郭 琦,赵保卫,杨 珂,等.铁改性乌拉草生物炭活化过氧乙酸降解水中的罗丹明 B [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4354-4364.
Guo Qi, Zhao Bao-wei*, Yang Ke, et al. Iron-modified *Carex meyeriana Kunth* biochar activating peracetic acid to degrade rhodamine B dye in water [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4354-4364.

铁改性乌拉草生物炭活化过氧乙酸降解水中的罗丹明 B

郭 琦,赵保卫*,杨 珂,潘江龙 (兰州交通大学环境与市政工程学院,甘肃 兰州 730070)

摘要：本研究在 300,500 和 700℃下制备了铁改性/未改性乌拉草生物炭,比较考察了其活化过氧乙酸(PAA)降解水中罗丹明 B(RhB)的效能.以 700℃铁改性生物炭(Fe-KBC700)为代表材料,研究了反应条件(PAA 浓度、Fe-KBC700 投加量、RhB 浓度、pH 值、H_2O_2 浓度以及水中常见阴离子和富里酸)的影响,分析了反应过程中的优势活性物种、活化机理和 RhB 的降解路径.高热解温度和 Fe 的引入有利于生物炭活化性能的提高,Fe-KBC700/PAA 体系可在 30min 内降解 99.8%的 RhB,较高的 PAA 浓度、Fe-KBC700 投加量和较低的 RhB 浓度有利于 RhB 的降解,而碱性条件和较高的共存 H_2O_2 浓度会抑制降解,Cl^-、SO_4^{2-}和 NO_3^-几乎不影响 RhB 的降解,而 HCO_3^-和 FA 会对反应造成一定的抑制效果.RhB 的降解主要历经非自由基途径,单线态氧、电子转移过程和高价铁均在反应中检测到,Fe-KBC700 的含氧官能团和缺陷是关键的反应位点,并提出两条 RhB 的降解路径.此外,Fe-KBC700 在循环 5 次后仍可降解 75.4%的 RhB.本研究可为生物炭催化性能的优化以及铁改性生物炭活化 PAA 的机理研究提供参考.

关键词：铁改性生物炭；过氧乙酸；罗丹明 B；高级氧化工艺
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4354-11

Iron-modified *Carex meyeriana Kunth* biochar activating peracetic acid to degrade rhodamine B dye in water. GUO Qi, ZHAO Bao-wei*, YANG Ke, PAN Jiang-long (School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4354~4364

Abstract：Fe-modified/unmodified *Carex meyeriana Kunth* biochars were prepared at 300, 500, and 700℃. The degradation efficiencies of rhodamine B (RhB) in water by peracetic acid (PAA) were compared. The effects of reaction conditions (PAA concentration, Fe-KBC700 dosage, RhB concentration, pH, H_2O_2 concentration, co-existing anion and fulvic acid) on 700℃ iron-modified biochar (Fe-KBC700) were studied. The dominant active species, activation mechanism and degradation pathways of RhB were analyzed. High pyrolysis temperature and the introduction of Fe were beneficial to the improvement of biochars activation properties. Fe-KBC700/PAA system degraded 99.8% of RhB within 30min. Higher PAA concentration, Fe-KBC700dosage and lower RhB concentration were conducive to RhB degradation, while alkaline conditions and higher co-existing H_2O_2 concentration inhibit the reaction. Cl^-, SO_4^{2-}, and NO_3^- hardly affect the degradation of RhB, while HCO_3^- and fulvic acid could inhibit the reaction. The degradation of RhB was mainly due to the non-radical pathway. Singlet oxygen, electron transfer process and high-valent iron were detected in the reaction. The oxygen-containing functional groups and defects of Fe-KBC700 were the key reaction sites, and two degradation pathways of RhB were inferred. In addition, Fe-KBC700 could degrade 75.4% of RhB after 5 cycles. This study could provide a reference for the optimization of catalytic performance of biochars and the mechanism of activation of PAA by iron-modified biochar.

Key words：iron-modified biochar；peracetic acid；rhodamine B；advanced oxidation process

罗丹明 B(RhB,$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)是一种典型的三苯甲烷类染料,被广泛应用在纺织、食品等行业.然而,RhB 具有“三致”性,一些国家和地区已禁止在食品与化妆品行业中使用 RhB[1].每年有大量含 RhB 的废水未经处理直接排入水体,对水生生物的生理过程产生负面影响,并造成水质恶化,从而影响人体健康[2].因此,高效去除废水中的染料污染刻不容缓.传统的物理、生化处理方法存在效率低、成本高和容易造成二次污染的问题[3],而高级氧化工艺(AOPs)因其活性高、工艺简单和无二次污染的优点,在染料废水处理方面有巨大优势[4].

高级氧化工艺是指氧化剂(如 H_2O_2、过硫酸盐和过氧乙酸等)在能量输入、催化剂存在等特定条件下,通过化学键断裂产生各类活性氧(ROS),从而降解废水中有毒有害污染物的水处理技术.过氧乙酸(PAA,$CH_3C(O)OOH$)是一种常用消毒剂,由于其较高的氧化还原电位(1.06~1.96V)和较低的 O-O 键能

收稿日期：2025-01-06
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51766008)
* 责任作者, 教授, baoweizhao@mail.lzjtu.cn

(158kJ/mol),近年来被用于 AOPs 中,成为一种新兴氧化剂[5].基于过氧乙酸的AOPs产生的ROS有自由基和非自由基两类,自由基包括羟基自由基($HO^{\bullet}$)、有机自由基($R-O^{\bullet}$,包括 $CH_3C(O)OO^{\bullet}$、$CH_3C(O)O^{\bullet}$、$CH_3C(O)^{\bullet}$和 $CH_3^{\bullet}$等)和超氧阴离子自由基($O_2^{\bullet-}$),非自由基主要包括单线态氧($^1O_2$)和电子转移过程(ETP).另外,在金属基材料活化 PAA 体系中,高价金属氧物种(HVMe)也是不可忽略的非自由基[6-7].光、热、过渡金属离子、金属氧化物和碳基材料已被证实可以有效活化 PAA[8],在这些活化方式中,光、热等方式需要高能量和高成本,过渡金属离子和金属氧化物存在有毒金属浸出风险[9],而碳材料因其来源广泛、环保、无二次污染等优势,被认为是一类有前景的绿色活化剂.

生物炭(BC)是一种具有丰富孔隙结构和表面官能团的富碳固体,可作为低成本的碳基活化剂.然而,原始生物炭由于其有限的活性位点与较低的电子转移能力,活化性能并不理想[10].有研究表明,将过渡金属引入生物炭中可以提高生物炭的催化性能,并减少金属浸出与团聚[11].Fe 作为一种无毒、易得和对环境相对友好的过渡金属,将其负载至生物炭上,可以提供额外的活性位点、提高缺陷程度,促进活性物种的电子转移和扩散[12].

已有研究表明,碳基材料倾向于通过非自由基途径来降解污染物[13].由于非自由基较强的选择性和适应性[14],因此在实际废水处理中比自由基途径更具优势[15].在生物炭负载Fe单原子催化剂活化过一硫酸盐(PMS)的体系中[15],$^1O_2$是去除酸性橙7的主要贡献者,该体系在复杂水基质中仍保持较高的去除率.而在另一项关于 Fe 单原子碳基催化剂(Fe−O−CN)活化 PMS 的研究中[16],优势活性物种为ETP和HVMe,且研究人员通过电化学测试证明了 Fe−O−CN−PMS*复合物的存在以及 Fe 的引入会增强催化剂的电子转移能力.利用碳化聚苯胺活化 PAA 的过程中[17],以 $^1O_2$ 为主导的活性物种降解了苯酚,而 ETP 并没有在该体系中被检测到.然而,有关生物炭活化 PAA 的研究有限,特别是缺少通过非自由基途径降解染料废水的研究.因此,有必要进一步研究 BC/PAA 体系中非自由基的活化机理以及染料的降解路径.

