

铁掺杂生物炭活化过一硫酸盐降解十二烷基硫酸钠增溶萘的性能与机制

徐国栋, 段润斌*, 李兴发

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600)

摘要:针对十二烷基硫酸钠(SDS)增溶萘复合废水难降解的技术瓶颈,以核桃壳为碳源,采用浸渍-600℃氮气热解法制备铁掺杂生物炭(Fe-BC),用于活化过一硫酸盐(PMS)降解水体中的萘。结果表明,Fe-BC催化性能显著优于空白生物炭,最优条件下反应60 min 萘去除率达87.37%。体系在pH 3~11范围内性能稳定,抗无机阴离子干扰能力强,7次循环后活性良好,铁溶出量达标,5~15℃低温下仍高效降解。该体系以硫酸根自由基主导、羟基自由基辅助的氧化机制降解污染物,可为同类废水处理提供技术支撑。

关键词:铁掺杂生物炭;过一硫酸盐;萘;十二烷基硫酸钠;复合污染废水处理

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0287-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.047

Performance and mechanism of sodium dodecyl sulfate-solubilized naphthalene degradation via peroxymonosulfate activation by iron-doped biochar

XU Guo-dong, DUAN Run-bin*, LI Xing-fa

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: Aiming at the technical bottleneck of difficult degradation of sodium dodecyl sulfate (SDS)-solubilized naphthalene composite wastewater, iron-doped biochar (Fe-BC) was prepared by impregnation and pyrolysis at 600℃ under nitrogen atmosphere using walnut shell as carbon source, and used to activate peroxymonosulfate (PMS) for naphthalene degradation. The results showed that Fe-BC exhibited significantly better catalytic performance than pristine biochar, achieving 87.37% naphthalene removal within 60 min under optimal conditions. The system maintained stable performance at pH 3-11, strong resistance to common inorganic anions, good activity after 7 cycles, and low iron leaching below the national standard. It also worked efficiently at 5-15℃. The degradation was dominated by sulfate radical with hydroxyl radical as auxiliary, providing technical support for similar wastewater treatment.

Key words: iron-doped biochar; peroxymonosulfate; naphthalene; sodium dodecyl sulfate (SDS); composite wastewater treatment

随着工业化进程推进,工业废水排放量逐年攀升,其中难降解有机污染物的高效治理已成为水环境领域的核心课题。多环芳烃(PAHs)具有显著的三致效应,被多国列入优先控制污染物黑名单^[1]。萘作为最常见的低分子量PAHs,广泛存在于焦化、石油化工等行业废水中,但其水溶性极低,易与十二烷基硫酸钠(SDS)形成稳定的增溶复合体系,导致传统处理工艺失效,成为工业废水处理的技术瓶颈^[2]。过一硫酸盐(PMS)高级氧化技术因能产生强氧化性活性物种,对难降解有机物具有高效矿化能力,已成为处理工业废水的主流技术之一^[3]。农林废弃物基生物炭原料易得、孔隙发达、表面官能团丰富,是理想的催化剂载体。铁掺杂改性可有效调控生物炭表面电子结构,构建Fe²⁺/Fe³⁺氧化还原循环,显著强化PMS活化效率^[4]。目前,生物炭活化

PMS的研究多集中在常温条件,而在北方冬季等5~15℃低温场景中,多数催化体系因自由基生成受阻、传质效率降低出现性能急剧衰减^[5],且针对SDS增溶萘复合体系的低温催化研究鲜有报道。

为此,本研究以核桃壳为碳源制备铁掺杂生物炭(Fe-BC),系统考察制备条件与反应参数对SDS增溶萘降解效果的影响,结合多尺度表征与猝灭实验揭示催化降解机制,重点阐释体系的低温高效特性,为表面活性剂与多环芳烃共存废水的处理提供新型催化剂与理论支撑。

1 实验部分

1.1 材料及试剂

核桃壳,购自山西吕梁;氢氧化钾,购自天津科密欧化学试剂有限公司;过一硫酸盐、甲醇、乙醇、苯

收稿日期:2026-04-14;修回日期:2026-07-04

基金项目:山西省科技合作交流专项(区域合作项目)(202204041101046)

作者简介:徐国栋(2002-),男,硕士生,2971880250@qq.com;段润斌(1971-),男,博士,教授,研究方向为水可持续回用,通讯联系人,duanttu@gmail.com。

酚和叔丁醇等,购于国药集团化学试剂有限公司;盐酸、氢氧化钠、氯化铁、尿素、亚甲基蓝、双酚 A、敌草隆、四环素、醋酸、醋酸钠、碘化钾、2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐 (ABTS)、对苯醌和 L-组氨酸,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,以上试剂均为分析纯。实验用水均为超纯水。

