刘 帅,王亚囡,袁 航,等.成型钴基小球催化剂活化过一硫酸盐去除水中含羰基 VOCs [J]. 中国环境科学, 2025,45(6):3791-3798.
Liu S, Wang Y N, Yuan H, et al. Shaped ball catalyst activated peroxymonosulfate for efficient removal of carbonyl-containing VOCs in water [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3791-3798.

成型钴基小球催化剂活化过一硫酸盐去除水中含羰基 VOCs

刘 帅,王亚囡,袁 航,张海洋,李 贞,焦燕麟,王 健,于广飞,代 琴*,汪黎东 (华北电力大学环境科学与工程学院,教育部资源与环境系统优化重点实验室,北京 102206)

摘要：本研究通过离子交换和成型工艺(干燥、粘结、滚压和煅烧)成功制备了球形钴基催化剂(Co-BC),其中以 ZSM-5 分子筛为载体,$Co(NO_3)_2$ 为活性组分.该催化剂具有超低钴含量(0.94wt.%).通过能量色散谱仪(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征证实 Co-BC 可高效活化 PMS 降解液相丙酮(羰基挥发性有机化合物(CVOCs)模型污染物).在丙酮初始浓度为 5×10^{-6} (pH=7)、PMS 为 7.5mmol/L、催化剂为 10g/L 条件下,2h 内丙酮去除率达 100%(伪一级动力学常数为 $0.077min^{-1}$).淬灭实验和 ESR 分析表明,其优异性能源于自由基($SO_4^{\bullet-}$、$^{\bullet}OH$、$O_2^{\bullet-}$)和非自由基($^1O_2$)的协同作用.Co-BC 在宽 pH 值(3~11)范围内保持 70%~100%的去除率,循环使用 5 次后仍达 90%,且钴浸出量仅 0.61mg/L(低于国标 1mg/L 限值),较粉末催化剂(9.86mg/L)显著降低,展现出优异的催化稳定性.

关键词：成型钴基催化剂；含羰基挥发性有机物；PMS 激活；工业应用；高效去除
中图分类号：X730.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3791-08

Shaped ball catalyst activated peroxymonosulfate for efficient removal of carbonyl-containing VOCs in water. LIU Shuai, WANG Ya-nan, YUAN Hang, ZHANG Hai-yang, LI Zhen, JIAO Yan-lin, WANG Jian, YU Guang-fei, DAI Qin*, WANG Li-dong (MOE Key Laboratory of Resources and Environmental Systems Optimization, College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3791~3798

Abstract：A spherical Co-based catalyst (Co-BC) was successfully synthesized via ion-exchange and molding (drying, binding, rolling, calcination) using ZSM-5 as support and $Co(NO_3)_2$ as active component, with ultralow Co content (0.94wt.%). Multiple characterizations (EDS/XRD/ICP/XPS) demonstrated Co-BC's efficient PMS activation for aqueous acetone (CVOC model) degradation. Under the conditions of 5×10^{-6}acetone (initial pH=7), 7.5mmol/L PMS dosage, 10g/L Co-BC dosage, the removal efficiency of acetone can reach 100% in 2hours, with a pseudo first order kinetic constant of $0.077min^{-1}$. Radical quenching experiment and electron spin-resonance spectrometer (ESR) characterization results indicated that the excellent performance was attributed to synergy of radicals ($SO_4^{\bullet-}$, $^{\bullet}OH$, $O_2^{\bullet-}$) and nonradical ($^1O_2$). Co-BC performed good removal efficiency (70%~100%) for acetone within a wide pH range (3~11). After being reused for 5times, Co-BC still exhibited a removal rate of 90% for acetone. The Co leaching amount from the Co-BC/PMS system was merely 0.61mg/L, well within the national wastewater discharge limit of 1mg/L and significantly lower than that (9.86mg/L) of the powder catalyst under identical conditions, demonstrating the superior catalytic performance and stability of Co-BC.

Key words：shaped Co-based ball catalyst；carbonyl-containing VOCs；PMS activation；industrial application；efficient removal

含羰基挥发性有机化合物(CVOCs)包括甲醛、乙醛、丙醛和丙酮,是工业生产中的一类主要 VOCs. CVOCs 对臭氧和二次气溶胶的形成具有高反应性,对人类健康和大气环境具有严重危害[1].其中,丙酮是大气中最丰富的含氧 CVOCs 之一.作为溶剂或工业化学品,甲醛、乙醛、丙醛和丙酮广泛应用于石化、轮胎制造、有机玻璃、制药和电子制造等行业[2],导致大量含有甲醛、乙醛、丙醛混合物的废水和废气产生并排放到环境中,例如,废水中的CVOCs的浓度范围为$(1\sim2500)\times10^{-6}$[3].

近年来,基于过一硫酸盐(PMS)的高级氧化技术(AOPs)因其氧化能力强、反应动力快、反应条件温和、pH 值广等优点而备受关注,在水体有机污染物降解处理中广泛应用[4-5].其作用机制主要是通过光、热、辐射、紫外、超波、过渡金属活化 PMS,从而产生各种高活性氧物种(ROS),包括羟基自由基

收稿日期：2025-11-10
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52200126);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2024MS054,2024MS061);国家杰出青年科学基金资助项目(52325004)
* 责任作者, 副教授, qdai@ncepu.edu.cn

($^{\bullet}OH$),硫酸根自由基($SO_4^{\bullet-}$),超氧自由基($O_2^{\bullet-}$),单线态氧($^1O_2$)和高价金属等[6].这些 ROS 可以通过加成、取代、氢提取和与污染物的电子转移来破坏原始有机污染物的化学键[7].钴(Co)、铁(Fe)、铜(Cu)基等过渡金属材料的活化方法以其催化性能优异、能耗低、PMS 利用率高、稳定性能良好等优点,引起了人们对 PMS 活化的极大关注[8].其中,Co 由于其独特的 3d 轨道而对 PMS 表现出最佳的催化活性[9].但大多数催化剂都是粉末催化剂,例如粉末催化剂 BiOCl 催化剂可以有效活化 PMS 降解甲醛[10],此外,粉末催化剂 Co_9S_8@N-C 和 CoS_2@MoS_2 也可以活化 PMS 降解甲醛[11].在实际应用中,粉末催化剂有着回收困难,二次污染严重等缺点[12].因此,开发一种高效、稳定的成型催化剂是解决这一问题的关键.

