

综述

# 污泥生物炭基催化剂在高级氧化水处理的应用

陈冠益<sup>1,3</sup>, 余洋<sup>2</sup>, 李宁<sup>1\*</sup>, 颜蓓蓓<sup>1</sup>, 侯立安<sup>1,4</sup>

(1. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300350; 2. 天津大学 国际工程师学院, 天津 300350; 3. 天津商业大学 机械工程学院, 天津 300134; 4. 西安高新技术研究所, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 污泥作为污水处理过程的残留物, 含有多种重金属、有机物以及微生物等污染物, 严重危害环境和人体健康。污泥衍生的生物炭基材料具有优良的孔隙结构、表面电荷分布以及含氧基团, 在高级氧化水处理领域显示出极大潜力。目前, 多种污泥生物炭基催化剂成功应用于光催化、过硫酸盐活化以及芬顿等氧化体系, 显示出较高催化活性。系统地总结了污泥生物炭基材料的制备方法; 全面阐述其不同氧化体系的应用及作用机理。指出未来污泥生物炭基催化剂的稳定性需进一步增强, 以防所含重金属等污染组分释放; 同时, 污泥生物炭在动态连续流反应器中的催化活性和循环再生能力需进一步考察, 以增强实际工业化应用潜力。

**关键词:** 污泥生物炭; 高级氧化; 水处理

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 01-0047-09

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



## Application of sludge biochar-based catalysts in advanced oxidation processes for water treatment

CHEN Guanyi<sup>1,3</sup>, YU Yang<sup>2</sup>, LI Ning<sup>1\*</sup>, YAN Beibei<sup>1</sup>, HOU Li'an<sup>1,4</sup>

(1. School of Environmental Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. Tianjin International Engineering Institute, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 3. School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China; 4. Xi'an High-Tech Institute, Xi'an 710025, Shaanxi, China)

**Abstract:** Sludge, as the residue after sewage treatment, contains various heavy metals, organic matter and microorganisms, which is seriously harmful to the environment and human health. Sludge-derived biochar-based materials exhibit promising application prospect in the field of advanced oxidation processes for water treatment due to their favorable porous structure, excellent surface charge distribution and abundant oxygen-containing functional groups. At present, multiple sludge biochar-based catalysts with high catalytic activity have employed successfully in the photocatalysis, persulfate activation and Fenton oxidation systems. Herein, the preparation methods of sludge biochar-based materials are summarized systematically. In addition, the application and mechanisms of sludge biochar-based catalysts in different oxidation systems are analyzed comprehensively. It is pointed out that the stability of sludge biochar-based catalysts should be further enhanced to prevent the release of heavy metals and other contaminants in the future. Meanwhile, the catalytic activity and recyclability of sludge biochar-based catalysts in the continuous-flow reactor should be further investigated to enhance the potential of practical industrial application.

**Key words:** sludge biochar; advanced oxidation processes; water treatment

随着经济社会的快速发展, 污泥产量逐年增加。近 5 年来, 中国污泥年产量由 2015 年的 3359 万 t 增加至 2019 年超过 6000 万 t (均以含水率 80.0% 计)<sup>[1-2]</sup>。污泥中含有的重金属、难降解有机物、微生物等, 对环境以及人体具有毒害作用<sup>[3]</sup>。同时,

污泥中营养物质丰富, 对其安全处置和资源化利用就显得尤为重要。由污泥热解制得的生物炭具有较大的比表面积、稳定的孔隙结构、丰富的表面官能团、良好的表面电荷负载等, 在高级氧化水处理领域表现出较大的应用潜力<sup>[4]</sup>。

收稿日期: 2021-07-17; 定用日期: 2021-09-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210730

基金项目: 深圳市国际合作研究项目 (GJHZ20200731095801005)

作者简介: 陈冠益 (1970—), 男, 教授, E-mail: chen@tju.edu.cn。联系人: 李宁 (1989—), 男, 副教授, E-mail: liningec@tju.edu.cn。

高级氧化水处理,即应用光催化氧化、芬顿氧化、过硫酸盐氧化、臭氧氧化、电化学氧化、声化学氧化等高级氧化工艺产生的活性氧物种进行污染物降解或水体消毒,实现水体净化<sup>[5]</sup>。其中,光催化体系采用金属氧化物或硫化物半导体材料(如 TiO<sub>2</sub>、ZnO、CdS、SnO<sub>2</sub> 等)吸收光能,激发电子空穴对,进而产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和超氧自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ),氧化降解水中污染物<sup>[6]</sup>。相比之下,芬顿体系则多采用 Fe 基催化材料(如 Fe<sup>0</sup>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>C 等),通过均相和非均相反应活化过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)产生 $\cdot\text{OH}$ ,参与污染物降解<sup>[7]</sup>。而过硫酸盐体系中,通过多种活化方式(如碱、热、光辐射、过渡金属、碳质材料)可激活过硫酸盐产生硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ),其氧化还原电位和半衰期均高于 $\cdot\text{OH}$ ,水处理效果更加显著<sup>[8]</sup>。