1.2 分析测试及仪器

X 射线衍射仪 (Panalytical Aeris, 荷兰), $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射, $2\theta = 3 \sim 80^\circ$, 扫描速率 $6^\circ/\text{min}$; 傅里叶变换红外光谱仪 (PerkinElmer, 美国), KBr 压片法, 扫描范围 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$; 比表面及孔径分析仪 (V-Sorb4804TP, 国仪精测), 77 K 氮气吸附-脱附; X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB250Xi, 赛默飞世尔), C 1s (284.8 eV) 校准; 高效液相色谱仪 (HPLC, 型号: LC-100, 上海伍丰), C18 色谱柱, 检测波长 219 nm, 流动相 V(甲醇):V(水) = 80:20。PMS 的浓度采用 ABTS 分光光度法测定^[6]。

1.3 水处理材料的制备

核桃壳破碎过 0.5~1.0 mm 筛, 清洗干燥。取 2.0 g 核桃壳分散于 20 mL 10 mmol/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 搅拌 30 min、超声 30 min 后浸渍 24 h, 120°C 烘干 12 h。与 3.0 g KOH 混匀后转入刚玉坩埚, N_2 气氛 (100 mL/min) 下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 600°C 煅烧 2 h。用 0.1 mol/L HCl 和超纯水洗涤至中性, 干燥得 Fe-BC。同步制备未掺杂铁的空白生物炭 (BC) 作为对照。

1.4 处理废水性能实验

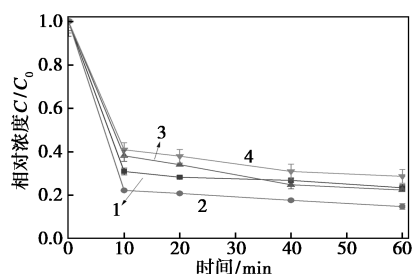
配制含 5 g/L SDS、10 mg/L 萘的模拟废水。在 150 mL 锥形瓶中加入 100 mL 模拟废水, 调节 pH 至中性, 加入 0.02 g 催化剂和 0.3 g PMS, 恒温振荡反应。定时取样, 经 $0.22\ \mu\text{m}$ 有机滤膜过滤后, 用 HPLC 测定萘浓度。

2 Fe-BC 的制备条件优化与对 SDS 增溶萘的催化降解性能研究

2.1 制备温度对 Fe-BC 催化降解 SDS 增溶萘性能的影响

热解温度是催化剂制备过程中的核心参数, 直接影响材料的催化降解性能, 不同热解温度下制备的 Fe-BC 对 SDS 增溶萘的降解效果如图 1 所示。由图可知, 随着热解温度的升高, 萘的降解效率呈先升高后降低的趋势, 其中 600°C 热解制备的 Fe-BC 降解效果最优, 反应 60 min 时萘的去除率可达 85.37%。当热解温度低于 600°C 时, 相同反应时间

内萘的去除率显著偏低; 当热解温度超过 600°C 后, 随着温度继续升高, 萘的去除率呈明显下降趋势。基于此, 本研究选定 600°C 为 Fe-BC 的最优制备温度, 后续实验均采用该温度下制备的 Fe-BC 开展。



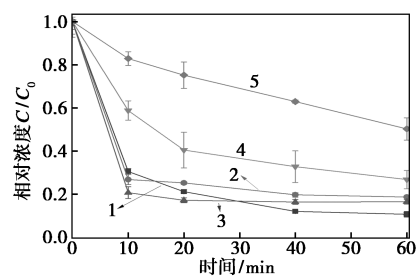
1— 500°C ; 2— 600°C ; 3— 700°C ; 4— 800°C

图1 不同热解温度制备的 Fe-BC 对 SDS 增溶萘的降解曲线

2.2 Fe-BC 活化 PMS 降解 SDS 增溶萘的反应条件优化

2.2.1 初始 SDS 浓度

SDS 为本研究中萘的增溶剂, 其浓度直接影响萘的分散状态与降解效果。SDS 浓度对萘降解效果的影响如图 2 所示, 无 SDS 时, Fe-BC/PMS 体系对纯萘的去除率达 90%; SDS 浓度升至 5 g/L 时, 去除率仍维持在 80% 以上; 超过 5 g/L 后, 过量 SDS 会大量消耗活性自由基, 导致降解效率显著下降。结合实际工业废水表面活性剂浓度水平, 选定 5 g/L 为最优 SDS 浓度。



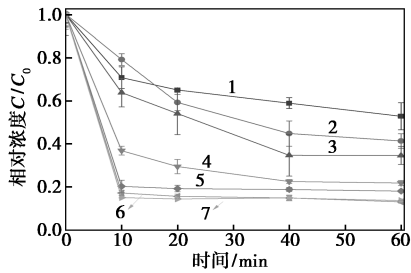
1—0 g/L; 2—2.5 g/L; 3—5 g/L; 4—7.5 g/L; 5—10 g/L