本文以高孔隙、高纤维素含量的乌拉草为生物质原料,在 300,500 和 700℃下制备了铁改性/未改性生物炭用以活化PAA,评价不同生物炭的活化性能.选用最佳催化剂 700℃铁改性生物炭(Fe−KBC700),考察不同反应条件、水中共存无机阴离子和富里酸(FA)对Fe−KBC700/PAA体系降解RhB的影响.通过淬灭实验、电化学测试和高价铁探针实验确定了优势活性物种,并提出 RhB 可能的降解路径.研究结果有望为铁改性生物炭活化 PAA 的机理研究提供理论支撑,并为 AOPs 处理染料废水提供一定参考.

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

乌拉草购自黑龙江省双鸭山市,将所购乌拉草剪为小段,洗净后放入真空干燥箱中 45℃烘干,完全干燥后粉碎,并过 100 目筛,将所得乌拉草粉末密封保存备用;PAA 的制备方法:将冰乙酸和 30% H_2O_2 以 2:1 的体积比混合,加入 4.5%的硫酸,静置 36h 即可得到 PAA 溶液;罗丹明 B(RhB)、L−组氨酸(L−His)、氯仿($CHCl_3$)、甲基苯基亚砜(PMSO)和甲基苯基砜($PMSO_2$)购自上海麦克林有限公司;甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、冰乙酸($CH_3C(O)OH$)、过氧化氢(H_2O_2,30%)、六水氯化铁($FeCl_3·6H_2O$)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硝酸钠($NaNO_3$)、乙腈(CH_3CN)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)购自天津大茂化学试剂有限公司;硫酸(H_2SO_4)购自白银良友化学试剂有限公司;富里酸(FA)购自上海源叶生物科技有限公司.所用试剂除磷酸二氢钾和乙腈为色谱纯外,其余均为分析纯,实验用水为去离子水.

紫外分光光度计(UV−1800 型,上海美谱达仪器有限公司)、高效液相色谱仪(LC−98I 型,北京温分分析仪器公司)、马弗炉(KSW−12−11 型,上海跃进医疗器械厂)、真空干燥箱(DZF−6012 型,上海一恒科学仪器有限公司)、气浴恒温振荡箱(THZ−82A 型,江苏丹阳门石英玻璃厂)、电子天平(FA2004 型,上海良平仪器仪表有限公司)、pH 计(PB−10 型,赛多利斯科学仪器有限公司).

1.2　生物炭的制备及表征

采用浸渍热解法制备铁改性生物炭,首先称取12g乌拉草粉末浸入0.2mol/L的$FeCl_3·6H_2O$溶液中,超声处理 30min,放入振荡箱振荡 24h (200r/min)后

过滤,将分离出的固体放入真空干燥箱 80℃干燥 12h.将干燥后的改性乌拉草粉末转移至瓷坩埚内,使用马弗炉在 300,500 和 700℃下热解 2h,冷却至室温后得到铁改性生物炭,分别标记为 Fe−KBC300、Fe−KBC500 和 Fe−KBC700.将乌拉草粉末直接放入马弗炉中,在 300,500 和 700℃下热解 2h,可得未改性生物炭,命名为 KBC300、KBC500 和 KBC700.

使用扫描电子显微镜(SEM,GeminiSEM 500,德国卡尔蔡司公司)观察材料的表面形貌和微观结构;使用比表面积分析仪(BET,NOVA2000E,美国康塔仪器公司)确定材料的比表面积;使用 X 射线衍射仪(XRD,X'pert3,荷兰帕纳科公司)分析材料的晶体结构;采用拉曼光谱仪(Raman,GL12 8JR,英国雷尼绍公司)分析材料的缺陷程度;使用 X 射线光电子能谱仪(XPS,EscaLab 250Xi,美国赛默飞世尔科技公司)分析元素价态与含量.

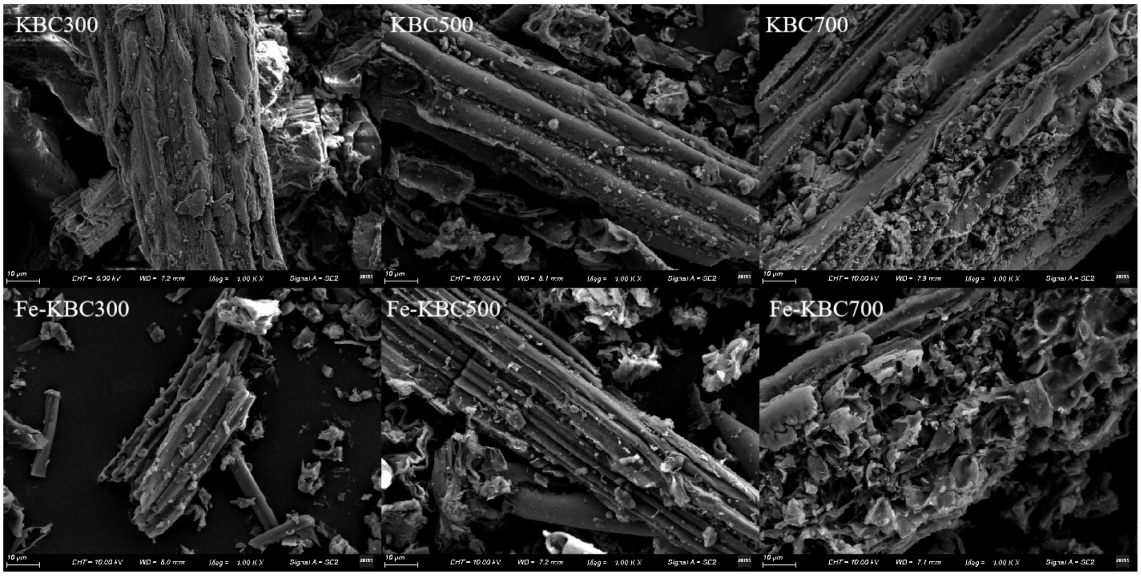


图 1 生物炭的扫描电镜图像[18]

Fig.1 SEM images of biochars

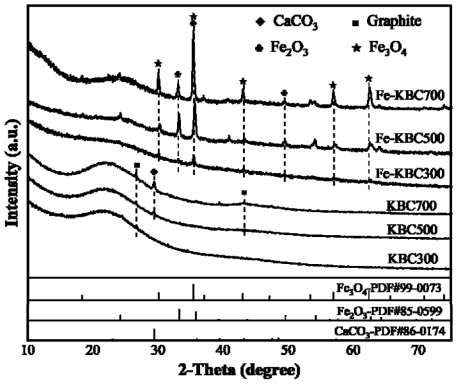


图 2 生物炭的 XRD 谱图[18]

Fig.2 XRD pattern of biochars

SEM 结果如图 1 所示[18],放大倍数均为 1000 倍.生物炭呈现棍状纤维结构,表面分散众多细小颗粒,随着热解温度的提高,生物炭表面从相对平整转化为充满褶皱,且负载铁后加剧了这种转变,表明提高热解温度以及负载铁有利于生物炭形成粗糙多孔的结构,这一点可通过 6 种生物炭的比表面积变化看出(表 1)[18].

