赵 霞,王红涛,宇晓虹,等.近中性条件下复合生物炭光芬顿降解左氧氟沙星废水 [J]. 中国环境科学, 2026,46(1):389-398.
Zhao X, Wang H T, Yu X H, et al. Photofenton degradation of Levofloxacin wastewater by hybrid biochar under circumneutral conditions [J]. China Environmental Science, 2026,(1):389-398.

近中性条件下复合生物炭光芬顿降解左氧氟沙星废水

赵 霞[1],王红涛[1],宇晓虹[1],闫 晶[1],杨明义[1],王 莉[2],余 丽[1*] (1.太原理工大学环境与生态学院,山西 太原 030024；2.中国科学院大连化学物理研究所,辽宁 大连 116023)

摘要: 采用零价铁活化过硫酸盐法(ZVI-PS)对污泥进行脱水,再将其与草泥炭(HC)混合炭化,成功制备出一种复合生物炭催化剂.将其用于光芬顿体系处理左氧氟沙星(LVFO)废水时,在近中性条件下表现出良好的处理效果,有效解决了传统芬顿体系对酸性环境的依赖问题,显著拓宽了 pH 值适用范围.系统考察了催化剂用量、H_2O_2投加量、氙灯功率和 pH 值等因素对左氧氟沙星降解效率的影响,结果表明,在催化剂用量 1g/L、H_2O_2投加量 0.6mL/L、氙灯功率 300W 且 pH 值为 7 的条件下,复合生物炭对 LVFO 的降解率高达 92.58%,远高于草泥炭的 55.86%. 这主要归因于复合生物炭表面丰富的铁物种,有利于铁循环,从而有效提高了催化活性.通过活性物种淬灭实验揭示该体系主要通过单线态氧($^1O_2$)的非自由基途径降解 LVFO,在近中性条件下对 LVFO 仍具有出色的降解能力.重复使用 5 次后,催化剂铁溶出率低于 0.56%,仍保持较高的催化效率.最后通过三维荧光和中间产物检测提出一种 LVFO 降解途径.

关键词： 左氧氟沙星；复合生物炭；光芬顿；非自由基路径
中图分类号： X703.5 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000-6923(2026)01-0389-10

Photofenton degradation of levofloxacin wastewater by hybrid biochar under circumneutral conditions. ZHAO Xia[1], WANG Hong-tao[1], YU Xiao-hong[1], YAN Jing[1], YANG Ming-yi[1], WANG Li[2], YU Li[1*] (1.College of Environment and Ecology,Taiyuan University of Technology,Taiyuan 030024, China；2.Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China). *China Environmental Science*, 2026,(1)：389~398

Abstract： The zero-valent iron-activated persulfate (ZVI-PS) method was used for sludge dewatering. The dewatered sludge was then mixed with humic carbon (HC) and carbonized to successfully prepare a hybrid biochar catalyst. When applied to levofloxacin (LVFO)-containing wastewater treatment in a photofenton system, the catalyst exhibited excellent performance under circumneutral conditions. It effectively addressed the traditional Fenton system's dependence on acidic environments, thereby significantly broadening the applicable pH range. This study systematically investigated the effects of catalyst dosage, H_2O_2 concentration, xenon lamp power, and pH on LVFO degradation efficiency. The results showed that under optimal conditions (catalyst dosage: 1g/L, H_2O_2 dosage: 0.6mL/L, xenon lamp power: 300W, pH 7), the LVFO degradation rate by the hybrid biochar reached 92.58%—far higher than the 55.86% achieved by humic carbon. This superior performance was primarily attributed to the abundant iron species on the hybrid biochar surface, which facilitate iron cycling and thus enhance catalytic activity. Active species quenching experiments revealed that the system degrades LVFO mainly through the non-radical pathway of singlet oxygen ($^1O_2$), which explained its excellent degradation capacity under circumneutral conditions. After five cycles of reuse, the catalyst's iron leaching rate was below 0.56%, and it retained high catalytic efficiency. A potential LVFO degradation pathway was proposed based on three-dimensional fluorescence spectroscopy and intermediate product detection.

Key words： levofloxacin；hybrid biochar；photofenton system；non-radical pathway

左氧氟沙星(LVFO)作为第三代合成氟喹诺酮类广谱抗菌剂,在医药领域得到了广泛应用.然而,人类和牲畜代谢后,约 30%~90%的 LVFO 会以母体化合物形式排泄到水生环境中,其高毒性和持久性对水生生态系统及人类健康构成严重威胁[1].且其高极性与非挥发性特质增加了分离难度,因此,亟需开发有效的技术降低水体中 LVFO 浓度.高级氧化过程(如芬顿反应、光催化氧化和超声波照射等)因能产生高活性中间物种(如·OH、$O_2^{\cdot-}$ 和$^1O_2$)而备受关注[2].其中,芬顿技术因其成本低、反应条件温和及环境友好等优势得到了广泛的应用.但是,传统芬顿反应 pH 值的适用范围较窄,通常 pH 值在 2.5~3.5 范围内才能发挥其优异的催化活性[3],而医疗废水的 pH

收稿日期： 2025-05-30
基金项目： 山西省基础研究计划资助项目(202303021211081).
* 责任作者, 副教授, yuli01@tyut.edu.cn

值通常呈中性或弱碱性[4],因此具有传统芬顿体系与废水环境的 pH 值响应失配问题.光芬顿技术的应用,拓宽了其 pH 值范围.实际应用中,为确保污染物充分去除,常需大量酸调节 pH 值,反应后还需中和处理,这不仅增加了运行成本,还可能腐蚀设备[5-6].因此,开发一种在近中性环境下仍能保持高效催化性能的催化剂具有重要意义.

生物炭作为一种由生物质热解制备的多孔碳材料,凭借其低成本、高稳定性及可调控的表面性质,在催化氧化领域受到广泛关注.生物炭能够通过表面丰富的含氧官能团(如羧基、羟基等)直接活化过氧化物(包括 H_2O_2、过硫酸盐等)生成具有强氧化性的自由基,也可以通过自身的电子传递能力加速氧化还原反应的进程,在过硫酸盐氧化、催化重整、水解等多种反应中均表现出良好的活性[7].污泥是废水生化处理的一种副产物,是生物炭的原料.零价铁(ZVI)因其易得性、低毒性及高电子转移能力,逐渐替代 Fe^{2+}用于活化 H_2O_2 生成自由基(如·OH)[8].然而,多数碳铁复合材料催化剂在酸性环境(pH<4)中催化效能更优,限制了其实际应用[9].草泥炭是一种由腐殖质材料组成的异质混合物,可作为碳基质[10].本文创新性地将污泥和草泥炭进行混合炭化,通过 HC 改性增强其电子传递介质作用并丰富表面官能团以提升催化效果,同时拓展光芬顿体系处理左氧氟沙星废水的 pH 值适应区间.深入探究在不同反应条件下该催化剂对左氧氟沙星的光催化降解效能,并借助活性物种淬灭实验剖析降解过程中的关键活性物种类型及其作用机制,运用三维荧光光谱技术表征复合生物炭对左氧氟沙星的催化降解特征,提出一种 LVFO 降解途径,力求为制药废水、医疗废水等含左氧氟沙星的实际废水处理,提供一种高效且灵活的解决方案.

