

徐天缘,张帆,魏鑫鹏,等.焦粉吸附不同官能团取代多环芳烃的效能与机制[J].中国环境科学,2025,45(5):2451-2461.

Xu T Y, Zhang F, Wei X P, et al. Efficiency and mechanism of coke powder adsorption for different functional group-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2451-2461.

焦粉吸附不同官能团取代多环芳烃的效能与机制

徐天缘¹,张帆¹,魏鑫鹏^{2,3},王智玉^{2,3},邢耀文^{2,3},桂夏辉^{2,3*} (1.中国矿业大学资源与地球科学学院,江苏徐州 221116; 2.中国矿业大学,炼焦煤资源绿色开发全国重点实验室,江苏徐州 221116; 3.中国矿业大学,国家煤加工与洁净化工程技术研究中心,江苏徐州 221116)

摘要: 采用炼焦副产物焦粉(CP)作吸附剂,以不同官能团取代的多环芳烃(PAHs)萘、萘酚和萘甲酸为目标污染物,通过探讨其对 PAHs 的吸附性能和吸附机理,评估其作为吸附剂去除废水中 PAHs 的应用前景.吸附性能测试结果表明,CP 在 120min 内吸附萘、萘酚和萘甲酸的效率达 97.4%、86.6% 和 76.8%,其准二级动力学吸附速率常数分别为 0.680g/(mg·min)、0.532g/(mg·min) 和 0.183g/(mg·min).焦粉对萘的饱和吸附量最高,达到了 23.8mg/g,其次为萘酚(8.04mg/g) 和萘甲酸(3.94mg/g).CP 吸附萘和萘酚受 pH 值影响较小,而萘甲酸的吸附效果在酸性环境下优于碱性和中性条件.FTIR、XPS、DRUV-Vis 光谱及 DFT 分析显示,CP 对萘的吸附为多层吸附,主要受疏水效应、范德华力和 $\pi-\pi$ 电子供体-受体(EDA)作用的驱动;而对萘酚和萘甲酸则为单层化学吸附,归因于强 π 供体与 CP 表面极化区的 $\pi-\pi$ EDA 作用.萘酚的酚羟基亲水性降低了其饱和吸附量,而萘甲酸与焦粉间的静电斥力削弱了 $\pi-\pi$ EDA 作用,导致其吸附效果略低.

关键词: 焦粉; 多环芳烃; 吸附; $\pi-\pi$ EDA 相互作用

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)05-2451-11

Efficiency and mechanism of coke powder adsorption for different functional group-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons. XU Tian-yuan¹, ZHANG Fan¹, WEI Xin-peng^{2,3}, WANG Zhi-yu^{2,3}, XING Yao-wen^{2,3}, GUI Xia-hui^{2,3*} (1.School of Resource and Geosciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2.State Key Laboratory of Coking Coal Resources Green Exploitation, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 3.National Engineering Research Center of Coal Preparation and Purification, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China). *China Environmental Science*, 2025,45(5): 2451~2461

Abstract: Coke powder (CP), a coking byproduct, was employed as an adsorbent to investigate the adsorption performance and mechanisms toward polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) substituted with different functional groups—naphthalene, naphthol, and naphthoic acid. The potential of CP for removing PAHs from wastewater was further evaluated through systematic analyses. Adsorption performance tests demonstrated removal efficiencies of 97.4%, 86.6%, and 76.8% for naphthalene, naphthol, and naphthoic acid, respectively, within 120 min, with pseudo-second-order kinetic rate constants of 0.680, 0.532, and 0.183g/(mg·min). The maximum adsorption capacities followed the order: naphthalene (23.8mg/g) > naphthol (8.04mg/g) > naphthoic acid (3.94 mg/g). While pH exhibited minimal effects on the adsorption of naphthalene and naphthol, naphthoic acid adsorption was significantly enhanced under acidic conditions compared to neutral or alkaline environments. Results of FTIR, XPS, DRUV-Vis spectroscopy, and DFT calculation revealed that the adsorption of naphthalene on CP was multilayered, primarily driven by hydrophobic interactions, van der Waals forces, and $\pi-\pi$ electron donor-acceptor (EDA) interactions. In contrast, the adsorption of naphthol and naphthoic acid involved monolayer chemisorption, attributed to strong π donors and the $\pi-\pi$ EDA interactions with the polarized electron-depleted regions on the CP surface. The hydrophilic nature of the hydroxyl group in naphthol reduced the saturation adsorption capacity. While electrostatic repulsion between naphthoic acid and CP weakened the $\pi-\pi$ EDA interaction, resulting in a slightly lower adsorption capacity.

Key words: coke powder; polycyclic aromatic hydrocarbons; adsorption; $\pi-\pi$ EDA interaction

焦煤是一种中低挥发分、中等黏结性的烟煤或次烟煤,通常与其他煤种配比混合后,在隔绝氧气的条件下,于 900℃ 以上干馏炼制焦炭^[1].在焦炭的破碎筛分过程中,会产生粒径小于 5mm 的细炭粉末,称为

焦粉(CP).中国每年约有 4000 万 t 焦粉因不符合技术

收稿日期: 2024-09-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22176212)

* 责任作者, 教授, guixiahui1985@163.com

标准而被弃置,或仅作为低级燃料低价处理,造成能源浪费和生产成本的增加^[2-3].此外,由于缺乏有效管理导致废弃 CP 露天堆积,易造成粉尘污染.另一方面,堆积的 CP 经降雪、降雨等自然降水淋滤后,粉末颗粒易随地表径流流入周边水体,对环境造成严重污染^[4-5].

CP 具有高固定碳含量、低挥发分及一定的机械强度,被认为是放错位置的资源^[6].因 CP 特殊性质可满足活性炭制备的各项要求,同时因其价格低廉且来源丰富,是制备活性炭的良好原料^[7-10].此外,CP 也可用作吸附剂进行水污染修复^[11-12].然而,现有研究多集中于探究 CP 的吸附性能并对实验参数进行简单优化,对相关的吸附机理涉及较少.拓宽 CP 的应用领域并深入揭示其吸附机理,将为焦粉在环境修复领域的资源化利用提供重要参考.

焦化废水富含难降解多环芳烃(PAHs)、油类物质(浮油、分散油和乳化油)、氨氮、氰化物以及大量盐分^[13].其中,PAHs 作为焦化废水中高浓度持久性特征有机污染物,其排放总量约占环境中有机污染物 16%左右,是焦化废水的主要毒性来源^[14].PAHs 是一类高毒性、高致癌性、难降解性、高积累性的典型有机污染物,具有强非极性亲和力和高化学稳定性,很难被微生物利用,对生物体具有“致癌、致毒、致畸”效应^[15].通常,焦化废水经过初级和二级处理后,PAHs 的去除效果依然不理想,COD 去除率较低,出水难以达到排放标准^[15].吸附去除焦化废水中的 PAHs,是焦化废水深度处理的关键环节.利用 CP 作为吸附剂吸附去除水体中 PAHs,不仅将 CP “变废为宝”修复 PAHs 污染水体,还可实现 CP 的资源化高效利用,对焦化等企业的可持续发展具有重要意义.

本文以萘、萘酚和萘甲酸作为代表性 PAHs,通过研究萘、萘酚和萘甲酸的吸附动力学和吸附等温线评估 CP 的吸附性能,采用傅里叶红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段分析 CP 吸附前后的结构特征和表面性质变化,并结合密度泛函理论(DFT)计算深入揭示 CP 吸附 PAHs 机理.