图2 SDS 投加量对 Fe-BC/PMS 体系降解 SDS 增溶萘的影响

2.2.2 PMS 投加量

PMS 为反应体系的氧化剂, 其投加量决定活性自由基的生成量。PMS 投加量对萘降解效果的影响如图 3 所示, 无 PMS 时, 体系对萘的去除率极低; 随着 PMS 投加量增加, 萘降解效率快速上升, 当 PMS 投加量为 5 g/L 时, 反应 60 min 萘去除率达 87.88%; 继续增加 PMS 投加量, 自由基发生自淬灭, 去除率无明显提升。综合处理效果与经济成本,

选定 5 g/L 为最优 PMS 投加量。

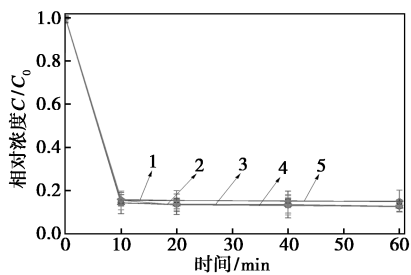


1—0 mmol/L; 2—1 mmol/L; 3—2 mmol/L; 4—3 mmol/L;
5—4 mmol/L; 6—5 mmol/L; 7—6 mmol/L

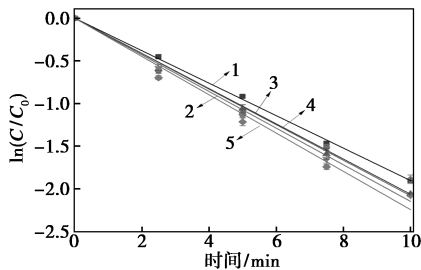
图 3 PMS 投加量对 Fe-BC/PMS 体系降解 SDS 增溶萘的影响

2.2.3 初始 pH

初始 pH 是影响 PMS 活化效率的重要因素,不同初始 pH 条件下萘的降解效果如图 4 所示,Fe-BC/PMS 体系在 pH 3~11 的宽范围内均表现出良好的降解性能,酸性条件下降解速率略快,即使在 pH=11 的强碱性条件下,反应 60 min 萘去除率仍可达 84.75%。准一级动力学拟合结果显示, pH 3~11 范围内,萘降解的表观速率常数无显著差异,表明该体系具有优异的 pH 适应性,无需调节废水 pH 即可直接处理。



(a) 不同初始 pH 下萘的降解曲线



(b) 不同初始 pH 下萘降解的准一级动力学拟合曲线

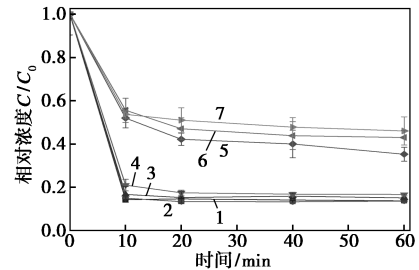
1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=11

图 4 初始 pH 对 Fe-BC/PMS 体系降解 SDS 增溶萘的影响

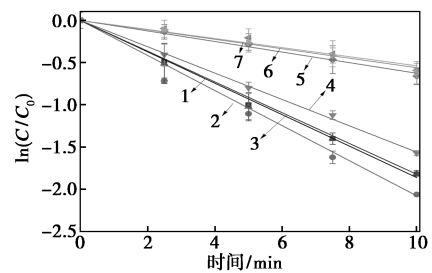
2.2.4 反应温度

反应温度对体系降解效果的影响如图 5 所示。与常规催化体系不同,Fe-BC/PMS 体系表现出显著

的低温高效特性:5℃低温下,反应 60 min 萘去除率达 87.34%;当温度升至 35℃时,去除率仅为 54.17%。5℃下体系的表观速率常数是 35℃的 3.2 倍。



(a) 不同反应温度下萘的降解曲线

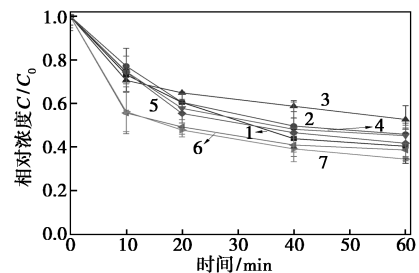


(b) 不同反应温度下萘降解的准一级动力学拟合曲线

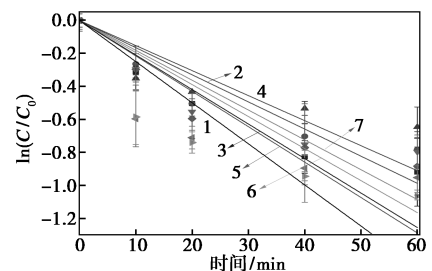
1—5℃; 2—10℃; 3—15℃; 4—20℃; 5—25℃; 6—30℃; 7—35℃

