

磁性煤基复合催化剂/ H_2O_2 类芬顿体系高效降解喹啉

梁华根^{1,2}, 王安虎^{1,2}, 王 圣³, 程若霖¹, 陈 浮⁴

(1. 中国矿业大学 碳中和研究院, 江苏 徐州 221008; 2. 中国矿业大学 材料与物理学院, 江苏 徐州 221008; 3. 国家能源集团科学技术研究院有限公司 低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室, 江苏 南京 210023; 4. 河海大学 公共管理学院, 江苏 南京 211100)

摘要:为实现煤炭资源利用最大化和煤化工废水中喹啉的高效去除,以煤化程度最低的褐煤为原料, 经过酸洗和采用聚乙烯吡咯烷酮进行表面修饰, 再通过负载普鲁士蓝类似物(CoFe-PBA)和高温煅烧, 制备了CoFe@Coal-C复合材料, 用作非均相类芬顿反应催化剂, 展现出优异的喹啉降解性能。结果表明, CoFe@Coal-C具有适当的比表面积和孔隙结构, 为活性物种提供了传输通道, 有利于电子扩散和相互作用。同时, CoFe@Coal-C还表现出典型的超顺磁特性, 有利于从水溶液中分离和循环利用。考察了催化剂投加量、初始喹啉质量浓度、溶液pH、及水中共存物质对喹啉降解效率的影响, 结果表明, 在仅有 H_2O_2 存在和仅有催化剂存在的情况下, 喹啉的去除率几乎可忽略不计, 表明活性氧物种是导致喹啉质量浓度降低的主要因素, 而催化剂是催化 H_2O_2 产生强氧化性活性氧物种的必要条件。在有 H_2O_2 存在、初始喹啉质量浓度为10.0 mg/L、催化剂投加量为0.6 g/L、pH为7的条件下, 反应30 min后, CoFe@Coal-C复合材料对喹啉的降解效率达到99.2%。此外, 相比纯CoFe合金和纯Coal-C, CoFe@Coal-C对喹啉的降解速率常数分别提高了1个和3个数量级, 表明CoFe合金和Coal-C的协同作用是提高催化剂活性的关键。 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 等共存阴离子, 以及初始pH对CoFe@Coal-C/ H_2O_2 催化喹啉降解的性能几乎没有影响。自由基淬灭实验和电子顺磁共振光谱表明·OH是主要活性物种, 通过高效液相色谱-质谱联用仪检测了喹啉降解的中间产物, 并推测了喹啉降解的可能路径。研究表明磁性CoFe@Coal-C催化材料对洗煤废水中喹啉等有机污染物的去除非常高效, 具有广阔的应用前景, 为洗煤废水的高效治理和资源循环利用提供科学依据。

关键词:褐煤; 喹啉; 类芬顿反应; 降解; 磁性材料

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2024)03-1657-12

Preparation of magnetized coal-based CoFe@Coal-C nano-composites: Efficient Fenton-like degradation of quinoline

LIANG Huagen^{1,2}, WANG Anhu^{1,2}, WANG Sheng³, CHENG Ruolin¹, CHEN Fu⁴

(1. Carbon Neutrality Institute, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China; 2. School of Materials and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China; 3. State Key Laboratory of Low-carbon Smart Coal-fired Power Generation and Ultra-clean Emission, China Energy Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210023, China; 4. School of Public Administration, Hohai University, Nanjing 211100, China)

收稿日期: 2023-09-27 修回日期: 2023-12-28 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.YH23.1213

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52374170, 21908242); 低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室开放基金资助项目(D2023FK081)

作者简介: 梁华根(1985—), 男, 湖北黄冈人, 副研究员, 硕士生导师。Email: lianghg@cumt.edu.cn

通讯作者: 陈 浮(1974—), 男, 江苏射阳人, 教授, 博士生导师。E-mail: chenfu@hhu.edu.cn

引用格式: 梁华根, 王安虎, 王圣, 等. 磁性煤基复合催化剂/ H_2O_2 类芬顿体系高效降解喹啉[J]. 煤炭学报, 2024, 49(3): 1657-1668.

LIANG Huagen, WANG Anhu, WANG Sheng, et al. Preparation of magnetized coal-based CoFe@Coal-C nano-composites: Efficient Fenton-like degradation of quinoline[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(3): 1657-1668.



移动阅读

Abstract: To maximize the utilization of coal resources and efficiently remove quinoline from coal chemical wastewater, a CoFe@Coal-C composite material is prepared using lignite as raw material, which is applied as the heterogeneous Fenton-like catalyst for quinoline degradation. First, lignite is treated by acid washing and polyvinylpyrrolidone modification, and then loaded with Prussian blue analogs (CoFe-PBA), and subsequently calcined at high temperature to finally obtain the product CoFe@Coal-C. The results show that the CoFe@Coal-C has an appropriate specific surface area and pore structure, which provides some transmission channels for active species and is conducive to charge transfer. At the same time, the CoFe@Coal-C also exhibits typical superparamagnetic properties, which is beneficial to its separation from aqueous solutions. The effects of different reaction systems, catalyst dosage, initial quino-line concentration, solution pH value, and coexisting substances in water on quinoline degradation efficiency are investigated. In the presence of only H₂O₂ and only the catalyst, the removal rate of quinoline is almost negligible. Therefore, it can be considered that reactive oxygen species are the main factor leading to the decrease in quinoline concentration, and the catalyst is a necessary condition for catalyzing H₂O₂ to produce reactive oxygen species. Under the optimal experimental conditions (initial quinoline concentration is 10.0 mg/L, catalyst dosage is 0.6 g/L, pH = 7), the degradation efficiency of quinoline catalyzed by CoFe@Coal-C/H₂O₂ reaches up to 99.2% within 30 minutes. In addition, compared with pure CoFe alloy and pure Coal-C, the degradation rate constant of quinoline over CoFe@Coal-C increases by 1 and 3 orders of magnitude respectively, indicating that the synergistic effect of CoFe alloy and Coal-C is the culprit for the improved catalyst activity. Coexisting anions (such as Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, H₂PO₄⁻, etc.) and the initial pH value have little effect on the performance of CoFe@Coal-C/H₂O₂ for quinoline degradation. Free radical quenching experiments and electron paramagnetic resonance spectroscopy show that ·OH is the main reactive oxygen species. The intermediate products of quinoline degradation are detected by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS), and the possible degradation pathways are speculated. This study shows that the magnetic CoFe@Coal-C composite is an efficient catalyst for the removal of quinoline pollution in the coal wastewater. In addition, the present work provides a reference for the rational design of a high-performance heterogenous Fenton-like catalyst that can be used in various complex water environments.

Key words: lignite; quinoline; Fenton-like reaction; degradation; magnetic materials

煤炭是中国最重要的化石能源和原材料,被广泛使用^[1-2]。然而,煤炭资源精细利用需要大量的淡水资源,大量的煤化工废水排放也带来了一系列环境问题。研究表明,煤化工废水含有高毒性和难降解性的化学成分,其中含氮杂环化合物是其中最难降解的主要成分之一^[3]。喹啉(C₉H₇N),又称氮杂萘,是一种经典的含氮杂环化合物。喹啉的生物可降解性低,且在洗煤和煤化工废水中,二级生化出水中喹啉的质量分数较高,甚至超过总有机物质量分数的60%^[4]。喹啉自身也具有毒性、致癌和致畸效应,若不能有效降解,一旦被排放到环境中并富集于生态系统,将对环境和人类健康产生严重危害^[5]。因此,喹啉的降解和处理一直是环境科学与工程的研究热点。

目前,喹啉的降解方法有生物降解法^[6]和高级氧化降解(AOPs)法^[7]等。其中,AOPs是一种利用高能量氧化剂(如臭氧、过氧化氢和紫外光)进行环境污染物质降解的技术,可以有效地分解喹啉及其降解产物,并且具有运行稳定、无二次污染等优点^[8]。芬顿反应作为一种高级氧化技术,通过生成高价铁离子与过氧化氢的自由基反应,对有机污染物形成高效降解^[9]。