表 1 生物炭的 XPS、BET 和 Raman 表征结果[18]

Table 1 XPS, BET, and Raman characterization results of biochars

样品	元素相对含量(%)				比表面积	I_D/I_G
	C	O	Fe(Ⅱ)	Fe(Ⅲ)	(m^2/g)	
KBC300	77.38	22.62	/	/	9.515	1.63
KBC500	74.30	25.70	/	/	39.684	1.71
KBC700	70.77	29.23	/	/	305.709	2.01
Fe−KBC300	75.75	19.61	1.72	2.92	13.225	1.66
Fe−KBC500	78.96	15.52	2.17	3.35	111.921	1.77
Fe−KBC700	73.80	22.12	2.07	2.01	541.151	2.24
Fe−KBC700(反应后)	78.97	18.19	1.21	1.63	494.284	1.97

XRD 谱图如图 2[18]所示,铁改性生物炭在 2θ = 30.1°、35.4°、43.1°、56.9°和 62.5°处的衍射峰对应 Fe_3O_4 的(2 2 0)、(3 1 1)、(4 0 0)、(5 1 1)和(4 4 0)晶面,在 2θ = 33.2°和 35.8°处的衍射峰对应 Fe_2O_3 的(1 2 1)和(−1 1 0)晶面.此外,随着热解温度的升高,Fe_3O_4

的峰强也逐渐提高,表明 Fe^{3+}在热解过程中被逐渐还原为 Fe^{2+}.Fe_3O_4 与 Fe_2O_3 特征峰的产生说明 Fe 成功负载在生物炭上.由 Raman 光谱可知,所有生物炭均出现两个特征峰,位于 1350cm^{-1} 的 D 带表示材料的无序度与缺陷,位于 1580cm^{-1} 处的 G 带代表有序石墨碳,因此常用 I_D/I_G 来评价生物炭的缺陷程度[19].由 6 种生物炭的 I_D/I_G 值(表 1)可以看出,随着热解温度的升高与 Fe 的引入,I_D/I_G 呈现上升趋势,即材料的缺陷程度增大.通过 XPS 计算出的 C、O 和 Fe 元素相对含量见表 1[18].

1.3　不同体系中 RhB 的去除效率

称取 0.012g 生物炭加入 50mL 锥形瓶中,倒入 40mL RhB 溶液后加入 0.2mL 浓度为 400mmol/L 的 PAA 溶液启动反应,在 25℃,220r/min 条件下振荡.在预设时间点(2,4,8,12,20 和 30min)从不同锥形瓶中取样,用 0.45μm 聚四氟乙烯滤头过滤后立即用紫外分光光度计检测 RhB 浓度.若不添加 PAA,可考察不同生物炭的吸附性能;若不添加生物炭,可考察 PAA 的单独氧化性能.本试验中生物炭投加量为 0.3g/L,PAA 浓度为 2mmol/L,RhB 浓度为 30mg/L,保持溶液原始 pH 值(约为 2.9).所有实验均重复 3 次取平均值.

1.4　Fe−KBC700/PAA 体系的影响因素

探究 PAA 浓度(0.5,1,2,4 和 8mmol/L)、Fe−KBC700 投加量(0.1,0.2,0.3,0.4 和 0.5g/L)和 RhB 浓度(10,20,30,40 和 50mg/L)的影响时,其他物质的浓度与 1.3 中保持一致;探究 pH 值(2.9,5,7,9 和 11)的影响时,使用 0.1mol/L 的 H_2SO_4 和 0.2mol/L 的 NaOH 来调节反应溶液的 pH 值(RhB 和 PAA 的混合溶液),在装有 0.012g Fe−KBC700 的锥形瓶中加入 40mL 已调节好 pH 值的混合溶液,开始计时;探究 Fe−KBC700 活化单独 H_2O_2 时,H_2O_2 浓度梯度设置为 0.8,2,4 和 8mmol/L,将 1.3 中添加 PAA 替换为添加 H_2O_2,其他操作保持不变;探究 PAA 溶液中共存 H_2O_2 浓度影响时,在添加 PAA 后立即加入一定量的 H_2O_2,使反应体系中 H_2O_2 的浓度达到 2,4 和 8mmol/L.探究水中共存无机阴离子(Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-和 NO_3^-)和 FA 对反应影响时,在添加 PAA 前分别加入对应浓度的 NaCl、Na_2SO_4、$NaHCO_3$、$NaNO_3$ 和 FA.

1.5　活化机制、降解机理和循环试验

使用不同浓度的 TBA、MeOH、氯仿和 L−His 进行淬灭实验,在添加 PAA 前加入对应浓度的淬灭剂,其余操作同 1.3.溶液中 TBA 和 MeOH 的浓度为 40,200 和 1000mmol/L,氯仿浓度为 6,10 和 20mmol/L,L−His 浓度为 10,20 和 40mmol/L.电化学实验通过配备三电极的电化学工作站进行.使用 Fe−KBC700 制备的玻碳电极为工作电极,铂电极为辅助电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,电解质为 Na_2SO_4 溶液.计时电流法(i−t):在 100s 时加入 PAA 溶液,使电解液中 PAA 浓度为 2mmol/L;在 300s 时加入 RhB 溶液,使电解液中 RhB 浓度为 30mg/L.线性扫描伏安法(LSV):测试只含 Fe−KBC700 的电解液,含有 Fe−KBC700 和 PAA 的电解液,含有 Fe−KBC700、PAA 和 RhB 的电解液,扫描速率为 20mV/s.使用 PMSO 探针法来检测高价铁的作用,在装有 0.012g Fe−KBC700 的锥形瓶中加入 40mL 100μmol/L 的 PMSO 溶液和 0.2mL 400mmol/L 的 PAA 溶液后立即振荡(220r/min),在预设时间点取样 2mL,过滤后加入 0.5mL 0.5mol/L 的 $Na_2S_2O_3$ 终止反应,使用高效液相色谱仪检测 PMSO 和 $PMSO_2$ 的浓度.降解中间产物通过高效液相色谱−质谱联用仪(LC−MS)检测,以 1.3 中条件进行降解实验,在反应 4 和 20min 后,抽取 6mL 反应溶液并过滤,随后加入 2mL 0.5mol/L 的 $Na_2S_2O_3$ 溶液终止反应.使用 LC−MS 测定后,推测反应路径.Fe−KBC700 的循环使用性能:将反应后的 Fe−KBC700 通过抽滤装置分离,用乙醇清洗 3 次后用去离子水冲洗 3 次,放入真空干燥箱 80℃干燥 12h,得到反应后材料.循环试验条件同 1.3 所述,共计循环 5 次.

1.6　分析方法

PAA 浓度校准参考国标 GB/T 19104−2021.RhB 浓度通过紫外分光光度计在 553nm 波长下测定.PMSO 和 $PMSO_2$ 浓度通过高效液相色谱仪测定,条件为:柱温 30℃,流速 1mL/min,进样量 20μL,流动相为 50%乙腈和 50%磷酸二氢钾,波长为 230 和 215nm.降解中间产物通过 LC−MS 检测,条件为:柱温 35℃,流速 0.2mL/min,进样量 10μL,流动相为 0.1%甲酸和乙腈,梯度洗脱,离子源在正/负离子模式下运行,在 m/z=50~750 范围内扫描.

1.7　数据分析

采用 Origin 2024b 进行数据分析,采用准一级动

力学模型(式 1)计算反应速率,

$$-\ln(C/C_0)=k_{obs}t \quad (1)$$

式中:k_{obs} 表示准一级速率常数;C_0 和 C 分别为 RhB 的初始浓度和降解不同时间时的浓度,mg/L.

