

# 铁系/污泥基生物炭催化剂的制备及性能

王 飞<sup>1,2</sup>, 胡绍伟<sup>1,2</sup>, 马光宇<sup>1,2</sup>, 于梦琦<sup>3</sup>, 徐晓晨<sup>3</sup>

(1. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室, 辽宁 鞍山 114009;  
2. 鞍钢集团 钢铁研究院, 辽宁 鞍山 114009; 3. 大连理工大学 环境学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 为实现固体废物的综合再利用, 以辽宁省鞍山市某钢厂区污水处理段的活性污泥和 Fenton 铁泥混合泥为原料, 以无机物高岭土为黏结剂, 通过混合挤条和热解的方法制备铁系/污泥基生物炭催化剂, 对其结构进行表征, 并优化制备工艺条件. 以喹啉为目标污染物, 优化催化臭氧氧化降解喹啉模拟废水的工艺参数, 并研究催化剂的稳定性和催化机理. 实验结果表明: 催化剂表面粗糙且空隙结构丰富, 催化剂中主要有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  晶体; 催化剂的最佳制备条件为黏结剂添加量 12.5%, 热解温度 800 °C, 热解时间 3 h; 在初始 pH=7, 催化剂投加量为 50 g, 喹啉初始质量浓度为 50 mg/L 条件下, 反应 10 min 去除率达 76.31%; 催化剂具有良好的稳定性, 连续使用 5 次后, 喹啉的去除率仅下降 0.09 个百分点; 该催化体系中存在羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和超氧自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )两种自由基以及单线态氧( $^1\text{O}_2$ )非自由基, 其中  $\text{O}_2^{\cdot-}$  在反应中起主导作用; 反应前后  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的比例变化表明,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的氧化还原循环参与了催化降解反应. 该研究为固体废物再利用和焦化废水的高效处理提供新的思路和方法.

**关键词:** Fenton 铁泥; 生物污泥; 铁系/污泥基生物炭; 催化臭氧; 喹啉

**中图分类号:** X756; X757 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2025)03-0963-10

## Preparation and Properties of Iron/Sludge-Based Biochar Catalysts

WANG Fei<sup>1,2</sup>, HU Shaowei<sup>1,2</sup>, MA Guangyu<sup>1,2</sup>, YU Mengqi<sup>3</sup>, XU Xiaochen<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Anshan 114009, Liaoning Province, China; 2. Iron and Steel Research Institute, Anshan Iron and Steel Group, Anshan 114009, Liaoning Province, China; 3. School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, China)

**Abstract:** In order to realize the comprehensive reuse of solid waste, the iron/sludge-based biochar catalyst was prepared by using the mixed sludge of activated sludge and Fenton iron sludge from the sewage treatment section of steel plant in Anshan, Liaoning Province as raw materials, and kaolinite as binder by a mixing-extrusion and pyrolysis method. The structure was characterized and the preparation process conditions were optimized. We optimized the process parameters of catalytic ozonation degradation of simulated wastewater containing quinoline as the target pollutant, and studied the stability and catalytic mechanism of catalyst. The experimental results show that the surface of catalyst is rough with a rich porous structures, and the catalyst mainly contains  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{ZrO}_2$ .

收稿日期: 2024-08-27.

第一作者简介: 王 飞(1983—), 男, 汉族, 硕士, 高级工程师, 从事水污染控制的研究, E-mail: wfly0615@126.com. 通信作者简介: 徐晓晨(1973—), 男, 汉族, 博士, 教授, 从事水污染控制的研究, E-mail: xxcep@dlut.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21777018).

crystals. The optimal preparation conditions for the catalyst are a binder addition of 12.5%, pyrolysis temperature of 800 °C, and pyrolysis time of 3 h. Under the conditions of initial pH=7, catalyst dosage of 50 g, and initial mass concentration of 50 mg/L of quinoline, the removal rate reaches 76.31% after 10 min of reaction. The catalyst has good stability, and the removal rate of quinoline only decreases by 0.09 percentage points after continuous use for five times. There are two types of hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) and superoxide anion radical ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), as well as singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) non free radicals in the catalytic system, with  $\text{O}_2^{\cdot-}$  playing a dominant role in the reaction. The change of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio before and after the reaction indicates that the redox cycle of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  participates in the catalytic degradation reaction. This study provides a new idea and method for the reuse of solid waste and the efficient treatment of coking wastewater.

**Keywords:** Fenton iron sludge; activated sludge; iron/sludge-based biochar; catalytic ozonation; quinoline

焦化废水是一种成分复杂且难生物降解的有机工业废水,单独二级生物工艺处理后的尾水无法满足行业排放标准要求,需对其进行深度处理后才能达标排放.非均相臭氧催化氧化工艺具有反应速度快、有机物矿化率高、适用范围广、不产生二次污染和催化剂可循环利用的优点,是焦化废水生化尾水深度处理的一种有效方法.在非均相催化臭氧反应中,催化剂不仅吸附臭氧、水和有机物,提供三相反应界面,还在反应过程中参与电子转移,将臭氧分解转化成为具有更强氧化能力的活性物种,是催化降解废水中有机物的关键因素<sup>[1]</sup>.因此,新型、低成本的高效催化剂制备与开发是该领域的研究热点.