1 材料与方法

1.1 试剂

LVFO 标准品(中国药品生物制品检定所),甲醇为色谱纯(国药集团化学试剂有限公司),30%过氧化氢(H_2O_2)、氢氧化钠(NaOH)、亚硫酸钠(Na_2SO_3)等其他药品均为分析纯(天津科密欧化学试剂有限公司),实验用水为超纯水.

1.2 复合生物炭的制备

污水污泥取自山东省某柠檬酸厂的生物废水处理装置,经过机械脱水处理(中国济南市).基于前期实验设计的中心点条件(即零价铁(ZVI)用量为 1.58g/gTS,过硫酸钾(PDS,$K_2S_2O_8$)用量为 0.38g/gTS,反应时间为 17.50min),采用 ZVI-PS 体系对污泥进行脱水处理.脱水污泥依次经超纯水和乙醇洗涤,以去除表面杂质及可溶性有机物.洗涤完成后,将污泥置于室温下晾干,随后转移至烘箱中,在 105℃条件下干燥处理 24h.待冷却至室温后,获得干燥的污泥样品,记为 DS.草炭(HC)来源于常用于植物栽培的泥炭土.将 HC 与 DS 按不同质量比例(2:1、1:1、1:2 和 1:4)混合后,在 105℃的烘箱中干燥 36h.随后,在 N_2 氛围下,使用炭化转炉以 3℃/min 的升温速率加热至 800℃,并在此温度下保持 3h 进行热解反应,最终得到的不同生物炭.其中 1:1 混合后,催化效果最佳,将此生物炭标记为 HC-DS.同时,以同样的方法将未经 ZVI-PS 脱水处理的污泥进行炭化,得到 SC.

1.3 实验方法

利用光化学反应仪(上海比朗仪器制造,光谱范围:400~1100nm,有效弧长:(220±20)mm)在可见光下降解 LVFO 溶液,来评估复合生物炭的光催化反应活性.采用氙灯作为可见光光源.首先,配置浓度为 20mg/L 的左氧氟沙星废水溶液 200mL,加入到 250mL 三口烧瓶中,向烧瓶中投加一定量的复合生物炭,转移至光化学反应仪器中,于黑暗环境中吸附 30min 直至达到吸附平衡.待吸附平衡后,投加一定量的 30%H_2O_2 溶液,并打开氙灯光源进行光催化降解.试验期间每隔一段时间进行取样并立即加入 Na_2SO_3 溶液抑制反应进行,用 0.22μm 聚醚砜滤膜进行过滤,所得滤液用液相色谱测定 LVFO 的浓度.LVFO 的去除率按照式(1)进行计算:

$$去除率=(C_0-C_t)/C_t\times100\% \quad (1)$$

式中:C_0 和 C_t 分别为初始和 t 时刻时 LVFO 溶液的浓度(mg/L).

1.4 检测方法

用元素分析仪(EURO EA3000)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES,Horiba Jobin-Yvon)测定生物炭中的元素组成及含量.使用 QUADRASORB SI 型物理吸附仪分析 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布.用日本理学 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)分析磁性生物炭的晶型结构.用日本

ORIBA EMAX 装置通过傅里叶变换红外光谱法鉴定表面官能团.用 Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析元素价态和结合形态.通过 ZEISS Gemini 300 型扫描电镜结合 X 射线能谱(EDS)观察生物炭表面微观形态及元素组成.用 Bruker Solarix 15T 傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS),分析 LVFO 降解中间产物.左氧氟沙星采用液相色谱法(Aglient HP 1100G1312A)进行测定色谱柱:Bioband GP120-C18(250mm×4.6mm, 5μm),流动相为 60%的甲醇和 40%的 0.025mol/L 磷酸溶液,检测波长为 293nm,流速为 1.0mL/min,柱温为 35℃,进样量 20μL.用 ShimadzuRF-6000 荧光分光光度计(3D-EEMs)分析左氧氟沙星的降解过程.

2　结果与讨论

2.1　催化剂表征结果

如表 1 所示,未经 ZVI-PS 脱水处理的污泥炭(SC),其铁含量仅为 4.942wt.%,而 HC 中铁含量也较低(2.913wt.%).但经 ZVI-PS 处理后的 DS 与 HC 混合炭化后,HC-DS 中 Fe 的含量显著提升. C、H、O 和 N 的含量随着 Fe 含量的增加而降低,表明 Fe 成功的嵌入到复合生物炭当中.与 HC 相比,经混合炭化,HC-DS 的比表面积(S_{BET})和孔容积分别提高了 87.5%和 61.0%.而 HC-DS 比表面积的显著增大,可能归因于铁物种(Fe^{3+})的存在,其在高温下促进了催化热解,Fe^{3+}可以催化炭基质裂解形成更多的还原性气体[11],从而扩大了原有孔隙并形成贯通孔道.

对 HC 和 HC-DS 两种炭进行 XRD 图谱分析,两种生物炭的主要矿物都是 SiO_2.根据标准卡片 PDF-01-070-3755,SiO_2 在 20.8°、26.6°、50.1°和 60.0°的衍射峰分别对应(100)、(011)(200)和(112)晶面.与 HC 相比,HC-DS 中 SiO_2 峰的强度减弱,出现了铁金属的衍射峰,44.6°处的衍射峰被归属于铁金属的(110)晶面.研究表明,采用零价铁活泥脱水过程中, 铁元素能够有效迁移并嵌入污泥基质结构,与碳(C)形成稳定的化学结合[12].图 1(b)显示了制备所得复合生物炭的红外光谱图.其中,在 3420cm^{-1} 出现的峰属于-OH 的伸缩振动,而在 2928 和 2852cm^{-1} 处的峰是由 C—H 的振动引起.与 HC 相比,HC-DS 在 3420cm^{-1} 处的峰变弱,表明其表面的-OH 含量减少. 1629 和 1037cm^{-1} 出现的峰分别属于 C=O 和 C—O 的振动.由于 DS 经 ZVI-PS 处理,在 537 和 475cm^{-1} 处出现了 Fe—O 的振动,这也与 XRD 测试结果一致.Fe—O 官能团的存在提高了复合生物炭的催化活性.

表 1　复合生物炭的元素组成和比表面积

Table 1　Elemental composition and specific surface area of hybrid biochar

样品	元素含量(wt. %)							比表面积	孔容积
	C	H	O	N	S	Fe	Al	(m^2/g)	(cm^3/g)
HC	13.440	1.125	8.426	0.863	0.139	2.913	1.024	4.419	0.02668
SC	17.510	1.171	8.392	1.650	0.156	4.942	2.153	28.264	0.06217
HC-DS	12.234	0.130	3.338	0.349	0.291	17.51	1.356	35.337	0.06841

为研究复合生物炭表面特性和官能团分布,对 C1s、O1s 和 Fe2p 进行了 XPS 分析,结果如图 2 所示.图 2(b)显示了 HC 和 HC-DS 的 C1s 分析,HC 和 HC-DS 中的石墨碳(C—C,284.8eV)是主要类型,可以促进催化反应过程中的电子转移.谱图显示,HC- DS 相对于 HC,表面官能团含量没有明显变化. O1s 光谱可以分解为 3 个峰,包括 530.0~530.3eV 的表面晶格氧、531.1~531.3eV 的·OH 和 532.3~532.6eV 的 C=O[13-14].分析表明,HC 中表面晶格氧含量仅有 8.8%,而 HC-DS 中增加至 13.61%,成为催化过程中的潜在活性位点.图 2(d)显示了两种生物炭的 Fe2p 分析,对应于 Fe(Ⅱ)的在 709.24~709.88eV 和 Fe(Ⅲ)的在 723.10~723.69eV 范围内的峰在两种生物炭中比较丰富,712.31~712.89eV 处的峰为卫星峰.由于 Fe^0 的表面氧化,XPS 所测得复合生物炭表层以氧化态的 Fe^{2+}和 Fe^{3+}为主[15].丰富的铁物种有利于催化反应的进行.