生物炭具有石墨化碳、表面含氧基团和缺陷结构等多种活性位点,在本课题组最近的报道中,所制备的改性生物炭已成功应用于活化过硫酸盐降解磺胺甲噁唑<sup>[9-10]</sup>。同样,污泥含有大量的碳、铁、硅、铝以及其他多种金属和非金属元素。通过热转化制备的污泥生物炭基材料具有大比表面积、金属相结构以及多种催化活性位点<sup>[11]</sup>,已广泛应用于光催化氧化、过硫酸盐氧化、芬顿氧化等体系中,实现水体中难降解有机物的高效去除(如图 1 所示)<sup>[12]</sup>。然而,污泥生物炭基催化剂的可回收性差、重金属浸出等问题亟待解决。目前,尚缺乏污泥生物炭基催化剂在高级氧化水处理中应用的系统总结报道。因此,本文对污泥生物炭基催化剂进行系统性总结,有利于开发新型高效生物炭基材料,促进其在高级氧化水处理中的应用;同时,有利于实现废物利用、以废治废,具有环境及经济双重效益。本文主要总结了污泥生物炭基催化剂的制备方法及其在高级氧化水处理中的应用,帮助研究人员了解污泥生物炭基催化剂的应用现状。

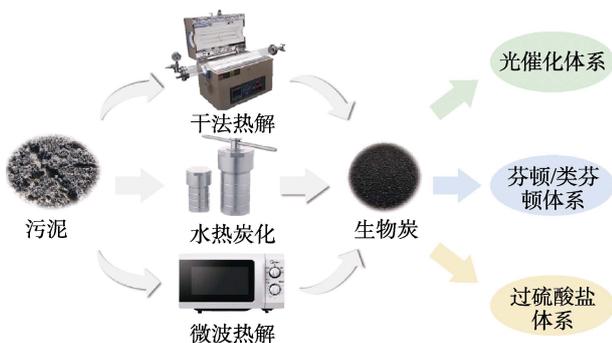


图 1 污泥生物炭基催化剂在高级氧化体系中的应用  
Fig. 1 Application of sludge biochar-based catalysts in advanced oxidation processes

## 1 污泥生物炭基催化剂的制备方法

生物炭是指生物质原料在缺氧或无氧条件下加热脱氢炭化生成的多孔富碳固体材料,可用作催化剂或载体<sup>[13]</sup>。污泥作为生物炭的制备原料之一,具有大量的碳、铁、硅、铝以及其他多种金属和非金属元素,所衍生的污泥生物炭基材料具有大比表面积、金属相结构以及多种催化活性位点,已引起广泛关注。污泥生物炭可通过多种途径制备,包括干法热解(300~1000 °C)、湿法热解(180~250 °C)、微波热解和烘焙(200~300 °C)。其中,烘焙法制备的生物炭催化活性低,以下侧重介绍干法热解、湿法热解和微波热解。此外,在上述污泥生物炭制备过程中添加活性组分,可制备改性的污泥生物炭基催化剂。

干法热解是传统的生物炭制备方法,即在干燥无氧条件下加热原材料制备生物炭。干法热解过程的主要影响因素为热解温度、升温速率以及热解气氛。热解温度会影响污泥生物炭的形态、理化性质与产率。热解温度升高,生物炭石墨化程度、电导率以及孔隙率升高,稳定性增强,生物炭中铁、锌等微量元素的附着性增强<sup>[14]</sup>,有利于提高催化活性;同时高温过程产生的气体有助于促进生物炭表面多孔结构的形成。然而,过高的热解温度可降低生物炭的产率,减少表面官能团的数量<sup>[15]</sup>。根据升温速率的不同,热解可分为慢速热解与快速热解。慢速热解的加热速率在 0.1~1.0 °C/s,加热过程中原料发生吸热转化,产生气体与大量生物炭。快速热解(100 °C/s 以上)过程产生较少的热解气与生物炭<sup>[16]</sup>。通常,氮气(N<sub>2</sub>)和氩气(Ar)用于生物炭制备过程的保护气,而使用 CO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 等反应性气氛可改善生物炭表面化学组成。如 CO<sub>2</sub> 气氛下热解可增大生物炭的比表面积和含氧基团数量<sup>[17]</sup>; NH<sub>3</sub> 气氛下可改善生物炭表面孔隙结构,促进微孔结构生成,制备分层多孔的氮掺杂生物炭材料<sup>[18]</sup>。然而,对于污水经生物-芬顿处理产生的铁泥,采用干法热解制备的生物炭中铁存在形式多为三价铁,催化活性较差;ZHANG 等<sup>[19]</sup>则采用水热炭化法,制备出含 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的磁性污泥生物炭(MBC),催化活性显著增强。

