights into the impacts of chloride ions on the oxidation of 2, 4-dinitrotoluene using ferrous activated persulfate: Removal efficiency, reaction mechanism, transformation pathway, and toxicity assessment[J]. *Chemosphere*, 2023, 317: 137887.
- [10] LI J, GUO Z, CUI K, et al. Remediating thiacloprid-contaminated soil utilizing straw biochar-loaded iron and manganese oxides activated persulfate: Removal effects and soil environment changes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132066.
- [11] LIU T, YAO B, LUO Z, et al. Applications and influencing factors of the biochar-persulfate based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 836: 155421.
- [12] DAI C, ZHANG J B, GAO M T, et al. Effects of functional group loss on biochar activated persulfate in-situ remediation of phenol pollution in groundwater and its countermeasures[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 341: 118076.
- [13] XIONG Y H, PEI D S. A review on efficient removal of phthalic acid esters via biochars and transition metals-activated persulfate systems[J]. *Chemosphere*, 2021, 277: 130256.
- [14] ZHAO Y, SONG M, CAO Q, et al. The superoxide radicals' production via persulfate activated with CuFe_2O_4 @biochar composites to promote the redox pairs cycling for efficient degradation of o-nitrochlorobenzene in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 122887.
- [15] LIU R, YANG J Y. Enhanced removal of sulfamethoxazole in soil by ball-milled Fe^0 - FeS @BC activated persulfate process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11: 110747.
- [16] FANG G, CHEN X, WU W, et al. Mechanisms of interaction between persulfate and soil constituents: Activation, free radical formation, conversion, and identification[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52: 14352-14361.
- [17] LI C, XU B, JIN M, et al. Sulfur and nitrogen co-doped biochar activated persulfate to degrade phenolic wastewater: Changes in impedance[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1294: 136344.
- [18] 何海龙, 齐雁冰, 吕佳琰, 等. 中国土壤质地分类系统的发展与建议修订方案[J]. *农业资源与环境学报*, 2023, 40: 501-510.
- [19] ZOU Q, WEI H, CHEN Z, et al. Soil particle size fractions affect arsenic (As) release and speciation: Insights into dissolved organic matter and functional genes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130100.
- [20] HEMKEMEYER M, CHRISTENSEN B T, MARTENS R, et al. Soil particle size fractions harbour distinct microbial communities and differ in potential for microbial mineralisation of organic pollutants[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2015, 90: 255-265.

(责任编辑: 金曙光)

Activation of persulfate with carnallite-modified biochar for remediation of organic-contaminated soil

LI Jiaxin, SHEN Longfei, REN Gengbo, MA Xiaodong*

School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China

*Corresponding author, E-mail: maxd@hebut.edu.cn

Abstract The development of efficient and environmentally friendly heterogeneous catalysts has been a challenging and hot topic in the research of persulfate (PS) oxidation technology, widely applied for the remediation of soil contaminated with organic pollutants. The natural mineral carnallite (CA) alone cannot effectively activate PS, but when loaded onto biochar to form the composite catalyst CA-CS, it significantly enhanced the catalytic performance of biochar. The research findings indicated that the optimal addition amount of CA-CS was equivalent to 0.5% of the soil mass, with the best PS concentration at $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and reaction time for 12 h, resulting in a degradation rate of 94.1% for phenol in soil under these conditions. Quenching experiments and electrochemical characterization demonstrated that phenol, CA-CS, and PS formed a ternary complex system of electron donor-electron mediator-electron acceptor. Under the catalytic action of CA-CS, PS could more efficiently extract electrons from phenol and degrade it through an electron transfer pathway. Additionally, the particle size of the soil significantly decreased after oxidation, while the chemical composition of remained soil relatively unchanged. It aims to provide an efficient and environmentally friendly heterogeneous catalyst for the remediation of organic polluted soil in practical engineering applications.

Keywords organic-contaminated soil; soil column experiment; persulfate; biochar; electron transfer