目前,对难降解有机污染物的去除过程中,芬顿反应被广泛应用。例如,HU等^[10]研究设计了一种新型的基于铁的芬顿催化剂 FeS_xO_y-X,其中,X为乙二醇和N,N-二甲基甲酰胺的比例。通过硫空位中的丰富缺陷电子,加速了Fe(II)在FeS_xO_y-1:1表面的再生,从而使表面上的Fe(II)比例保持稳定,并持续稳定地产生羟基自由基(·OH)和单线态氧(¹O₂)。因此,在不添加任何有机试剂或协同催化剂的情况下,FeS_xO_y-1:1基于芬顿体系在仅7 d内有效地降解了560 mg/L喹啉,该体系对水质具有良好的适应性,生化废水的COD去除率高达79.8%。ZHANG等^[11]使用三维生物炭支撑的零价铁纳米颗粒材料(NZVI-BC)制成的电极,进行异质电子-芬顿反应(Heterogeneous electro-Fenton system)实验,对新种持久性有机污染物进行了降解处理,结果表明,在120 min内污染物的去除率可达99.7%,且该方法被证明不会产生有害物质。JIAO等^[12]制备出了一系列硫酸铜基的催化剂,以喹啉为目标污染物,研究了催化剂用量、H₂O₂用量、反应温度、喹啉初始质量浓度和pH对去除效果的影响,在65 min内喹啉和总有机碳(TOC)的去除率分别达到

99.5% 和 87.2%, 并阐明了反应过程中 pH 和羟基自由基浓度的演变以及可能的催化机制和降解途径。武琪^[13]以纳米碳为载体, 负载 CuFeO₂ 催化剂, 用于催化 H₂O₂ 去除喹啉。研究发现: 纳米碳载体提高了催化剂的电子传导速率, 而 Cu⁺/Cu²⁺ 的氧化还原有利于加快 Fe²⁺/Fe³⁺ 的转化, 进而提高喹啉的降解速率。

尽管上述催化剂对污染物具有优异的去除能力, 但其回收循环利用不便, 增加了使用成本, 也阻碍了其产业化前景^[14]。褐煤的煤化程度差, 发热量低, 且其化学反应性强, 在空气中容易风化, 不易储存和运输, 燃烧时还会对空气造成严重污染, 且燃烧不充分。而在我国的煤炭资源中, 褐煤等低品质煤的占比较大, 提高其附加值显得尤为重要。HASARA 等^[15]通过褐煤和 FeCl₃ 的原位碳化合成了高效的纳米零价铁装饰褐煤碳材料, 具有良好的去除重金属离子的能力。作为一种典型的配位化合物, 普鲁士蓝类似物 (PBAs) (化学通式为 A₂M[M'(CN)₆]_n, 其中, A 代表 Li、Na、K 等碱金属离子, M/M' 代表 Fe、Co、Mn 等过渡金属离子), 因具有比表面积大、孔隙率高等优点, 在吸附、催化、能源转换、生物医药等领域备受关注^[16]。通过热处理, 还可将 PBAs 转化为具有磁性的金属单质/合金或化合物^[17], 且由于 PBAs 灵活且可调的金属离子组成, 使其被广泛用于制备活性可控的非均相催化剂^[18-20]。因此, 笔者采用褐煤衍生的碳材料作为载体, 负载普鲁士蓝类似物 (CoFe-PBA), 通过高温煅烧合成了具有强磁性的复合材料 (CoFe@Coal-C)。利用类芬顿反应降解煤化工废水中的喹啉, 实现回收循环利用, 为煤化工废水高效处理以及劣质褐煤利用提供经济可行的方案。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

褐煤来源于鄂尔多斯盆地, 盐酸 (HCl, AR, 36%)、无水乙醇 (C₂H₆O, AR, 99.7%)、铁氰化钾 (K₃Fe(CN)₆, AR, 99.5%)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, GR)、喹啉 (C₉H₇N, AR)、氯化钴 (CoCl₂ · 6H₂O, AR, 99.7%)、柠檬酸三钠 (C₆H₅O₇Na₃, AR) 均购自于国药集团化学试剂有限公司, 实验用水为去离子水。

1.2 催化剂的制备

褐煤的处理: 先将褐煤研磨成粉, 过 200 目 (0.074 mm) 筛, 然后将其置于浓度为 5 mol/L 的 HCl 水溶液中, 在 60 ℃ 下水浴搅拌 12 h, 以去除煤中杂质, 随后用去离子水和无水乙醇洗涤数遍, 在真空干燥箱中于 60 ℃ 烘干备用, 所得产物记作 Coal。

复合催化剂的制备: 以质量比为 1 : 2 分别称取

Coal 和聚乙烯吡咯烷酮, 投入 100 mL 去离子水中, 80 ℃ 下水浴搅拌 12 h, 冷却至室温后, 用去离子水和无水乙醇洗涤数遍, 再次置于真空干燥箱中烘干备用, 得到表面处理的煤粉。称取 0.4 g 经过表面处理的煤样, 置于含有 20 mL 去离子水的烧杯中, 随后投入 2 mmol 铁氰化钾, 磁力搅拌 30 min, 记为溶液 A。分别称取 2 mmol 氯化钴和柠檬酸三钠, 用 20 mL 去离子水溶解, 记为溶液 B。随后将溶液 B 倒入溶液 A 中, 继续搅拌 3 h, 待反应结束后, 真空过滤出沉淀物, 去离子水和无水乙醇洗涤数遍, 在真空干燥箱中于 60 ℃ 烘干, 得到 CoFe-PBA@Coal 前驱体。相同地, 在相同的溶液中不添加煤样, 反应得到 CoFe-PBA。将 CoFe-PBA@Coal 前驱体置于管式炉中, Ar 气氛下以 5 ℃/min 升温至 800 ℃, 保温 2 h, 得到最终产物 (CoFe@Coal-C)。在相同合成条件下, 直接煅烧褐煤, 得到样品 Coal-C; 直接煅烧 CoFe-PBA, 得到样品 CoFe。

1.3 材料的表征方法

采用 X 射线衍射仪 (XRD, 德国 Bruker D8 Advance) 对所制备催化剂的结晶度和晶体结构进行表征; 采用扫描电子显微镜 (SEM, 日本 Hitachi S-4 800) 观察催化剂的形貌结构; 采用 X 射线光电子能谱 (XPS, 美国 Thermo ESCALAB 250Xi) 研究催化剂的表面化学成分; 采用全自动比表面及孔隙度分析仪 (美国 Micromeritics ASAP 2020) 分析催化剂的比表面积和孔隙结构; 电子顺磁共振光谱 (EPR, 德国 Bruker ELEX-SYS E500 X) 被用于检测反应体系中的自由基信号; 振动样品磁强计 (VSM, 美国 Lake Shore 7404) 被用于测量催化剂的磁学性能; 电感耦合等离子体 (ICP, 美国 Agilent 5800VDV) 被用于测定实验前后催化剂的物质组成。

1.4 喹啉的降解性能测试

首先配置 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的喹啉溶液, 置于避光烧杯中, 加入 20 mg 催化剂和 250 μL 的 H₂O₂ (质量分数为 30%), 反应温度控制在室温 (25 ℃)。每隔 5 min 从体系中取出 3 mL 悬浮液, 并用 0.45 μm 的微孔过滤器进行过滤, 随后使用紫外可见分光光度计 (UV-Vis, 中国元析 UV-5500 PC) 在波长为 313 nm 处进行吸光度的测量, 根据朗伯比尔定律计算得出被测液中的喹啉质量浓度。上述实验中不添加 H₂O₂ 作为对比试验。喹啉的降解产物采用高效液质联用仪 (HPLC-MS, 美国 Agilent 1290II-6460) 进行检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征分析

利用 X 射线衍射仪对所得产物进行晶体结构表

征分析,结果如图1所示,可以看出,褐煤经过800 °C煅烧后,在衍射角2θ为26.5°处显示出石墨碳的特征衍射峰(PDF#75-0278),说明经过高温煅烧后,褐煤中的有机质被转化为碳材料。CoFe-PBA在17.6°、25.0°和35.7°显示出普鲁士蓝类似物的特征峰^[21],证明其被成功制备。CoFe-PBA煅烧后的产物,其XRD图谱在45.03°和65.61°出现明显的衍射峰,与Co_{0.7}Fe_{0.3}的标准卡片(PDF#48-1818)完全吻合,分别属于Co_{0.7}Fe_{0.3}的(110)晶面和(200)晶面。将CoFe-PBA沉积负载在Coal-C上,再经过煅烧后,得到的CoFe@Coal-C,继承了Co_{0.7}Fe_{0.3}的尖锐特征峰,但其峰位置相较于纯CoFe的左移了0.1°,这可能是由于煅烧过程中,CoFe合金与Coal-C载体之间发生较强的相互作用,导致其晶格常数增大。