生物污泥作为污水处理过程的残留物,含有多种重金属、有机物以及微生物等污染物,严重危害环境和人体健康.污泥热解可产生可燃性气体、生物油和生物炭等高附加值的副产物<sup>[2]</sup>.与传统活性炭材料催化剂相比,污泥基生物炭催化剂巨大的表面积可吸附污染物,提高污染物去除效率<sup>[3-4]</sup>;其表面富含大量的官能团,其中的羟基、羧基、醚键、醛基和羰基等活性官能团可为各类反应提供大量的活性位点;此外,多样的缺陷结构和离域  $\pi$  电子协同作用使其在催化臭氧氧化体系表现出优良的性能.Fenton 氧化工艺处理废水过程中会产生大量的含铁污泥(Fenton 铁泥),含有大量重金属和难降解的有机物,若直接排放会严重破坏生态环境.在高温条件下,Fenton 铁泥中大量的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  转化为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,可作为催化活性成分;Mn,Cr,Co 等元素可用作助剂以提高催化剂的催化性能<sup>[5]</sup>.因此,以 Fenton 铁泥和生物污泥混合泥为原料制备铁系/污泥基生物炭,既可利用金属活性位点增强催化活性,又能利用炭基材料作为载体以提高催化剂的比表面积和稳定性,是实现污泥减量化、资源化、无害化以及污泥高附加值再生的重要途径,达到以废治废、综合利用的目标<sup>[6-7]</sup>.但目前以活性污泥和 Fenton 铁泥等固废为原料的臭氧氧化催化剂的制备条件尚不成熟,且以该催化剂为主的臭氧催化工艺处理焦化废水生化尾水运行条件的研究也尚处于起步阶段,因此有必要通过实验优化制备条件和工艺运行条件,解释相关机理以推动该类型催化剂的技术应用.

基于此,本文以辽宁省鞍山市某钢厂区污水处理段的活性污泥和 Fenton 铁泥混合泥为原料,选取高岭土为黏结剂,采用混合挤条和热解的方法,制备铁系/污泥基生物炭催化剂,并以焦化废水生化尾水中的特征污染物喹啉为目标污染物,评价其催化性能,优化制备工艺及催化工艺的参数,研究其催化降解机理,为固废的再利用和焦化废水的高效处理提供新思路和方法,同时实现对固废的减量化、资源化和焦化废水达标排放的目标,为污水零排放和双碳目标的实现提供实验依据.

## 1 实 验

### 1.1 材料与试剂

实验所用活性污泥和 Fenton 铁泥的混合泥取自辽宁省鞍山市某钢厂区污水处理段.高岭土购于天津市登峰化学试剂厂,重铬酸钾、硫酸亚铁铵、硫酸、硫酸银、硫酸汞、苯酚、4-氨基安替比林、铁氰化钾、氨水、氯化铵、碘化钾、甲醇和喹啉等均为市售分析纯试剂.

### 1.2 铁系/污泥基生物炭催化剂的制备

以活性污泥和 Fenton 铁泥的混合泥为原料,以高岭土为黏结剂,采用混合挤条和管式炉热解的方

法制备铁系/污泥基生物炭催化剂,步骤如下:活性污泥和 Fenton 铁泥的混合泥在烘箱 50 ℃ 烘干 40 h 后,将其置于球磨罐中研磨,过 80 目筛得到混合泥粉.将黏结剂高岭土按污泥混合泥质量的 5%~15% 与混合泥粉混合,加入一定量的水,混入捏合机中进行捏合,转移至挤条机制成直径为 4~5 mm 的条状材料,常温风干后剪切成长度为 1 cm 的材料,再置于管式炉中,以 50 mL/min 通入保护气氮气,以 2 ℃/min 升至 500~900 ℃,保持 2~6 h,得到铁系/污泥基生物炭催化剂.

### 1.3 催化剂的表征

用电阻率测试仪(ST2258C型,苏州晶格电子有限公司)测试样品的电阻率;用 Raman 光谱分析仪(LabRAM HR Evolution型,日本 Horiba 公司)测试样品的局部结构性质及石墨化程度;用扫描电子显微镜(SEM,Quanta450型,美国 FEI 公司)分析催化剂的形貌结构;用 X 射线荧光光谱(XRF)仪(XRF-1800型,日本 Shimadzu 公司)分析催化剂的元素组成;用 X 射线衍射(XRD)仪(D/Max2400型,日本理学制作所)分析催化剂的晶体结构;用 X 射线光电子能谱(XPS)仪(ESCALAB250型,美国 Thermo VG 公司)分析催化剂的元素组成和价态;用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)仪(Optima 8300型,美国 PerkinElmer 公司)分析催化剂的元素组成和溶出量.

### 1.4 催化剂催化性能测试方法

催化臭氧氧化工艺反应装置如图 1 所示,整个装置包括催化臭氧反应器、催化剂、曝气头、臭氧发生器、氧气罐、尾气回收装置和压力阀.反应装置为固定床式,催化剂填充在承托层上部,加入 500 mL 喹啉溶液.采用下进上出的进气方式,尾部出气进入尾气回收装置.实验过程中分别在 2,5,15,30,45,60,90 min 从臭氧反应器中部的固定阀门取出需测定的水样,取出的样品过 0.22 μm 滤膜后,采用紫外吸光度法测定其质量浓度.用喹啉的降解率( $D$ )评价催化剂的催化性能,计算公式为

$$D = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中  $\rho_0$  和  $\rho_t$  分别表示喹啉的初始质量浓度和喹啉  $t$  时刻的出水质量浓度.

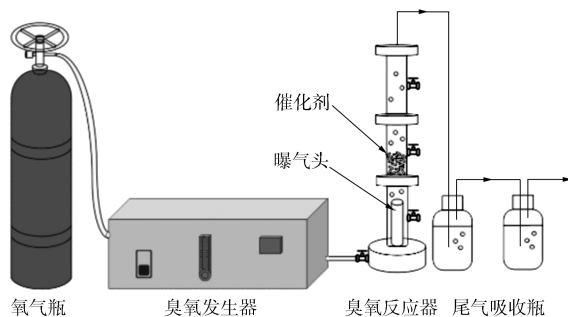


图 1 催化臭氧氧化工艺反应装置

Fig. 1 Reaction device of catalytic ozonation process

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂制备条件的优化

#### 2.1.1 黏结剂添加量的影响

控制 pH=7, 臭氧投加量为 10 mg/min, 催化剂投加量为 50 g, 喹啉初始质量浓度为 50 mg/L. 催化剂热解温度为 800 ℃, 热解时间为 2 h. 调节高岭土的添加质量分数分别为 5%, 7.5%, 10%, 12.5% 和 15%, 考察高岭土的最佳掺杂比例, 实验结果如图 2 所示. 由图 2 可见: 喹啉降解随黏结剂添加量的增加呈先升高后降低的趋势, 当  $w(\text{黏结剂})=12.5\%$  时的喹啉降解效果最好, 10 min 喹啉降解率达 85.34%; 当黏结剂质量分数较低时, 催化剂的机械强度较小, 在反应过程中会随反应的推进而破碎, 导致催化剂表面活性组分减少, 从而影响催化剂的催化性能, 该推论可由反应过程中明显观测到反应器中的水逐渐浑浊证明; 当黏结剂质量分数较高时, 高岭土经高温热解后不会完全氧化挥发, 而是形成颗粒型晶体分散在炭基催化剂大颗粒之间, 导致空隙堵塞和比表面积降低, 不利于臭氧