本文以硝酸钴为活性组分,成本较为低廉的沸石分子筛(ZSM-5)为载体,通过离子交换法将 Co 掺入载体材料,成功制备复合材料,并基于干燥、粘合、滚球、焙烧等步骤成功制备了成型的 Co 基小球催化剂(Co-BC),选择 CVOCs 中最典型的污染物丙酮作为模型污染物,以此评估其催化性能,并探究不同反应条件对丙酮降解率的影响及 Co-BC 的重复利用性;此外通过扫描电镜(SEM-EDS),X 射线衍射仪(XRD),电感耦合等离子体发射光谱法(ICP),X 射线光电子能谱仪(XPS)等表征技术对 Co-BC 的形貌组成等进行分析;结合自由基淬灭实验和电子顺磁共振(EPR)测试分析该体系的主要活性物种,阐明降解机理,提出可能的降解路径,为水体中 CVOCs 的高效去除和 AOPs 的实际应用提供参考.

1 材料与方法

1.1 仪器与药品

主要试剂:过一硫酸盐($KHSO_5 \cdot 0.5KHSO_4 \cdot 0.5K_2SO_4$,PMS)丙酮(AR,≥99.9%),丙醛(AR,97%),对苯醌(BQ,AR,99%),苯甲酸(BA,AR,99.5%)均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司.硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$,AR,99%),氢氧化钠(NaOH,AR,97%),糠醇(FFA,AR,98%),甲基苯基亚砜(PMSO,AR,98%),乙腈(ACN,HPLC,≥99.9%),2,4-二硝基苯肼(AR,HPLC,98%),ZSM-5 均购于上海麦克林生化科技有限股份公司.过二硫酸盐(NaS_2O_8,PDS),乙醇(EtOH,AR,99.7%),碘化钾(KI)均购于福晨(天津)化学试剂有限公司,硝酸钴($Co(NO_3)_2$,AR)购于天津科美尔化学试剂有限公司.所有试剂均为分析纯.

实验仪器:高效液相色谱(HPLC,SO3100,中国安徽皖仪科技有限公司),紫外-可见分光光度计(UV-vis,UV-2700,岛津,日本).

1.2 催化剂制备

本课题组自主研制了 Co-BC 催化剂,以 ZSM-5 为载体,$Co(NO_3)_2$ 为钴源前驱体,$Co(NO_3)_2$ 质量负载量为 2~15%.其制备步骤如下:(1)将 2~10g ZSM-5 与 100mL 浓度为 0.1~0.3mol/L 的 $Co(NO_3)_2$ 溶液混合进行离子交换,得到催化剂前驱体;(2)对前驱体进行煅烧;(3)将煅烧后的材料通过加料、干燥、粘合、滚球、焙烧等工艺制成小球状,即得 Co-BC 催化剂.

1.3 催化剂表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,SmartLab SE,Rigaku,Japan)分析催化剂结构;利用配备能量色散光谱仪(EDS,OXFORD Limit 100,英国)的扫描电子显微镜(SEM,Zeiss Sigma 500,德国)对 Co-BC 的微观形貌进行表征;通过 X 射线光电子能谱(XPS,Thermo EscaLab 250Xi,美国)分析其元素组成与电子结构;利用电子自旋共振(ESR,Bruker EMXplus 光谱仪,德国)检测活性物种;采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES,型号 Agilent 720,美国)测定 Co-BC 中 Co、Al、Si 元素含量及反应后溶液中 Co 的浸出量.

1.4 实验方法

为测试 Co-BC/PMS 体系对丙醛、丙酮的降解效果,室温下将锥形烧瓶(150mL)置于磁力搅拌器上,开展催化氧化实验.催化反应前,将预定量的 Co-BC 分散至含 5×10^{-6} 丙酮或丙醛的 100mL 水溶液中,400r/min 搅拌 30min 以达吸附-解吸平衡.随后注入 PMS 溶液引发催化反应.为监测浓度,按预定时间间隔取 2mL 样品,经 0.22μm 滤膜过滤后,立即用 $Na_2S_2O_3$ 溶液淬灭.最后,以 HPLC 柱前衍生法测定丙酮、丙醛,用紫外-可见分光光度计测定 PMS 随时间的变化.所有实验均设 3 组平行,并给出标准差.

1.5 测试方法和分析方法

样品先经衍生处理:取 0.8mL 样品溶液,与 0.8mL 2,4-二硝基苯肼溶液(3g/L)、1.6mL 乙腈混合,将混合溶液于 40℃水浴中加热 30min.之后用高效液相色谱(SO3100),在相应色谱条件(COSMOSIL-$5C_{18}$-MS-II 色谱柱(4.6mm×250mm)、30℃柱温、

乙腈−水(65+35)溶液的流动相、1.0mL/min 的流量、20μL 的进样体积、365nm 的检测波长)下,分析生成的衍生物,并根据标线计算其浓度.通过检测污染物浓度随时间的变化,可得出污染物去除效率.对于 PMS,用 KI 溶液处理混合样品后,借助紫外−可见分光光度计(UV−2700)测试 PMS 含量,检测波长为 352nm.对于矿化效果,采用总有机碳(TOC)分析仪(TOC−L CPH, Shimadzu, Japan)测定 TOC 含量变化.