2 结果与讨论

2.1 RhB 在不同体系中的降解

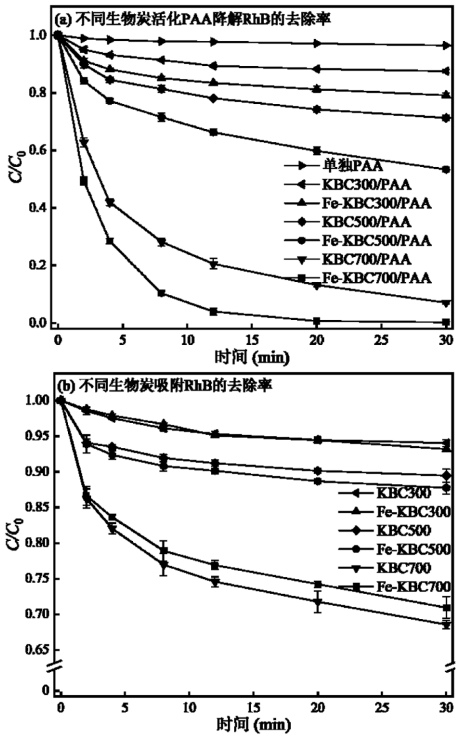


图 3 不同体系对 RhB 的去除率

Fig.3 The removal rates of RhB by different systems

图 3(a)显示了 PAA 单独氧化以及不同生物炭活化 PAA 去除 RhB 的效果.单独 PAA 在 30min 仅去除 3.5%的 RhB,说明 PAA 必须经过活化才能降解 RhB.当生物炭被用作活化剂后,KBC300/PAA、KBC500/PAA 和 KBC700/PAA 体系 30min 可分别降解 12.5%、28.7%和 92.4%的 RhB,而 Fe-KBC300/PAA、Fe-KBC500/PAA 和 Fe-KBC700/PAA 体系对 RhB 的降解率提升至 20.9%、46.7%和 99.8%.图 3(b)展示了生物炭对 RhB 的吸附去除率.如图所示,吸附效率同样随着热解温度的升高而增大,Fe-KBC700 和 KBC700 在 30min 内可吸附 29.1%和 31.4%的 RhB.然而,这一去除率仍远不如 Fe-KBC700 或 KBC700 活化 PAA 降解 RhB 的效率,因此,RhB 的去除主要得益于生物炭/PAA 体系产生的 ROS,而非吸附作用.以上实验结果表明,生物炭的热解温度对 RhB 的降解有显著影响,铁改性也可提高生物炭的活化性能.这是因为高热制备的生物炭具有较大的比表面积,可有效提高吸附能力,这种吸附不仅作用于 RhB,也可作用于 PAA[20].此外,Fe 通过增加活性位点和提高缺陷程度等方式进一步增强生物炭的活化性能[21].后续实验选择最佳催化剂 Fe-KBC700 来研究影响因素与机理.

2.2 Fe-KBC700/PAA 体系降解 RhB 的影响因素

2.2.1 PAA 浓度、Fe-KBC700 投加量和 RhB 浓度

PAA 浓度对 RhB 降解率的影响如图 4(a)所示,当 PAA 的浓度为 0.5mmol/L 时,RhB 的降解率为 75.6%,当 PAA 浓度提高至 2mmol/L 时,降解率达到 99.8%,进一步提高 PAA 浓度至 8mmol/L,RhB 的最终降解率几乎不变,故选用 2mmol/L 的 PAA 为最佳浓度.PAA 是产生活性物种的关键,因此提高其浓度可以生成更多的 ROS 来降解污染物,然而过量的 PAA 会与 ROS 产生竞争性消耗[22],从而导致 RhB 的降解率保持不变.

图 4(b)展示了 Fe-KBC700 投加量对 RhB 降解率的影响,随着催化剂的投加量从 0.1g/L 上升到 0.5g/L,RhB 的降解率也从 93.6%提高至 99.8%,这是由于较多的催化剂可以提供更多的活性位点,从而产生更多的活性物种[23].考虑到经济效益以及过多的催化剂容易产生团聚现象[24],本试验生物炭投加量选用 0.3g/L.

图 4(c)表明 RhB 的降解效果随着初始浓度的提高而降低,降解率由 10mg/L 时的 99.9%降低到 50mg/L 时的 99.1%.出现这种现象的原因是,在 Fe-KBC700/PAA 的体系中,活性物种的产生速率是固定的,这种固定的产生速率在高浓度的 RhB 中稍显不足,导致反应速率变慢,但最终去除率仍保持 99%以上.

2.2.2 pH 值

溶液的 pH 值对 RhB 降解率的影响如图 5 所示,未调节 pH 值时(pH=2.9),RhB 的降解效果最佳,随着 pH 值的增加,反应速率逐渐下降,当 pH = 9 和 pH = 11 时,降解率仅为 86.3%和 58.3%.实验结果表明碱性条件不利于 Fe-KBC700 活化 PAA,这与 Ning 等[10]的研究类似.造成这种现象的原因是 PAA 在碱性条件下的水解(式 2),PAA 在 pH<8.2 时以质子化(PAAH)的形式存在,而 pH>8.2 时,PAA 的

共轭碱形式(PAA^-)占据主导[25],且 PAAH 的氧化能力强于PAA^-[19].此外,碱性条件下铁基催化剂表面易形成氢氧化铁络合物,降低了 Fe−KBC700 的活性[26].上述原因导致 RhB 降解率在碱性条件下较差.

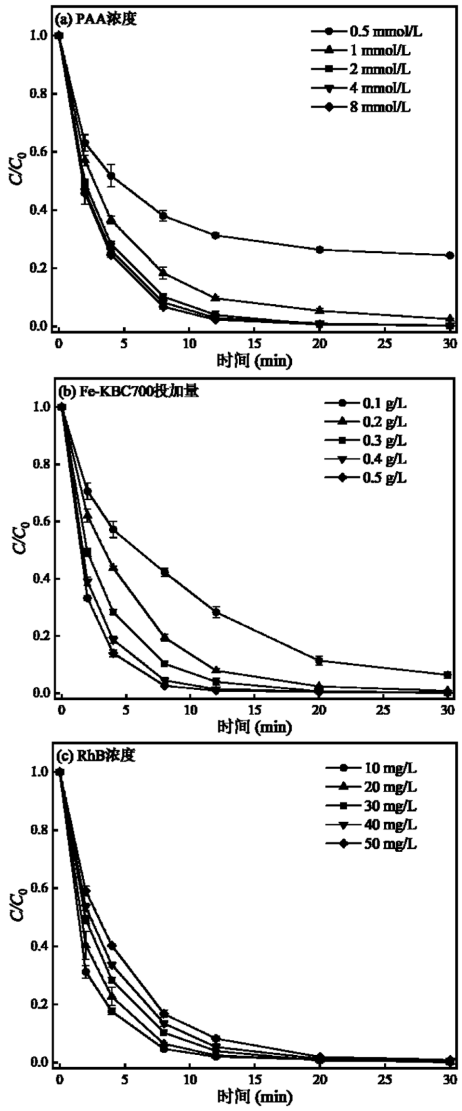


图 4　PAA 浓度、Fe−KBC700 投加量和 RhB 浓度对 RhB 降解率的影响

Fig.4　Effects of PAA concentration, Fe−KBC700 dosage, and RhB concentration on the degradation of RhB

$$CH_3C(O)OOH + H_2O \rightarrow CH_3C(O)OO^- + H_3O^+ \quad (2)$$

2.2.3　H_2O_2 浓度　H_2O_2 是 PAA 溶液中不可忽视的共存组分,本试验所用 PAA 溶液中 H_2O_2 与 PAA 的摩尔浓度比为 0.4,因此有必要检查 H_2O_2 对反应的影响.图 6(a)展示了 Fe−KBC700 活化 H_2O_2 的效果,H_2O_2 浓度为 0.8mmol/L 时,RhB 的去除率仅为 36.0%,逐渐增大 H_2O_2 浓度到 8mmol/L,RhB 的去除率(44.0%)也远不及 Fe−KBC700/PAA 体系(99.8%),说明 PAA 溶液中的 H_2O_2 并非关键物质.相比与 H_2O_2,PAA 具有较低的 O−O 键能[27]和最低未占据分子轨道能量[28]以及较高的氧化还原电位[29],表明 PAA 更易活化且氧化能力更强.图 6(b)展示了 PAA 溶液中共存 H_2O_2 浓度对 RhB 降解的影响,结果显示,PAA 溶液中 H_2O_2 的浓度越高,RhB 的去除率越低,当 2mmol/L 的 PAA 溶液中含有 8mmol/L 的 H_2O_2 时,RhB 的降解率只有 65.7%.导致降解率降低的原因可能是过量的 H_2O_2 会与 PAA 竞争 Fe−KBC700 表面的活性位点[20].