的运输以及催化剂对臭氧的分解,从而影响对喹啉的降解效果<sup>[8-9]</sup>. 综上,黏结剂添加的质量分数为 12.5% 是最优制备条件.

### 2.1.2 热解温度的影响

控制 pH=7, 臭氧投加量为 10 mg/min, 催化剂投加量为 50 g, 喹啉初始质量浓度为 50 mg/L, 热解时间为 2 h, 黏结剂的质量分数为 12.5%, 分别调节热解温度为 500, 600, 700, 800, 900 °C, 考察热解温度对催化性能的影响, 结果如图 3 所示. 由图 3 可见: 喹啉降解效果随温度的升高呈先升高后降低的趋势, 当热解温度为 800 °C 时, 对喹啉的降解效果最好, 10 min 喹啉降解率达 72.90%; 当热解温度为 500 °C 时, 10 min 喹啉降解率仅为 42.71%; 当热解温度为 900 °C 时, 10 min 喹啉降解率为 66.67%. 原因是当热解温度升高, 催化剂的石墨化程度变大, 电阻率降低, 稳定性增强, 催化剂中铁和钙等金属元素的附着性增强, 金属活性位点增多, 可显著提高催化活性. 同时, 温度升高时热解产生的气体更多, 可促进催化剂表面形成多孔结构<sup>[10]</sup>. 但温度过高会影响该催化剂生物炭的产率, 使表面促进反应的官能团变少<sup>[11]</sup>, 抑制催化活性.

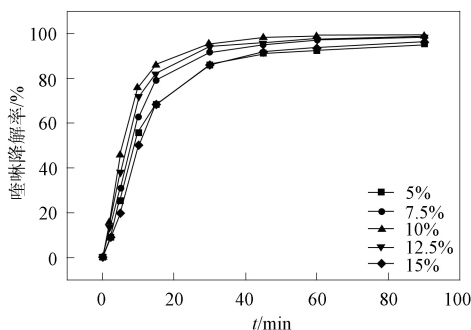


图 2 黏结剂添加量的影响

Fig. 2 Effect of binder addition amount

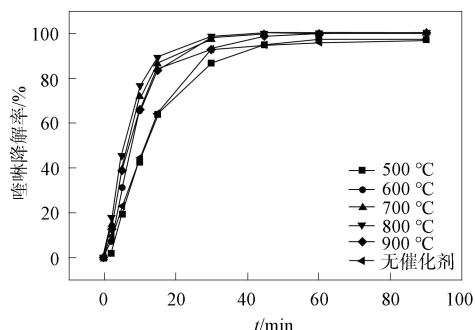


图 3 不同热解温度对降解喹啉效果的影响

Fig. 3 Effect of different pyrolysis temperatures on degradation efficiency of quinoline

在其他制备条件相同的情况下, 考察不同热解温度下催化剂的电阻率, 结果表明, 使用四探针测试仪测得 500 °C 时该催化剂的电阻率为 133.5  $\Omega \cdot \text{cm}$ , 800 °C 时该催化剂的电阻率为 1.71  $\Omega \cdot \text{cm}$ . 研究表明, 泥炭基催化剂会随热解温度的升高从无定形结构逐渐转变为石墨化结构<sup>[12]</sup>, 而石墨结构耐高温且化学性质稳定, 生物炭的碳结构越接近石墨结构, 其稳定性越高, 电阻率越低. 石墨碳不仅可为更快的电子转移充当介质, 还可提供吸附和催化位点, 强化污染物向氧化剂的直接电子转移过程, 从而促进污染物降解.

对热解温度分别为 500, 800 °C 时的催化剂进行 Raman 光谱分析, 判断材料的缺陷化及石墨化程度. D 波段代表  $sp^3$  键 (四面体结构) 或杂化缺陷的  $sp^2$  键 (石墨稀边缘结构), G 波段代表  $sp^2$  键 (平面体结构), 因此 D 波段与 G 波段的强度比 ( $I_D/I_G$ ) 可反映催化剂的无序和缺陷程度, 即  $I_D/I_G$  值越大, 样品无序程度越高, 石墨化程度越低. 不同热解温度下催化剂的 Raman 谱如图 4 所示. 由图 4 可见, 500 °C 和 800 °C 时催化剂在 1 350, 1 589  $\text{cm}^{-1}$  附近均有较大强度的峰. 其中 500 °C 时催化剂的  $I_D/I_G$  值为 0.86, 800 °C 时催化剂的  $I_D/I_G$  值为 0.70. 表明该催化剂在热解温度为 800 °C 时石墨化程度更高, 具有良好的电子传递能力, 能促进喹啉催化降解过程. 该结果与电阻率分析结果相符. 因此, 选择 800 °C 为最佳热解温度.

### 2.1.3 热解时间的影响

控制 pH=7, 臭氧投加量为 10 mg/min, 催化剂投加量为 50 g, 喹啉初始质量浓度为 50 mg/L, 热解温度 800 °C, 黏结剂添加质量分数为 12.5%, 分别调节热解时间为 2, 3, 4, 5, 6 h, 考察热解时间对催化性能的影响, 结果如图 5 所示. 由图 5 可见, 喹啉的降解率随热解时间的增加呈先升高后降低的趋势, 热解时间为 3 h 时的降解效果最好, 30 min 喹啉降解率达 98.59%. 热解时间较短时, 该催化剂未达到彻底热解, 在催化剂表面未形成具有氧化活性的金属氧化物晶体及官能团等, 热解时间较短也可能导致活性组分从催化剂表面流失<sup>[13-16]</sup>. 热解时间超过 3 h 后, 降解率略下降, 可能是由于催化

剂表面的活性组分被灰分覆盖所致<sup>[17]</sup>. 因此, 选择 3 h 为最佳热解时间.