2　结果与讨论

2.1　催化剂表征

2.1.1　SEM、EDS、ICP、XRD 分析　材料表征结果表明,所制备的 Co-BC 催化剂呈现浅灰色球形,粒径分布均匀(1.5~3.5mm,平均 2.38mm),表面具有显著粗糙度(图 1(a)、(b)),有利于反应传质过程.图 1(c)、(d)表明,Co−BC 催化剂由 Co、Al、Si 和 O 组成,元素均匀分布在催化剂的表面,证明了 Co 的成功掺入.如图 1(e)所示, Co−BC 主要由 Al 和 Si 等低生物毒性元素组成,Co 含量极低(0.94wt.%),与 EDS 结果(1.1wt.%)一致.极低的 Co 含量可以显著降低成本,并有效限制 Co 的浸出,降低对环境的危害.如图 1(f)所示, Co−BC 的衍射峰与 ZSM−5(JCDPS 37−0359)匹配良好[13].引入 Co 的 Co−BC 保留了 ZSM−5 在 7.9,8.9,23.1,24.1° 处的特征衍射峰,ZSM−5 的骨架没有发生变化.

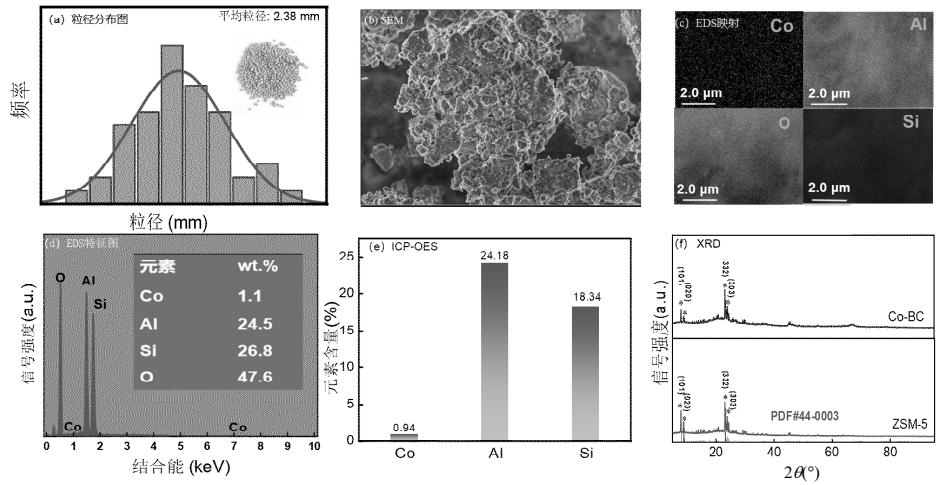


图 1　Co−BC 的表征分析

Fig.1　Characterization analysis of Co−BC

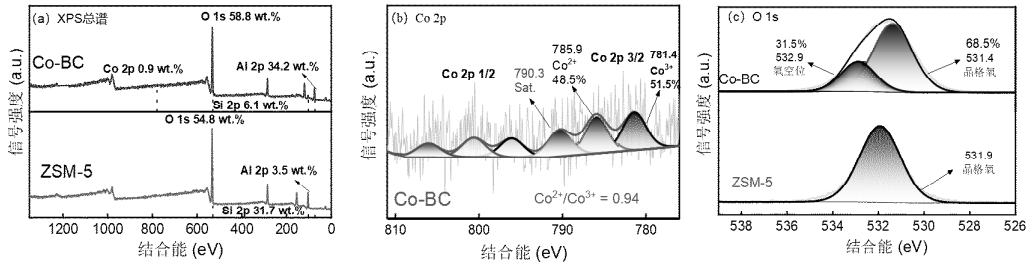


图 2　Co−BC 和 ZSM−5 的 XPS 图像

Fig.2　XPS spectra of Co−ZSM and ZSM−5

2.1.2　XPS 分析　图 2(a)证实 Co-BC 表面存在 O 1s(61.4%) 、Al 2p(31.2%) 、Si 2p(6.8%) 和 Co 2p(0.6%)四种特征峰.图 2(b)显示 781.4 eV(Co^{3+})、785.9 eV(Co^{2+})和 790.3 eV(卫星峰,Sat.)3 个特征峰,计算出 Co^{2+}和 Co^{3+}的原子比为 0.94, 表明煅烧过程中部分 Co^{2+}被氧化[14].这种独特的 Co 掺杂与氧空位协同作用显著增强了材料的电子转移能力,为其优异的催化活性提供了结构基础[14].O 1s 精细谱(2(c))解析出 531.4 eV(晶格氧)和 532.9 eV(氧空位)双峰,氧空位含量达 31.5%[14],氧空位含量达

31.5%,证实 Co^{2+}取代 Al^{3+}/Si^{4+}引起的非等价掺杂效应[9].这种独特的 Co 掺杂与氧空位协同作用显著增强了材料的电子转移能力,为其优异的催化活性提供了结构基础[14].

2.2 催化活性分析

2.2.1 不同氧化剂体系下的降解速率 考虑到 H_2O_2 在酸性条件下表现出最佳的氧化能力,选择 pH=3 作为 H_2O_2 的实验条件,pH=7 作为 PMS,PDS 和 O_3 的实验条件,如图 3(a)和图(c)所示,在相同氧化剂投加量 7.5mmol/L, Co−BC 投加量 50g/L,污染物浓度为 5×10^{-6} 的条件下,Co−BC/PMS 体系表现出最佳的污染物降解性能, 120min 内可实现丙酮和丙醛的完全去除,显著优于其他体系(O_3 体系仅 20%). Co-BC/PMS 的伪一级反应速率常数($0.077min^{-1}$)分别是 Co-BC/PDS($0.0074min^{-1}$),Co-BC/O_3 ($0.0042min^{-1}$)和 Co-BC/H_2O_2 ($0.0014min^{-1}$)体系的 10.4、18.3 和 55.0 倍.同样,如图 3(d)所示,Co−BC/PMS 系统($0.032min^{-1}$)的丙醛去除性能最佳,是 Co−BC/PDS ($0.0077min^{-1}$), Co−BC/O_3 ($0.023min^{-1}$)和 Co−BC/H_2O_2($0.0017min^{-1}$)体系的 4.16 倍,1.40 倍和 18.80 倍. Co−BC/PMS 体系的去除性能最好.与 PDS 相比,PMS 的非对称结构导致其更容易被活化[11].与仅能产生短寿命·OH 的 O_3 和 H_2O_2 不同,PMS 能产生自由基($SO_4^{\bullet-}$、·OH、$O_2^{\bullet-}$)和非自由基($^1O_2$),自由基($SO_4^{\bullet-}$、·OH、$O_2^{\bullet-}$)和非自由基($^1O_2$)的协同作用可能是 PMS 性能最好的原因.因此,选择 Co−BC/PMS 体系作进一步研究.