1 材料与方法

1.1 试剂

萘、萘酚和萘甲酸均为分析纯,购买于上海阿拉

丁生化科技股份有限公司.氯化钠、硫酸钠、氯化钙、氢氧化钠、过硫酸钠均为分析纯,盐酸(质量分数 37%),购买于国药集团化学试剂有限公司.实验用水均为超纯水.

本研究所使用的 CP 来源于山东省邹城市某焦化厂,是焦煤在 900~1200°C 的高温缺氧条件下经干馏和冷水熄焦处理后形成的颗粒物.CP 收集于焦化车间,研磨通过 35 目筛分后得到粒径小于 0.5mm 的粉末,备用.

1.2 实验设计与方法

1.2.1 批次吸附试验 本试验选用 10mg/L 萘、11.25mg/L 萘酚和 13.43mg/L 萘甲酸配置模拟废水(均为 0.078mmol/L).在配置萘模拟废水时,需要加入少量甲醇(<0.1% V/V)以助溶.利用 1mmol/L 的 HCl 和 1mmol/L 的 NaOH 调节模拟废水 pH 值至 7.0(±0.2).吸附试验过程如下:取 30mL 模拟废水置于 100mL 的离心管中,加入一定量的 CP,标记后放入恒温水浴振荡箱(THZ-82B,上海),在 25°C 和 175r/min 条件下进行振荡.在实验过程中,按设定的时间点取 1mL 样品,通过 0.22μm 滤膜过滤后,用高效液相色谱仪(HPLC,Thermo Fisher Scientific, UltiMate 3000,美国)测定上清液中 PAHs 的浓度.萘、萘酚和萘甲酸经过 C18 反相柱(250mm×4.6mm,5μm,Thermo Fisher Scientific,美国)后被分离,经 UV 检测可直接读取其浓度.检测条件:自动进样器的进样体积为 20μL,流速为 1mL/min,柱温保持在 30°C;萘洗脱液为乙腈-水(90:10,V/V),UV 检测器设置为 219nm;萘酚洗脱液为乙腈-水(60:40,V/V),UV 检测器设置为 213nm;萘甲酸洗脱液为乙腈-磷酸溶液(60:40,V/V,pH=2.0),UV 检测器设置为 226nm.为确保数据可靠性,所有试验均设置两组平行实验.

根据准一级动力学方程和准二级动力学方程对动力学试验数据进行拟合.采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对 CP 吸附 PAHs 的吸附等温试验数据进行拟合.

为测试 CP 吸附剂的循环使用能力,采用过硫酸盐对吸附后的 CP 进行活化再生.具体过程如下:吸附完成后,将上清液通过离心去除,加入 30mL 10mmol/L 的过硫酸钠溶液,将离心管放入振荡箱中,以 175r/min 振荡 24h.再生后的 CP 用去离子水洗涤 3 次,烘干后用于再次吸附萘酚,吸附时间设为

240min.

1.2.2 材料表征方法 CP 吸附污染物前后的官能团变化由傅里叶变换红外光谱(FTIR, Bruker, Vertex 80v, 德国)分析; 吸附前后的紫外可见漫反射光谱(DRUV-Vis)由配有 IS19-1 积分球附件的紫外分光光度计(普息, PUXI TU1901, 中国)进行测定; C 和 O 元素结合能的变化通过 X 射线光电子能谱(Thermo Fisher Scientific, ESCALAB 250Xi, 美国)进行分析。

1.3 密度泛函理论计算

为了探究官能团对 PAHs 吸附性能的影响, 构建了 2 种 CP 模型, 分别为无官能团 CP 模型和官能团修饰 CP 模型。采用 54 个碳原子、19 个苯环和周边以 18 个封闭的平面共轭分子作为无官能团修饰的石墨片作为无官能团的 CP 模型。通过对无修饰模型的 9 号碳和 37 号碳负载一个羧基和一个羟基来建立负载有含氧官能团的石墨片来表示含有官能团的 CP 表面^[16-17]。密度泛函理论的计算通过 Materials Studio 8.0 的 DMol3 模块进行^[18]。在 DMol3 中, 通过设置软件的合理参数, 在自旋不受限的情况下求解 Kohn-Sham 方程。电子波函数采用双数值基外加极化扩展轨道的 DNP 基组结构。基组的截断半径为 3.7Å。泛函采用广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)描述电子间的相互作用, 布里渊区的 k 点设置为 1×1×1。结构优化过程采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 规则, 梯度变化小于 10⁻³a.u., 位移变化小于 10⁻³a.u., 能量变化小于 10⁻⁵a.u. 自洽场过程是以电子密度变化小于 10⁻⁶a.u. 为收敛准则。在优化过程中, 超晶胞的晶格参数是固定的, 对所有原子没有几何限制。结构优化完成后, 通过 DMol3 分析得到各计算体系的能量。

2 结果与讨论

2.1 焦粉结构性质表征分析

CP 形貌如图 1 所示, 表面粗糙多孔, 由块状碳和球状碳堆叠而成, 为典型的焦炭结构。元素分析结果显示 CP 的 C 含量最高约为 75.86%, H 与 O 的含量分别为 7.57% 和 0.37%(表 1)。通过氮气吸脱附实验对 CP 的孔结构信息和比表面积进行了表征分析, 结果显示 CP 的比表面积为 14.46m²/g, 总孔体积为 0.037cm³/g, 平均孔径为 9.59nm。

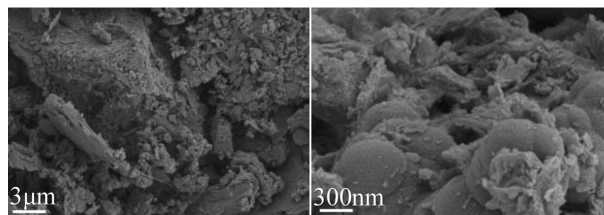


图 1 焦粉的 SEM 图

Fig.1 SEM images of CP

表 1 焦粉的结构性质

Table 1 The structural characteristics of coke powder

比表面积 (m ² /g)	总孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)	主元素含量(%)		
			C	O	H
14.46	0.037	9.594	75.86	7.57	0.37

2.2 焦粉吸附多环芳烃的性能探究

2.2.1 焦粉投加量对吸附性能的影响 在工业应用中, 吸附剂的投加量和污染物的吸附容量是重要的条件和分析参数^[19]。如图 2 所示, 当 CP 的投加量从 1g/L 增加到 6g/L, 萘的吸附去除率与投加量呈正相关, 表明萘在该吸附时间段内并未达到吸附饱和。然而, 当 CP 投加量由 2g/L 增加到 6g/L 时, 萘的吸附去除率增加幅度有所减缓, 仅由 71.1% 增加至 85.3%。在吸附 120min 后, CP 对萘的最终吸附量从 3.55mg/g 降至 1.42mg/g。与此不同的是, CP 对萘酚展现出良好的吸附性能, 其投加量为 2g/L 时, 萘酚的去除率已经高达 92.1% 以上。随着投加量的继续增加, 萘酚吸附去除率渐渐稳定在 97% 左右, 表明达到了吸附饱和。而同等实验条件下, CP 对萘甲酸的吸附能力表现一般, 1g/L 的 CP 仅能吸附 31.0% 的萘甲酸。当 CP 投加量增加时, 萘甲酸的吸附去除率稳步上升。投加量为 2g/L、4g/L 和 6g/L 时, 萘甲酸吸附去除率分别为 41.1%、57.6% 和 73.3%。总体而言, CP 对 3 种不同官能团取代的 PAHs 均展现出一定的吸附能力, 其中吸附萘酚的性能最佳, 其次为萘, 而后为萘甲酸。投加量为 6g/L 时, CP 对萘、萘酚和萘甲酸的吸附量分别为 0.142mmol/g、0.162mmol/g 和 0.128mmol/g。为了进一步探究 CP 对污染物的吸附动力学, 选择投加量为 6g/L 进行相关实验。