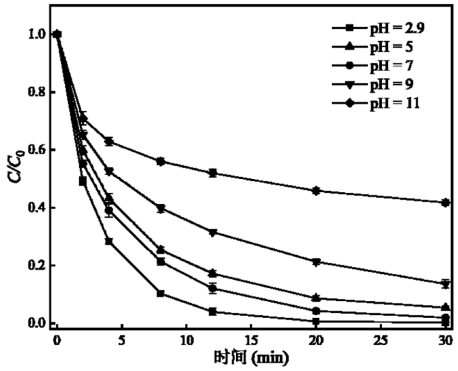


图 5　溶液 pH 值对 RhB 降解率的影响

Fig.5　Effect of pH value of solution on the degradation of RhB

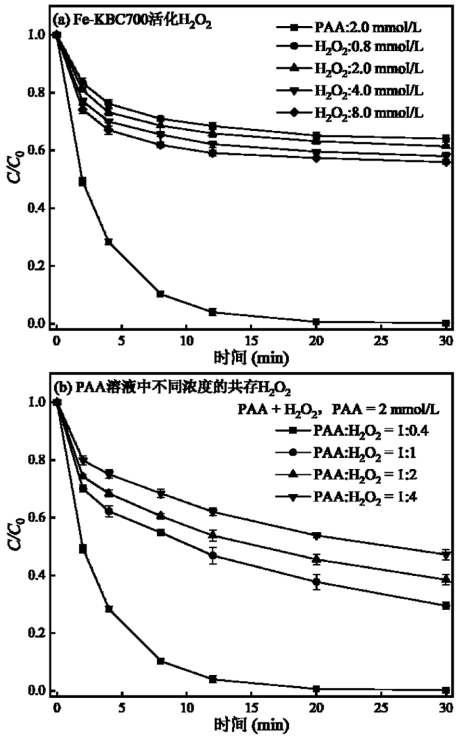


图 6　H_2O_2 浓度对 RhB 降解的影响

Fig.6　Effect of H_2O_2 concentration on the degradation of RhB

2.3 Fe−KBC700/PAA 体系的反应机理

2.3.1 优势活性物种鉴别 为探究 Fe−KBC700/PAA 体系的优势活性物种,使用 TBA 淬灭 $HO^{\bullet}$[30]、MeOH 淬灭 R−$O^{\bullet}$和 $HO^{\bullet}$[31]、氯仿淬灭 $O_2^{\bullet-}$[32]、L−His 淬灭 $^1O_2$[33].如图 7(a)所示,当 TBA 的浓度为 40,200 和 1000mmol/L 时,30min 内 RhB 的去除率从 99.8%下降至 98.8%、97.4%和 82.0%,高浓度的 TBA 对反应存在抑制效果.添加 MeOH 后,RhB 的基本去除率不变,表明 R−$O^{\bullet}$对反应的贡献很小.值得注意的是,MeOH 可同时淬灭 R−$O^{\bullet}$和 $HO^{\bullet}$,但其淬灭效果反而不如 TBA,导致这种现象的原因可能是 TBA 具有较强的疏水性,会覆盖催化剂表面的反应位点,并影响其活化性能[21,34].这也解释了当 TBA 浓度升高至 1000mmol/L 后 RhB 降解率明显下降的原因.因此,TBA 浓度为 40 或 200mmol/L 时的淬灭实验更能反映 $HO^{\bullet}$的实际贡献,即体系中仅有少量 $HO^{\bullet}$参与了 RhB 的降解.引入 6,10 和 20mmol/L 的氯仿后,RhB 的去除率为 98.6%、93.2%和 90.3%,说明体系中存在少量 $O_2^{\bullet-}$,有研究指出,$O_2^{\bullet-}$并不直接参与污染物的降解,而是作为生成 $^1O_2$ 的中间体参与反应[35].L−His 对 RhB 的降解有明显的抑制效果,添加 10mmol/L 的 L−His 后,RhB 的去除率为 60.9%,L−His 浓度增大到 20 和 40mmol/L 时,去除率仅为 42.9%和 30.2%,表明 $^1O_2$ 是 Fe−KBC700/PAA 体系的优势活性物种,RhB 的降解主要得益于非自由基途径.

在金属基材料的 AOPs 中,HVMe 是不可忽略的活性物种,因此通过 PMSO 探针试验来检测反应中高价铁(Fe(Ⅳ))的生成,高价铁可将 PMSO 氧化形成 $PMSO_2$,而自由基与 $^1O_2$ 通常与 PMSO 反应生成羟基化产物,并非 $PMSO_2$[36].图 7(b)显示了 PMSO 与 $PMSO_2$ 的浓度变化情况,随着 PMSO 被不断的降解,$PMSO_2$ 也逐渐生成,30min 时转化率(η=$\Delta PMSO_2$/ΔPMSO)达到 82.3%,证明了 Fe−KBC700/PAA 体系中 Fe(Ⅳ)的存在.

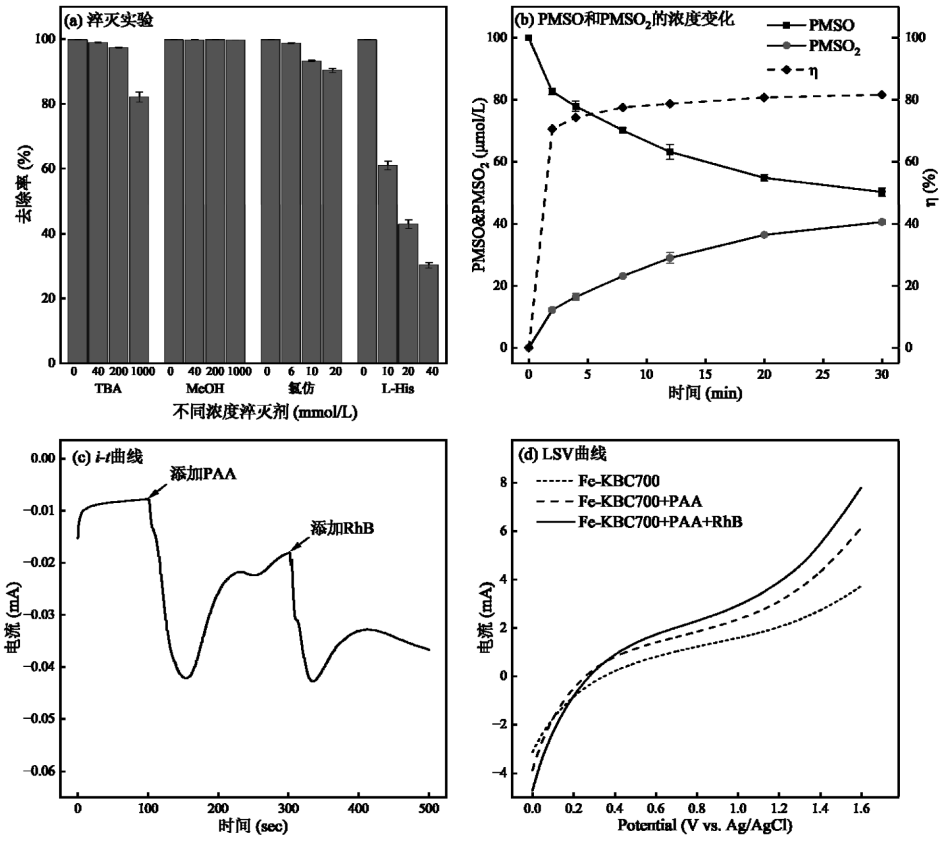


图 7 淬灭实验、PMSO 和 $PMSO_2$ 的浓度变化、i−t 曲线和 LSV 曲线

Fig.7 Quenching experiments, variations in PMSO and $PMSO_2$ concentrations, i−t curve, and LSV curves

生物炭可作为电子传递的介质,通过 ETP 来去除有机污染物,为此采用计时电流法和线性扫描伏安法来验证 Fe−KBC700/PAA 体系中是否存在 ETP.I−t 曲线如图 7(c)所示,添加 PAA 后产生明显负电流,

意味着 Fe−KBC700 与 PAA 相互作用,形成一种亚稳态复合物 Fe−KBC700−PAA*,这已在众多碳基材料−AOPs 的研究中被证明[21,37];添加 RhB 后,同样产生剧烈负电流,表明 RhB 作为电子供体为 Fe−KBC700−PAA*提供电子,进而导致RhB的降解.LSV曲线进一步支持上述结论,从图 7(d)可以看出,随着 PAA 的引入,电流相较单独 Fe−KBC700 系统增大,同时引入 PAA 和 RhB 后,电流达到最大,有力证明了 Fe−KBC700−PAA*的形成以及与 RhB 的相互作用.上述实验和分析表明 Fe−KBC700/PAA 体系可以通过 ETP 有效降解污染物.