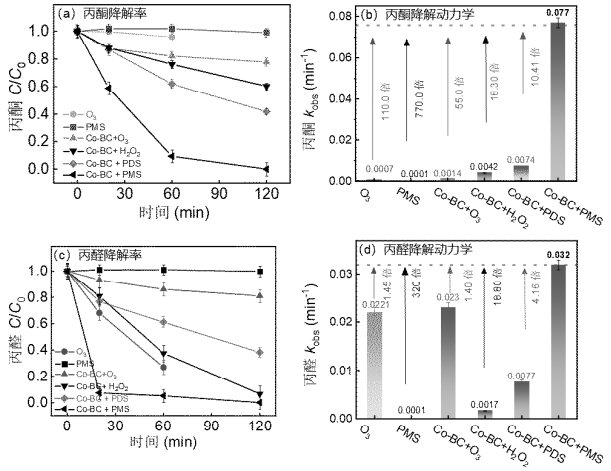


图 3 不同氧化剂体系下丙酮及丙醛的降解效果

Fig.3 Removal performance of acetone and propanal in different oxidant−involved systems

为评估催化体系在实际适用性,如图 4(a)、(b)所示,在当 PMS 投加剂量为 7.5mmol/L,初始 pH 值为 7,Co-BC 投加量为 50g/L,混合体系(79.5%丙酮,100%丙醛)表现出与单一体系(78.6%丙酮,100%丙醛)相当的降解效率.单独体系中丙酮和丙醛的降解速率分别为 0.013,$0.032min^{-1}$,与混合体系(丙酮为 $0.011min^{-1}$, 丙醛为 $0.045min^{-1}$)比较接近(图 4(c)).Co−BC/PMS 体系,这证明了该催化体系在实际应用中的有效性.与丙醛相比,丙酮在不同的氧化剂体系中均表现出更强的抗氧化性能,这表明丙酮更难降解,这与其他研究一致[15].因此,丙酮被选为后续实验的模型污染物.

2.2.2 不同催化剂体系下的降解速率 通过丙酮的降解效率评估催化活性,如图 5(a)、(b)所示,在 PMS 投加剂量为 7.5mmol/L,初始 pH7,Co−BC 投加量为 50g/L,初始丙酮浓度为 5×10^{-6} 的条件下, 未掺杂 Co 的 ZSM-5 无催化活性,而 Co-BC 在 120 min 内实现 100%丙酮去除($0.077min^{-1}$),催化性能是 Co_3O_4 的 4.53 倍,矿化率达到了 85%,能够深度降解丙酮,通过 HPLC 柱前衍生法测定,中间产物有甲醛和乙醛,最终产物是 CO_2 和 H_2O(图 5(c)). PMS 在 Co−BC 催化剂上的分解速率比 Co_3O_4 和 ZSM−5 快,这也表明掺入 Co 的 Co−BC 具有更好的催化活性(图 5(d)),且体系中 Co 浸出量仅为 0.61 mg/L(图 5(e)),证实非均相催化机制主导降解过程.

2.3 影响因素分析

为更准确测定不同条件下的催化活性, 优化了取样时间(0,30,60,120min).如图 6(a)所示,丙酮去除效率随 PMS 投加量(4.5~9.0mmol/L)先升高后降低,7.5mmol/L 时达到最优.初始效率提升归因于产生了更多的 ROS,促进了丙酮的降解[16],而 PMS 过量可能 ROSs 的自清除[17].选择 7.5mmol/L 作为氧化剂 PMS 的最佳投加量.图 6(b)表明,100%的 PMS (4.5~9.0mmol/L)在 120min 内分解.这表明催化剂 Co−BC 可以有效地激活 PMS,产生攻击丙酮的活性物种,从而有效地去除丙酮.在 PMS 剂量固定为 7.5mmol/L 后,进一步优化催化剂剂量.如图 6(c)所示,当 Co-BC 从 25g/L 增至 50g/L 时,丙酮去除率提升至 100%,但继续增加至 200g/L 时,效率降至 60%.这可能归因于过量催化剂阻碍传质并加速活性物种淬灭[18].因此,本文选择 50g/L 作为最佳催化剂 Co−BC 投加量.

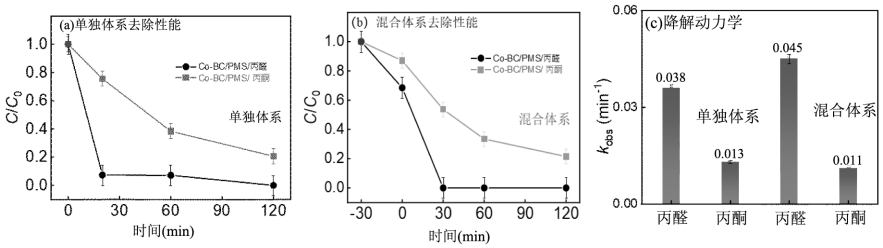


图 4　Co−BC/PMS 体系对单独体系、混合体系的去除性能

Fig.4　The removal performance of Co−BC/PMS system in individual system, mixed system