以 SEM 对所制备的复合生物炭的表面形貌进行分析.由图 3(a)显示,HC 显示出较明显的块状和片状结构,表面具有一定的孔隙和裂缝,但其孔结构较少,具有较小的比表面积.而 HC-DS 表面结构更为粗糙和疏松,再炭化过程促使材料内部形成了大量新的孔隙结构,包含了介孔(2~50nm)和微孔(<2nm)等多级孔隙体系,与

HC 相比,孔隙分布更为丰富.这样发达的孔结构有效地提高了 HC−DS 的比表面积,为污染物在催化剂表面的吸附和催化反应提供了更多的活性位点,有利于降解效率的提高.由 EDS− mapping 分析催化剂表面元素组成(图 3(b)和(d)), HC−DS 表面铁含量高于 HC,结合表 1 中 HC 和 HC−DS 中铁的总含量结果,HC 中的铁主要分布在催化剂表面,而 HC−DS 中的铁有 13.85%分布于表面,3.66%分布于催化剂内部.铁分布对催化剂的性能也有重要影响[16].表面铁含量越多,活性位点越多,越易催化 H_2O_2 产生活性物种,从而促进有机污染物的降解[17].而表面铁物种的形态也会影响其催化活性,Fe^0 可提高电子传输能力,通过增强 Fe^{2+}/Fe^{3+}的循环加速活性物种的产生;Fe_3O_4 可缩短电荷迁移距离并提高活性物种的生成速率[18],从而提高对左氧氟沙星废水的降解性能.