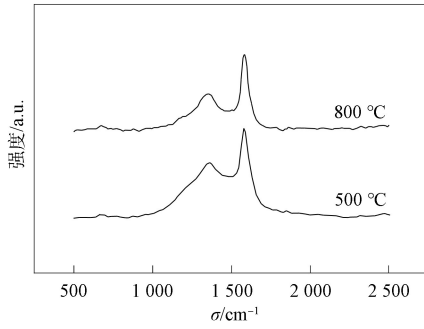


图 4 不同热解温度下催化剂的 Raman 谱

Fig. 4 Raman spectra of catalysts at different pyrolysis temperatures

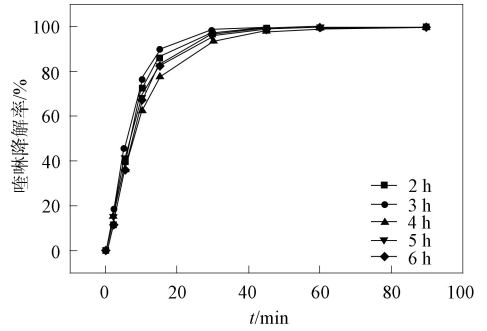


图 5 不同热解时间对降解喹啉效果的影响

Fig. 5 Effect of different pyrolysis time on degradation efficiency quinoline

综上, 确定以高岭土为黏结剂的铁系/污泥基生物炭催化剂的最优制备条件为: 黏结剂的质量分数为 12.5%, 热解温度 800 °C, 热解时间 3 h. 在最优条件下制备催化剂进行后续实验.

## 2.2 催化剂的表征及分析

### 2.2.1 元素组成分析

利用扫描电镜自带的能量色散 X 射线光谱(EDS)分析仪和 XRF 分析仪以及将催化剂溶解后使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)仪测定催化剂的元素组成, 结果列于表 1.

表 1 催化剂的元素组成分析结果

Table 1 Analysis results of elemental composition of catalyst

元素	EDS		XRF	ICP-OES
	质量百分数/%	原子百分数/%	质量百分数/%	质量百分数/%
C	13.76	25.92	—	—
O	34.84	49.26	—	—
Na	0.83	0.82	—	0.76
Al	2.57	2.15	3.83	3.54
Si	3.25	2.62	5.29	4.68
S	1.54	1.08	1.26	—
Ca	7.82	4.41	15.67	8.27
Ti	0.52	0.24	0.92	0.36
Fe	30.82	12.48	30.13	27.89
Zr	4.05	1.00	—	—

由表 1 可见, 样品中检测到的元素分别为 C, O, Na, Fe, Ca, S, Si, Al, Ti 和 Zr, 其中 Fe, C, O 的质量百分数分别为 30.82%, 13.76%, 34.84% (EDS 结果), Si 和 Al 均为高岭土中的成分, 在高温情况下可稳定存在于催化剂中. 与其他金属元素相比, 由于 Fe 元素在催化剂中含量相对较高, 因此, 在催化臭氧氧化体系中, 由 Fe 引发的催化反应起主导作用.

### 2.2.2 表面形貌特征和元素分析

通过 SEM 分析催化剂的表面形态, 结果如图 6 所示. 由图 6 可见, 催化剂表面粗糙且空隙结构丰富, 分布着大小不一的颗粒物和聚集性晶体, 结合 XRF 和 EDS 分析结果, 推测是活性污泥和 Fenton 铁泥中的金属元素如 Fe, Al 等以及黏结剂高岭土中的 Al, Si, Zr 等金属元素, 经过热解, 保留于材料内部, 形成不规则钝化物.

### 2.2.3 晶体结构和化学组成分析

催化剂的 XRD 谱如图 7 所示. 由图 7 可见, 催化剂中存在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 3 种晶相. 通过对样品衍射峰位置与 JCPDS 标准对比发现: 位于 18.25°, 30.04°, 35.37°, 43.04°, 53.36°, 56.84°, 62.48° 处较明显的衍射峰值分别对应 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS # 99-2303) 的 (111), (220), (311), (400), (422),

(511), (440) 晶面; 位于  $29.36^\circ$  处较明显的衍射峰值对应  $\text{CaCO}_3$  (JCPDS # 05-0586) 的 (104) 晶面; 由  $28.2^\circ$  处的衍射峰可知,  $\text{ZrO}_2$  以单斜晶相 (JCPDS # 72-1669) 形式存在. 未检测到  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰, 推测原因为: 黏结剂所占整体的比例较小, 可能被含量较高的物质影响或覆盖;  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体尺寸非常小且均匀分散在催化剂样品中.