2.2.2 吸附动力学分析 CP 对萘、萘酚和萘甲酸吸附动力学模型拟合结果如图 3 所示。CP 在 40min 内吸附 3 种污染物的速率很快, 随后在 120min 后逐渐趋于平衡。在 pH=7 条件下, 吸附 240min 后, 萘酚的

去除率最高,达到了 97.4%;其次为萘,其去除率为 86.6%;萘甲酸的去除率相对低,为 76.8%。为了定量比较 CP 对萘、萘酚和萘甲酸的去除速率,对其采用准一级动力学模型和准二级动力学模型进行了拟合分析,如表 2 所示。

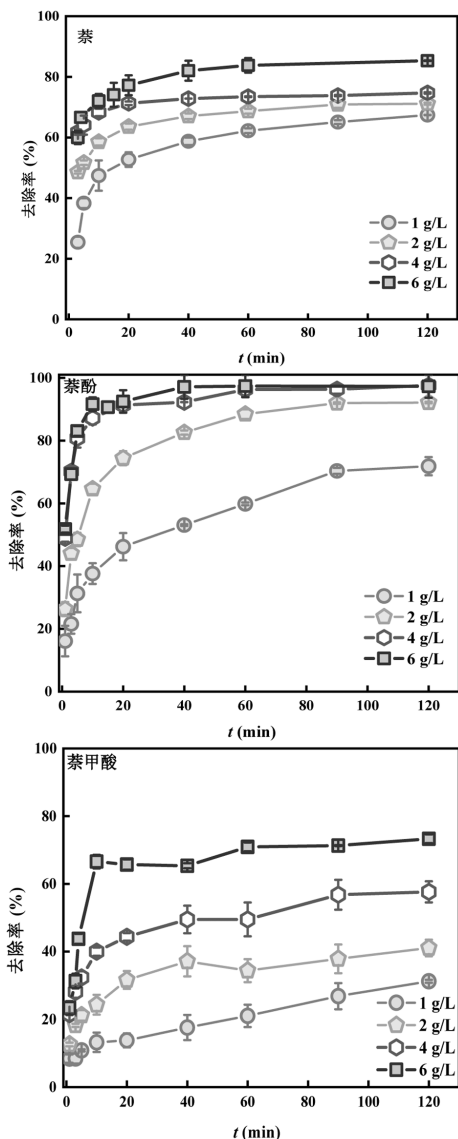


图2 焦粉投加量对萘、萘酚、萘甲酸吸附性能的影响
Fig.2 Effect of coke powder dosage on the adsorption properties of naphthalene, naphthol and naphthoic acid

准一级动力学模型是基于吸附容量而提出的,用于描述固-液体系的动态吸附过程,适于描述初始阶段的扩散控制过程;准二级动力学模型适于描述吸附剂与吸附质间的化学反应作用^[20]。CP 对萘、萘酚和萘甲酸的去除均符合准二级模型,拟合度 R^2 均高于准一级模型的拟合度。这表明,在吸附过程

中,CP 与这 3 种污染物之间存在化学相互作用。此外,从表 2 可知,CP 吸附萘和萘酚的速率接近,分别为 $0.680\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 和 $0.532\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$,二者的速率显著快于 CP 吸附萘甲酸的速率,几乎是其 $[0.183\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})]$ 的 2.9 倍。

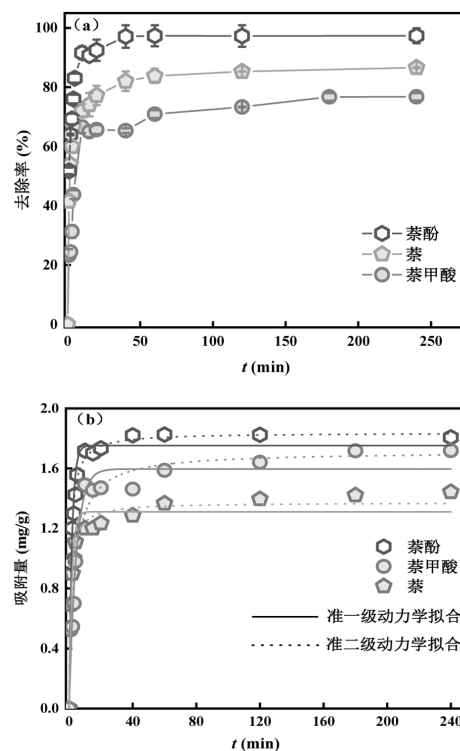


图3 焦粉吸附萘、萘酚、萘甲酸动力学(a)和模型拟合图(b)
Fig.3 Adsorption kinetics (a) and corresponding model fitting curves (b) of naphthalene, naphthol, and naphthoic acid on coke powder

表2 吸附动力学方程拟合参数
Table 2 Parameters of adsorption kinetics equations

污染物	准一级动力学			准二级动力学		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 [g/(mg·min)]	R^2
萘	1.311	0.572	0.945	1.372	0.680	0.984
萘酚	1.752	0.550	0.961	1.838	0.532	0.994
萘甲酸	1.596	0.229	0.965	1.712	0.183	0.970

注: q_e 为平衡吸附量(mg/g); k_1 为吸附速率常数(min^{-1}); k_2 为准二阶吸附动力学模型速率常数[g/(mg·min)]。

上述结果表明,萘和萘酚在多重相互作用的影响下实现了快速吸附,而萘甲酸在吸附过程中可能存在某种阻碍作用,从而导致其吸附速率较慢。总体而言,CP 吸附 PAHs 的速率受制于其取代基的官能团类型,具体机理将在 2.4 节中进行详细探讨。

2.2.3 吸附等温线分析 CP 对萘、萘酚和萘甲酸的吸附等温图如图 4 所示,拟合数据见表 3.采用 Freundlich 等温吸附模型对 CP 吸附萘的结果进行拟合时, R^2 为 0.996,优于 Langmuir 等温吸附模型(R^2 为 0.987).这表明在 pH=7 条件下,萘与 CP 的吸附过程更符合 Freundlich 等温吸附模型,为多分子层吸附.而对于 CP 吸附萘酚和萘甲酸,Langmuir 等温吸附模型的拟合结果优于 Freundlich 模型,表明其吸附过程为单分子层吸附.

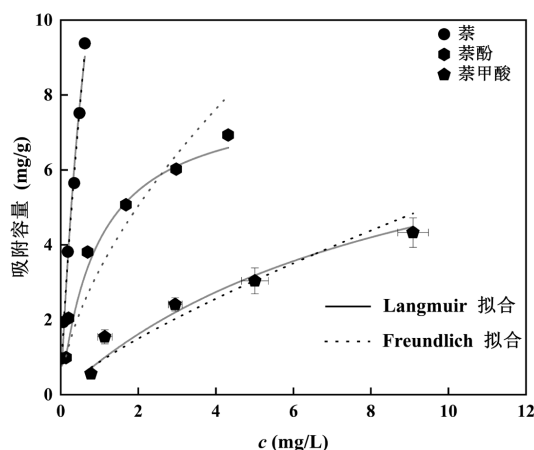


图 4 焦粉对萘、萘酚和萘甲酸的吸附等温线拟合曲线

Fig.4 Isotherm fitting curves for the adsorption of naphthalene, naphthol, and naphthoic acid on coke powder

表 3 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程拟合参数

Table 3 Parameters of Langmuir and Freundlich isothermal equations

污染物	Langmuir			Freundlich		
	k_1 (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	k_f (L/mg)	$1/n$	R^2
萘	0.979	23.831	0.987	13.150	0.761	0.996
萘酚	1.005	8.048	0.955	3.332	0.597	0.915
萘甲酸	0.109	8.995	0.910	0.875	0.775	0.870

注: q_m 为单分子层饱和吸附量(mg/g); k_1 为Langmuir吸附等温线模型的吸附常数(mg/L); k_f 为Freundlich吸附等温线模型吸附常数; n 为Freundlich吸附等温线模型常数.