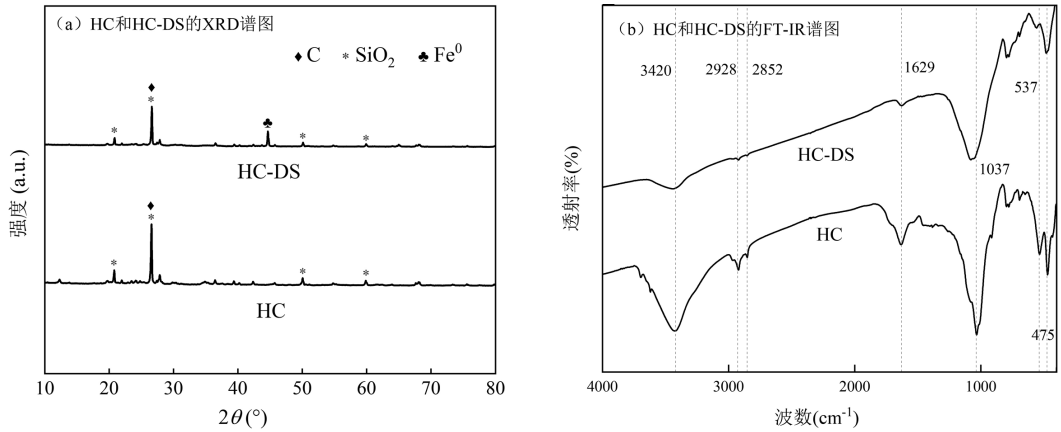


图 1 HC 和 HC−DS 的 XRD 谱图和 FT−IR 谱图

Fig.1 The XRD patterns and FT−IR spectra of HC and HC−DS

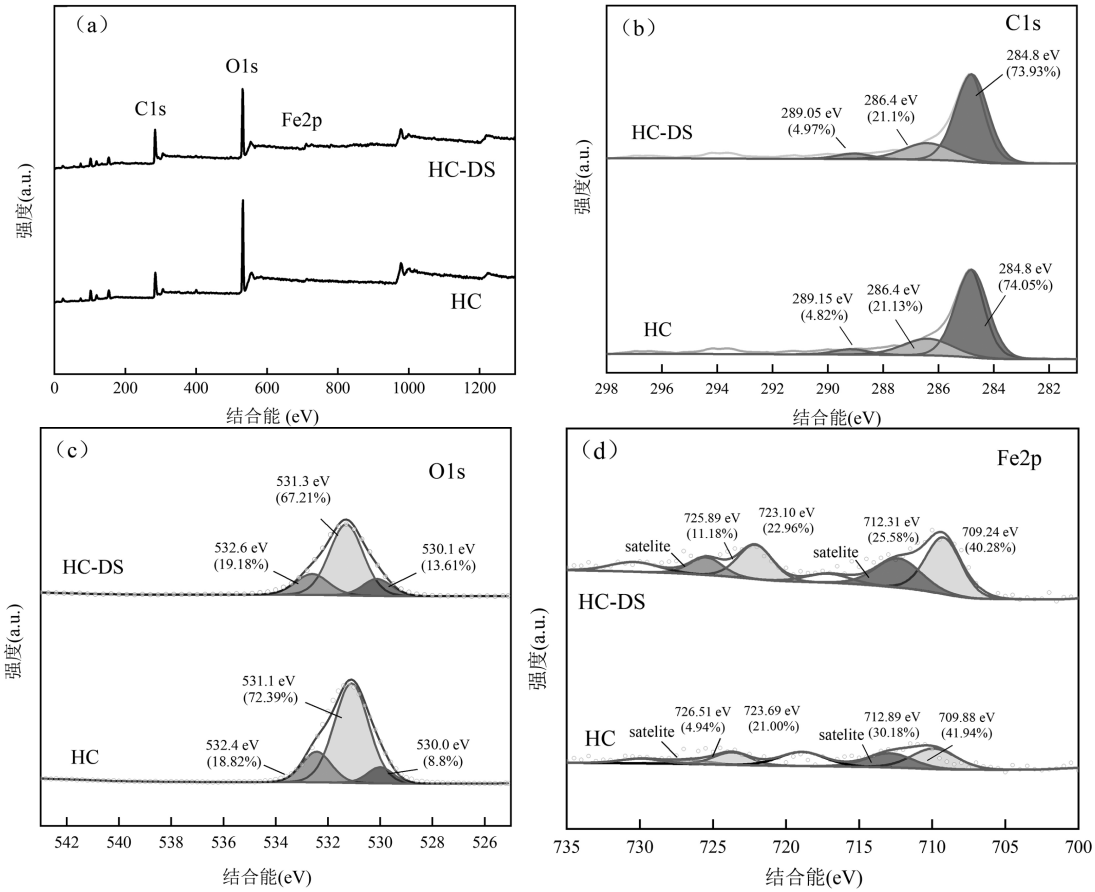


图 2 HC 和 HC−DS 的 XPS 谱图

Fig.2 The XPS spectra of HC and HC−DS

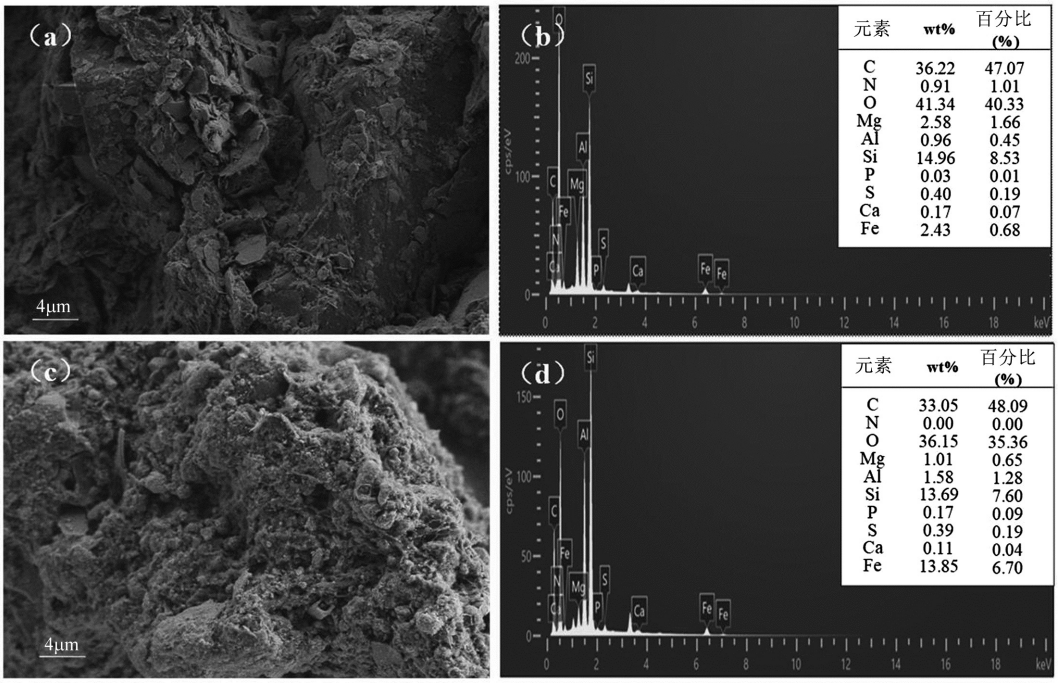


图 3　HC 和 HC−DS 的 SEM 图

Fig.3　SEM images of HC and HC−DS

图 4(a)显示了 HC 和 HC−DS 的 N_2 吸附等温线具有Ⅳ型吸附曲线,并且两者都具有较小的滞后环.HC 的滞后环出现在低相对压力区域(P/P_0<0.4),说明了吸附主要发生在微孔中.图 4(b)中 HC 的孔分布主要集中在 2~10nm 范围内,2nm 左右的孔出现频率最高,这也验证了 HC 材料中主要存在微孔及少量介孔.与 HC 相比,HC−DS 具有更高的饱和吸附量,这归因于更高的比表面积(S_{BET}=35.337m^2/g)和孔容积(V_P=0.06841cm^3/g).其滞后环出现在 P/P_0=0.5 附近,说明吸附主要发生在微孔和介孔中.图 4(b)中 HC−DS 孔分布主要在 2~30nm 之间,介孔数量明显多于 HC,因此,其吸附性能远远优于 HC,这也在之后的吸附实验中得到证实.

2.2　光芬顿催化活性

通过改变催化剂投加量、H_2O_2 投加量、氙灯功率及 pH 值评估了不同条件下复合生物炭对 LVFO 的降解效率.如图 5(a)所示,当催化剂用量由 0.4g/L 增至 1.0g/L 时,降解效率得到了显著提升,这是由于随着催化剂用量的增加,为反应提供了更多的活性位点及吸附了更多的 LVFO 分子,从而提高了光降解效率[19].当催化剂用量增加至 1.2g/L 时,体系去除 LVFO 的效率基本没有提升,这可能是由于催化剂表面活性位点已覆盖所有污染物分子,从而使得降解效率不再增加.

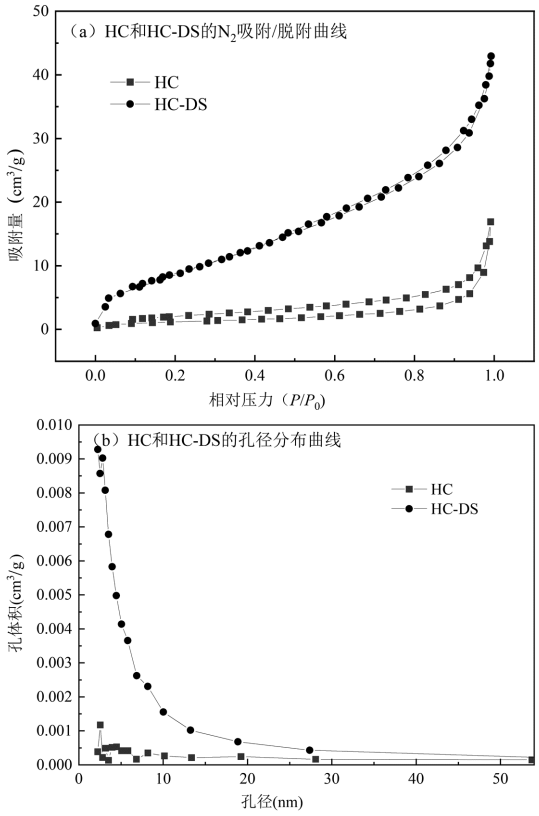


图 4　HC 和 HC−DS 的 N_2 吸/脱附曲线和孔径分布曲线

Fig.4　N_2 adsorption/desorption curves and pore size distribution curves of HC and HC−DS

因此,以光催化降解效率最佳情况即催化剂用量

为 1.0g/L 作进一步研究.如图 5(b)所示,随着 H_2O_2 投加量由0.3mL/L提升至0.6mL/L,LVFO的降解效率相应增加,这种增强可归因于催化剂和 H_2O_2 之间的强化接触,从而加速了活性物种的产生.随着 H_2O_2 增加至 0.7mL/L,其降解效率不再显著提升,结合环境和经济因素的综合考虑,选取0.6mL/L 作为H_2O_2的最佳投加量.如图 5(c)所示,进一步研究了光强度对于 LVFO 降解效率的影响.当氙灯功率由 100W 提升至 500W,降解效率都没有很大的变化,说明光强度对体系污染物的降解影响很小,因此选取 300W 作为后续研究的条件.如图 5(d)所示,当 pH 值由 5.0 增至 9.0 时,LVFO 降解率没有明显变化,其 6h 内降解率均可达到 90%以上,说明该催化剂的应用具有较宽的 pH 值范围,在近中性条件下具有较好的催化效果.