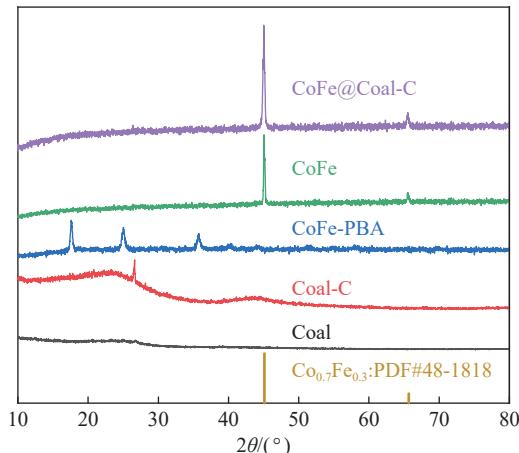


图1 不同样品的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of different samples

通过氮气吸脱附测试对CoFe-PBA、CoFe和CoFe@Coal-C的比表面积和孔分布进行了研究。如图2所示,在相对压力较低的区域($P/P_0 \approx 0$)时,CoFe-PBA的吸附曲线均表现出较陡的上升趋势,表明了CoFe-PBA具有微孔结构的特征,而CoFe和CoFe@Coal-C在相对压力较低的区域内,吸附量较小,这2种物质的微孔较少;其次,CoFe-PBA的吸脱附迟滞环处于相对压力较高的区域(0.45~1.00);而CoFe和CoFe@Coal-C则是在更高的相对压力范围内(0.8~1.0)出现迟滞环。根据IUPAC提出的吸附曲线类型,3种材料均显示出典型的IV型等温线(IUPAC)及H4型迟滞回线,可以推断3种材料均具有微孔和介孔结构^[22]。

图2展示了由DFT(Density Function Theory)法^[23]获得的孔径分布,可以发现,3种材料均表现出典型的微孔-介孔多级孔结构,但不同的是:CoFe-PBA的孔径分布大多集中于介孔范围内,这也印证了其更大

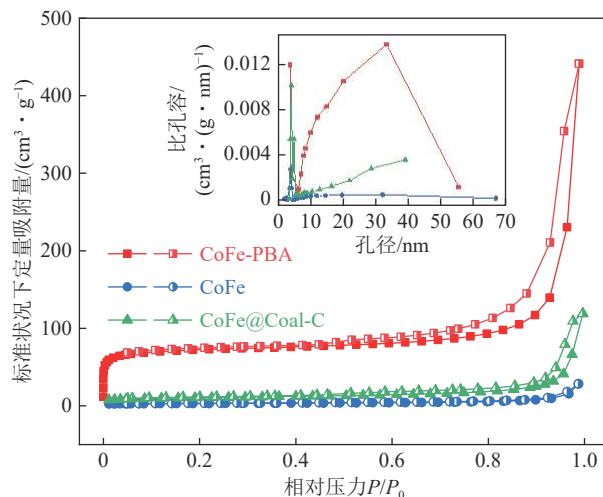


图2 不同样品的N₂-等温吸脱附曲线
Fig.2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of different samples

的吸附量。表1展示了3种样品的孔结构参数,可以明显看到,CoFe-PBA的比表面积(Brunauer-Emmett-Teller, BET)为275.8 m²/g,显著高于CoFe@Coal-C(35.9 m²/g)和CoFe(11.1 m²/g)。采用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算得到的CoFe-PBA平均孔径也显著高于CoFe@Coal-C和CoFe。可能归因于CoFe-PBA在煅烧时部分孔道结构发生坍塌,造成CoFe的吸附量急剧降低,而复合催化剂中,Coal-C提供了部分孔道,从而使得复合催化剂的整体比表面积、孔容和孔径比CoFe大。此外,由于部分介孔的存在,提供了活性物种的输送通道,并且有利于催化剂层中的电子扩散和相互作用^[24]。

表1 不同样品的孔结构参数
Table 1 Characterization of pore structure of different samples

| 样品 | 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹) | 孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹) | 平均孔径/nm |
|-------------|---|--|---------|
| CoFe-PBA | 275.8 | 0.68 | 37.9 |
| CoFe | 11.1 | 0.04 | 15.8 |
| CoFe@Coal-C | 35.9 | 0.12 | 26.2 |

采用XPS深入了解复合催化剂的表面元素组成和电子状态,图3(a)显示出CoFe@Coal-C表面Fe、Co、C、和O元素共存^[25]。对样品的高分辨率C 1s光谱进行分峰拟合(图3(b)),位于284.8 eV处的峰对应于样品中的C—C/C=C,这对降解喹啉时的电子转移有正相关的影响^[24],位于286.0 eV处的峰对应于样品中的含氧官能团(C—O/C=O)。在Co 2p的高分辨率图谱(图3(c))中,位于778.2 eV的峰可归属于Co⁰,

位于 780.2、781.4 和 786.7 eV 处的峰分别属于 Co^{2+} 2p3/2、 Co^{3+} 2p3/2 轨道和卫星峰^[26]。而 795.9、797.5 和 803.4 eV 处的峰分别属于 Co^{2+} 2p1/2、 Co^{3+} 2p1/2 轨道和卫星峰^[27]。在 Fe 2p 的高分辨图谱(图 3(d))中,也可观察到 Fe^0 ,此外,710.7 和 722.4 eV 处可被归属

于 Fe^{2+} 、712.9 和 724.9 eV 处可被归属属于 Fe^{3+} ,而 718.9 和 727.9 eV 处则为卫星峰^[24, 28]。对于 CoFe@Coal-C, 碳层和 $Co_{0.7}Fe_{0.3}$ 合金中心的共存, 可提供丰富的电子, 可降低催化过程中的能量势垒, 进而提高其催化活性^[29]。

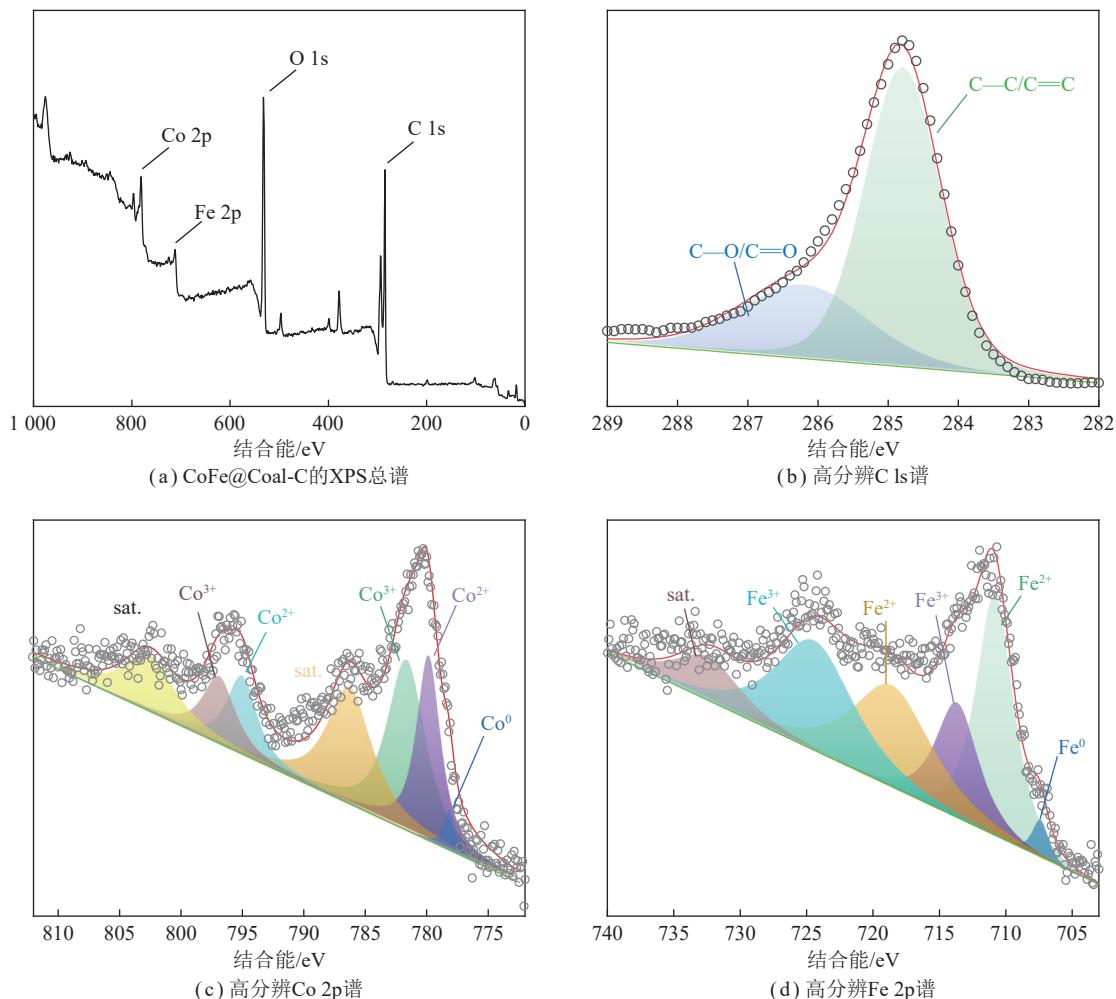


图 3 CoFe@Coal-C 的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectrum of CoFe@Coal-C