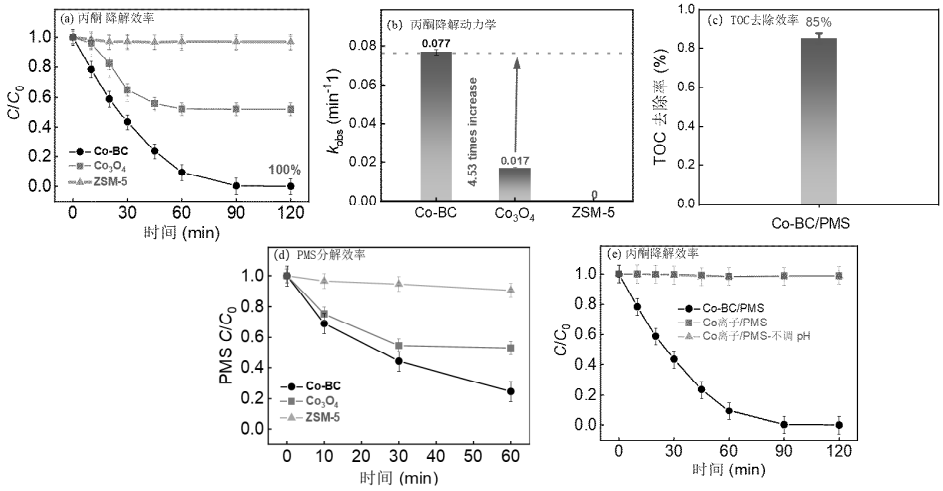


图 5　不同催化剂体系下丙酮的降解效果

Fig.5　Degradation effect of acetone in different catalytic systems

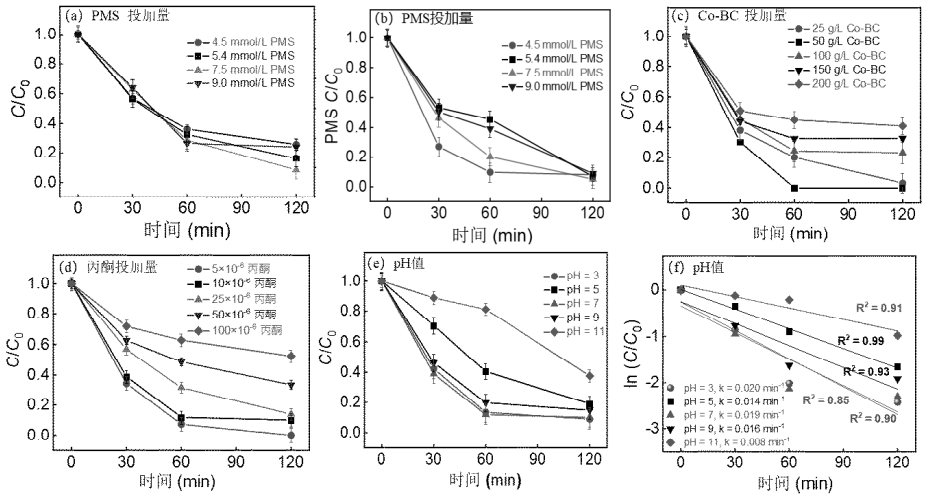


图 6　PMS 和 Co−BC 投加量、丙酮浓度、pH 值对 Co−BC/PMS 系统中丙酮降解效率的影响

Fig.6　Effects of PMS dosage, Co−BC dosage, acetone concentration, pH on acetone degradation efficiency in Co−BC/PMS system

如图 6(d)所示,随浓度升高,去除效率下降,表明活性物种数量不足以完全降解高浓度污染物.基于此,选择 5×10^{-6} 作为丙酮的最佳初始浓度.图 6(e)、(f)显示,体系在中性条件(pH=7)下表现优异($0.019min^{-1}$),这是因为中性条件下有更多的 OH^- 活化 PMS 产生更多自由基[10].碱性条件下(从 7 提高至 11)效率降低,可能是碱活化 PMS 生成了氧化能力较弱的 $^1O_2$[16].尽管 pH=3 的降解效率最好,但酸性条件会导致 Co 大量浸出,造成严重的二次污染.因此,pH=7 被选为该系统的最佳条件.Co−BC/PMS 体系

的最佳催化条件为 7.5mmol/L 的 PMS、50g/L 的 Co−BC、5×10^{-6} 的丙酮和 pH=7.

2.4 活性物种鉴定

分别采用 EtOH、FFA、BA、BQ 和 PMSO 作为 $SO_4^{\bullet-}$, $^1O_2$, $^{\bullet}OH$, $O_2^{\bullet-}$和高价金属的淬灭剂,因其与活性物种的高反应速率($k(SO_4^{\bullet-}$, EtOH) = (1.6~7.7) $\times10^7$(mol/L)$^{-1}$s^{-1},$k(^1O_2$,FFA)=1.2×10^8(mol/L)$^{-1}$s^{-1}))可实现有效淬灭[15-16].同时为更准确测定不同条件下的催化活性,对取样时间进行了合理调整(0,10,30,60,90,120min).