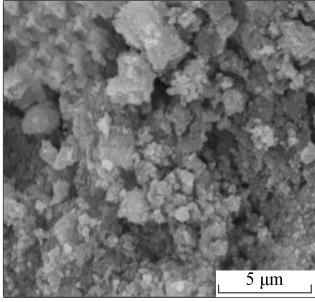


图 6 催化剂的 SEM 照片

Fig. 6 SEM image of catalyst

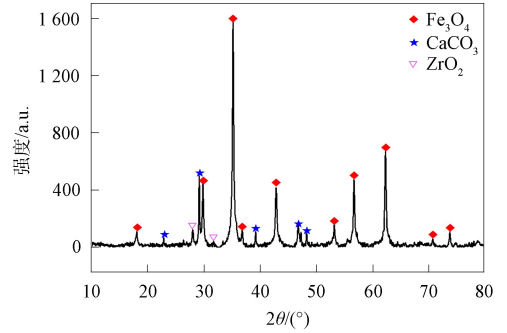


图 7 催化剂的 XRD 谱

Fig. 7 XRD pattern of catalyst

催化剂的 XPS 全谱如图 8(A) 所示, 对催化剂全谱中的  $\text{Fe } 2p$ ,  $\text{O } 1s$  和  $\text{C } 1s$  进行分峰拟合, 结果如图 8(B)~(D) 所示. 由图 8(B) 可见, 在  $712.38, 725.88 \text{ eV}$  处的峰分别与  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  和  $\text{Fe } 2p_{1/2}$  处的  $\text{Fe}^{3+}$  一致, 在  $710.28, 723.78 \text{ eV}$  处的峰分别与  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  和  $\text{Fe } 2p_{1/2}$  处的  $\text{Fe}^{2+}$  一致<sup>[18]</sup>. 由图 8(C) 可见,  $532.58 \text{ eV}$  处的峰值是物理或化学吸附的水分子或表面吸附的  $-\text{OH}$ ,  $531.08, 529.68 \text{ eV}$  处的峰分别属于表面吸附氧 ( $\text{O}_{\text{ads}}$ ) 和高活性晶格氧 ( $\text{O}_{\text{lat}}$ )<sup>[19]</sup>, 二者对催化剂的性能影响较大, 催化剂中这两种氧的含量较高说明该催化剂具有良好的催化活性<sup>[20]</sup>. 由图 8(D) 可见, 校正后的峰分别位于  $284.18, 284.58, 287.8 \text{ eV}$  处, 分别对应  $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$  键、 $\text{C}-\text{O}$  键和  $\text{C}=\text{O}$  键.

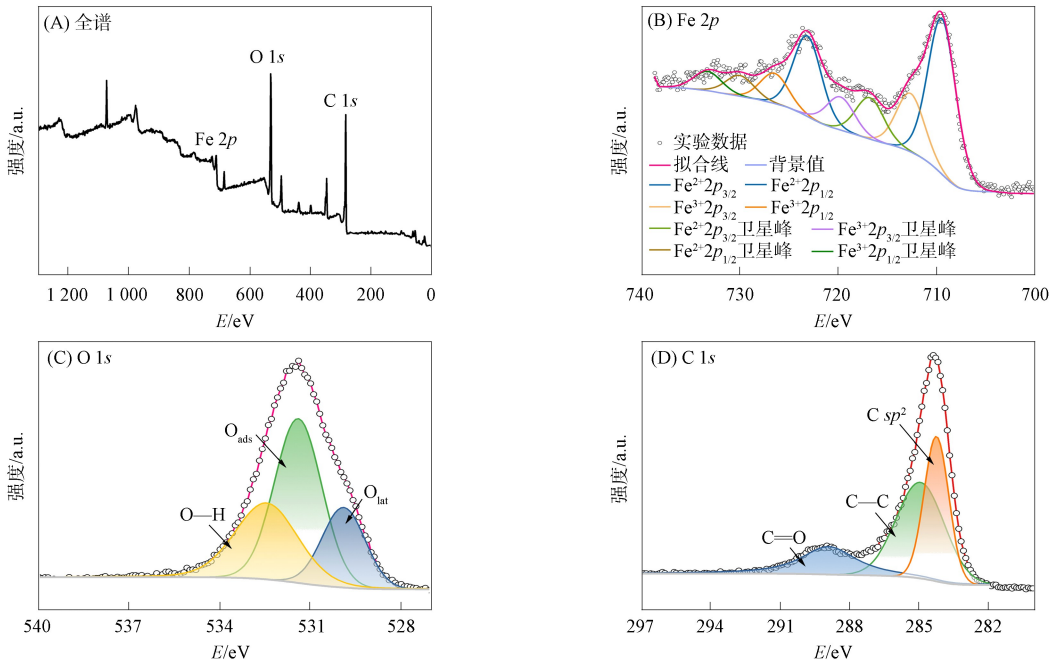


图 8 催化剂的 XPS(A),  $\text{Fe } 2p$  的 XPS(B),  $\text{O } 1s$  的 XPS(C) 和  $\text{C } 1s$  的 XPS(D)

Fig. 8 XPS of catalyst (A), XPS of  $\text{Fe } 2p$  (B), XPS of  $\text{O } 1s$  (C) and XPS of  $\text{C } 1s$  (D)

## 2.3 催化剂降解喹啉废水工艺参数优化

### 2.3.1 pH 值对降解喹啉效果的影响

水样的初始 pH 值决定了催化臭氧氧化反应的类型, 即该反应是由自由基氧化主导还是由直接氧化主导. 当  $\text{pH} > 6$  时, 催化臭氧氧化降解污染物主要以间接反应为主, 即以产生的羟基自由基

( $\cdot\text{OH}$ )为主要氧化剂,且水样的pH值会随反应时间的增加而不断升高.同时,水样的pH值还会影响催化剂表面的性质和有机物在水中的溶解度,进而影响实验结果.因此选择合适的初始pH值十分重要.控制臭氧投加量 $10\text{ mg/min}$ ,催化剂投加量 $50\text{ g}$ ,喹啉初始质量浓度为 $50\text{ mg/L}$ ,分别调节初始 $\text{pH}=2,4,6,7,10,9,12.8$ (用 $0.1\text{ mol/L}$ 盐酸和 $0.1\text{ mol/L}$ 氢氧化钠调节),考察不同初始pH值对催化臭氧氧化降解喹啉的影响,结果如图9所示.由图9可见,当 $\text{pH}=7$ 时, $15\text{ min}$ 喹啉降解率达最大值 $89.6\%$ ,当pH值升高或降低时喹啉的降解率均略下降.强酸性环境下,大量存在的 $\text{H}^+$ 使反应体系以 $\text{O}_3$ 直接氧化为主,而 $\text{O}_3$ 氧化能力较弱;强碱性环境下自由基会被高浓度的 $\text{OH}^-$ 捕获,阻止自由基的链式反应,并且在水中臭氧的溶解度会随pH值的升高而降低,不利于氧化反应进行,由于实际废水的pH值约为7,因此选择 $\text{pH}=7$ 作为该反应的最适pH值.在实际工艺运行中,不需额外调节废水的pH值.