图 5 反应温度对 Fe-BC/PMS 体系降解 SDS 增溶萘的影响

为明确吸附作用对萘去除的贡献占比,本研究开展了吸附对照实验,结果如图 6 所示,5℃下 Fe-BC 对萘的吸附去除率仅为 49.21%,且吸附效率随温度升高而上升,与催化降解趋势完全相反,说明体



(a) 不同温度下萘的吸附去除曲线



(b) 不同温度下萘吸附的准一级动力学拟合曲线

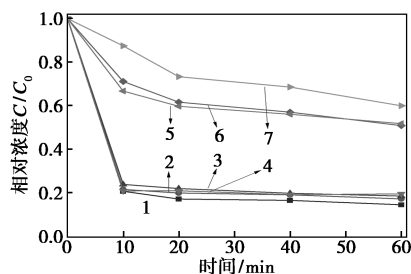
1—5℃; 2—10℃; 3—15℃; 4—20℃; 5—25℃; 6—30℃; 7—35℃

图 6 不同反应温度下 Fe-BC 对萘的吸附动力学曲线

系中萘的去除以催化氧化过程为主,吸附贡献可忽略不计。

2.3 水体背景干扰离子对萘降解效果的影响

实际工业废水中普遍存在无机阴离子与天然有机质,本研究探究了不同共存干扰物质对萘降解效果的影响,结果如图 7 所示,体系对 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等常见无机阴离子具有良好的抗干扰能力,投加上述离子后,萘降解曲线与空白组几乎重合,反应 60 min 去除率均达 80% 以上。 HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} 和腐殖酸存在一定抑制作用,其中腐殖酸因能与活性自由基发生反应,抑制作用最为显著。整体来看,该体系对实际废水具有较好的适应性。

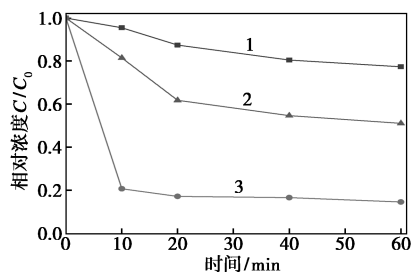


1—空白;2— Cl^- ;3— SO_4^{2-} ;4— NO_3^- ;5— HPO_4^{2-} ;6— HCO_3^- ;7—HA

图 7 共存干扰物质对 Fe-BC/PMS 体系降解 SDS 增溶萘的影响

2.4 不同催化体系对 SDS 增溶萘的降解效果对比

不同体系降解效果对比显示(图 8),单独 PMS 对萘的去除率仅为 22%;投加空白生物炭 BC 后,BC/PMS 体系去除率升至 49%;而 Fe-BC/PMS 体系反应 10 min 萘去除率已接近 80%,60 min 达 85% 以上,降解效果远优于其余对照体系,证实铁掺杂显著提升了生物炭对 PMS 的催化活化性能。



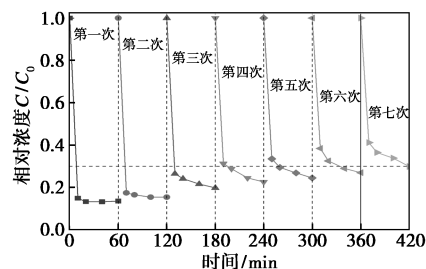
1—PMS/SDS-萘;2—BC/PMS/SDS-萘;3—Fe-BC/PMS/SDS-萘

图 8 不同催化体系对 SDS 增溶萘的降解效果对比

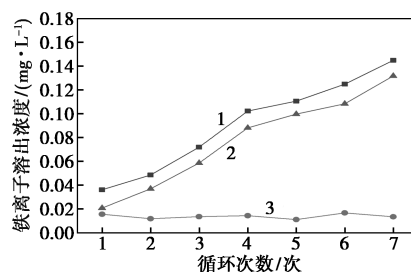
2.5 循环稳定性与铁离子溶出特性

催化剂的循环稳定性与金属溶出风险是评价其实际应用潜力的关键指标。如图 9 所示,Fe-BC 连续 7 次循环后,萘去除率仍维持在 70% 以上,无催化

活性的急剧衰减。同步测定铁离子溶出浓度发现,7 次循环后总铁溶出浓度仅为 0.145 mg/L,远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中总铁 2 mg/L 的排放限值,表明 Fe-BC 中活性铁物种与生物炭载体结合稳定,具有良好的环境安全性。



(a) 不同循环次数下 SDS 增溶萘的降解动力学曲线



1—总铁;2— Fe^{3+} ;3— Fe^{2+}

(b) 不同循环次数下的铁离子溶出浓度

图 9 Fe-BC 的循环使用稳定性与铁离子溶出特性

3 催化剂的结构表征与催化降解机制阐释

3.1 催化剂的孔结构特征(BET)