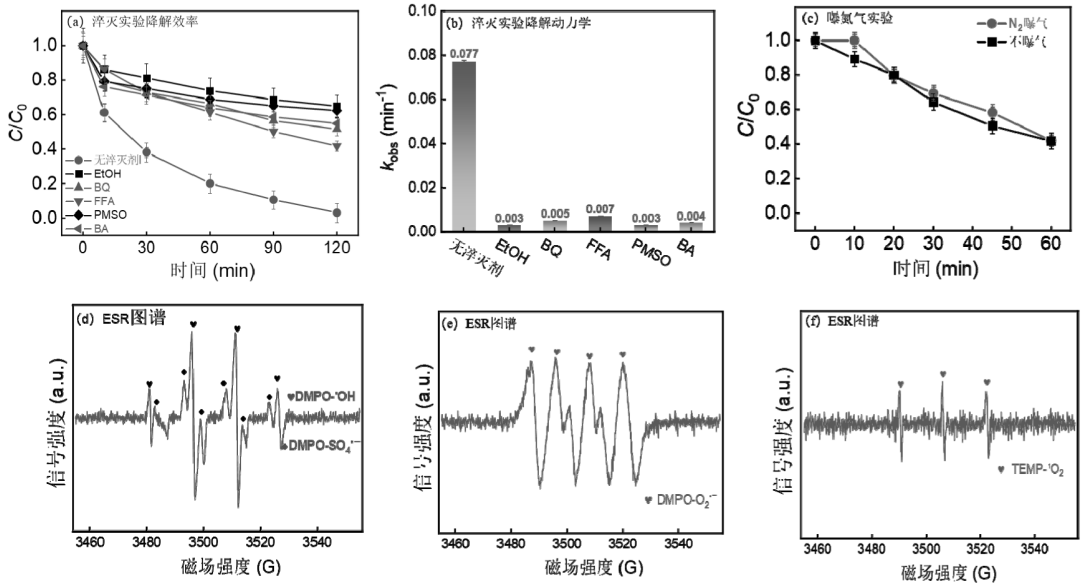


图 7 淬灭实验、曝氮气实验和 ESR 测试

Fig.7 Quenching experiments, aeration N_2 experiment and ESR tests of Co−BC/PMS system

如图 7(a)、(b)所示,EtOH、BQ、FFA、PMSO 和 BA 均显著抑制丙酮降解,动力学常数分别降至 0.003,0.005,0.007,0.003,0.004min^{-1}, 其中 EtOH 和 PMSO 抑制作用最强.PMSO 未转化为 $PMSO_2$,排除了高价金属氧化机制[35],其抑制作用可能源于活性物种的竞争捕获[35].因此,在 Co-BC/PMS 系统中,负责污染物降解的活性物质主要包括 $SO_4^{\bullet-}$、$^{\bullet}OH$、$O_2^{\bullet-}$、$^1O_2$.为了探索溶解氧是否有助于体系中丙酮的降解,进行了曝氮气实验,对取样点进行了合理调整(0,10,20,30,45,60min).如图 7(c)所示,是否曝气对降解效率影响不显著(0.014,0.015min^{-1}),这表明溶解氧不参与活性物种的产生,排除了氧空位活化溶解氧生成 $O_2^{\bullet-}$的反应路径[14].为了进一步验证 Co−BC /PMS 系统的活性物种,(2,2,6,6−四甲基哌啶)TEMP 用于捕获 $^1O_2$,(5,5−二甲基−1−吡咯啉−N−氧化物)DMPO 用于捕获$^{\bullet}OH$ /$SO_4^{\bullet-}$和 $O_2^{\bullet-}$[16].如图 7(c)~(e)所示,在 Co−BC/PMS 系统中可以观察到强 度比为 1:1:1 的 TEMP−$^1O_2$ 信号和强度比为 1:2:2:1 的 DMPO−$^{\bullet}OH$ 信号、1:1:1:1:1:1 的 DMPO−$SO_4^{\bullet-}$信号以及 1:1:1:1 的 DMPO−$O_2^{\bullet-}$信号[16].总的来说,Co−BC/PMS 系统中丙酮的良好去除归因于自由基($SO_4^{\bullet-}$、$^{\bullet}OH$、$O_2^{\bullet-}$)和非自由基物种($^1O_2$)的协同作用.

2.5 反应机理分析

2.5.1 催化剂活性位点分析

XPS 光谱测试得到的 Co−BC 元素含量表(表 1)显示,反应前后 Co−BC 的 Co(0.9%~0.7%)、Al(34.2%~31.7%)、O(58.8%~61.5%)、Si(6.1%~6.1%)元素含量没有明显变化,表明 Co−BC 的稳定性能相对良好.

如图 8(a)所示,与反应前相比,反应后 Co^{3+}(51.5%~53.8%)和 Co^{2+}的含量(48.5%~46.2%)没有显著变化[14],同时 Co2p 峰向更高能量方向发生轻微的移动,这说明 Co 位点失电子,与 Co^{3+}含量升高、Co^{2+}含量减少的现象相互验证[14],这表明 Co 是活性位点之一[36].据推测,这种现象的原因是 Co^{2+}位点充当还原位点,PMS 充当电子受体,将大量 Co^{2+}转化为 Co^{3+}[19].同时,Co^{3+}作为氧化位点,PMS 作为电子供体,产生 Co^{2+},完成催化循环.然而,由于 Co^{3+}到Co^{2+}是限速步骤,所以反应后Co^{2+}的总含量降低.

图 8(b)显示,反应前后的 Al2p 峰都可以拟合成 Al^{3+} 的一个特征峰,峰值在 74.6eV.Al 的价态不变表明 Al 不是活性位点.如图 8(c)所示,反应后的氧空位含量从 31.5%降至 28.6%,与 Co^{2+}减少趋势一致[14].此外,Si 因其非金属特性而无法作为活性位点,因此反应前后价态没有明显变化(图 8(d)).总体而言,Co 位点是主要的活性位点,Co^{2+}和 Co^{3+}与 PMS 反应产生自由基($SO_4^{\bullet-}$、$^{\bullet}OH$、$O_2^{\bullet-}$)和非自由基($^1O_2$).