### 2.3.2 催化剂投加量对降解喹啉效果的影响

催化剂的投加量可对催化臭氧氧化实验结果产生显著影响.在实际工程中,由于需用大量的催化臭氧氧化催化剂,因此,确定合适的催化剂投加量有助于减少成本,提高经济利益.设定喹啉初始质量浓度 $50\text{ mg/L}$ ,臭氧投加量 $10\text{ mg/L}$ ,初始 $\text{pH}=7$ ,分别投加 $20,30,40,50,60\text{ g}$ 的催化剂,考察催化剂投加量对催化臭氧氧化降解喹啉效果的影响,结果如图10所示.由图10可见,随着催化剂投加量的增加,喹啉降解率呈先上升后趋于平稳的趋势.当催化剂投加量分别为 $20,30,40,50\text{ g}$ 时, $10\text{ min}$ 时喹啉降解率分别为 $44.99\%,65.87\%,72.62\%,76.31\%$ ;继续增加投加量至 $60\text{ g}$ ,喹啉降解率略降低,为 $74.64\%$ .催化剂投加量与催化剂表面可反应的活性位相关:当催化剂的投加量较少时,可供反应的活性位也较少,臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的效率较低;当催化剂投加量过高时,导致堆积密度变高,溶液中分散的臭氧小气泡凝聚在一起,臭氧的传质效率降低,从而降低降解喹啉的效果<sup>[21]</sup>.为达到最优降解效果,取催化剂投加量为 $50\text{ g}$ 作为最优反应条件.

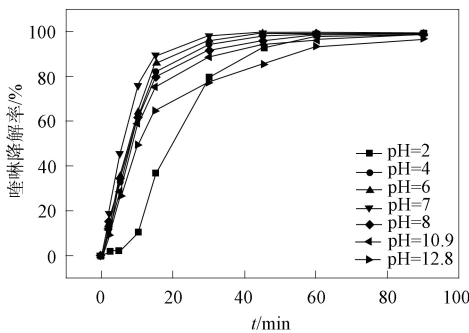


图9 pH值对降解喹啉效果的影响

Fig. 9 Effect of pH values on degradation efficiency of quinoline

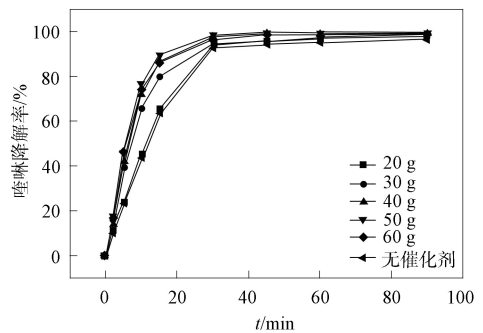


图10 催化剂投加量对降解喹啉效果的影响

Fig. 10 Effect of catalyst dosage on degradation efficiency of quinoline

## 2.4 催化剂降解喹啉废水稳定性测试

现有的炭基催化剂在催化臭氧氧化中的使用寿命大多数较短,其表面性质随反应时间的增加而改变.因此,催化剂的稳定性是决定其能否实际应用的关键指标.图11为使用催化剂连续5个循环的喹啉降解过程.由图11可见,经5次循环后, $30\text{ min}$ 喹啉降解率从 $98.59\%$ 降至 $94.08\%$ , $90\text{ min}$ 降解率从 $99.84\%$ 降至 $99.75\%$ , $90\text{ min}$ 降解率降低小于 $0.1$ 个百分点,催化活性未明显降低,表明该催化剂具有良好的可重复使用性和较长的使用寿命.采用ICP-OES测量金属浸出的质量浓度,铁的浸出质量浓度为 $0.125\text{ mg/L}$ ,低于标准(GB 25476—2010),表明该催化剂稳定性良好.

## 2.5 催化剂降解喹啉废水的机理

### 2.5.1 自由基抑制实验及EPR测试

以叔丁醇为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂,对苯醌为超氧自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )的淬灭剂,考察反应体系中的自由基类别以及反应机理.控制 $\text{pH}=7$ ,臭氧投加量为 $10\text{ mg/min}$ ,向反应器中填充 $50\text{ g}$ 的催化剂,喹啉初始质量浓度为 $50\text{ mg/L}$ .分别在反应体系中加入 $1\text{ g/L}$ 叔丁醇和 $1\text{ g/L}$ 对苯醌,催化臭氧氧化降解喹啉反应结果如

图 12 所示. 由图 12 可见, 30 min 时喹啉降解率较未添加抑制剂的降解率分别下降了约 10% 和 20%, 证明反应体系中存在 ·OH 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 即该体系遵循自由基理论且推测该体系中存在的 ·OH 少于 O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