LVFO 的去除可能是几个过程结合的结果.为了确定不同过程的贡献,比较了 6 种不同条件(光解、光辅助过氧化、吸附、光催化、芬顿和光芬顿)下 LVFO 的去除效率.如图 6(a)、(b)所示,辐照 6h 后, LVFO 的光解去除率为 10.39%,这是因为左氧氟沙星具有光敏性,可以发生·OH 和 $^1O_2$ 介导的自敏化光解[20].然而,在 H_2O_2 和光的存在下,LVFO 的降解率显著提高,这表明 H_2O_2 的存在大大提高了抗生素的降解.比较两者的吸附性能,发现 HC−DS 的吸附性能优于 HC,这是因为 HC−DS 具有较高的比表面积和丰富的孔道结构.比较吸附和光催化(催化剂+光)时, HC−DS 和 HC 对 LVFO 的降解率非常相似,这表明吸附是发生在溶液中的主要过程,并且辐照没有显著增加 LVFO 的去除,证明两者没有显著的催化活性.比较芬顿(催化剂+H_2O_2)和光芬顿(催化剂+H_2O_2+光)过程,HC−DS 对 LVFO 的去除率分别为 86.04%和 92.58%,而 HC 为 51.74%和 55.86%.结果表明,光芬顿和芬顿过程在去除 LVFO 方面是最有效的,其次是吸附.光照能够通过加速铁循环和活性物种(·OH、$^1O_2$ 等)的生成,提升 LVFO 的降解速率.并且光照下的铁循环能够使 H_2O_2 更高效地被利用,从而降低了药剂成本[21].而 HC−DS 的降解效率(92.58%)显著高于 HC(55.86%),这归因于铁含量高、各种含铁和 Fe−O 官能团的多价相[22].总体而言,吸附可作为初始步骤,催化剂通过该步骤将 LVFO 和 H_2O_2 吸附至其表面. 在 HC−DS 和 HC 表面,铁离子可与过氧化氢相互作用,进而生成羟基自由基及其他活性物种,产生的活性物种随后与 LVFO 发生反应[23].

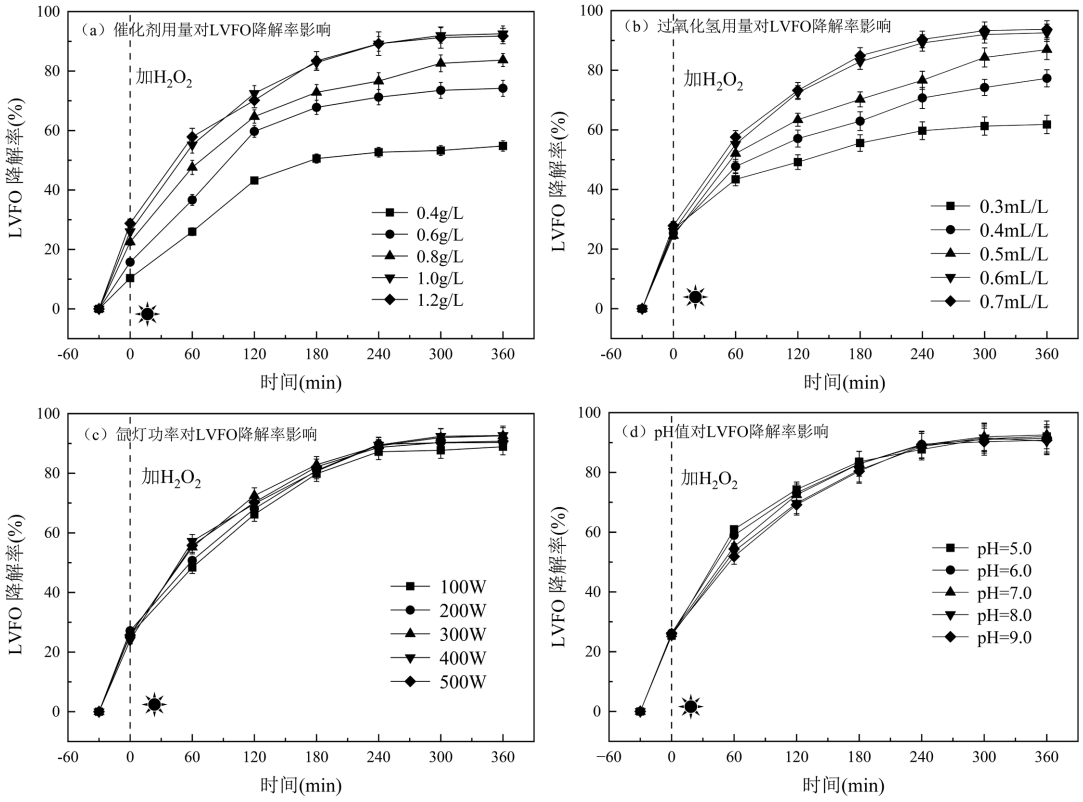


图 5 不同因素对 LVFO 降解率影响

Fig.5 The influence of various factors on the degradation rate of LVFO

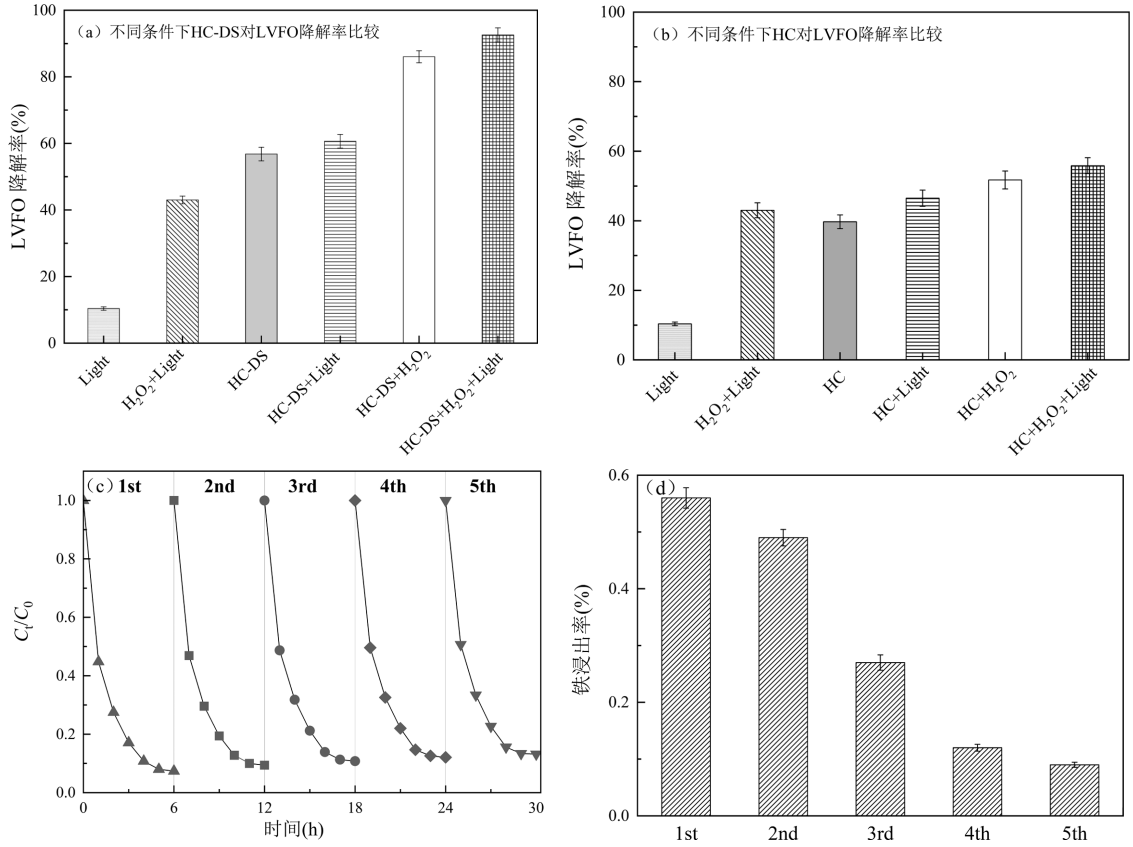


图 6　不同条件下 HC−DS、HC 对 LVFO 降解率比较及 HC−DS 催化稳定性评价和铁浸出评估

Fig.6　Comparison of LVFO degradation rates by HC−DS and HC under different conditions, catalytic stability evaluation of HC−DS and iron leaching assessment

2.3　催化稳定性评估

从实际应用来看,催化剂的耐久性和可重复使用性也是废水处理的关键因素.通过循环实验研究催化剂的可重复使用性,结果如图 6(c)所示,经过 5 次循环后,LVFO 的去除率仍可达 86%以上,催化剂未出现明显失活,表明其稳定性良好,可用于下一次循环.且催化活性组分铁的溶出率均低于 0.56%,与其他载铁催化剂的铁溶出率(>5%)相比[24],HC−DS 在催化反应中的铁溶出率较低.因此,具有较强的重复利用性.