图 4 为不同样品的扫描电镜。褐煤呈现出无规则的块状结构(图 4(a)), 在经历 800 °C 煅烧后, 其表面可观察到片状样貌(图 4(b)), 可能是由于煤中的有机质热解生成的石墨碳片。CoFe-PBA 呈现出规整的立方体, 其粒径为 40~80 nm(图 4(c)、(d)), 煅烧后, CoFe-PBA 转化为 $Co_{0.7}Fe_{0.3}$ 合金, 规整的立方体转化为大小不一且无规则的纳米粒子(图 4(e)、(f))。CoFe-PBA@Coal 复合物经过煅烧后, 可以明显看到 CoFe 合金纳米粒子均匀地生长在块状 Coal-C 载体上, 且互相堆叠成孔(图 4(g)、(h))。通过 EDS 分析了 CoFe@Coal-C 复合物的元素组成(图 5), 可以看出 C、Fe、Co 等元素均匀分布在 CoFe@Coal-C 催化剂中。

图 6(a) 为室温环境中利用振动样品磁强计测量

不同催化剂的磁滞曲线。可以看出 Coal-C 和 CoFe-PBA 无磁化强度, 表明其无磁性, 而 CoFe 的比饱和磁化强度为 4 787.9 A/m, 其具有典型的超顺磁特性^[30]。由于碳材料的存在, CoFe@Coal-C 的磁化强度所有降低, 但其比饱和磁化强度仍有 1 787.8 A/m, 剩磁磁化强度 Mr 为 81.9 A/m, 矫顽力 H_c 为 14 164.8 A/m, 也具有典型的超顺磁特性, 这为催化剂在实际应用中的回收提供了极大的便利。除此之外, 图 6(b) 显示了各材料在磁铁引导下的状态, 可以看出, CoFe 和 CoFe@Coal-C 表现出明显的磁性, 有效提高了催化剂的循环利用率和回收率。

2.2 催化剂对喹啉的降解性能

不同的反应体系中对喹啉的降解性能如图 7 所

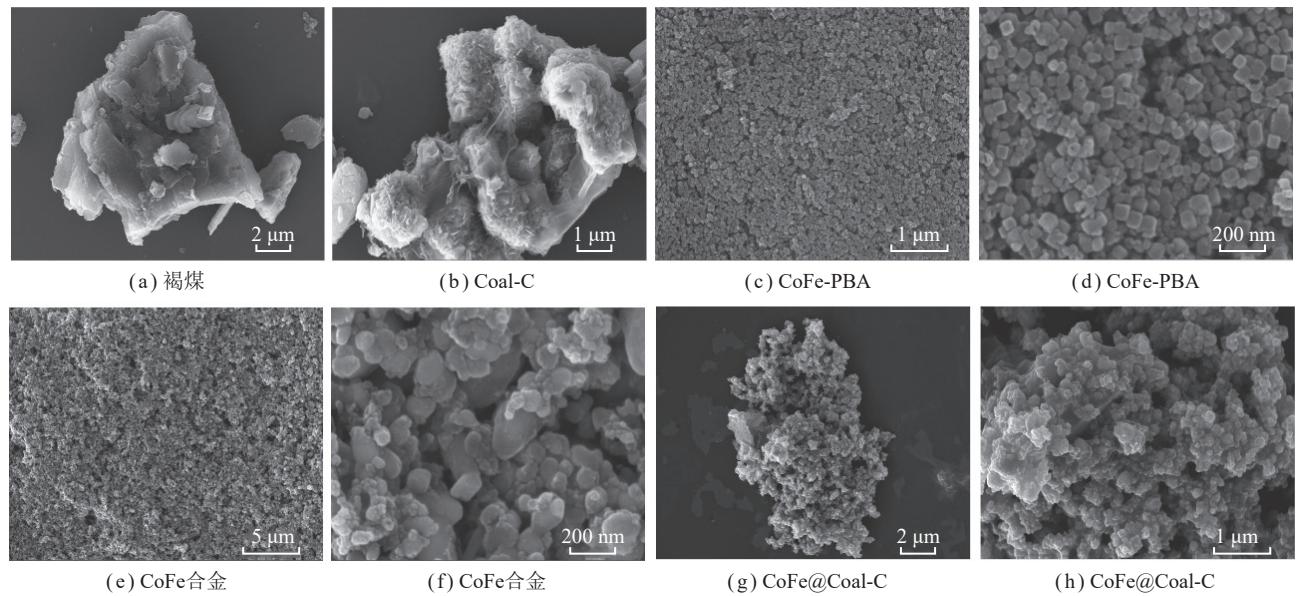


图4 不同样品的SEM图

Fig.4 SEM images of different catalysts

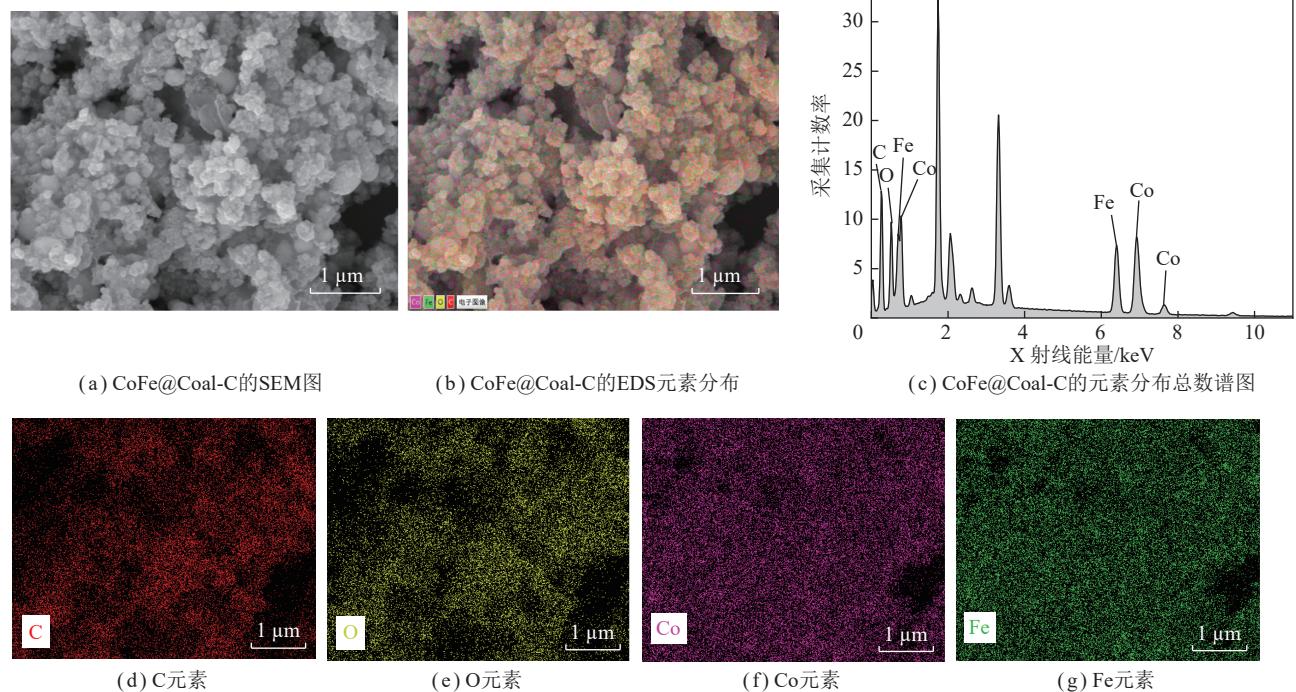


图5 CoFe@Coal-C的EDS元素分布

Fig.5 EDS elemental mapping of CoFe@Coal-C composite

示, 其中 C_t/C_0 为水体中喹啉的实时质量浓度与初始质量浓度之比, 无特殊说明的情况下, 喹啉的初始质量浓度为 20 mg/L, H_2O_2 的初始投加量为 250 μL 。如图 7(a) 所示, 在有 H_2O_2 的情况下, Coal-C、CoFe-PBA 以及 CoFe-PBA@Coal 前驱体等材料投入反应体系后, 喹啉的质量浓度几乎没有发生任何变化, 这说明这几种材料并不会引起芬顿反应, 这可能归因于这些催化剂在反应体系中无法解离出 Fe^{2+} 和 Co^{2+}