Fe-BC 的 N_2 吸附-脱附等温线如图 10 所示,属于典型的 I(b) 型等温线^[7]。低相对压力区 ($P/P_0 < 0.1$) 吸附量陡增,表明材料含有丰富的微孔;中高相对压力区吸附量缓慢上升,说明同时存在介孔与少量大孔。孔径分布结果证实,Fe-BC 整体形成了微孔-介孔-大孔复合的分级孔道结构^[8]。

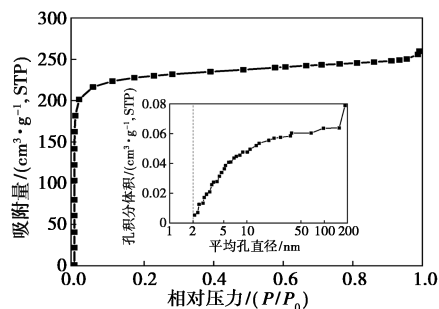


图 10 Fe-BC 的 N_2 吸附-脱附等温线与孔径分布

该分级孔道结构对催化反应具有多重正向作用:丰富的微孔为 PMS 的吸附与活化提供大量活性

位点,同时为铁原子掺杂提供边缘缺陷位点;分级孔道为反应物与产物提供通畅的扩散通道,降低传质阻力;微孔的限域效应可将萘与 PMS 分子富集在催化剂表面,显著提升局部反应物浓度,直接补偿了低温下反应物热运动减弱导致的传质损失,是体系具备低温高效特性的重要结构前提^[9]。

3.2 催化剂的表面官能团结构(FT-IR)

为分析 Fe-BC 的表面官能团组成与成键特征,采用傅里叶变换红外光谱测试对材料进行表征,结果如图 11 所示。1455 cm^{-1} 处^[10]的特征峰为芳香环 C=C 骨架的伸缩振动,说明材料经 600℃ 热解后仍保留了稳定的芳香炭结构,可为催化反应提供良好的结构稳定性。此外,在 450 cm^{-1} 处^[11]出现了明显的特征吸收峰,该峰归属于 Fe—O 键的伸缩振动,是铁氧化物与生物炭载体结合的特征标志,直接证实铁物种已成功负载于生物炭载体上。以上结果表明,制备的 Fe-BC 表面含有丰富的含氧官能团,这类官能团^[12]可为铁物种提供稳定的锚定位点,实现活性组分在生物炭载体上的均匀分散,同时可为催化反应过程提供电子传导路径。

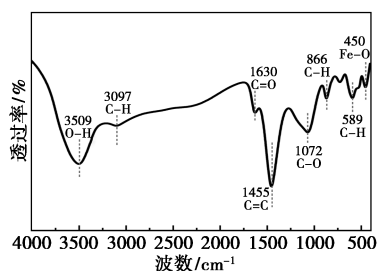


图 11 Fe-BC 的傅里叶变换红外(FT-IR)光谱图

3.3 催化剂的晶体物相结构(XRD)

为明确 Fe-BC 的晶体物相组成与晶型特征,采用 XRD 对材料进行分析,结果如图 12 所示,图谱在 $2\theta=28.2^\circ$ 处出现宽化、弥散的特征衍射峰,对应无定形碳的石墨(002)晶面,表明材料经 600℃ 热解后形成了低石墨化度的碳骨架结构^[13],图谱中同时检测出了明确的铁基晶相特征衍射峰, $2\theta=35.4^\circ$ 、 57.0° 、 62.6° 处的特征峰分别对应 Fe_3O_4 的(311)、(511)、

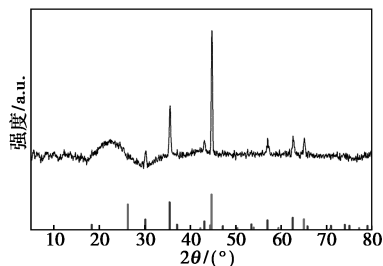
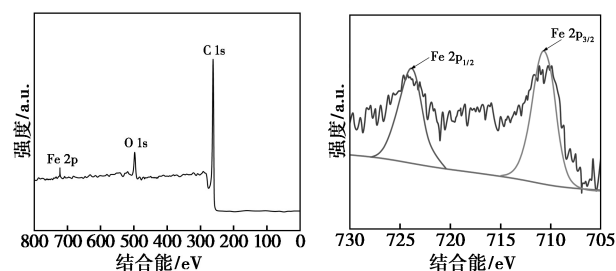


图 12 Fe-BC 的 X 射线衍射(XRD)图谱

(440) 晶面, $2\theta=44.7^\circ$ 处的强特征衍射峰对应体心立方结构 $\alpha\text{-Fe}$ 的(110)晶面,以上结果表明,在 600℃ 氮气氛围热解过程中,生物炭热解产生的还原性气氛与碳载体可将 FeCl_3 前驱体有效还原,最终在生物炭载体上形成了 $\alpha\text{-Fe}$ 与 Fe_3O_4 共存的复合铁晶相^[14],证实了铁活性组分成功负载。