Freundlich 模型拟合中 $1/n$ 值是表明吸附行为难易程度的参数,若小于 1 表明吸附易于发生^[21].CP 吸附 3 种不同官能团取代的 PAHs 的 $1/n$ 值均小于 1,表明 CP 对萘、萘酚和萘甲酸的吸附均为自发性化学吸附.此外,根据 Langmuir 拟合,CP 吸附萘的饱和吸附量可以达到 23.831mg/g,远高于 CP 吸附萘酚

(8.048mg/g)和萘甲酸的饱和吸附量(8.995mg/g),这主要归因于萘在 CP 表面的多层吸附行为,而萘酚和萘甲酸在 CP 表面单层吸附.

此外,通过调研文献,对不同吸附剂吸附萘、萘酚和萘甲酸的性能进行了比较,结果如表 4 所示.结果表明,与其他吸附剂相比,CP 展现出良好的去除水中 PAHs 的能力,具有一定的应用前景.

表 4 不同吸附剂吸附多环芳烃的性能对比

Table 4 Comparison of equilibrium adsorption capacity of PAHs on various adsorbents

序号	吸附剂	温度(°C)	多环芳烃吸附量(mg/g)	参考文献
1	改性沸石	30	萘 0.3	[22]
2	改性核桃壳	25	萘 7.2	[23]
3	改性榛子壳	25	萘 17.3	[24]
4	改性生物炭	25	萘 1.9 萘酚 20.4	[25]
5	土壤	室温	萘甲酸 0.055	[26]
6	生物炭	25	萘甲酸 4.659 萘 23.831	[27]
7	焦粉	25	萘酚 8.048 萘甲酸 8.995	本研究

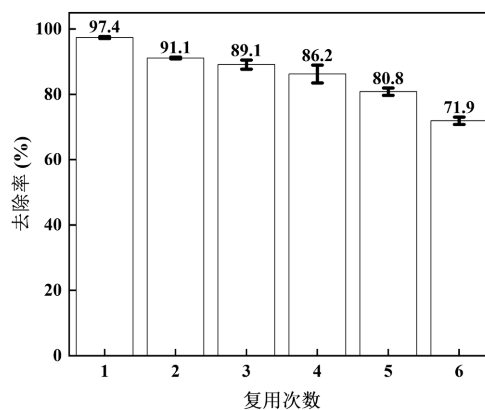


图 5 焦粉循环吸附萘酚性能

Fig.5 Reusability of coke powder for the adsorption of naphthol

2.2.4 焦粉循环使用性能测试 吸附剂在饱和吸附污染物后,通常采用甲醇等有机溶剂进行脱附再生^[28].然而,有机溶剂不仅毒性较大,且成本高昂,产生的再生剂废物需要额外处理,容易造成二次污染.前期研究发现,CP 具有良好活化过硫酸盐去除有机污染物的效果^[29].为此,本研究采用过硫酸盐活化方式对吸附后的 CP 进行再生处理.再生后的 CP 吸附萘酚的效果如图 5 所示.CP 重复使用三次时,其吸附萘酚的效率可维持在将近 90%.继续重复使用 6 次

时,萘酚的吸附效果呈下降趋势,但萘酚的吸附去除率仍可维持在 71.9%,表明 CP 具有一定的稳定性,能维持较好的循环使用性能。

2.3 盐离子种类对焦粉吸附多环芳烃的影响

为研究溶液盐离子对 CP 吸附 PAHs 性能的影响,选取在添加 0.05mol/L NaCl、CaCl₂ 和 Na₂SO₄ 离子环境下进行 CP 吸附萘、萘酚和萘甲酸效果试验,实验结果如图 6 所示。

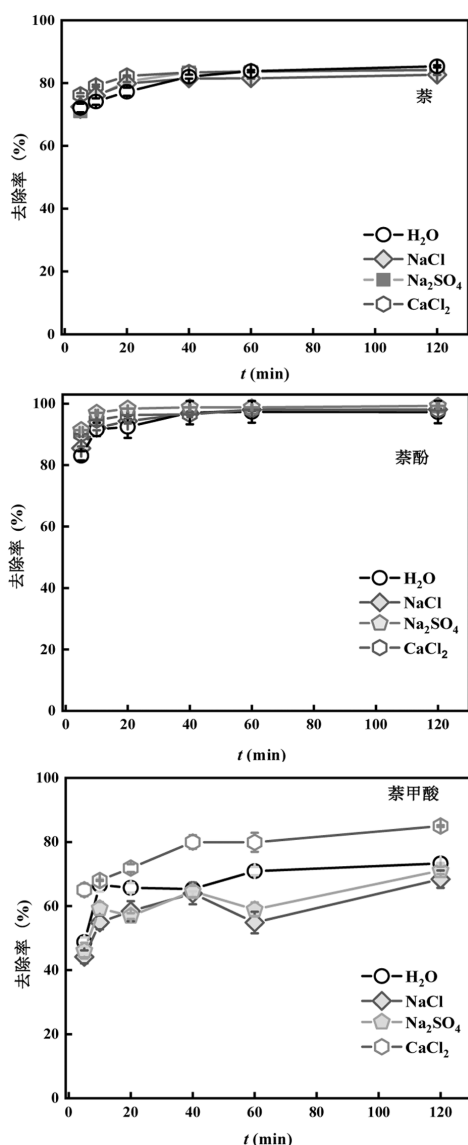


图 6 阴阳离子对焦粉吸附萘、萘酚和萘甲酸的影响
Fig.6 Effect of anions and cations on the adsorption of naphthalene, naphthol and naphthoic acid by coke powder

CP 对萘和萘酚的吸附性能受盐离子种类的影响很小,萘去除率稳定在 82%~85%之间,萘酚去除率维持在 97%以上.这可能是由于在中性条件下萘酚

始终以未电离的分子形态存在,盐离子对萘和萘酚的存在形式均无干扰.此外,盐离子 SO₄²⁻、Na⁺和 Cl⁻的引入对 CP 吸附萘甲酸的影响并不显著,吸附 120min 后,萘甲酸去除率维持 68.4%以上.然而,Ca²⁺的引入可显著提升 CP 对萘甲酸的吸附效率,吸附 120min 后,萘甲酸吸附去除率上升至 85.0%.这主要归因于 Ca²⁺的引入会引起 CP 表面附近离子环境的变化.已知双电层包括吸附层和扩散层,随着高价态阳离子的加入,扩散层被压缩,双电层厚度降低,静电斥力减弱,从而使以负离子形式存在的萘甲酸更容易被 CP 吸附^[30].