2.3.2　反应机理　有研究指出,生物炭上的主要活性位点通常是表面官能团和缺陷.从反应前后的 XPS 可知(表 1),反应后 Fe−KBC700 的碳含量从 73.80%上升到 78.97%,氧含量从 22.12%降低至 18.19%,表明含氧官能团发挥了重要作用.据报道,生物炭表面的 C=O、−COOH 和−OH 是生成 $^1O_2$ 的关键位点[20,38],这些富电子含氧官能团可作为电子供体,诱导 O−O 的断裂从而产生大量单线态氧[26](式 3).通过 Raman 光谱分析了反应前后缺陷程度的变化(表 1),I_D/I_G 从 2.24 降至 1.97,证明了缺陷也是重要的活性位点,因为缺陷中含有大量离域电子,可通过提高材料的电子转移能力来增强催化性能[10].此外,BC 表面负载的 Fe 物种也是 ROS 的产生位点之一[11,39],反应前后 Fe−KBC700 的总铁含量有所下降,且 Fe^{2+}/Fe^{3+} 由 1.03 降低至 0.74(表 1),表明有少量铁浸出,并以均相活化的方式与 PAA 反应[40],形成 $HO^{\bullet}$ 和 Fe(Ⅳ) (式 4 和 5).

$$2CH_3C(O)OOH \xrightarrow{\text{Fe-KBC700}} 2CH_3C(O)OH + {}^1O_2 \quad (3)$$

$$CH_3C(O)OOH + Fe^{2+} \rightarrow CH_3C(O)O^{\cdot} + Fe^{3+} + \cdot OH \quad (4)$$

$$CH_3C(O)OOH + Fe^{2+} \rightarrow CH_3C(O)OH + Fe(Ⅳ)O^{2+} \quad (5)$$

2.3.3　RhB 的降解路径　根据 LC−MS 的结果,推测出两条 RhB 的降解路径(图 8).在路径Ⅰ中,带有羧基的苯环结构首先裂解,生成产物 2,活性物种攻击产物 2 上的 N−二乙基,生成脱乙基产物 3、4,随后苯醚分解形成 5.在路径Ⅱ中,由于碳卤键的键能较低,断裂后形成离子 6,通过脱乙基反应生成一系列中间体 7、8 和 9,并在共轭氧杂蒽结构被破坏后形成产物 10 和 11,进一步分解后形成产物 12.最终,这些小分子产物逐渐开环、矿化,形成 CO_2 和 H_2O.

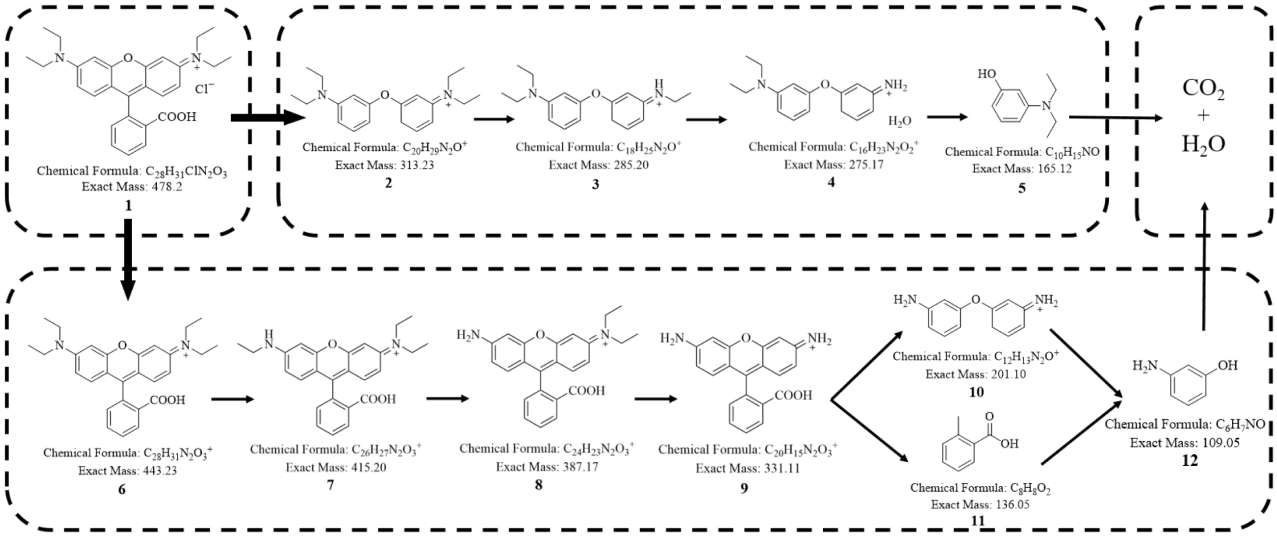


图 8　RhB 的降解路径

Fig.8　Degradation pathways of RhB

2.4　水中共存阴离子和 FA 对 RhB 降解率的影响

研究了 Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、HCO_3^- 和 FA 对 Fe−KBC700 活化 PAA 降解 RhB 的影响.Cl^- 的影响如图 9(a)所示,RhB 的降解几乎不受 Cl^- 的影响.据报道,Cl^- 对通过非自由基途径降解污染物的 AOPs 体系一般无显著影响[7,41].SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的影响如图 9(b)和(c)所示,二者均在反应前期产生轻微抑制作用,但最终降解率保持不变,这是由于 SO_4^{2-} 和 NO_3^-

很难与活性物种发生反应[42].从图 9(d)看出,HCO_3^-对反应的抑制效果较为明显,这是由于 HCO_3^-可与 $HO^•$反应生成 $CO_3^{•-}$,导致活性物种的含量下降.此外,HCO_3^-作为碱性盐,可以通过升高体系的 pH 值来降低反应速率.选择 FA 作为天然有机物(NOM)的代表,评价其对 RhB 降解率的影响.由图 9(e)可知,Fe-KBC700/ PAA 体系中引入 FA 的浓度越高,反应速率越慢.这是因为 FA 可通过淬灭 $HO^•$和 R-$O^•$来抑制反应[43].此外,由 Qian 等[44]的研究可知,FA 含有大量的羧基和酚羟基,可以吸附在催化剂表面,通过阻碍催化剂表面的活性位点来降低反应速率.总体来说,水中共存无机阴离子和 FA 对反应的影响较小,这主要得益于优势活性物种 $^1O_2$ 良好的抗干扰能力[45].