所致; CoFe 合金催化喹啉降解效率为 12.4%, 而 CoFe@Coal-C 的加入, 在 30 min 内可以去除水体中 80% 的喹啉。采用准一级动力学模型, 对降解曲线进行拟合, 可以得到不同催化体系的降解速率常数 (k), 分别为 5.59×10^{-5} (Coal-C)、 6.02×10^{-4} (CoFe-PBA)、 6.01×10^{-4} (CoFe-PBA@Coal-C)、 4.47×10^{-3} (CoFe) 和 5.40×10^{-2} (CoFe@Coal-C), 如图 7(b) 所示。可见 Coal-C 和 CoFe 复合后, 其降解速率常数呈数量级增长, 证明了其优

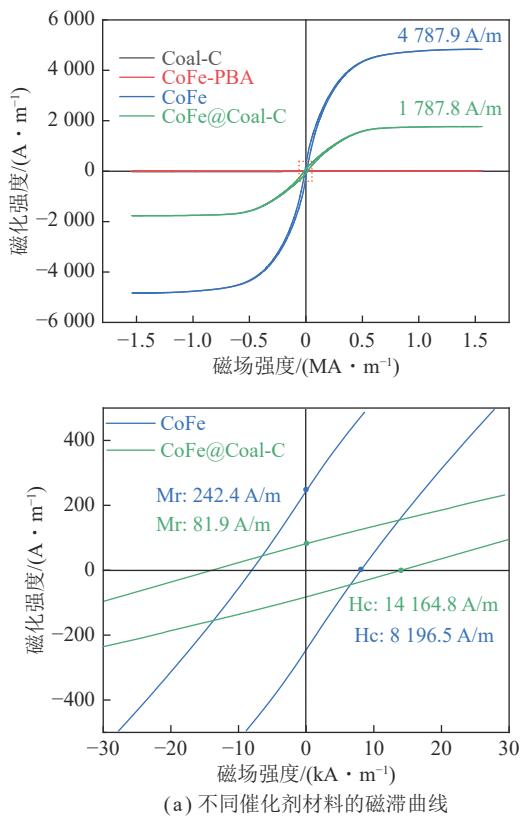


图6 不同材料的磁学性质

Fig.6 Magnetic properties of different catalysts

异的催化活性。Coal-C 载体可以促进反应过程中的电子转移, 高分散的 CoFe 纳米粒子具有更大的反应界面, 从而提高了催化活性。此外, 在相同初始质量浓度的喹啉溶液(20 mg/L)中分别只加入 250 μL 的 H₂O₂(质量分数为 30%) 和 20 mg 不同催化剂, 研究了 H₂O₂ 无催化剂活化和材料吸附能力对喹啉降解性能的影响。如图 7(c) 所示, 可以看到, 在没有催化剂的参与下, H₂O₂ 对喹啉几乎不能降解; 其次, 在没有 H₂O₂ 的参与下, 不同催化剂对喹啉的吸附能力很弱, 即使是比表面积最大的 CoFe-PBA, 其在 30 min 内, 对喹啉的吸附去除效率仅为 2.5%。这说明活性物种则是导致喹啉质量浓度降低的主要因素, 而催化剂是催化 H₂O₂ 产生强氧化性活性物种的必要条件。

图 8(a) 研究了催化剂的投加量对喹啉初始质量

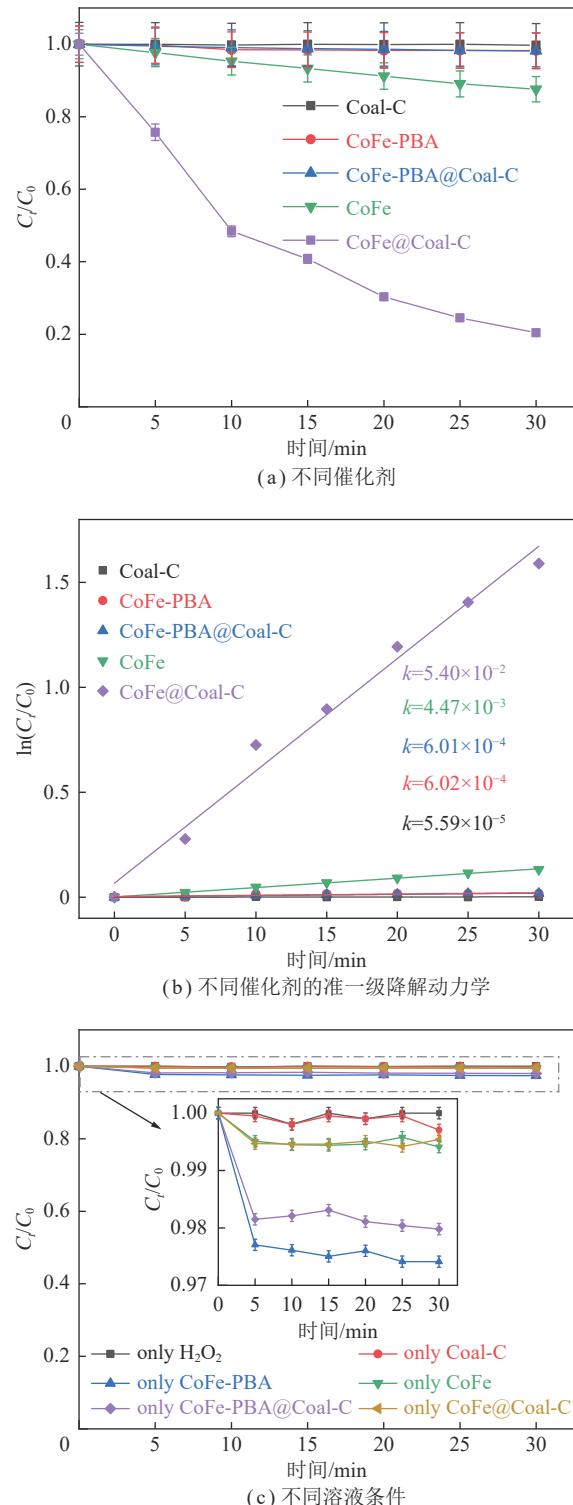


图7 不同催化剂和不同溶液条件对喹啉的降解性能

Fig.7 Degradation performance of quinoline over different catalysts and under different conditions

浓度为 20 mg/L 的模拟污水的降解性能。从图 8(a) 可以看出在催化剂的投加量为 0.6 g/L 时, 其对喹啉的降解率达到了 94.7%, 但是继续增加投加量时, 可能是催化剂过多影响到其活性物种的产生, 继而导致其降解性能不升反降。在此基础上, 研究在相同催化剂投加量(0.6 g/L)的情况下, 不同喹啉初始质量浓度的降