2.4 吸附机理探讨

如前所述,CP 对不同官能团取代的 PAHs 表现出不同的吸附行为,制约其吸附行为的吸附机理也不尽相同.一般来说,污染物的吸附机理可归结为物理吸附和化学吸附.物理吸附机理主要有范德华力相互作用和孔隙填充效应.CP 吸附萘的吸附等温线类型属于 Freundlich 吸附等温型,表明萘分子在 CP 表面呈水平排列,吸附力以范德华力相互作用中的色散力为主.此外,萘、萘酚和萘甲酸的分子尺寸最宽为 1nm,与 CP 的微孔宽度(小于 2nm)接近,微孔填充效应可能促进 3 种 PAHs 在 CP 的表面吸附.同时,CP 的介孔结构也有助于直接吸附 PAHs 和孔内扩散^[31].

为了深入探究 CP 吸附萘、萘酚和萘甲酸的吸附机理,对吸附污染物前后的 CP 结构特征进行了表征.图 7 所示为 CP 吸附污染物前后的 FTIR 光谱图.纯 CP 的 FTIR 光谱在 1445cm⁻¹ 处展示了芳香族 C=C 弯曲振动峰,1014cm⁻¹ 和 1715cm⁻¹ 分别归属于 C-O 和 C=O 伸缩振动峰,3235cm⁻¹ 和 3658cm⁻¹ 处则归属于羧基(-COOH)和羟基(-OH)的振动峰^[32],表明 CP 表面含有丰富的含氧官能团.

CP 吸附污染物萘、萘酚和萘甲酸后,1445cm⁻¹ 处的芳香族 C=C 弯曲的振动峰均出现略微蓝移,这可能是由于 CP 表面的芳香结构与污染物的萘环结构发生了 π - π 电子供体-受体(EDA)共轭作用^[33].此外,3235cm⁻¹ 处 -COOH 的 O-H 伸缩振动在吸附 PAHs 后出现了红移,这可能是由于 PAHs 的萘环作为电子供体,与 CP 的 -COOH 之间发生了 π - π EDA 共轭作用.这表明 CP 的芳香结构和表面含氧官能团对 3 种 PAHs 的吸附发挥了协同作用.

如图 8 所示为 CP 吸附萘、萘酚和萘甲酸前后

的 DRUV-Vis 光谱.在 200~230nm 波段,单独 CP、萘、萘酚和萘甲酸的 DRUV-Vis 光谱均呈现平滑曲线,无明显吸收峰.然而,CP 吸附这 3 种 PAHs 后,谱图在 200~230nm 处出现了明显的吸收峰,归因于 π 到 π^* 反键轨道的电子跃迁,表明萘、萘酚和萘甲酸的苯环结构与 CP 表面的芳香族结构和官能团之间产生了 π - π EDA 相互作用^[34].

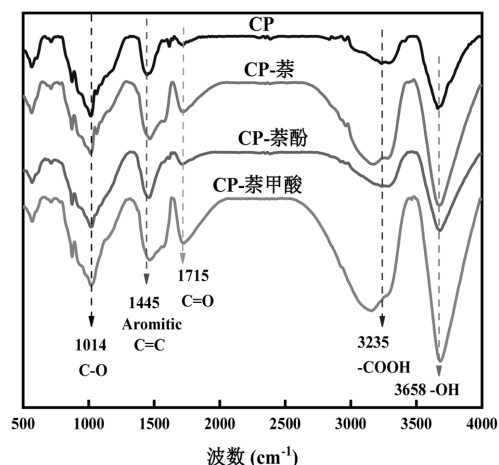


图 7 焦粉吸附萘、萘酚和萘甲酸前后的 FTIR 图

Fig.7 FTIR spectra of coke powder before and after adsorbing naphthalene, naphthol, and naphthoic acid

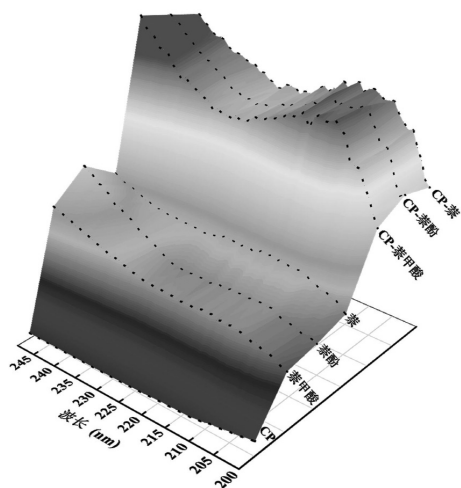


图 8 焦粉吸附萘、萘酚和萘甲酸前后的 DRUV-Vis 光谱

Fig.8 DRUV-Vis spectra of coke powder before and after adsorbing naphthalene, naphthol, and naphthoic acid

图 9 显示了 CP 吸附 3 种不同官能团取代 PAHs 前后的 C1s XPS 和 O1s XPS 谱图.纯 CP 的 C1s XPS 谱图中呈现 3 个峰:284.79eV 对应 C-C,285.91eV 对应 C-O 和 288.69 eV 对应 O-C=O.CP 的 O1s 光谱显示了两个峰,分别是 532.54eV 的 C-OH/C-O 和

531.86 eV 的 C=O.当 CP 吸附萘、萘酚和萘甲酸吸附后,C1s 谱图中的 C-O 峰由 285.91eV 分别降至 285.68eV(萘)、285.5eV(萘酚)、285.83eV(萘甲酸);而 C=O 峰由 288.69eV 分别降至 288.47eV(萘)、288.62eV(萘酚)、288.62eV(萘甲酸).这些结合能的降低可以归因于 π - π EDA 相互作用,使 CP 的芳香结构与 PAHs 苯环的电子密度增加,增强了屏蔽效应,从而降低了内层电子的结合能.此外,O1s 谱图中 O-C=O 峰的结合能递减趋势进一步支持了这一解释:在 CP 和 PAHs 的相互作用下,O-C=O 键的电子密度增加,显示了 CP 表面含氧官能团在吸附过程中与污染物的萘环发生了显著的电子相互作用^[35].

CP 是高温炼焦熄焦后的产物,高温会使其表面芳香性增加,熄焦时 CP 表面电荷密度发生改变,在芳香环的位置会形成富含极化电子的富电位(被羧基取代的苯环)和极化电子耗尽的贫电子位(被羟基或烷氧基取代的苯环)^[36].因此,CP 的表面结构为吸附不同类型的 PAHs 提供了丰富的电子供体和受体位点.由于萘为非极性分子,且其 π 电子供体能力较弱,因此其与 CP 之间的 π - π EDA 相互作用相对较弱.然而,萘具有强疏水性,因而疏水效应和范德华力相互作用在 CP 吸附萘的过程中起到主导作用.相比之下,萘酚的-OH 基团作为强电子供体显著增加了其萘环的 π 电子密度,因此它能够与 CP 表面的贫电子位发生强烈的 π - π EDA 相互作用.此外,虽然萘酚的-OH 基团增加了亲水性,但这并未显著影响其与 CP 之间的相互作用.萘甲酸的-COOH 基团作为强吸电子基团,使得其萘环成为强的 π 电子受体.因此,在富电子区域,CP 可以与萘甲酸发生强烈的 π - π EDA 相互作用.然而,在 pH=7 的中性环境中,萘甲酸会受到静电斥力的影响,这种斥力削弱了 π - π EDA 相互作用,使得 CP 对萘甲酸的吸附效果相对较低.

由于萘甲酸和萘酚在不同 pH 值条件下的存在形态和电性有所差异,同时 CP 表面的酸性基团和碱性基团在不同 pH 值条件下可能发生质子化或去质子化.因此,溶液 pH 值会影响 CP 吸附不同官能团取代多环芳烃的吸附方式.为了探究不同 pH 值下的吸附作用机制,进行了 pH 值在 3.0~11.0 下的吸附试验.监测吸附前后溶液 pH 值的变化,并采用固液分配系数(K_D)来评估不同 pH 值条件下 CP 对 3 种 PAHs 的吸附效果,结果如图 10 所示.