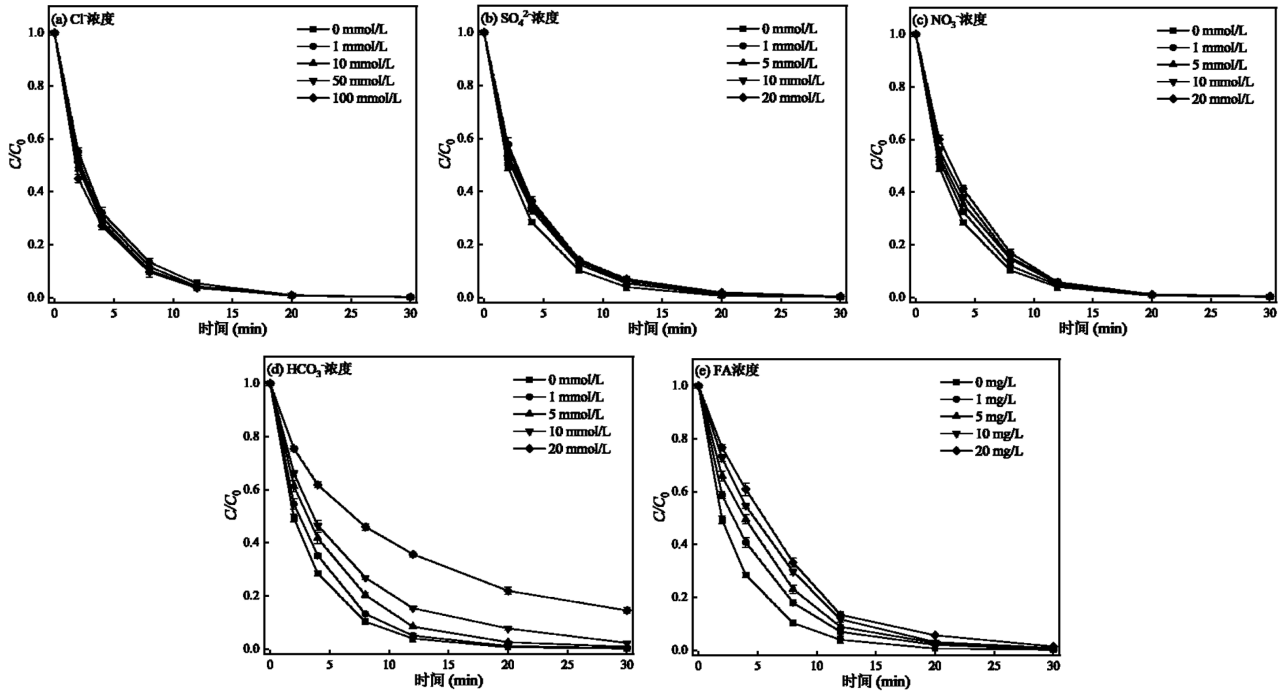


图 9 水中共存无机阴离子和 FA 对 RhB 降解率的影响

Fig.9 Effect of co-existing inorganic anions and FA in water on RhB degradation

2.5 Fe-KBC700 的可重复利用性能

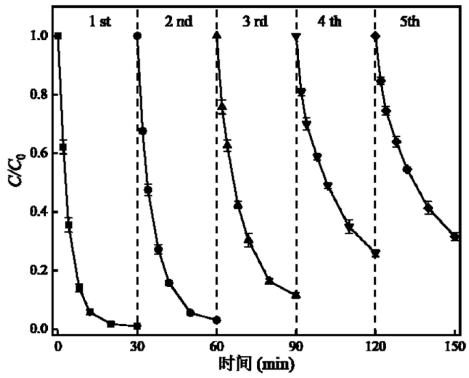


图 10 Fe-KBC700 循环使用 1~5 次对 RhB 去除率的影响

Fig.10 Effect of Fe-KBC700recycled for 1 to 5 times on RhB removal efficiency

催化剂的可重复性能对降低水处理成本至关重要,因此对 Fe-KBC700 的循环性能进行试验,结果见图 10.Fe-KBC700 在经历 1~5 次循环后,RhB 的去除率分别为 99.1%、97.0%、90.8%、80.4%和 75.4%.去除率下降的原因可能是:第一,材料表面的 Fe(Ⅱ)转化为 Fe(Ⅲ),并伴有少量铁浸出,导致 Fe-KBC700 的活性铁位点减少;第二,RhB 的中间产物残留在材料孔隙中,使 Fe-KBC700 在反应后比表面积有所下降(表 1),导致 PAA 与活性位点的接触面积降低[34].

3 结论

3.1 热解温度的升高和 Fe 的引入可通过提高生物炭的比表面积与缺陷程度来增强材料的活化性能,Fe-KBC700/PAA 体系具有最高的活化性能,可在 30min 去除 99.8%的 RhB.

3.2 Fe-KBC700/PAA 体系中,较高的 PAA 浓度和

Fe−KBC700投加量有利于RhB的降解,而较高的pH值、RhB 浓度和共存 H_2O_2 浓度会抑制反应.Cl^-、SO_4^{2-}和NO_3^-几乎不影响RhB的降解,而HCO_3^-和FA会对反应造成一定的抑制效果.

3.3　非自由基途径是 RhB 降解过程中的主要贡献者,$^1O_2$、ETP 和高价铁均在反应中检测到;自由基途径(如少量 $HO^•$和 $O_2^{•-}$)起次要作用.材料的含氧官能团和缺陷结构是反应的主要位点.

3.4　提出两条 RhB 的降解路径,RhB 在经历去乙基、破坏共轭氧杂蒽等过程后转化为小分子产物.同时,Fe−KBC700 具有较高的重复利用性能,循环 3 次后 RhB 的去除率仍在 90%以上,循环 5 次后降为 75.4%.

参考文献：

[1] Du R, Zhang Y, Bian Y, et al. Rhodamine and related substances in food: Recent updates on pretreatment and analysis methods [J]. Food Chemistry, 2024,459:140384.

[2] Chebbi M, Youcef S, Youcef L, et al. Single and combined treatment processes for rhodamine B removal by coagulation–flocculation and adsorption [J]. RSC Advances, 2024,14(51):37833−37845.

[3] Valli nachiyar C, Rakshi A D, Sandhya S, et al. Developments in treatment technologies of dye−containing effluent: A review [J]. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2023,7:100339.

[4] Lin J, Ye W, Xie M, et al. Environmental impacts and remediation of dye−containing wastewater [J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2023,4(11):785−803.

[5] 汤崇锹,金丽丽,黄　辉,等.基于过氧乙酸的高级氧化技术去除水中新污染物:现状与挑战 [J]. 环境化学, 2025,44(2):395−404.
Tang C Q, Jin L L, Huang H, et al. Peracetic acid – based advanced oxidation processes for the removal ofemerging contaminants from water: status and challenges [J]. Environmental Chemistry, 2025,44(2): 395−404.

[6] Lin J, Zou J, CAI H, et al. Hydroxylamine enhanced Fe(II)−activated peracetic acid process for diclofenac degradation: Efficiency, mechanism and effects of various parameters [J]. Water Research, 2021,207:117796.

[7] He L, Zou J, Wu J, et al. Highly Efficient Degradation of Emerging Contaminants with Sodium Bicarbonate−Enhanced Mn(II)/Peracetic Acid Process: Formation and Contribution of Mn(V) [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(45):20313−20326.

[8] 王华哲,乔成桓,战树岩,等.过氧乙酸活化功能材料开发与水环境应用 [J]. 环境化学, 2023,42(11):3613−3627.
Wang H Z, Qiao C H, Zhan S Y, et al. Development and application of peracetic acid activation−orientedfunctional materials in water treatment [J]. Environmental Chemistry, 2023,42(11):3613−3627.

[9] An L, Wang J, Wang J, et al. Efficient peroxymonosulfate activation by iron−cobalt bimetallic biochar for rapid removal of antibiotic resistant bacteria, antibiotic resistance genes, and ampicillin: The coexisting of free−radical and non−radical pathways [J]. Separation and Purification Technology, 2024,342:127025.

[10] Ning R, Dong Y, Yang S, et al. Fe−N co−doped biochar derived from biomass waste triggers peracetic acid activation for efficient water decontamination [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,470: 134139.

[11] Shi C, Wang Y, Zhang K, et al. Fe−biochar as a safe and efficient catalyst to activate peracetic acid for the removal of the acid orange dye from water [J]. Chemosphere, 2022,307:135686.