3.4 催化剂的表面元素组成与价态分布(XPS)

为明确 Fe-BC 的表面元素组成、铁物种的化学价态与存在形式,对制备材料进行 XPS 表征,全谱与 Fe 2p 高分辨谱分别如图 13 所示。Fe-BC 的 XPS 全谱图中,在 284.8、532.1、711.0 eV 处出现 3 个强特征峰,分别对应 C 1s、O 1s、Fe 2p 轨道^[15],表明制备的 Fe-BC 主要由 C、O 元素组成,同时铁元素已成功负载于生物炭载体上。对 Fe 2p 的精细谱图进行分峰拟合,710.75、723.95 eV 处^[16]的 2 个特征主峰分别对应 Fe 2p_{3/2}、Fe 2p_{1/2} 轨道。XRD 中明确检出的 $\alpha\text{-Fe}$ 未在 XPS 谱图中出现明显特征峰,源于 XPS 检测深度仅为 2~5 nm,纳米零价铁在空气中易发生表面氧化,在材料表层形成铁氧化物钝化层,仅体相的零价铁可被 XRD 检出,符合铁基纳米材料的普遍表征规律^[17]。以上结果表明,Fe-BC 表面稳定共存 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} ,可为 PMS 活化提供充足的表面反应位点,为催化反应的持续进行提供了结构基础。



(a) XPS 全谱图

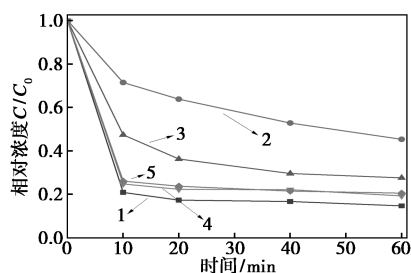
(b) Fe 2p 高分辨谱图

图 13 Fe-BC 的 X 射线光电子能谱(XPS)图

3.5 催化降解体系的活性物种鉴定

为明确 Fe-BC 活化过一硫酸盐(PMS)降解 SDS 增溶萘过程中的主导活性物种,本研究采用特异性猝灭实验进行探究。分别选取乙醇作为硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的共同猝灭剂,叔丁醇作为 $\cdot\text{OH}$ 的特异性猝灭剂,对苯醌作为超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)的特异性猝灭剂,L-组氨酸作为单线态氧($^1\text{O}_2$)的特异性猝灭剂^[18],实验结果如图 14 所示。由图 14 可知,无猝灭剂的空白体系中,反应 60 min 萘的去除率可达 85% 以上,表明 Fe-BC 可高效活化 PMS 实现萘的降解。当体系中加入乙

醇后,萘的降解受到显著抑制,反应 60 min 时萘的去除率仅为 54.65%,而加入等浓度叔丁醇后,萘的降解抑制程度明显弱于乙醇,60 min 去除率仍维持在 72.37% 左右。乙醇与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 均具有较高的反应速率常数,可同时猝灭 2 种自由基;而叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率较乙醇与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率高 3 个数量级以上,对 $\cdot\text{OH}$ 具有高度特异性。二者抑制效果的显著差异表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 均是该体系中驱动萘降解的主要活性物种,且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对降解的贡献占主导地位。当体系中分别加入对苯醌和 L-组氨酸后,萘的降解曲线与空白组基本重合,降解效率无明显下降,说明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 在该体系中对萘降解的贡献可忽略不计,非自由基反应路径并非本体系的主要降解机制。综上,Fe-BC 活化 PMS 降解 SDS 增溶萘的过程,以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 主导、 $\cdot\text{OH}$ 辅助的自由基氧化反应为核心降解机制。



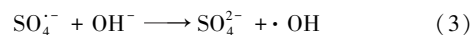
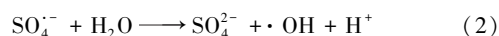
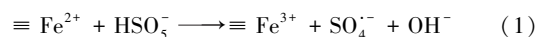
1—空白;2—乙醇;3—叔丁醇;4—苯醌;5—L-组氨酸

图 14 不同猝灭剂对 Fe-BC/PMS 体系降解 SDS 增溶萘的影响

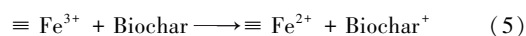
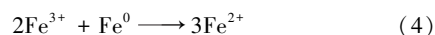
3.6 Fe-BC/PMS 体系对 SDS 增溶萘的降解机理