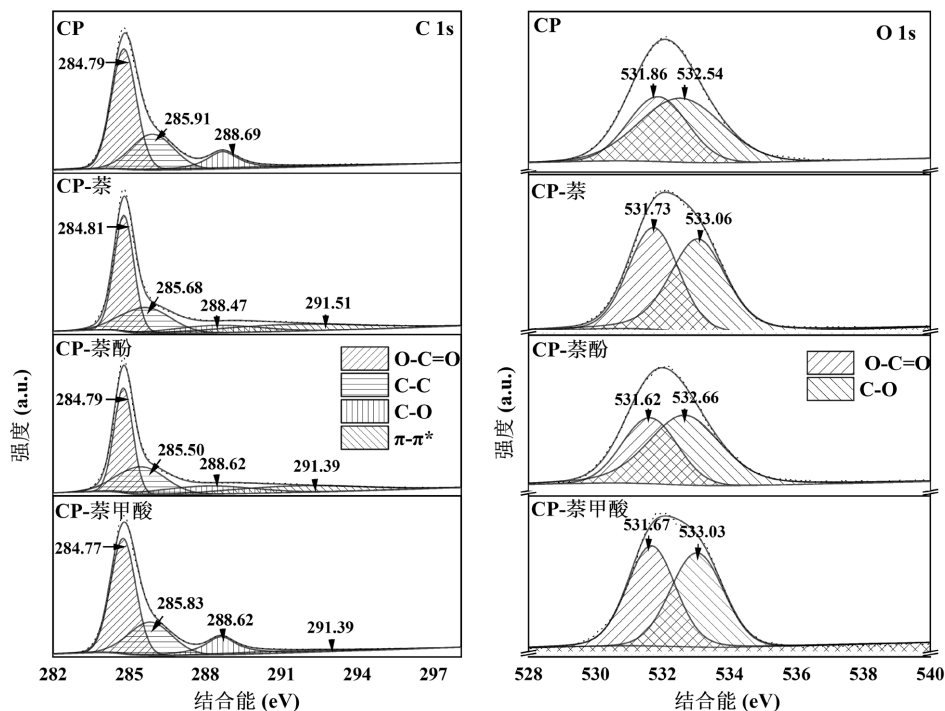


图9 吸附焦粉萘、萘酚和萘甲酸前后的 C1s 和 O1s 高分辨率 XPS 能谱

Fig.9 C1s and O1s XPS spectra of coke powder before and after adsorbing naphthalene, naphthol, and naphthoic acid

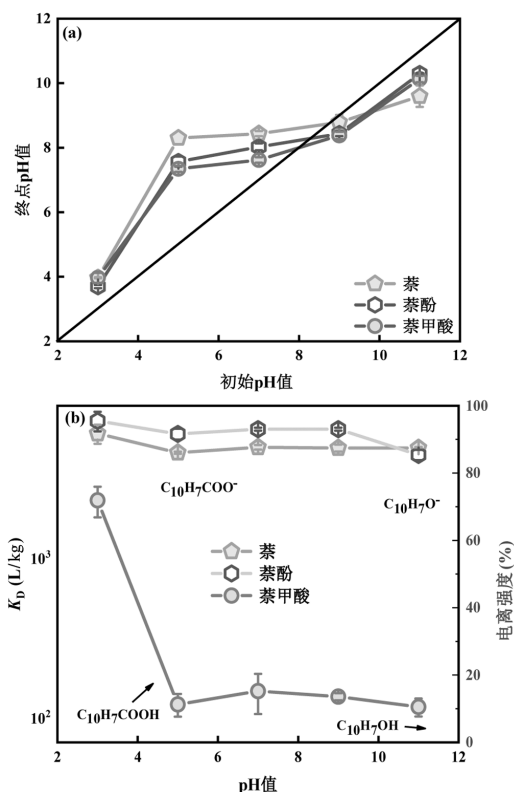


图10 不同 pH 值条件下焦粉吸附萘、萘酚和萘甲酸前后的 pH 值变化图(a)和固液分配系数变化图(b)

Fig.10 The pH changes before and after the adsorption of naphthalene, naphthol, and naphthoic acid by coke powder under different pH conditions (a) and the variations of solid-liquid distribution coefficient (b)

吸附平衡前后溶液 pH 值的变化如图 10(a)所示. 萘作为非极性有机物,并不影响溶液最终 pH 值,吸附量也不受溶液 pH 值影响,因此以萘作为对照.在初始 pH 值为 5.0 和 7.0 时,萘酚吸附后溶液的 pH 值分别为 7.6 和 8.0,萘甲酸吸附后溶液的 pH 值分别为 7.3 和 7.6,均低于萘吸附后的溶液 pH 值(8.3 和 8.4).CP 表面的基团被质子化,导致溶液 pH 值升高.然而,萘酚和萘甲酸官能团中的氢与 CP 表面的酸性官能团中氧基生成的氢键会占据一部分质子化位点,减少了游离的氢离子消耗.而在 pH 值 11.0 时,萘酚和萘甲酸吸附后的溶液 pH 值高于萘吸附体系,此时氢键相互作用阻碍了 CP 表面酸性官能团的脱质子化,进而减少了游离 OH⁻的消耗.尽管氢键相互作用存在于 CP 对污染物的吸附过程中,但并非主导吸附作用.

不同 pH 值条件下 CP 吸附萘、萘酚和萘甲酸的 K_D 变化如图 10(b)所示.随着 pH 值的上升,萘的 K_D 值变化很小,表明 CP 表面的官能团的质子化和脱质子化对萘从溶液迁移至 CP 表面的影响并不显著.这可能是由于萘的非极性特性和缺乏取代基的电子效应,致使其作为电子供体的能力较弱.因此,萘在 CP 表面的吸附主要是非特异性的 π - π EDA 共轭作用^[37].

当溶液 pH 值低于萘酚的 $pK_a(9.51)$, 萘酚的 K_D 随 pH 值增加变化并不明显. 但是当 pH 值高于 $pK_a(9.51)$ 时, 萘酚逐渐电离, 主要以带负电形式存在, 去质子化的萘酚给电子能力增强, 使其与 CP 之间的 $\pi-\pi$ EDA 相互作用加剧. 然而, 此时溶液 pH 值高于 CP 的等电点(6.7)^[38], 导致 CP 表面带负电, 与去质子化的萘酚之间存在静电斥力, 阻碍了萘酚在 CP 表面吸附, 从而导致 K_D 降低. 尽管如此, 在考察的 pH 值范围内, 表面 $\pi-\pi$ EDA 相互作用仍是 CP 吸附萘酚的主要机制.

初始 pH 值为 3.0 时, CP 吸附萘甲酸反应结束后 pH 值升至 4.0(图 10a), 此时萘甲酸的电离度(α)为 34%($C_{10}H_7COOH$)和 66%($C_{10}H_7COO^-$). 由于 CP 的等电点为 6.7, 在 pH=3~6 时, 带负电的 $C_{10}H_7COO^-$ 与带正电荷的 CP 表面产生显著的静电引力, 成为吸附萘甲酸的主要驱动力. 然而, 当溶液 pH 值大于 6.7 时, CP 表面电荷转为负电性. 随着溶液 pH 值升高, 萘甲酸解离度增大, 逐渐以阴离子形态存在于溶液中. 由于 CP 表面在碱性条件下携带负电荷, 二者间产生的静电排斥作用显著削弱吸附亲和力, 从而使得萘甲酸的 K_D 随 pH 升高呈下降趋势.