2.4　降解机理探究

为了探究在降解过程中起主导作用的活性物种(ROS),进行了活性物种淬灭实验.在降解之前加入叔丁醇(TBA)、对苯醌(BA)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA−2Na)及叠氮钠(NaN_3)分别作为羟基(·OH)、过氧自由基($O_2^{\cdot-}$)、空穴(h^+)及单线态氧($^1O_2$)的淬灭剂[25].在 HC−DS 催化降解体系中(图 7(a)),NaN_3 的加入对 LVFO 的降解产生了显著抑制,降解效率从 92.58%降至 46.76%,其一级表观速率常数仅为 0.0017min^{-1}(图 7(b)),说明$^1O_2$ 是主导降解的关键活性物种.在 HC 催化降解体系中(图 7(c)和(d)), $^1O_2$ 仍为主要活性物种.由于 $^1O_2$ 具有广泛的 pH 值耐受性和较强的抗底物能力[26],该体系在近中性条件下对 LVFO 仍表现出优良的降解性能.值得注意的是,Fe^0 的存在使得 HC−DS 的降解效果显著高于 HC.其核心作用在于促进 Fe(Ⅱ)与 Fe(Ⅲ)的价态转换,从而推动系统中 $^1O_2$ 以及其他活性物种的持续产生[27],对 LVFO 的非自由基与自由基降解途径均起到关键支撑作用.

LVFO 和 H_2O_2 通过吸附富集于 HC−DS 催化剂表面,再发生下列反应:首先,Fe^0 与表面吸附的水(H_2O)和氧气(O_2)反应生成二价铁 Fe(Ⅱ)(式(2));其次,表面 Fe(Ⅱ)进一步活化吸附的 H_2O_2 生成羟基自由基(·OH)和三价铁 Fe(Ⅲ)(式(3));随后,Fe(Ⅲ)进一步与 Fe^0 反应生成 Fe(Ⅱ)(式(4)),从而实现了 Fe(Ⅱ)与 Fe(Ⅲ)的循环.当体系受到可见光照射时,HC−DS 被激发并产生电子空穴对(e^-−h^+)(式(5)),其中,光生电子 e^-通过特定的传递通道向 Fe(Ⅲ)迁移,显著促

进 Fe(Ⅲ)还原为 Fe(Ⅱ)(式(6)),进一步强化了铁物种的循环效率;与此同时,部分 e^-还会将 O_2 还原为 $O_2\cdot^-$(式(7)).值得注意的是,$^1O_2$ 的生成过程与表面 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)的价态循环及光生载流子的表面传递行为紧密相关.基于上述反应路径分析,体系中$^1O_2$的生成可能存在三种机制:(Ⅰ)在有利的自旋状态下,Fe (III) 氧化 $O_2\cdot^-$生成$^1O_2$;(式(8))(Ⅱ)过氧自由基($O_2\cdot^-$)与 H_2O_2 反应生成·OH 和 $^1O_2$;(式(9))(Ⅲ)包括 $O_2\cdot^-$络合以及 $O_2\cdot^-$与·OH 之间反应的自由基-自由基反应(式(10)和式(11))[28].因此,上述机制的核心反应过程始于催化剂表面,表面富集的铁物种作为活性位点,推动了一系列活性物种(ROS)的产生,这些在表面生成的 ROS 继而通过扩散作用迁移至溶液相中,与未吸附的 LVFO 发生反应,最终形成"催化剂表面活化-溶液相扩散反应"的协同降解路径.

$$Fe^0 + H_2O + O_2 \rightarrow Fe(II) + 4OH^- \quad (2)$$

$$Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow Fe(III) + \cdot OH \quad (3)$$

$$Fe^0 + Fe(III) \rightarrow Fe(II) \quad (4)$$

$$Catalyst + visible\ light \rightarrow e^- + h^+ \quad (5)$$

$$Fe(III) + e^- \rightarrow Fe(II) \quad (6)$$

ROS 可能的途径:

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2\cdot^- \quad (7)$$

$$Fe(III) + O_2\cdot^- \rightarrow Fe(II) + H^+ + {}^1O_2 \quad (8)$$

$$O_2\cdot^- + H_2O_2 \rightarrow {}^1O_2 + \cdot OH + H_2O \quad (9)$$

$$2O_2\cdot^- + 2H_2O \rightarrow {}^1O_2 + 2OH^- + H_2O_2 \quad (10)$$

$$O_2\cdot^- + \cdot OH \rightarrow H_2O + {}^1O_2 \quad (11)$$

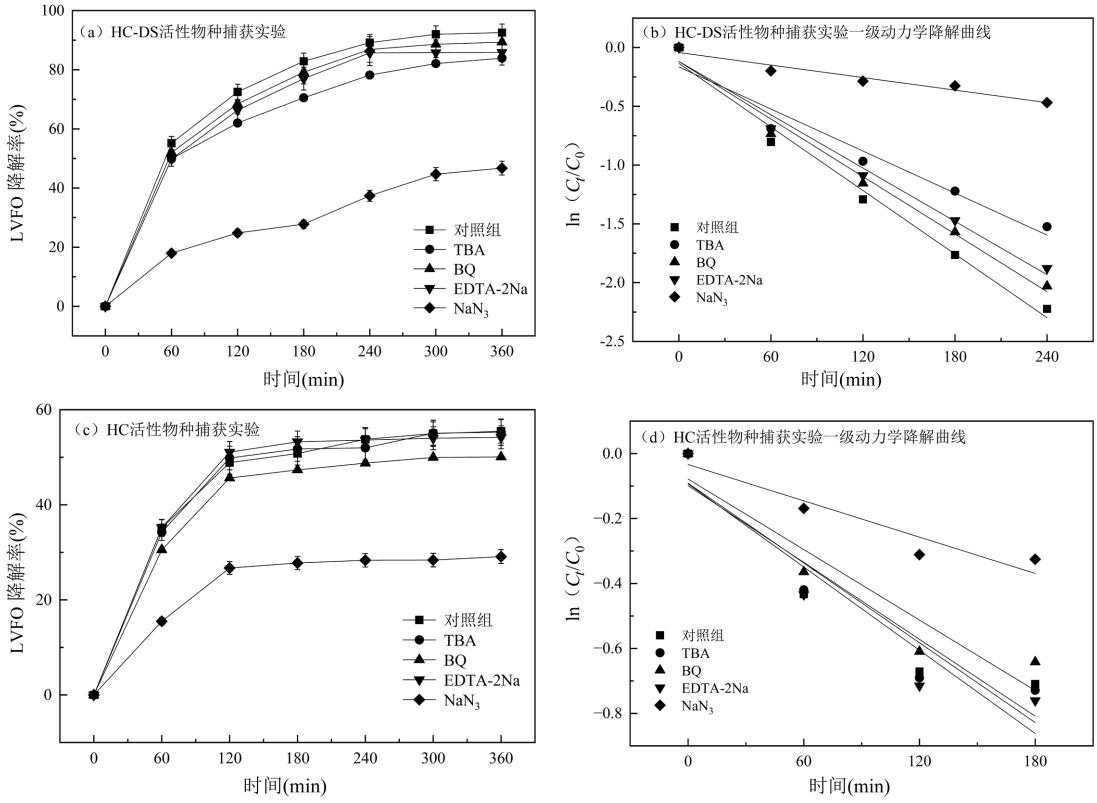


图 7 HC-DS、HC 活性物种捕获实验及一级动力学降解曲线

Fig.7 Active species trapping experiments of HC-DS and HC and first-order kinetic degradation curves

2.5 左氧氟沙星催化降解过程

三维荧光(3D EEM)被应用于深入了解 LVFO 废水处理过程中的降解特性,如图为 HC-DS 和 HC 催化降解 LVFO 过程中的三维荧光图.如图 8(a)所示,在反应的初始阶段可以清楚的观察到一个峰 A.峰 A(E_x/E_m=220~300/440~490nm) 为酸性或类酸结构[29].随着降解反应的进行,HC 和 HC-DS 催化的两组反应 LVFO 的特征峰值都逐渐减弱,表明左旋的共轭杂环结构被破坏降解. HC-DS 催化的反应在 360min 时,LVFO 降解率达到 92.58%,而 HC 催化的反应其峰 A 值仍较明显,表明 HC-DS 的催化降解效果优于 HC,这一结果也与前面的降解实验一致.

在明确 HC-DS 和 HC 两种催化剂对 LVFO 的降解效果差异的基础上,结合 FT-ICR-MS 技术鉴定

降解过程中的中间产物,提出了一种可能的降解路径.首先,P1(*m/z*=338)由哌嗪环断裂形成,并在后续过程中进一步氧化,通过失去甲基生成 P2(*m/z*=279)[30].P3(*m/z*=178)的形成主要归因于 P2 的去甲基化、脱羧、脱氟以及吗啉环开环反应[31].随后,这些中间产物进一步降解形成更简单的分子结构,包括 P4(*m/z* = 94)、P5(*m/z*=90).最终,这些化合物完全矿化为二氧化碳和水.

2.6 医院废水应用

在实际医院废水中考察 HC−DS 的催化效率,初始医院废水的 LVFO 与 COD 浓度分别为 17.94μg/L 和 255mg/L.经 HC−DS 催化降解处理后,LVFO 浓度降至 1.75μg/L,而 COD 浓度降至 90mg/L.其对 LVFO 和 COD 的降解率分别达到了 90.25%和 64.71%,与实验室处理效率相差较小,表明 HC−DS 催化剂在实际医院废水处理中具有较好的应用前景.

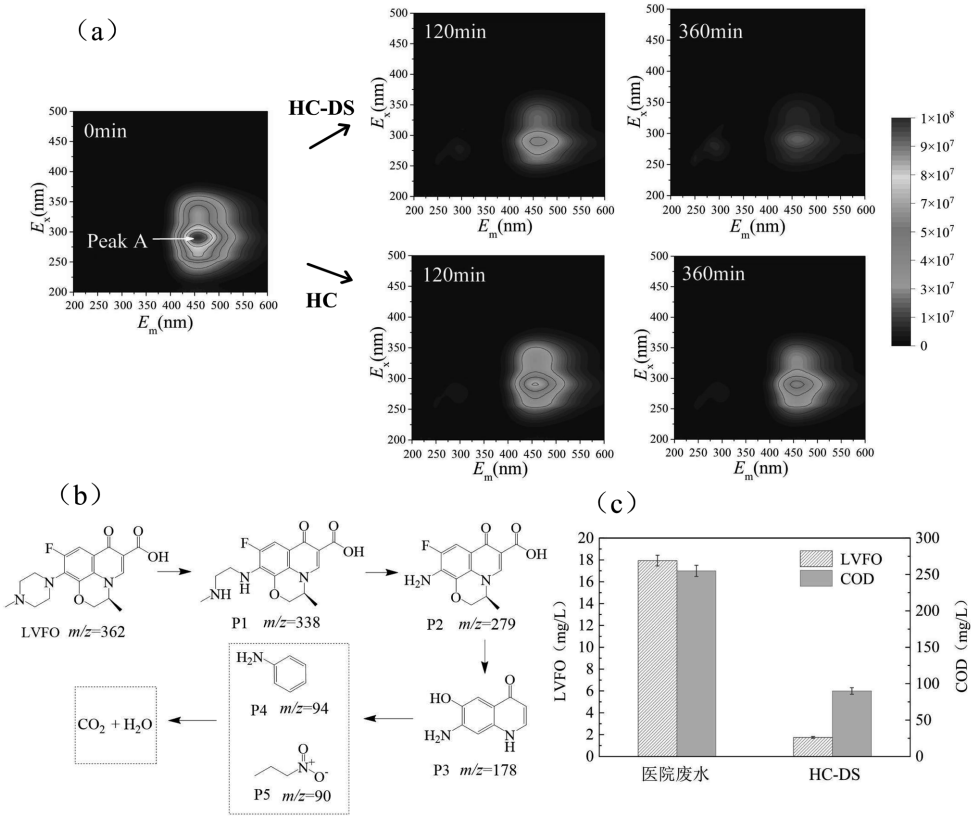


图 8　LVFO 降解途径及医院废水处理效果

Fig.8　The degradation pathway of LVFO and the treatment efficiency of hospital wastewater

3　结论

3.1　采用脱水污泥和草泥炭协同炭化策略,成功制备了一种复合生物炭催化剂.通过表征发现此催化剂具有较大的比表面积、孔隙孔容及较高的铁含量(17.51%).

3.2　复合生物炭 HC−DS 在近中性条件下对 LVFO 的光芬顿降解展现出显著增强的催化性能,其 6h 内降解效率较原始 HC 提升达 36.72%.

3.3　通过活性物种捕获实验证实,$^1O_2$ 在降解过程中起主导作用,其生成机制可归因于 Fe(Ⅱ)与 Fe(Ⅲ)氧化还原对驱动的类芬顿反应与光生载流子的协同作用.通过三维荧光光谱分析 HC−DS 催化降解 LVFO 的过程,并结合 FT−ICR−MS 检测到的中间产物提出了一种 LVFO 降解途径.

参考文献：

[1] Li X, Hu Y, Zhang C, et al. Electro−activating of peroxymonosulfate via boron and sulfur co−doped macroporous carbon nanofibers cathode for high−efficient degradation of levofloxacin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,442:130016.

[2] Chen X, Zhang M, Qin H, et al. Synergy effect between adsorption and heterogeneous photo−Fenton−like catalysis on $LaFeO_3$/lignin−biochar composites for high efficiency degradation of ofloxacin

under visible light [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 280:119751.