基于材料表征结果与活性物种鉴定结论,结合材料的限域富集效应与本征活性位点特性^[19],可明确 Fe-BC 活化 PMS 降解 SDS 增溶萘的核心降解机理,该过程以催化剂表面的非均相界面反应为主导,通过限域富集-界面活化-价态循环-靶向降解的完整闭环实现萘的高效去除。Fe-BC 的微孔限域效应将萘与 PMS 分子富集在催化剂表面,抵消 SDS 的稀释效应与空间位阻效应^[20],同时材料表面丰富的含氧官能团通过氢键、疏水作用,将包裹着萘的 SDS 胶束吸附富集到催化剂表面,大幅拉近了萘与活性位点、活性自由基的距离,为后续的靶向降解反应提供了基础^[21]。吸附在催化剂表面的 PMS 分子与 Fe-BC 表面的 Fe^{2+} 发生界面氧化还原反应,断裂 O—O 键生成强氧化性 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,同时 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,核心反应如式(1)所示,体系中生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可与水体中的 H_2O 、 OH^- 发生反应,生成 $\cdot\text{OH}$ 为体系

提供辅助氧化能力,核心反应如式(2)、(3)所示。



催化反应的持续进行依赖于 Fe^{2+} 的高效再生,体相 $\alpha\text{-Fe}$ 作为持续电子供体^[22],可将催化剂表面氧化生成的 Fe^{3+} 高效还原为 Fe^{2+} ,实现本征活性位点的再生,核心反应如式(4)所示,同时生物炭载体的芳香碳骨架与含氧官能团作为电子传导介质,通过 Fe—O—C 共价键的界面电子调控作用加速界面电子转移,辅助将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,进一步加快价态循环速率,避免了高浓度 SDS 体系中活性位点的快速失活,核心反应如式(5)所示。体系中生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 凭借长半衰期与对芳香环的高选择性^[23],扩散进入 SDS 胶束的疏水内核,靶向攻击萘分子,通过加氢、开环、断键、羧基化等一系列氧化反应^[24],将萘逐步降解为萘酚、萘醌类小分子中间产物,最终矿化为 CO_2 和 H_2O ,水相中的 $\cdot\text{OH}$ 可辅助降解游离态萘与降解中间产物。



3.7 体系低温高效特性的内在机理

常规过硫酸盐催化体系中,反应活性随温度降低显著衰减,而本研究的 Fe-BC/PMS 体系在 5~15℃ 低温下对 SDS 增溶萘的降解效果显著优于 25℃ 及以上高温条件,该反常特性由材料本征结构特性与复合体系的反应特性共同决定。常规催化体系低温失活的核心瓶颈之一是低温下反应物分子热运动减弱^[25],传质效率锐减,导致反应物与活性位点的碰撞频率大幅下降,但微孔限域效应显著提升了活性位点附近的反应物局部浓度,从动力学维度保证了反应速率。同时,Fe-BC 中 Fe—O—C 共价键^[26]可精准调控 Fe 活性位点的局域电子结构,显著降低了 PMS 活化的反应能垒,无需高温为反应提供额外能量输入,使材料在低温下仍能高效活化 PMS 生成活性自由基,从热力学维度突破了常规体系的低温活化瓶颈。本体系中 SDS 与萘的浓度差达 3 个数量级,是活性自由基的主要竞争消耗剂,根据阿伦尼乌斯方程,自由基与 SDS 的非目标猝灭副反应的速率随温度升高呈指数增长,升温虽能小幅提升自由基总生成量,但会更显著地加剧自由基与高浓度 SDS 的无效猝灭,导致可用于靶向降解萘的自由基占比大幅降低,而 5~15℃ 的低温条件可显著抑制该非目标猝灭副反应,使有限的活性自由基优

先与萘分子发生靶向反应,大幅提升了活性物种的利用效率,这是体系低温下降解效果反超高温的核心原因。此外,萘的降解完全依赖 SDS 胶束的增溶作用,低温下 SDS 的临界胶束浓度更低,胶束结构更稳定,保证了萘的有效增溶与分散^[27]。

4 结论

本研究以核桃壳为原料制备铁掺杂生物炭(Fe-BC),用于活化过一硫酸盐(PMS)处理 SDS 增溶萘废水,核心结论如下。

(1)制备的 Fe-BC 成功负载 α -Fe 与 Fe_3O_4 复合活性晶相,兼具多级孔道结构与丰富活性位点,对 SDS 增溶萘的催化降解性能远优于无铁空白生物炭。

(2)Fe-BC/PMS 体系具有低温高效特性,5~15℃下萘的降解效果显著优于 25℃及以上条件,低温下萘的去除以催化氧化过程为主,吸附贡献极小。

(3)该体系在 pH 3~11 的宽范围内均保持稳定高效的降解性能,对常见无机阴离子抗干扰能力强,循环使用稳定性良好,对多种难降解有机污染物具有广谱适用性。

(4)体系以硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)主导、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)辅助的自由基氧化为核心降解机制;低温对自由基副反应的抑制、SDS 胶束结构的稳定,结合材料本征低温活化能力,是实现反常低温高效降解的核心原因。