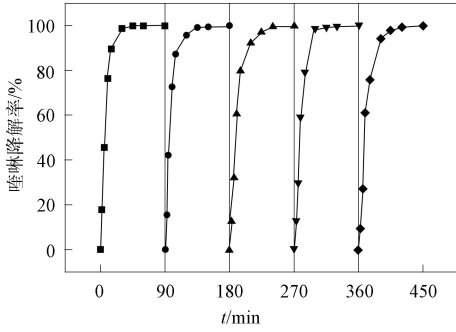


图 11 催化剂连续使用 5 次的降解效果

Fig. 11 Degradation effect of catalyst after continuous use for five times

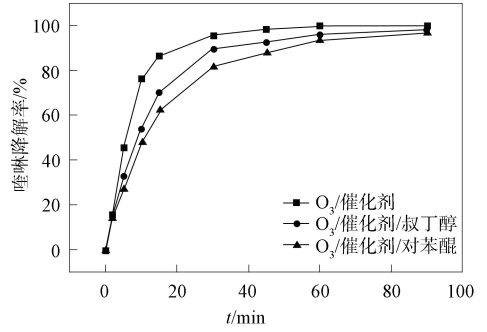


图 12 不同淬灭剂对体系中喹啉降解的影响

Fig. 12 Effect of different quenchers on degradation of quinoline in system

用电子顺磁共振(EPR)测试检测反应中存在的自由基, 实验条件为: 臭氧投加量 10 mg/min, 催化剂投加量 50 g, 喹啉初始质量浓度为 50 mg/L. 反应前后催化剂的 EPR 谱如图 13 所示. 由图 13(A)可见, 以 50 mmol/L 的 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为自由基的捕获剂, 在对反应 15 min 的样品进行检测时, 可观察到 DMPO-·OH (强度比约为 1:2:2:1) 典型四重谱, 证明体系中存在 ·OH. 由图 13(B)可见, 以甲醇为溶剂时使用 100 mmol/L 的 DMPO 捕获 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 在对反应 15 min 的样品进行检测时, 可观察到 DMPO-O<sub>2</sub><sup>-</sup> 多重特征峰信号, 证明反应体系中存在 O<sub>2</sub><sup>-</sup>. 上述结果也证实了淬灭实验中的结果. 由图 13(C)可见, 以 50 mmol/L 的 2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)为单线态氧(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)的捕获剂, 可观察到 TEMP-<sup>1</sup>O<sub>2</sub> (强度比为 1:1:1) 三重信号峰, 证明在该催化剂作用下, 臭氧在溶液中产生了 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 活性氧基团, 并在降解喹啉的过程中具有一定作用.

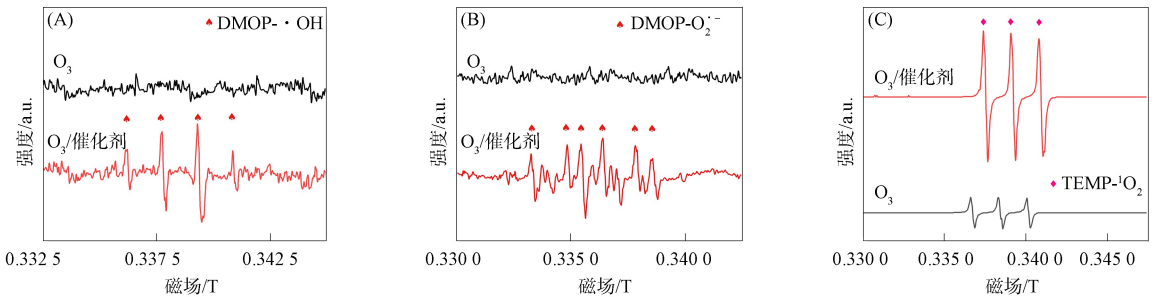


图 13 反应前后催化剂的 EPR 谱

Fig. 13 EPR spectra of catalyst before and after reaction

### 2.5.2 反应前后催化剂的 XPS 分析

反应前后催化剂中 Fe 2p 的 XPS 如图 14 所示. 由图 14 可见, 712.38, 725.88 eV 处的峰分别与

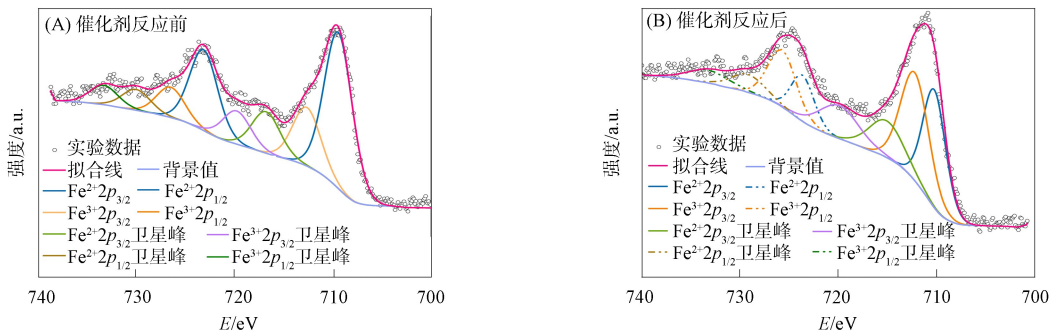


图 14 反应前(A)和反应后(B)催化剂中 Fe 2p 的 XPS

Fig. 14 XPS of Fe 2p in catalyst before (A) and after (B) reaction

Fe  $2p_{3/2}$  和 Fe  $2p_{1/2}$  处  $Fe^{3+}$  一致, 710.28, 723.78 eV 处的峰分别与 Fe  $2p_{3/2}$  和 Fe  $2p_{1/2}$  处  $Fe^{2+}$  的位置未发生明显变化, 说明该催化剂稳定性较好. 通过峰面积计算反应前后  $Fe^{2+}$  与  $Fe^{3+}$  的比值, 分别为 46.96 : 53.04 和 36.01 : 63.99, 该结果表明催化剂通过  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  的价态变化参与了电子转移过程<sup>[22]</sup>.

### 3 结 论

本文以辽宁省鞍山市某钢厂区污水处理段的活性污泥和 Fenton 铁泥混合泥为原料, 以无机物高岭土为黏结剂, 通过混合挤条和热解的方法制备铁系/污泥基生物炭催化材料. 首先, 以喹啉为目标污染物, 对制备工艺条件进行了优化, 并对制备催化材料的形貌、结构及化学组成进行了表征; 其次, 优化了催化臭氧氧化降解喹啉模拟废水的工艺参数, 并研究了催化剂的稳定性; 最后, 对催化臭氧氧化喹啉的机理进行了研究, 得到如下结论:

- 1) 使用无机物高岭土为黏结剂制备的催化剂, 其最佳制备条件为黏结剂添加质量分数为 12.5%, 热解温度 800°C, 热解时间 3 h;
- 2) 在初始 pH=7, 催化剂投加量为 50 g, 喹啉初始质量浓度为 50 mg/L 的条件下, 反应 10 min 降解率达 76.31%;
- 3) 催化剂具有良好的稳定性, 连续使用 5 次后, 90 min 时喹啉降解率仅下降了 0.09 个百分点;
- 4) 在该催化剂构建的体系中存在  $\cdot OH$ ,  $O_2^-$  两种自由基以及  $^1O_2$ , 其中  $O_2^-$  在反应中起主导作用;  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  的氧化还原循环参与了催化降解反应.