[3] Tian S, Zhang J, Chen J,et al. $Fe_2(MoO_4)_3$ as an Effective Photo-Fenton-like Catalyst for the Degradation of Anionic and Cationic Dyes in a Wide pH Range [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013,52(37):13333–13341.

[4] Liao Z, Pan N, Liu J, et al. Highly efficient iodide adsorption from medical radioactive wastewater by strong alkaline anion exchange fiber [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(1):111783.

[5] Bello M M, Abdul Raman A A, Asghar A, et al. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019,126:119–140.

[6] Xu S L, Wang W, Song Y, et al. Expanding the pH range of Fenton-like reactions for pollutant degradation: The impact of acidic microenvironments [J]. Water Research, 2025,270:122851.

[7] Shan R, Han J, Gu J, et al. A review of recent developments in catalytic applications of biochar-based materials [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020,162:105036.

[8] Yu F, Gu J, Hao H, et al. Removal of levofloxacin by H_2O_2 and PMS co-activation by sulfide-supported oxalate zero-valent iron enhanced with simultaneous catalysis of SO_4^{-}• and $^1O_2$: Major free radicals, synergistic effects and mechanism exploration [J]. Separation and Purification Technology, 2025,354:129486.

[9] Lima K V L, Nogueira R F P, Sousa É M L, et al. Magnetic activated carbon for improving the removal of antibiotics by heterogeneous solar photo-Fenton at circumneutral pH [J]. Water Research, 2025,281:123679.

[10] Krysanova K, Krylova A, Zaichenko V,et al.Properties of biochar obtained by hydrothermal carbonization and torrefaction of peat [J]. Fuel, 2019,256:115929.

[11] Pang D, Mao Y, Jin Y, et al. Bidirectional catalysis disintegration and mineral polymerization via endogenous iron(III) from iron-rich sludge in synergy with waste incineration fly ash [J]. ACS Omega, 2023, 8(38):34663–34677.

[12] Chen Y D, Ho S H, Wang D, et al. Lead removal by a magnetic biochar derived from persulfate-ZVI treated sludge together with one-pot pyrolysis [J]. Bioresource Technology, 2018,247:463–470.

[13] Xu P, Wei R, Wang P, et al. A nanoconfined $FeCo_2O_4$-embedded ceramic membrane regulates electron transfer in peroxymonosulfate activation to selectively generate singlet oxygen for water decontamination [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58 (39):17464–17474.

[14] Cha J S, Kim Y M, Lee I H, et al. Mitigation of hazardous toluene via ozone-catalyzed oxidation using MnO_x/Sawdust biochar catalyst [J]. Environmental Pollution, 2022,312:119920.

[15] Oh S Y, Seo Y D, Ryu K S, et al. Redox and catalytic properties of biochar-coated zero-valent iron for the removal of nitro explosives and halogenated phenols [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2017,19(5):711–719.

[16] Yu L, Liu Y, Wei H, et al. Developing a high-quality catalyst from the pyrolysis of anaerobic granular sludge: Its application for m-cresol degradation [J]. Chemosphere, 2020,255:126939.

[17] Yu L, Liu Y, Wei H,et al. A review: preparation of sludge derived carbons and their performance in wastewater treatment [J]. Desalination and Water Treatment, 2020,202:169–182.

[18] Zheng Y, Wei Y, Fan J, et al. The $Fe^0/Fe_3O_4/Fe_3C$@hydrophilic carbon composite for LED light-assisted, improved fenton-like catalytic activity for dye degradation [J]. Chemistry Select, 2022,7(38): 202203263.

[19] 郭天宇,范祥瑞,白德豪,等.异质结 CeO_2/BiOBr 的构筑及其光催化降解罗丹明 B [J]. 中国环境科学, 2023,43(11):5845-5854.
Guo T Y, Fan X R, Bai D H, et al.Construction of CeO_2/BiOBr heterojuction for photocatalytic degradation of Rhodamine B [J]. China Environmental Science, 2023,43(11):5845-5854.

[20] Ge L, Chen J, Wei X, et al. Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: Kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents [J]. Environmental Science & Technology, 2010,44(7): 2400–2405.

[21] Xu L, Meng L, Zhang X, et al. Promoting Fe^{3+}/Fe^{2+} cycling under visible light by synergistic interactions between P25 and small amount of Fenton reagents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,379:120795.

[22] Yu L, Yu X, Duan Y, et al. Mechanistic insights of efficient aromatic organic compounds oxidation using biochar derived from coking wastewater sludge [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 350:127906.

[23] Seidmohammadi A, VaziriI Y, Dargahi A, et al. Improved degradation of metronidazole in a heterogeneous photo-Fenton oxidation system with PAC/Fe_3O_4 magnetic catalyst: biodegradability, catalyst specifications, process optimization, and degradation pathway [J]. Biomass Conversion And Biorefinery, 2023,13(10):9057–9073.

[24] Wen H,Gu L,Yu H et al. Radical assisted iron impregnation on preparing sewage sludge derived Fe/carbon as highly stable catalyst for heterogeneous Fenton reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,352:837–846.

[25] 李冬梅,卢文聪,梁奕聪,等.Bi_5O_7I/g-C_3N_4Z 型异质结的常温沉淀制备及其光催化性能研究 [J]. 中国环境科学, 2021,41(9):4120–4126.
Li D M, Lu W C, Liang Y C, et al. Room-temperature precipitation synthesis and photocatalysis of Bi_5O_7I/g-C_3N_4Z-scheme heterojunction [J]. China Environmental Science, 2021,41(9):4120–41266.

[26] 张普玲,吴 瑒,郑 雄,等.基于过硫酸盐高级氧化降解溴系阻燃剂类新污染物研究进展 [J]. 环境化学: 1–14.
Zhang P L, Wu Y, Zheng X, et al. Research progress on brominated flame retardants degradation byperoxymonosulfate-based advanced oxidation process [J]. Environmental Chemistry, 2025,45(1):1-14.

[27] Li R, Shen X, Zhang J, et al. Tailoring biochar supported iron nanoparticles to activate persulfate for atrazine degradation in soil [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(2):111967.

[28] Li Z, Liang L, Tan W, et al. Insight into in-situ Fenton-like catalysis by iron-rich sludge-derived iron-carbon composites: Molecular oxygen activation driven by electron transfer in Fe-C structure [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025,13(3):116683.

[29] Wen X J, Niu C G, Guo H, et al. Photocatalytic degradation of levofloxacin by ternary Ag_2CO_3/CeO_2/AgBr photocatalyst under visible-light irradiation: Degradation pathways, mineralization ability, and an accelerated interfacial charge transfer process study [J]. Journal of Catalysis, 2018,358:211–223.

[30] Liu Y, Peng M, Gao K, et al. Boosting photocatalytic degradation of levofloxacin over plasmonic TiO_2-x/TiN heterostructure [J]. Applied Surface Science, 2024,655:159516.

[31] Lu X, Wu L, Liang L, et al. Levofloxacin degradation by porous Cox/CN activated peroxymonosulfate: Investigation of efficiency, mechanism, and degradation pathways [J]. Journal of Water Process Engineering, 2023,56:104427.

作者简介: 赵 霞(2001-),女,山西吕梁人,硕士,主要从事污泥炭催化降解有机废水研究.18234362875@163.com..