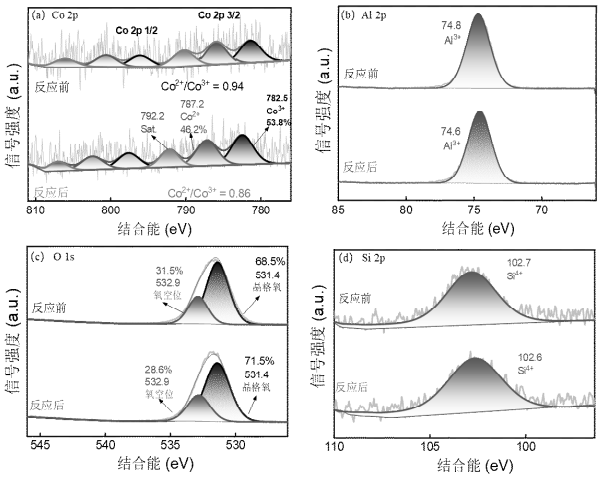


图 8　Co−BC 的反应前后的 XPS 光谱

Fig.8　XPS spectra of Co−BC before and after reaction

表 1　Co−BC 的组成元素在反应前后的变化

Table 1　Changes in composition elements of Co−BC before and after reaction

Co 组成元素	反应前含量(%)	反应后含量(%)
Co	0.9	0.7
Al	34.2	31.7
O	58.8	61.5
Si	6.1	6.1

2.5.2　反应机理　结合活性物种、催化剂的活性位点以及文献报道[19],推测 Co−BC 活化 PMS 氧化降解丙酮的机理如图 9 所示.Co−BC 的 Co^{2+}位点可以作为还原位点,为 PMS 提供电子,然后 PMS 发生 O−O 断裂,产生 $SO_4^{\bullet-}$、$^{\bullet}OH$ 和 Co^{3+}(式(1)~(3)).随后,Co^{3+}位点可以作为氧化位点,从 PMS 中获得电子,然后 PMS 经过末端 O−H 断键,产生 $SO_5^{\bullet-}$和 Co^{2+}(式(4)),其中两个 $SO_5^{\bullet-}$通过自重组(式(5))产生一个 $^1O_2$,或一个 $SO_5^{\bullet-}$与 H_2O 反应转化为 $O_2^{\bullet-}$(式(6)).Co−BC 的 Co^{2+}/Co^{3+}位点可以相互进行循环转化.除了 $SO_5^{\bullet-}$路径外,还有其他路径可以产生 $^1O_2$.例如,$O_2^{\bullet-}$可以与 $H^+/^{\bullet}OH$ 反应生成 $^1O_2$(式(7)~(8)),$^1O_2$ 也可以通过 PMS 自氧化产生(式(9)~(10)).这些自由基($SO_4^{\bullet-}$、$^{\bullet}OH$、$O_2^{\bullet-}$)和非自由基物种($^1O_2$)协同攻击丙酮,实现高效降解.

$$\equiv CO^{2+}+HSO_5^-\rightarrow CO^{3+}+SO_4^{\bullet-}+OH^- \quad (1)$$

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

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

$$\equiv CO^{3+}+HSO_5^-\rightarrow CO^{2+}+SO_5^{\bullet-}+H^+ \quad (4)$$

$$2SO_5^{\bullet-}+H_2O\rightarrow 2HSO_5^-+{}^1O_2 \quad (5)$$

$$SO_5^{\bullet-}+H_2O\rightarrow O_2^{\bullet-}+SO_4^{2-}+2H^+ \quad (6)$$

$$2O_2^{\bullet-}+2H^+\rightarrow H_2O_2+{}^1O_2 \quad (7)$$

$$O_2^{\bullet-}+\cdot OH\rightarrow OH^-+{}^1O_2 \quad (8)$$

$$HSO_5^-\rightarrow SO_5^{2-}+H^+ \quad (9)$$

$$2HSO_5^-+SO_5^{2-}\rightarrow HSO_4^-+SO_4^{2-}+{}^1O_2 \quad (10)$$

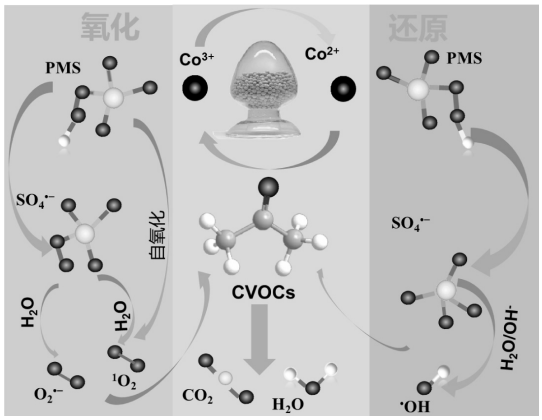


图 9　Co−BC/PMS 体系高效降解丙酮的可能机理

Fig.9　The possible mechanism of efficient degradation of acetone in Co−BC/PMS system

2.6　稳定性能分析

为更准确评估不同循环次数的催化活性,对取样时间进行了合理调整(0,10,20,30,45,60min).如图 10(a)所示,经过 5 次循环后,Co−BC/PMS 系统中丙酮的降解效率可以保持在 90%以上,表明 Co−BC 循环性能优异.ICP−OES 测试显示,成型 Co−BC 催化剂的 Co 浸出量为 0.61mg/L(图 10(b)),仅为粉末催化剂浸出量的 6.2%,低于中国工业废水的排放标准(1mg/L,GB25467−2010[20]).然而,在相同的反应条件下,粉末状 Co 基催化剂(Co−PC)的 Co 浸出量高达 9.86mg/L,Co 浸出率是 7.83%,是 Co−BC 的 60.3 倍(图 10(c)).表明成型催化剂 Co−BC 具有优异的稳定性,显著抑制了有毒金属的浸出,减少了对环境的二次危害[8],表现出良好的实际应用前景.

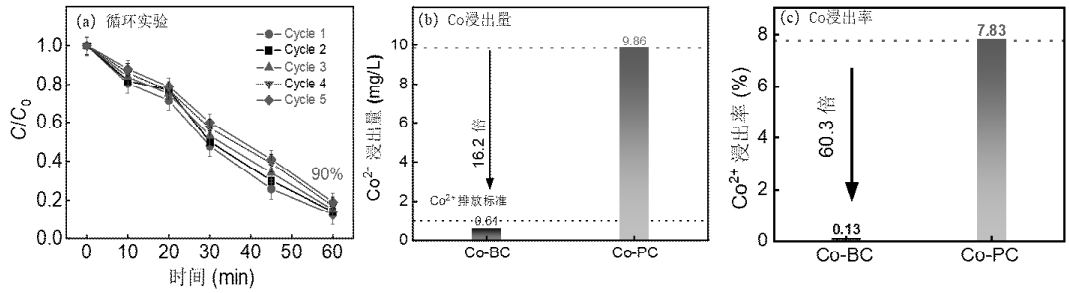


图 10 (a) Co−BC 催化剂的循环稳定性能

Fig.10 Cycle stability performance of Co−BC

3 结论

3.1 本文成功制备出超低钴含量(0.94wt.%)的成型催化剂 Co−BC.在丙酮初始浓度 5×10^{-6} (pH=7)、PMS 7.5mmol/L、催化剂 10g/L 条件下,Co− BC 可有效激活 PMS 实现丙酮和丙醛的 100%降解.