2.5 DFT 理论计算

为进一步揭示含氧官能团在吸附中的作用, 通过 DFT 理论计算构建了含氧官能团和不含氧官能团的 2 种 CP 模型, 分析萘、萘酚和萘甲酸在这 2 种不同类型 CP 表面的吸附能. 首先对无修饰的石墨片(G)和氧化石墨片(OG)进行结构优化和能量最小化计算, 并计算其电子密度分布, 结果图如图 11 所示. 由于碳原子的电负性高于氢原子, 因此在无修饰石墨片中, 电子在 G 边缘位置高度极化, 形成高电子密度的中心区域(蓝色)和低电子密度的边缘区域(红色), 分别作为 π 电子的供体和受体. 当石墨片中央取代了给电子基团羟基和吸电子基团羧基后, 石墨表面的电子密度由于电子效应而变的不均匀, 出现了电子密度升高的富电子位(深蓝色区)和电子密度降低的贫电子区(黄绿色区)^[39]. 这种电子密度的变化表明, 氧化石墨片表面的含氧官能团可通过富电子和贫电子位提供更丰富的 $\pi-\pi$ EDA 相互作用位点, 从而影响 PAHs 在 CP 表面的吸附行为.

根据 DFT 理论计算了萘、萘酚和萘甲酸在无修饰石墨片(1G)和官能团修饰石墨基底贫电子位

(1OG)上的吸附能, 进一步了解萘、萘酚和萘甲酸与表面负载官能团的碳材料的作用机制. 吸附能的负值的绝对值越大, 说明吸附越有利. 结果显示, 3 种污染物在官能团修饰石墨片上的吸附能均高于无修饰石墨片, 表明含氧官能团的存在能够促进 PAHs 在 CP 表面的吸附, 以平面 $\pi-\pi$ 共轭接触方式为主导^[40], 这与图 3 所示的吸附动力学和图 4 所示的吸附等温线结果相吻合. 具体而言, 萘酚在官能团修饰石墨片表面的吸附能(-117.48 kJ/mol) 最高, 萘甲酸(-111.79 kJ/mol) 次之, 最低为萘(-98.82 kJ/mol). 这表明污染物自身电荷密度的均一性对吸附行为有显著影响. 相较于萘, 萘酚和萘甲酸由于含氧官能团取代, 电荷密度呈现不均一性, 这种不均一性是污染物和基底发生 $\pi-\pi$ EDA 相互作用的重要前提条件^[41].

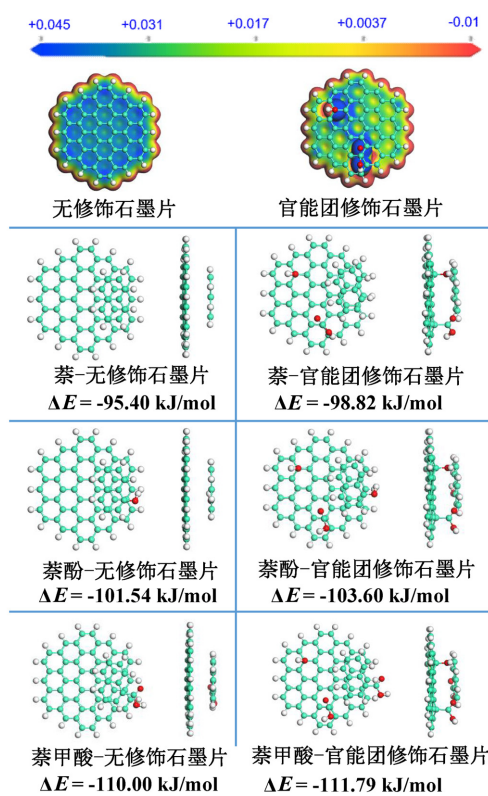


图 11 萘、萘酚、萘甲酸在无修饰石墨片和官能团修饰石墨片吸附模型以及吸附能

Fig.11 Adsorption models and adsorption energies of naphthalene, naphthol and naphthoic acid on unmodified graphite sheets and functional group-modified graphite sheets

综合以上可知, CP 对萘的吸附行为主要受孔隙填充影响, 而对萘酚和萘甲酸的吸附行为则受 CP 表面含氧官能团的影响. 萘的多层吸附归因于疏水效

应和范德华相互作用,其双苯环结构虽为较弱的 π 电子供体,但仍能与 CP 表面发生 π - π EDA 相互作用。萘酚在 CP 表面的单层化学吸附,主要由 π - π EDA 相互作用驱动。而对于萘甲酸的吸附,同样存在 π - π EDA 相互作用,但当 pH 值大于 6 时,CP 表面与萘甲酸之间的静电斥力削弱了 π - π EDA 作用的效果。

3 结论

3.1 CP 可以在多种高浓度离子的干扰下实现对 PAHs 的高效去除。CP 吸附萘酚的效果优于吸附萘和萘酚,吸附 120min 后去除率分别为 97.4%、86.6% 和 76.8%。CP 吸附萘,萘酚和萘甲酸的饱和吸附量分别为 23.831mg/g、8.048mg/g 和 8.995mg/g。

3.2 CP 吸附萘和萘酚的应用 pH 值范围广,在 pH 3~9 的范围内可实现对萘和萘酚的高效吸附。而 CP 吸附萘甲酸的效果受 pH 值影响,在酸性环境下 (pH<3)CP 吸附萘甲酸的效果优于碱性和中性环境。

3.3 CP 吸附不同官能团 PAHs 的吸附机制存在差异。CP 对萘的吸附是多分子层的,主要依靠疏水效应、范德华力和孔隙填充效应驱动。而在吸附萘酚和萘甲酸时,CP 表现出单分子层吸附特性,主要通过 π - π EDA 相互作用驱动。

参考文献:

[1] 冯建祥,陈攀攀,石朝益,等.Ni/焦粉催化 CO_2 重整焦炉煤气的研究 [J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2017,42(1):52-57.
Feng J X, Chen P P, Shi Z Y, et al. CO_2 -COG reforming over Ni/coke powder catalyst [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2017,42(1):52-57.

[2] 罗道成,刘俊峰.无烟煤配入瘦煤和焦粉制备优质型焦 [J]. 煤炭科学技术, 2006,34(8):61-63.
Luo D C, Liu J F. Anthracite coal blended with lean coal and coking coal powder to prepare excellent quality coke [J]. Coal Science and Technology, 2006,34(8):61-63.

[3] Gao Q Y, Wang L, Li Z P, et al. Adsorptive removal of pyridine in simulation wastewater using coke powder [J]. Processes, 2019,7(7): 459.

[4] Li X F, Chen W Y, Ma L M, et al. Characteristics and mechanisms of catalytic ozonation with Fe-shaving-based catalyst in industrial wastewater advanced treatment [J]. Journal of Cleaner Production, 2019,222:174-181.

[5] 孟祥帅,陈鸿汉,郑从奇,等.焦化厂不同污染源作用下土壤 PAHs 污染特征 [J]. 中国环境科学, 2020,40(11):4857-4864.
Meng X S, Chen H H, Zheng C Q, et al. Pollution characteristics of PAHs in soil at an abandoned coking plant affected by different sources [J]. China Environmental Science, 2020,40(11):4857-4864.

[6] Wang L, Yang Y Y, Ou Y, et al. Enhancement of coal tar pitch

carbonization with biochar: A metallurgical formed biocoke product produced by waste coke breeze and bamboo powder [J]. Fuel, 2024, 358:130238.