### 参 考 文 献

- [1] 张少杰, 刘适搏, 杨武, 等. 粉末活性炭增强臭氧氧化去除铁锰 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2023, 53(4): 1228-1237. (ZHANG S J, LIU S B, YANG W, et al. Powdered Activated Charcoal Enhanced the Removal of Iron and Manganese by Ozone Oxidation [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2023, 53(4): 1228-1237.)
- [2] GONG M, ZHU W, XU Z R, et al. Influence of Sludge Properties on the Direct Gasification of Dewatered Sewage Sludge in Supercritical Water [J]. Renewable Energy, 2014, 66: 605-611.
- [3] SRIRAMOJU J B, MUNIYAPPA M, MARILINGAIAH N R, et al. Carbon-Based  $TiO_{2-x}$  Heterostructure Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Molecules [J]. Ceramics International, 2021, 47(7): 10314-10321.
- [4] NISAR J, RAHMAN A, ALI G, et al. Pyrolysis of Almond Shells Waste: Effect of Zinc Oxide on Kinetics and Product Distribution [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022, 12: 2583-2595.
- [5] 华文. Fenton 废水处理污泥处置及回收铁盐利用技术 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017. (HUA W. Fenton Wastewater Treatment Sludge Disposal and Recovery of Iron Salts Using Technology [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.)
- [6] 许天福, 陈敬宜, 冯波, 等. 地热资源开发过程中潜在地下水环境问题 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2023, 53(4): 1149-1162. (XU T F, CHEN J Y, FENG B, et al. Possible Problems of Groundwater Environment in the Exploitation of Geothermal Energy [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2023, 53(4): 1149-1162.)
- [7] AGHAEINEJAD-MEYBODI A, EBADI A, SHAFIEI S, et al. Degradation of Fluoxetine Using Catalytic Ozonation in Aqueous Media in the Presence of Nano- $\gamma$ -Alumina Catalyst: Experimental, Modeling and Optimization Study [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 551-563.
- [8] MALAISKIENE J, COSTA C, BANEVICIENE V, et al. The Effect of Nano  $SiO_2$  and Spent Fluid Catalytic Cracking Catalyst on Cement Hydration and Physical Mechanical Properties [J]. Construction Building Materials, 2021, 299: 124281-1-124281-13.
- [9] CAO Q, LOU F Y, LIU N, et al. Continuous Catalytic Ozonation of Antibiotics Using Mn and Cu Oxides on  $\gamma-Al_2O_3$  Pellets in a Micropacked Bed Reactor [J]. ACS ES & T Water, 2021, 1(8): 1911-1920.

- [10] ZHANG L, YAO Z L, ZHAO L X, et al. Synthesis and Characterization of Different Activated Biochar Catalysts for Removal of Biomass Pyrolysis Tar [J]. *Energy*, 2021, 232: 120927-1-120927-12.
- [11] ZOU R G, QIAN M, WANG C X, et al. Biochar: From By-products of Agro-industrial Lignocellulosic Waste to Tailored Carbon-Based Catalysts for Biomass Thermochemical Conversions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 411: 135972-1-135972-17.
- [12] XIE Y, ZHANG D, JATI G N P, et al. Effect of Structural and Compositional Alterations on the Specific Capacitance of Hazelnut Shell Activated Carbon [J]. *Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2021, 625: 126951-1-126951-9.
- [13] LIMA R M A P, DOS REIS G S, THYREL M, et al. Facile Synthesis of Sustainable Biomass-Derived Porous Biochars as Promising Electrode Materials for High-Performance Supercapacitor Applications [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(5): 866-1-866-17.
- [14] HE X, ZHENG N C, HU R T, et al. Hydrothermal and Pyrolytic Conversion of Biomasses into Catalysts for Advanced Oxidation Treatments [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(7): 2006505-1-2006505-31.
- [15] LUO J, HU W R, SUO Z L, et al. Co-pyrolysis of Spent Radioactive Ion Exchange Resin and Manganese Dioxide: Decrease the Decomposition Temperatures of Functional Groups [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126275-1-126275-10.
- [16] NIDHEESH P, GOPINATH A, RANJITH N, et al. Potential Role of Biochar in Advanced Oxidation Processes: A Sustainable Approach [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126582-1-126582-24.
- [17] WANG N N, JIN L, LI C Y, et al. Preparation of Coal Fly Ash-Based Fenton-Like Catalyst and Its Application for the Treatment of Organic Wastewater under Microwave Assistance [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 342: 130926-1-130926-12.
- [18] YAMASHITA T, HAYES P. Erratum to “Analysis of XPS Spectra of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  Ions in Oxide Materials” (*Appl Surf Sci* 254 (2008) 2441—2449) [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(18): 8194.
- [19] YANG S X, ZHU W P, JIANG Z P, et al. The Surface Properties and the Activities in Catalytic Wet Air Oxidation Over  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$  Catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(24): 8499-8505.
- [20] WANG D, XU H D, MA J, et al. Strong Promoted Catalytic Ozonation of Atrazine at Low Temperature Using Tourmaline as Catalyst: Influencing Factors, Reaction Mechanisms and Pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 113-125.
- [21] WANG B, SHI W, ZHANG H, et al. Promoting the Ozone-Liquid Mass Transfer through External Physical Fields and Their Applications in Wastewater Treatment: A Review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106115-1-106115-15.
- [22] FAHADI M, NABAVI S R, CHAICHI M J. Mesoporous  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Graphene Oxide Nanohybrid for Catalytic Ozonation: Preparation, Characterization and Process Modeling by Neural Network [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, 134: 104278-1-104278-14.

(责任编辑:单凝)