参考文献

- [1] 薛罡.论纺织印染废水低碳治理[J].工业水处理,2024,44(1):1-8.
- [2] McCarrick S, Cunha V, Zapletal O, *et al.* In vitro and in vivo genotoxicity of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environmental Pollution, 2019, 246: 678-687.
- [3] Zhang R Z, Fang X B. Comparison of naphthalene degradation by hydrogen peroxide, nano-calcium peroxide, peroxydisulfate, and peroxymonosulfate in the Fe(II)-citric acid catalytic environments[J]. Water Science & Technology, 2024, 24(1): 71-83.
- [4] 张慧, 张成武, 付玉丰, 等. 十二烷基硫酸钠对热活化过硫酸盐降解萘的影响[J]. 中国环境科学, 2023, 43(6): 2864-2873.
- [5] 郭彦秀, 李旭光, 侯太磊, 等. 生物炭基材料活化过一硫酸盐降解有机污染物的研究进展[J]. 环境科学研究, 2021, 34(4): 936-944.
- [6] Wei L M, Zhang Y, Chen S W, *et al.* Synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes- FePO_4 composite from phosphate residue and its application as effective Fenton-like catalyst for dye degradation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 76: 188-198.
- [7] Nguyen T H A, Oh S Y. Oxidation of phenol by persulfate activated by zero-valent iron-biochar composites[J]. Chemical Engineering Communications, 2022, 209(11): 1542-1552.
- [8] 朱利中, 杨坤, 许高金. 对硝基苯酚在沉积物上的吸附特征—吸附等温线和吸附热力学[J]. 环境科学学报, 2001, 21(6): 674-678.
- [9] Lu Y, Qi C, Peng G, *et al.* Iron-based biochar for efficient persulfate activation and sulfamethoxazole degradation[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2025, 26(20): 9971.
- [10] Chen C, Yuan Z, Sun S, *et al.* Remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil by using activated persulfate with carbonylated activated carbon supported nanoscale zero-valent iron[J]. Catalysts, 2024, 14(5): 311.
- [11] Zang T C, Wang H, Liu Y H, *et al.* Fe-doped biochar derived from waste sludge for degradation of rhodamine B via enhancing activation of peroxymonosulfate[J]. Chemosphere, 2020, 261: 127616.
- [12] Wang J, Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502-1517.
- [13] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: Science and technology[M]. London: Earthscan, 2009.
- [14] Zou X, Zhai M, Liu G N, *et al.* In-depth understanding of the microscopic mechanism of biochar carbonaceous structures during thermochemical conversion: Pyrolysis, combustion and gasification[J]. Fuel, 2024, 361: 130732.
- [15] Zou J, Li X, Wang Y, *et al.* Iron-modified biochar for peroxymonosulfate activation in water decontamination: A review[J]. Chemosphere, 2022, 303: 135091.
- [16] Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(8): 2441-2449.
- [17] Liu H, Lu X, Yue Y, *et al.* Peroxymonosulfate activation by Fe-N co-doped biochar for enhanced degradation of high concentration tetracycline: Radical and non-radical pathways[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 67: 106260.
- [18] Han M G, Wang Q Y, Yu F X, *et al.* Efficient degradation of 2,4-dichlorophenol in groundwater using persulfate activated by nitrogen-doped biochar-supported nano zero-valent iron[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 458: 140192.
- [19] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13): 3705-3712.
- [20] Liang C, Guo Y. Surfactant effects on persulfate oxidation of trichloroethylene[J]. Environmental Engineering Science, 2011, 28(10): 731-737.
- [21] 于钰霄, 曹祺. 生物炭负载铁锰氧化物活化过硫酸氢钾降解罗丹明 B[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2024, 46(7): 127-136.
- [22] 王一臣. 生物炭载纳米零价铁活化过硫酸盐降解土壤中萘的实验模拟研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2024.
- [23] Zeng Y, Wang Z W, Xu P, *et al.* Fenton chemistry rising star: Iron oxychloride[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2024, 518: 216051.
- [24] Chen Y F, Miller C J, Collins R N, *et al.* Key considerations when assessing novel Fenton catalysts: Iron oxychloride (FeOCl) as a case study[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(19): 13317-13325.
- [25] Ye J P, Song Y X, Xu H, *et al.* Biosynthesized amorphous FeS /biochar composite for enhanced Fenton-like degradation of sulfamethoxazole[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, 527: 171606.
- [26] Zhuang Y L, Haderlein S B, Lutze H V, *et al.* Persulfate activation by biochar for trace organic contaminant removal from urban stormwater[J]. Water Research, 2025, 284: 123921.
- [27] 赵国玺, 朱步瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003. ■