[7] Zhang C, Li J F, Cheng F Q. Recycling of powder coke to cost effective adsorbent material and its application for tertiary treatment of coking wastewater [J]. Journal of Cleaner Production, 2020,261: 121114.

[8] Zhang C, Chen Z L, Li J F, et al. Removal of recalcitrant organic pollutants from bio-treated coking wastewater using coal-based carbonaceous materials [J]. Desalination and Water Treatment, 2017, 88:75-84.

[9] Chen X J, Guo Y X, Cui J L, et al. Activated carbon preparation with the addition of coke-making by-product—coke powder: Texture evolution and mechanism [J]. Journal of Cleaner Production, 2019,237: 117812.

[10] Chen X J, Zhang H R, Guo Y X, et al. Activation mechanisms on potassium hydroxide enhanced microstructures development of coke powder [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020,28(1): 299-306.

[11] Wang H, Wang W C, Zhang G T, et al. Research on the performance of modified blue coke in adsorbing hexavalent chromium [J]. Scientific Reports, 2023,13(1):7223.

[12] Gao Q Y, Jin P R, Wang L, et al. Removal of organic pollutants in coking wastewater based on coal-based adsorbents: A pilot-scale study of static adsorption and flotation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(6):106844.

[13] Gai H J, Jiang Y B, Qian Y, et al. Conceptual design and retrofitting of the coal-gasification wastewater treatment process [J]. Chemical Engineering Journal, 2008,138(1-3):84-94.

[14] 张娟,吴建芝,刘燕.北京市绿地土壤多环芳烃分布及健康风险评估 [J]. 中国环境科学, 2017,37(3):1146-1153.
Zhang J, Wu J Z, Liu Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban green space of Beijing: distribution and potential risk [J]. China Environmental Science, 2017,37(3):1146-1153.

[15] Liu Y, Wu Z Y, Peng P, et al. A pilot-scale three-dimensional electrochemical reactor combined with anaerobic-anoxic-oxic system for advanced treatment of coking wastewater [J]. Journal of Environmental Management, 2020,258:110021.

[16] Fajin J L C, Gomes J R B, Cordeiro M N D S. DFT study of the adsorption of D⁻(L⁻)Cysteine on flat and chiral stepped gold surfaces [J]. Langmuir, 2013,29(28):8856-8864.

[17] Hoeffling B, Ortmann F, Hannewald K, et al. Single cysteine adsorption on Au(110): A first-principles study [J]. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 2010,81(4):045407.

[18] Delley B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials [J]. Physical Review B, 2002,66(15):155125.

[19] Preethi G, Jeyanthi J. Biosorption of heavy metals using Gracilaria edulis seaweed - batch adsorption, kinetics and thermodynamic studies [J]. Global Nest Journal, 2023,25(10):33-46.

[20] 崔鹤,陈云嫩,刘晨,等.胺基改性沸石同步净化水中的硝酸盐和总磷 [J]. 中国环境科学, 2023,43(11):5765-5776.
Cui H, Chen Y N, Liu C, et al. Amine-modified zeolite synchronously cleans nitrate and total phosphorus from water [J]. China

- Environmental Science, 2023,43(11):5765–5776.
- [21] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2010,156(1):2–10.
- [22] Li N, Cheng W Y, Pan Y Z. Adsorption of naphthalene on modified zeolite from aqueous solution [J]. Journal of Environmental Protection, 2017,8(4):416–425.
- [23] Ge X, Tian F, Wu Z, et al. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on coal-based activated carbon modified by microwave induction: Microwave power effects [J]. Chemical engineering and processing: Process intensification, 2015,91:67–77.
- [24] Zhu M, Tian W, Chai H, et al. Acid-hydrolyzed agricultural residue: A potential adsorbent for the decontamination of naphthalene from water bodies [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017,34:1073–1080.
- [25] Chen B L, Chen Z M. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures [J]. Chemosphere, 2009,76(1):127–133.
- [26] Hanna K, Lassabatere L, Bechet B. Transport of two naphthoic acids and salicylic acid in soil: experimental study and empirical modeling [J]. Water research, 2012,46(14):4457–4467.
- [27] Wu L, Li B, Liu M. Influence of aromatic structure and substitution of carboxyl groups of aromatic acids on their sorption to biochars [J]. Chemosphere, 2018,210:239–246.
- [28] Liu J J, Wang X C, Fan B. Characteristics of PAHs adsorption on inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment [J]. Bioresource technology, 2011,102(9):5305–5311.
- [29] Zheng X, Xu T, Kang X, et al. Structural dependent persulfate activation by coke powder for aniline degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,431:134088.
- [30] Zhang Y J, Zhou G Y, Yue J P, et al. Enhanced removal of polyethylene terephthalate microplastics through polyaluminum chloride coagulation with three typical coagulant aids [J]. Science of the Total Environment, 2021,800:149589.
- [31] Pathak S, Sakhiya A K, Anand A, et al. A state-of-the-art review of various adsorption media employed for the removal of toxic Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): An approach towards a cleaner environment [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 47:102674.
- [32] Yuliani G, Garnier G, Chaffee A L. Utilization of raw and dried Victorian brown coal in the adsorption of model dyes from solution [J]. Journal of Water Process Engineering, 2017,15:43–48.
- [33] Zhang X N, Lin X Y, He Y, et al. Phenolic hydroxyl derived copper alginate microspheres as superior adsorbent for effective adsorption of tetracycline [J]. International journal of biological macromolecules, 2019,136:445–459.
- [34] Pereira D S J C, Bruno M C E, Mangrich A S, et al. Optical (DRUV-Vis) and magnetic (EPR) behavior of synthetic melanins [J]. Materials Research-Ibero-American Journal of Materials, 2012,15(2): 209–212.
- [35] Fagan S B, Souza A G, Lima J O G, et al. 1,2-dichlorobenzene interacting with carbon nanotubes [J]. Nano Letters, 2004,4(7):1285–1288.
- [36] Chen X J, Guo Y X, Zhang H R, et al. Coke powder improving the performance of desulfurized activated carbon from the cyclic thermal regeneration [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,448:137459.
- [37] ZUO L Z, Guo Y, Li X, et al. Enhanced adsorption of hydroxyl- and amino-substituted aromatic chemicals to nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes: A combined batch and theoretical calculation study [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(2):899–905.
- [38] 徐天缘,郑茜,王连娟,等.焦粉高效活化过硫酸盐对苯胺的降解性能 [J]. 化工进展, 2022,41(6):3314–3323.
- Xu T Y, Zheng X, Wang L J, et al. Persulfate activation by coke powder for aniline degradation [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022,41(6):3314–3323.
- [39] Chen W, Duan L, Wang L L, et al. Adsorption of hydroxyl- and amino-substituted aromatics to carbon nanotubes [J]. Environmental Science and Technology, 2008,42(18):6862–6868.
- [40] Huang Z W, Sun H, Zhang H Y, et al. π - π interaction of quinaeridone derivatives [J]. Journal of Computational Chemistry, 2011,32(10): 2055–2063.
- [41] Tan Z Y, Deng H Y, Ou H L, et al. Interfacial quantum chemical characterization of aromatic organic matter adsorption on oxidized microplastic surfaces [J]. Chemosphere, 2024,350:141132.

作者简介: 徐天缘(1988-),女,湖南攸县人,副教授,博士,主要研究方向为水污染控制.发表论文 30 余篇.xutianyuan@cumt.edu.cn.