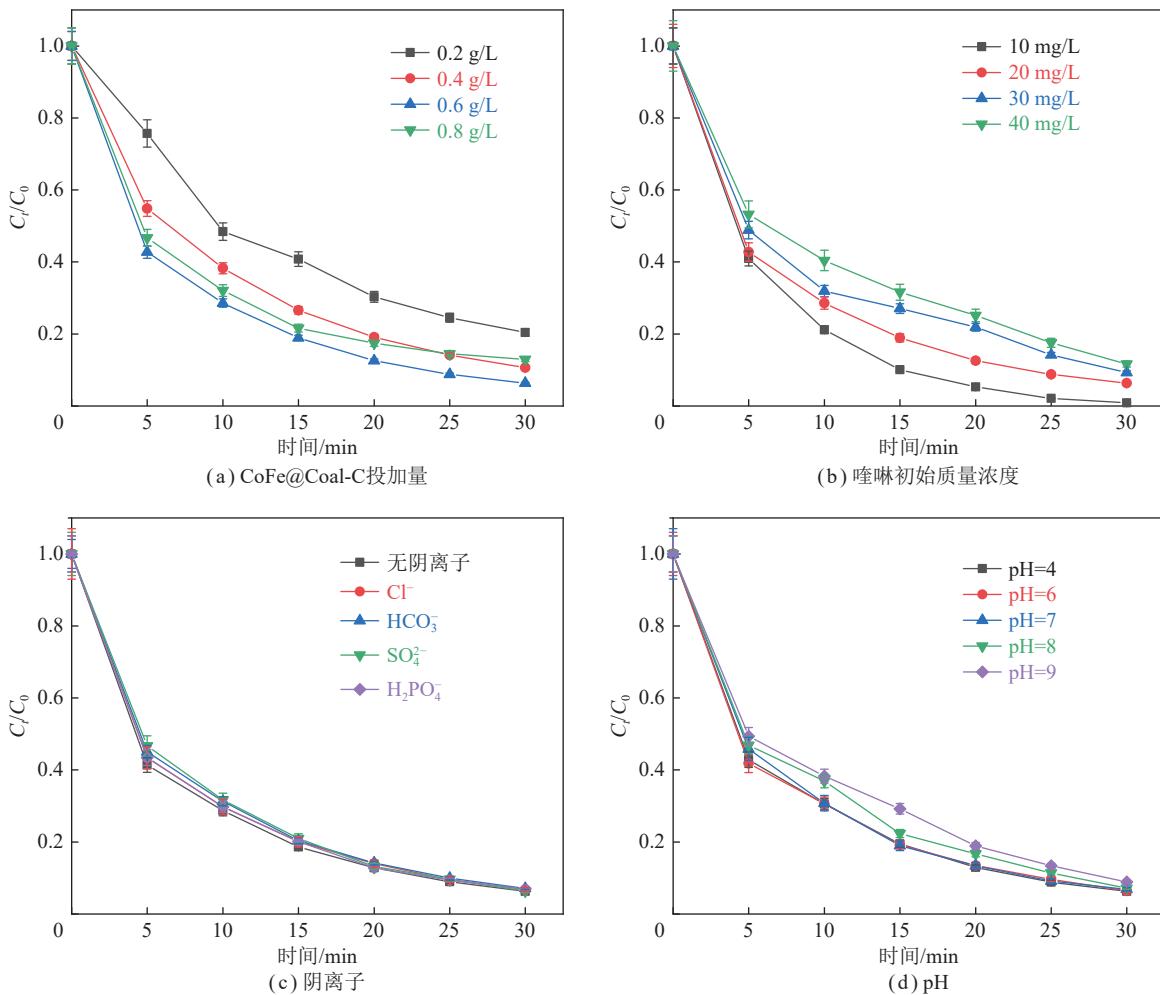


图 8 不同实验条件对降解性能的影响

Fig.8 Effect of experimental conditions on quinoline degradation

解性能,如图8(b)所示,可见在一定区间内,喹啉的质量浓度越低,其降解的速度越快,尤其对于初始质量浓度为10 mg/L的喹啉溶液,在30 min内喹啉几乎可被完全降解,降解效率高达99.1%。水体中的无机阴离子是影响催化剂活性的重要因素。如图8(c)所示,通过在反应体系中添加不同种类和浓度的阴离子,来检测CoFe@Coal-C在不同的环境中的稳定性。在这项工作中,主要采用Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻和H₂PO₄⁻作为主要的阴离子,且每组实验中阴离子浓度均设为1.0 mmol/L。可以看出,不同种类的阴离子未对CoFe@Coal-C的活性造成明显的影响,在30 min内,喹啉的降解率依然维持在93%以上,说明CoFe@Coal-C催化剂在复杂水环境中具有较好的适用性。

反应体系初始pH对CoFe@Coal-C活性的影响如图8(d)所示,反应的初始pH分别设定为4~9,在初始母液为酸性环境时,CoFe@Coal-C对喹啉的降解并未表现出明显的加快或降低;当初始溶液的pH>8时,在反应初期,喹啉的降解效率略有降低,这可能

归因于H₂O₂的弱酸性特质,在碱性环境下对H₂O₂的消耗较大所致。然而,经过30 min后,最终的降解率仍可保持在92%左右。因此,整体而言,不同的pH对CoFe@Coal-C的活性也并未产生过于明显的影响。这进一步表明CoFe@Coal-C在实际水体中的应用价值。

催化剂的循环稳定性是评价其实用性的重要环节。对反应体系中的CoFe@Coal-C催化剂(投加量为0.6 g/L)进行重复性实验,每次实验后,真空抽滤分离出催化剂,然后用去离子水和无水乙醇反复清洗,干燥待用并重复类芬顿降解实验4次。从图9(b)可以看到,降解实验后,CoFe@Coal-C催化剂仍能被磁铁吸附,得益于其具有超强的磁性,为催化剂的回收提供了极大的便利。

如图9(a)所示,CoFe@Coal-C催化剂经过4次循环后,其对喹啉的去除率依次可达93.7%、92.9%、92.0%和90.0%。可见经历4次循环后,喹啉的去除率略有下降,这可能是由于催化剂在经历多次过滤后发生了少许质量损失;或中间产物分子在催化剂上的

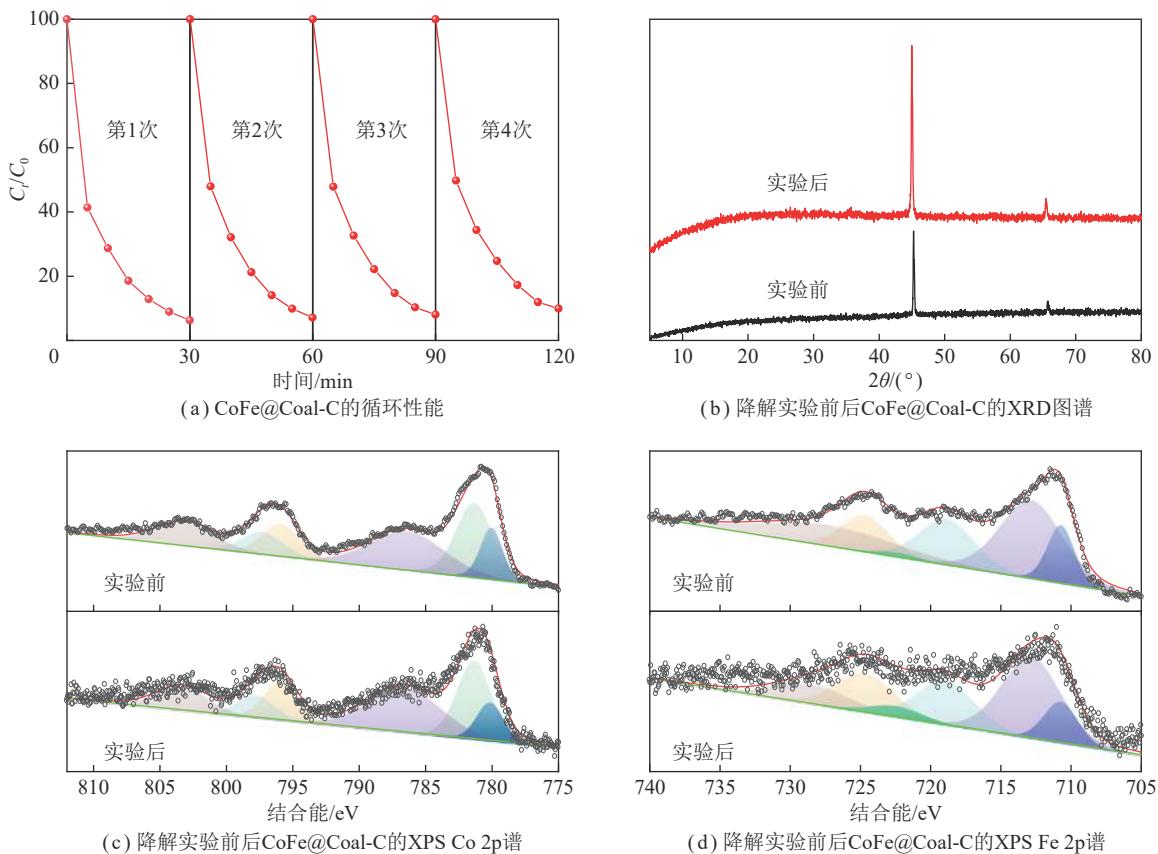


图9 CoFe@Coal-C的循环性能

Fig.9 Cycling performance of CoFe@Coal-C

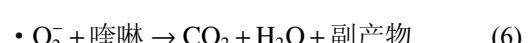
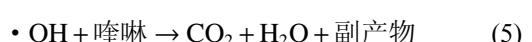
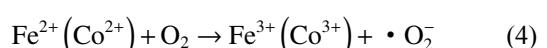
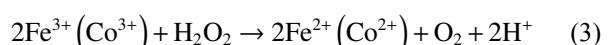
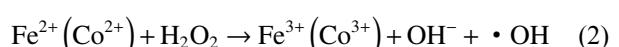
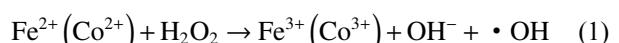
吸附较强,导致活性位点减少。然而可以看到,4次循环后催化剂的性能衰减率仅为4%,表明CoFe@Coal-C催化剂具有良好的重复利用性。此外,还对实验后的催化剂进行了XRD(图9(b))和XPS(图9(c)、(d))测试,结果显示降解实验前后,CoFe@Coal-C催化剂的结构和化学状态并未发生明显变化。且通过ICP测试得知,实验前CoFe@Coal-C中的Co、Fe质量分数分别为26.46%和18.38%,经过4次循环后其质量分数仍维持为15.97%和11.23%,证明催化剂具有优异的稳定性。