3.2 Co−BC/PMS 系统的优越性能归因于自由基($SO_4^{\bullet-}$、$^{\bullet}OH$、$O_2^{\bullet-}$)和非自由基($^1O_2$)的协同作用.

3.3 成型催化剂 Co−BC 的 Co 浸出量(0.61mg/L)仅为粉末催化剂浸出量的 6.2%,有效限制了金属浸出,降低了二次危害且方便循环使用.

3.4 催化剂 Co−BC 具有降解高效性、多次循环稳定性、宽 pH 值范围(3~11),具有良好的实用前景.

参考文献:

[1] Zheng Y, Liu Q, Shan C, et al. Defective ultrafine MnO_x nanoparticles confined within a carbon matrix for low−temperature oxidation of volatile organic compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55(8):5403−5411.

[2] Li X, Li J, Zhang G, et al. Enhanced reactant activation and transformation for efficient photocatalytic acetone degradation on SnO_2 via Hf doping [J]. Advanced Sustainable Systems, 2021,5(8):2100115.

[3] Mu X, Ding H, Pan W, et al. Research progress in catalytic oxidation of volatile organic compound acetone [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(4):105650.

[4] 张霞玲,苏冰琴,宋鑫峥,等.Bio-MOF-11 (Co)活化过一硫酸盐去除废水中的罗丹明 B 和 Cu^{2+} [J]. 中国环境科学, 2023,44(2):755−767.
Zhang X L, Su B Q, Song X Y, et al. Bio-MOF-11(Co) activates persulfate to remove Rhodamine B and Cu^{2+} from wastewater [J]. Chinese Environmental Science, 2023,44(2):755−767.

[5] 刘蓉蓉,秦彩虹,姜超超,等.低温等离子体耦合 Fe^{2+}均相催化降解甲苯和丙酮 [J]. 中国环境科学, 2024,44(2):670−678.
Liu R R, Qin C H, Jiang C C, et al. Low temperature plasma coupled Fe^{2+} homogeneous catalytic degradation of toluene and acetone [J]. Chinese Environmental Science, 2024,44(2):670−678

[6] 林双杰,王永全,曾 静,等.非自由基主导的 FeMn 纳米颗粒活化过一硫酸盐降解有机污染物 [J]. 中国环境科学, 2024,44(7):3729−3240.
Lin S J, Wang Y Q, Zeng J, et al. Non radical dominated FeMn nanoparticles activate persulfate to degrade organic pollutants [J]. Chinese Environmental Science, 2024,44(7):3729−3240.

[7] Guo Z Y, Li C X, Gao M, et al. Mn−O covalency governs the intrinsic activity of Co‐Mn spinel oxides for boosted peroxymonosulfate activation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021,60(1):274−280.

[8] Hou J, He X, Zhang S, et al. Recent advances in cobalt−activated sulfate radical−based advanced oxidation processes for water remediation: A review [J]. Science of the Total Environment, 2021,770:145311.

[9] Qi J, Yang X, Pan P Y, et al. Interface engineering of $Co(OH)_2$ nanosheets growing on the $KNbO_3$perovskite based on electronic structure modulation for enhanced peroxymonosulfate activation [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(8):5200−5212.

[10] Xu W, Jing B, Li Q, et al. Bubble induced piezoelectric activation of peroxymonosulfate on BiOCl for formaldehyde degradation during the absorption process: a density functional theory study [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024,12(16):9723−9729.

[11] Liu X, Xiang Y, Yi L, et al. High efficiency of energy recovery from formaldehyde wastewater over CoS_2@MoS_2heterostructure: Enhanced electronic transfer and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2024,348:127719.

[12] Saputra E, Muhammad S, Sun H, et al. Different crystallographic one−dimensional MnO_2 nanomaterials and their superior performance in catalytic phenol degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2013,47(11):5882−5887.

[13] Li M, Xing L, Xu Z, et al. Embedded Mo/Mn atomic regulation for durable acidity−reinforced HZSM−5catalyst toward energy−efficient amine regeneration [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(41):15465−15474.

[14] Wang S, Zhu J, Li T, et al. Oxygen vcancy−mediated CuCoFe/ Tartrate−LDH catalyst directly activates oxygen to produce superoxide radicals: Transformation of active species and implication for nitrobenzene degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(12):7924−7934.

[15] Bianchi C, Gatto S, Pirola C, et al. Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas−phase: Comparison between nano and micro−sized TiO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014,146:123−130.

[16] Wang L, Wang Y, Wang Z, et al. Proton transfer triggered in−situ construction of C= N active site to activate PMS for efficient autocatalytic degradation of low−carbon fatty amine [J]. Water Research, 2023,240:120119.

[17] Shahzad A, Jawad A, Ifthikar J, et al. The hetero−assembly of reduced graphene oxide and hydroxide nanosheets as superlattice materials in PMS activation [J]. Carbon, 2019,155:740−755.

[18] Klaewkla R, Arend M, Hoelderich W F. A review of mass transfer controlling the reaction rate in heterogeneous catalytic systems [Z]. Intech Open Access Publisher Rijeka, 2011.

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

[20] GB 25467-2010 铜、镍、钴工业污染物排放标准 [S].
GB 25467-2010 Industrial pollutant emission standards for copper, nickel, and cobalt [S].

作者简介: 刘 帅(1999−),男,河北石家庄人,华北电力大学硕士研究生,主要研究方向为高级氧化技术降解水中有机污染物.liushuai2418@foxmail.com.