[12] Lu J, Lu Q, Di L, et al. Iron−based biochar as efficient persulfate activation catalyst for emerging pollutants removal: A review [J]. Chinese Chemical Letters, 2023,34(11):108357.

[13] Wang L, Wei J, Li Y, et al. A state−of−the−art review on heterogeneous catalysts−mediated activation of peracetic acid for micropollutants degradation: Classification of reaction pathways, mechanisms, influencing factors and DFT calculation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,477:147051.

[14] Li S, Dai C, Duan Y, et al. Non−radical pathways in peracetic acid−based micropollutant degradation: A comprehensive review of mechanisms, detection methods, and promising applications [J]. Separation and Purification Technology, 2024,330:125240.

[15] Xue X, Xue N, Ouyang D, et al. Biochar−Based Single−Atom Catalyst with Fe−N_3O−C Configuration for Efficient Degradation of Organic Dyes by Peroxymonosulfate Activation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023,15(49):57003−57014.

[16] Zheng J, Lin Q, Wu Y, et al. Key coordination of oxygen doping in Fe single−atoms enhances nonradical activation of peroxymonosulfate: The formation of high−valent Fe species and electron transfer [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,489:151307.

[17] Tian X, Liu S, Zhang B, et al. Carbonized polyaniline−activated peracetic acid advanced oxidation process for organic removal: Efficiency and mechanisms [J]. Environmental Research, 2023,219: 115035.

[18] Guo Q, Zhao B, Zhang Y, et al. Iron-doped *Carex meyeriana* Kunth biochars activate peracetic acid for efficient degradation of acid orange 7 dye in water: Key role of non-radical pathways [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025,74:107835.

[19] Hou J, Xu J, Tang R, et al. Activation of peracetic acid by biochar for sulfamethoxazole degradation: Revealing roles of the active sites [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023,152: 105184.

[20] Wu F, Yue X, Xu Y, et al. Peanut−shell−derived biochar mediated peracetic acid activation for the elimination of acetaminophen via an electron−transfer regime [J]. Separation and Purification Technology, 2025,353:128150.

[21] Wang Y, Lin Y, Yang C, et al. Calcination temperature regulates non−radical pathways of peroxymonosulfate activation via carbon catalysts doped by iron and nitrogen [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,451:138468.

[22] Wu L, Li Z, Cheng P, et al. Efficient activation of peracetic acid by mixed sludge derived biochar: Critical role of persistent free radicals [J]. Water Research, 2022,223:119013.

[23] Dong Y, Du W, Guo M. Persulfate activation by N−doped

ilmenite/biochar catalyst for tetracycline degradation under visible light: A synergy of active species and electron transfer [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024,67:106287.

[24] Jawad A, Lang J, Liao Z, et al. Activation of persulfate by CuOx@Co-LDH: A novel heterogeneous system for contaminant degradation with broad pH window and controlled leaching [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,335:548-559.

[25] Wang J, Xiong B, Miao L, et al. Applying a novel advanced oxidation process of activated peracetic acid by $CoFe_2O_4$ to efficiently degrade sulfamethoxazole [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021,280: 119422.

[26] Kong D, He L, Shen S, et al. Unveiling the mechanisms of peracetic acid activation by iron-rich sludge biochar for sulfamethoxazole degradation with wide adaptability [J]. Journal of Environmental Management, 2023,347:119119.

[27] Yang K, Zhai Z, Liu H, et al. Peracetic acid activation by natural chalcopyrite for metronidazole degradation: Unveiling the effects of Cu-Fe bimetallic sites and sulfur species [J]. Separation and Purification Technology, 2023,305:122500.

[28] Kim J, Zhang T, Liu W, et al. Advanced Oxidation Process with Peracetic Acid and Fe(II) for Contaminant Degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(22):13312-13322.

[29] Wu J, Zou J, Lin J, et al. Overlooked Role of Coexistent Hydrogen Peroxide in Activated Peracetic Acid by Cu(II) for Enhanced Oxidation of Organic Contaminants [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(35):15741-15754.

[30] Li J, Zou J, Zhang S, et al. Sodium tetraborate simultaneously enhances the degradation of acetaminophen and reduces the formation potential of chlorinated by-products with heat-activated peroxymonosulfate oxidation [J]. Water Research, 2022,224:119095.

[31] Wang Z, Wang J, Xiong B, et al. Application of Cobalt/Peracetic Acid to Degrade Sulfamethoxazole at Neutral Condition: Efficiency and Mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2020,54(1): 464-475.

[32] Pan S, Guo X, Li R, et al. Activation of peroxymonosulfate via a novel UV/hydrated Fe(III) oxide coupling strategy for norfloxacin removal: Performance and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2022,300:121909.

[33] 王诗生,杨 玉,盛广宏,等.改性生物炭活化过硫酸盐降解盐酸四环素 [J]. 中国环境科学, 2024,44(11):6122-31.
Wang S S, Yang Y, Sheng G H, et al. Modified biochar activated persulfate for degradation of tetracycline [J]. China Environmental Science, 2024,44(11):6122-31.

[34] Miao F, Ren W, Zhou H, et al. Carbon-based peracetic acid activation towards advanced water purification [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025,363:124807.

[35] Li Y, Dong H, Xiao J, et al. Insights into a novel CuS/percarbonate/tetraacetylethylenediamine process for sulfamethazine degradation in alkaline medium [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,435: 128999.

[36] Cheng Y, Wang Z, Wang J, et al. New insights into the degradation of micro-pollutants in the hydroxylamine enhanced Fe(II)/peracetic acid process: Contribution of reactive species and effects of pH [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,441:129885.

[37] Wang Z, Chen Z, Li Q, et al. Non-Radical Activation of Peracetic Acid by Powdered Activated Carbon for the Degradation of Sulfamethoxazole [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(28):10478-10488.

[38] 郑大洋,邹佳丽,徐 皓,等.污泥生物炭活化过一硫酸盐降解环丙沙星 [J]. 环境科学, 2023,44(12):6801-6810.
Zheng D Y, Zou J L, Xu H, et al. Degradation of ciprofloxacin by activating peroxymonosulfate with sludge biochar [J]. Environmental Science, 2023,44(12):6801-6810.

[39] Zhou Z, Yang Y, Xue G, et al. Efficient degradation of fluoroquinolone antibiotics in the landfill leachate by sludge biochar activated peracetic acid: Radical vs non-radical process [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,480:148048.

[40] He L, Zou J, Wu Z, et al. Waste manganese sand activated peracetic acid for efficient degradation of emerging contaminants: Resource utilization and dual-phase mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2025,504:159144.

[41] Liu B, Huang B, Ma X, et al. Recent advances in peracetic acid-based advanced oxidation processes for emerging pollutants elimination: A review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12 (3):112927.

[42] 胡 虹,潘承欢,刘义青.Fe(Ⅲ)联合过氧乙酸降解水中土霉素 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1272-1279.
Hu H, Pan C H, Liu Y Q. Degradation of oxytetracycline by Fe(III) combined with peracetic acid [J]. China Environmental Science, 2025, 45(3):1272-1279.

[43] Li S, Zou J, Wu J, et al. Protocatechuic acid enhanced the selective degradation of sulfonamide antibiotics in Fe(III)/peracetic acid process under actually neutral pH conditions [J]. Water Research, 2024,259: 121891.

[44] Qian Y, Huang J, Chen J, et al. Activation of peracetic acid by RuO_2/MWCNTs to degrade sulfamethoxazole at neutral condition [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,431:134217.

[45] Deng J, Dong H, Zhang S, et al. Insights into the pH-dependent mechanism of peracetic acid activation by biochar-supported zero-valent iron/cobalt bimetallic nanoparticles: The shift of reactive sites and the dual role of hydrogen peroxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,476:135207.

作者简介: 郭 琦(1999-),男,甘肃兰州人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制化学.发表论文 2 篇.guoqi04@163.com.