2.3 活性物种的鉴定及可能的降解路径

为探索CoFe@Coal-C/H₂O₂类芬顿体系的催化反应机制,采用自由基捕获剂和电子顺磁共振光谱研究了反应体系中的主要活性氧物种。在H₂O₂存在的情况下,以异丙醇和苯醌为捕获剂,分别用于判别羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)对降解性能的影响^[31]。如图10(a)所示,在加入苯醌后,与未添加捕获剂的CoFe@Coal-C/H₂O₂空白体系相比,喹啉的降解率略有下降,而异丙醇的加入则明显可见喹啉的降解效率降低,证明 $\cdot\text{OH}$ 是主要活性物种,而 $\cdot\text{O}_2^-$ 则是非主要活性物种。通过ESR测试也证实了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的存在(图10(b)、(c)),在无H₂O₂的存在下体

系中检测不到2种自由基的信号,但加入H₂O₂后,明显可以观察到属于 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的特征峰。

基于以上结论,CoFe@Coal-C/H₂O₂类芬顿体系降解喹啉的反应过程。如反应式(式(1)~(5))所示,Fe²⁺和Co²⁺首先和H₂O₂发生反应,产生的Fe³⁺、Co³⁺和 $\cdot\text{OH}$ (式(1))^[32]。其中 $\cdot\text{OH}$ 就会和喹啉发生反应,使其矿化降解(式(4))^[33],而Fe³⁺和Co³⁺则会继续和H₂O₂反应,被还原成Fe²⁺和Co²⁺,同时生成O₂和H⁺(式(2))^[10]。反应体系中的 $\cdot\text{O}_2^-$ 则是由部分Fe²⁺和Co²⁺与氧气或H₂O₂发生反应生成的(式(3)),并继续降解喹啉(式(5))。



采用高效液质联用仪(HPLC-MS)对喹啉降解的

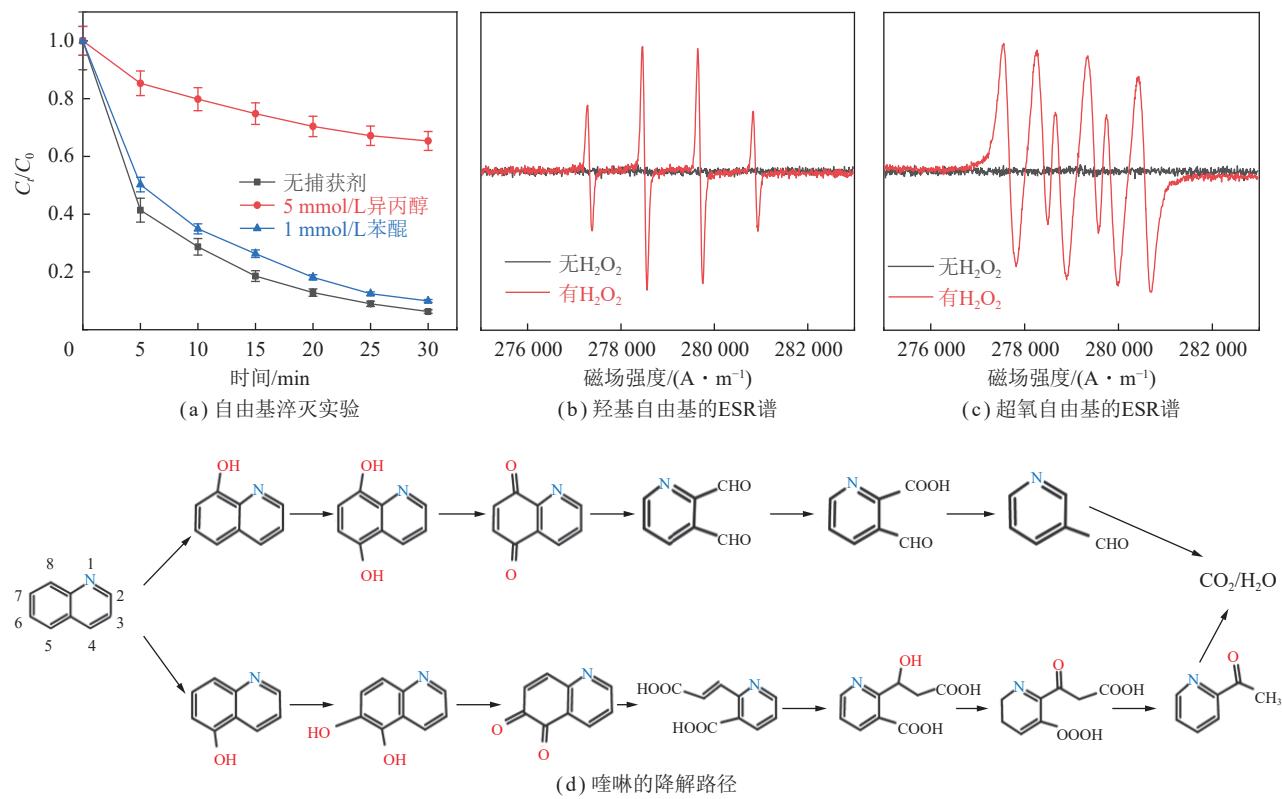


图 10 自由基鉴定及喹啉的降解路径

Fig.10 Identification of free radicals and degradation pathways of quinoline

中间产物进行测定, 喹啉在该体系中的降解过程(图 10(d))可以分为加氢、开环和进一步氧化 3 个主要步骤。由于喹啉属于缺 π 电子的芳香族杂环化合物, 其吡啶环上的氮原子的电负性较低, 相对于苯环上的碳原子而言, 吡啶环上的电子密度较低^[34]。因此, 在降解过程中, $\cdot\text{OH}$ 活性物种首先会攻击苯环上的 8 号位, 与苯环进行加成反应。随后, 羟基进一步氧化, 导致苯环上的 5 号位也被羟基化, 生成了 2,3-吡啶二甲醛, 并进一步被氧化为 3-吡啶甲醛、烟酸等以吡啶环为主要结构的副产物。同时, 苯环也可能在 5、6 号位或 7、8 号位发生开环反应, 形成 2-丙酸-3-甲酸吡啶和 2-甲酸-3-丙酸吡啶等产物。经过一系列脱羧反应和 $\cdot\text{OH}$ 氧化作用后, 这些产物最终分解为 2-乙酰吡啶和 3-乙酰吡啶, 并逐渐裂解为 CO_2 和 H_2O 。

3 结 论

(1) 以褐煤为原材料, 通过液相沉积和高温煅烧, 成功制备了磁性 CoFe@Coal-C 类芬顿催化剂。研究发现: Coal-C 载体保障了反应过程中快速的电子转移; 高分散的 CoFe 纳米粒子具有更大的反应界面, 有利于提高催化活性。在 CoFe 与 Coal-C 的协同作用下, 喹啉在 30 min 内的最大降解率可达 99.1%, 且其降解速率常数比纯 CoFe 和 Coal-C 提高了 1~3 个数量级,

展示出优异的催化活性。

(2) 在没有 H_2O_2 参与的情况下, 催化剂对喹啉几乎没有吸附能力; 在没有催化剂参与的情况下, H_2O_2 无法被活化生成活性氧物种, 喹啉也不能被降解。在 CoFe@Coal-C 与 H_2O_2 的共同作用下, $\cdot\text{OH}$ 作为主要活性物种促使喹啉被氧化降解。

(3) CoFe@Coal-C 催化剂对水质的耐受度高, 水体中的阴离子和 pH 对降解性能的影响不大。其次, CoFe@Coal-C 催化剂在降解前后的结构和化学状态未发生明显变化, 表现出优异的稳定性。CoFe@Coal-C 作为一种磁性可回收的非均相类芬顿催化剂, 在煤化工废水治理领域展现出良好的应用前景。

参考文献(References):

- [1] 陈浮, 于昊辰, 卞正富, 等. 碳中和愿景下煤炭行业发展的危机与应对[J]. 煤炭学报, 2021, 46(6): 1808~1820.
CHEN Fu, YU Haochen, BIAN Zhengfu, et al. How to handle the crisis of coal industry in China under the vision of carbon neutrality[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(6): 1808~1820.
- [2] 陈浮, 王思遥, 于昊辰, 等. 碳中和目标下煤炭变革的技术路径[J]. 煤炭学报, 2022, 47(4): 1452~1461.
CHEN Fu, WANG Siyao, YU Haochen, et al. Technological innovation paths of coal industry for achieving carbon neutralization[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(4): 1452~1461.
- [3] LI Dedi, LIU Jianzhong, WANG Shuangni, et al. Study on coal wa-

- ter slurries prepared from coal chemical wastewater and their industrial application[J]. *Applied Energy*, 2020, 268: 114976.
- [4] XU Hongxiang, HUAGN Gen, LI Xiaobing, et al. Removal of quinoline from aqueous solutions by lignite, coking coal and anthracite. adsorption kinetics[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2016, 52(1): 397–408.
- [5] 张继红, 李亚男, 宋子恒, 等. 水中含氮杂环化合物降解的研究进展[J]. 应用化工, 2020, 51(1): 235–245.
ZHANG Jihong, LI Yanan, SONG Ziheng, et al. Research progress on degradation of nitrogen heterocyclic compounds in water[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 51(1): 235–245.
- [6] HOU Zilong, ZHOU Xin, ZHAO Zilong, et al. Advanced aromatic organic compounds removal from refractory coking wastewater in a step-feed three-stage integrated A/O bio-filter: Spectrum characterization and biodegradation mechanism[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 322: 116140.
- [7] MESTANKOVA Hana, PARKER Austa M, BRAMAZ Nadine, et al. Transformation of Contaminant Candidate List (CCL3) compounds during ozonation and advanced oxidation processes in drinking water: Assessment of biological effects[J]. *Water Research*, 2016, 93: 110–120.
- [8] 李春全, 王丝蒂, 汪欣林, 等. 风化煤基催化材料的制备及其活化PMS 降解苯酚[J]. 煤炭学报, 2022, 47(5): 2067–2077.
LI Chunquan, WANG Sidi, WANG Xinlin, et al. Preparation of weathered coal-based catalytic material and its performance in phenol degradation by activating peroxyomonosulfate[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(5): 2067–2077.
- [9] 陈敏. 芬顿技术去除地下水有机污染物研究进展[J]. 现代化工, 2022, 42(S2): 60–70.
CHEN Min. Research progress on application of Fenton technology in removal of organic pollutants from groundwater[J]. *Modern Chemical Industry*, 2022, 42(S2): 60–70.
- [10] HU Weikang, YANG Ming, YAN Qingyun, et al. Defect electrons accelerate iron cycle of novel Fe-based Fenton: Long-term effective quinoline degradation[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(6): 108109.
- [11] ZHANG Chao, LI Feng, WEN Rubing, et al. Heterogeneous electro-Fenton using three-dimension NZVI-BC electrodes for degradation of neonicotinoid wastewater[J]. *Water Research*, 2020, 182: 115975.
- [12] JIAO Zhaojie, GONG Haifeng, PENG Ye, et al. Application of copper sulfate based fenton-like catalyst in degradation of quinoline[J]. *Environmental Engineering Research*, 2022, 27(5): 210305
- [13] 武琪. 非均相芬顿法在偏中性条件下对苯酚和喹啉去除的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019: 47–61.
WU Qi. Research on the removal of phenol and quinoline by heterogeneous fenton method under partial neutral condition[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019: 47–61.
- [14] 刘艳芳, 崔龙鹏, 侯吉礼. 煤气化飞灰合成有序介孔纳米氧化硅及其吸附罗丹明 B 的性能[J]. 煤炭学报, 2022, 47(11): 3991–3998.
LIU Yanfang, CUI Longpeng, HOU Jili. Ordered mesoporous nano-silica derived from coal gasification fly ash for adsorption of Rhodamine B[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(11): 3991–3998.
- [15] SAMARAWEERA Hasara, NAWALAGE Samadhi, NAYANATHARA R M Oshani, et al. In situ synthesis of zero-valent iron-decorated lignite carbon for aqueous heavy metal remediation[J]. *Processes*, 2022, 10(8): 1659.
- [16] YE Jian, LI Chunxiang, WANG Lulu, et al. Structure and properties of prussian blue analogues in energy storage and conversion applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(6): 2006970.
- [17] WU Xinyue, RU Yue, BAI Yang, et al. PBA composites and their derivatives in energy and environmental applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 451: 214260.
- [18] LI Xuning, LIU Jiayi, RYKOV Alexandre I, et al. Excellent photo-Fenton catalysts of Fe-Co Prussian blue analogues and their reaction mechanism study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 179: 196–205.
- [19] YE Jian, LI Chunxiang, WANG Lulu, et al. Synergistic multiple active species for catalytic self-cleaning membrane degradation of persistent pollutants by activating peroxyomonosulfate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 587: 202–213.
- [20] XU Xiaoqin, XIE Jiahao, LIU Bin, et al. PBA-derived FeCo alloy with core-shell structure embedded in 2D N-doped ultrathin carbon sheets as a bifunctional catalyst for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 316: 121687.
- [21] ZHOU Peng, TANG Xiaolin, REN Zhuoqun, et al. Oriented assembled prussian blue analogue framework for confined catalytic decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Small*, 2023, 19(20): 2207023.
- [22] LU Xiangjun, WANG Jie, LI Tao, et al. N-doped hollow carbon nanoplates with mesoporous thin shells towards high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 542: 231776.
- [23] JAGIELLO Jacek, THOMMES Matthias. Comparison of DFT characterization methods based on N, Ar, CO, and H adsorption applied to carbons with various pore size distributions[J]. *Carbon*, 2004, 42(7): 1227–1232.
- [24] LÜ Cuicui, LIANG Bolong, LI Kexun, et al. Boosted activity of graphene encapsulated CoFe alloys by blending with activated carbon for oxygen reduction reaction[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2018, 117: 802–809.
- [25] ZHANG Xueli, LIANG Bolong, LIN Zhiyuan, et al. Engineering heterostructured Co_{0.7}Fe_{0.3}@Co doped leaf-like carbon nanoplates from dual metal-organic frameworks for high-efficiency oxygen reduction reaction in microbial fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 520: 230799.
- [26] HOU Chunchao, ZOU Lianli, XU Qiang. A hydrangea-like superstructure of open carbon cages with hierarchical porosity and highly active metal sites[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(46): 1904689.
- [27] ZHU Ping, GAO Jingxia, LIU Sa. Facile in situ coupling CoFe/Co nanoparticles and N-doped carbon nanotubes/graphitic nanosheets as bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 449: 227512.
- [28] FENG Yuncai, LIU Youwen, WANG Xiaohua, et al. Compact nanofilters based on plasmonics waveguide with archimedes' spiral

- nanostructure[J]. IEEE Photonics Journal, 2016, 8(5): 1–8.
- [29] YANG Yang, LUN Zhengyan, XIA Guoliang, et al. Non-precious alloy encapsulated in nitrogen-doped graphene layers derived from MOFs as an active and durable hydrogen evolution reaction catalyst[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(12): 3563–3571.
- [30] 张军兴, 周安宁, 闫宁, 等. 磁性 Mo/HZSM-5@SiO₂@Fe₃O₄ 催化剂可控制备及煤催化热解[J]. 煤炭学报, 2021, 46(6): 1985–1994. ZHANG Junxing, ZHOU Anning, YAN Ning, et al. Controlled preparation and catalytic pyrolysis of coal over magnetic Mo /HZSM-5@ SiO₂@Fe₃O₄ catalyst[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(6): 1985–1994.
- [31] 刘迪, 郭英杰, 崔杨, 等. 基于茈酰亚胺超分子的新型光自芬顿体系高效降解苯酚的效能与机理研究[J]. 煤炭学报, 2023, 48(11): 4233–4246. LIU Di, GUO Yingjie, CUI Yang, et al. Studies on the high-efficiency and mechanism of phenol degradation by a novel perylene diimide supermolecule-based photo-self-fenton system[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(11): 4233–4246.
- [32] CHEN Jun, ZHANG Boding, WANG Bingxing, et al. Enhanced degradation of quinoline in three-dimensional electro-Fenton system using catalytic Fe-Co-Ni-P/g-C₃N₄ particles[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022, 17(12): 104983.
- [33] RAMOS Paulize H, PORTA Felipe A La, RESENDE Eliane C de, et al. Fe-DPA as catalyst for oxidation of organic contaminants: Evidence of homogeneous fenton process[J]. Zeitschrift Fur Organische Und Allgemeine Chemie, 2015, 641(5): 780–785.
- [34] 苏冰琴, 王鹏莺, 林昱廷, 等. 非自由基活化过一硫酸盐氧化降解喹啉的反应机制及毒性评价[J]. 环境科学学报, 2022, 42(9): 81–91. SU Bingqin, WANG Pengying, LIN Yuting, et al. Degradation mechanism and toxicity evaluation of oxidative removal of quinoline by nonradical-activated peroxyomonosulfate[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(9): 81–91.