湿法热解即水热炭化法,该技术以亚临界水为介质将生物质原料转化为含碳产品<sup>[20]</sup>。通常,污泥在 180~250 °C 下水热炭化 1~24 h,可产生 36.0%~72.0%的生物炭<sup>[21]</sup>。水热炭化无需干燥原料、能耗低、环境效益高<sup>[22]</sup>。经水热炭化制备的污泥生物炭的炭化程度较低<sup>[19]</sup>。通过混合铁质污泥(芬顿处理单元产生的含铁污泥)和生物污泥可改善炭化程度,

同时改善污泥生物炭的比表面积和孔径分布<sup>[19]</sup>。对于重金属含量高的工业污泥, 采用干法热解不仅需要污泥进行预处理脱水, 而且需要提高热解温度以稳定重金属<sup>[23]</sup>。相比之下, 水热炭化则无需污泥预处理脱水, 在较低温度下即可将重金属稳定在固相生物炭中<sup>[24]</sup>。

不同方法制备的生物炭, 其微观结构或性质存在差异, 相应的催化活性有所不同。如传统热解过程, 升高热解温度可显著提高生物炭石墨化程度、电导率以及孔隙率; 同时促进金属元素的附着<sup>[14]</sup>。这些活性位点的增多可提高生物炭催化活性, 如石墨化程度升高可增强活化过硫酸盐能力; 电导率的升高可改善生物炭表面电子传递过程, 增强污染物与氧化剂的相互作用; 孔隙率提高可改善吸附过程; 金属活性位点增多可直接诱导氧化剂分解, 促进活性物种的生成。相比之下, 水热炭化法制备的生物炭, 含氧基团更多、比表面积较小以及炭化程度较低<sup>[22]</sup>, 催化活性相对较差。

微波热解法通过将电磁能转化为热能从而热解制备生物炭。微波热解直接从原料内部进行加热, 更加均匀高效。微波吸收剂(一种可增加原料对微波吸收能力的物质)对微波加热有很大影响, 通常水可作为微波吸收剂。因此对于含水率较高的污泥, 采用微波热解制备生物炭可减少污泥干化过程的能耗<sup>[25-28]</sup>。相比于传统干法热解, 微波热解生物炭具有更高的比表面积和孔隙体积<sup>[29]</sup>。然而, 微波热解需外加金属或炭基吸收剂, 以达到所需的加热速率和热解温度, 这将影响生物炭的组成<sup>[29-31]</sup>。

污泥生物炭的改性旨在通过物理化学方法, 调整生物炭表面理化性质, 达到增强其催化活性的作用。其中, 化学方法包括酸碱改性和金属氧化物改性。如 MIAN 等<sup>[32]</sup>将制备出的污泥生物炭用 KOH、NH<sub>4</sub>OH 或 HCl 溶液改性, 发现改性后的生物炭比表面积增大, 催化活性显著提高。ZHANG 等<sup>[19]</sup>通过预混合铁泥和生物污泥进行共热解制备出含铁污泥生物炭, 应用于芬顿体系催化降解亚甲基蓝, 去除率可达 80.0%以上。物理方法如调整反应气氛, 同样可改善生物炭结构。在 CO<sub>2</sub> 气体下热解, 可促进微孔结构生成<sup>[17]</sup>; NH<sub>3</sub> 条件下热解, 可在生物炭表面引入含氮基团, 增强催化活性<sup>[18]</sup>。因此, 可通过物理化学方法定向设计污泥生物炭表面结构, 以增强其在高级氧化体系中的催化活性。

## 2 污泥生物炭基催化剂在高级氧化水处理中的应用

### 2.1 光催化体系

光催化过程可生成强氧化性的自由基, 有效分解环境中存在的多种有机污染物, 广泛用于水污染修复。基于污泥生物炭的大比表面积以及丰富的含氧官能团等优势, 可通过促进吸附、表面电子转移增强光催化活性。如表 1 所示, 多种污泥生物炭基 TiO<sub>2</sub> 光催化剂成功用于水中污染物的去除。然而, 目前仍需增强污泥生物炭基光催化剂的可见光响应性, 简化制备过程, 深入探究光催化组分与生物炭的协同作用机制。

表 1 污泥生物炭基催化剂在光催化体系中的应用  
Table 1 Application of sludge biochar-based catalysts in photocatalytic system

催化剂名称	催化剂制备方法	污染物	水处理反应条件	去除率/%	活性物种	参考文献
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>RM</sub>	N <sub>2</sub> 气氛, 800 °C 热解 3 h	亚甲基蓝	320 ~ 390 nm 紫外光, <i>c</i> (亚甲基蓝)=78.2 μmol/L, <i>ρ</i> (TiO <sub>2</sub> )=0.5 g/L, <i>ρ</i> (AC <sub>RM</sub> )=0.05 g/L, <i>t</i> =60 min	100.0	•OH 和 O <sub>2</sub> •	[33]
SS-Ti-700	混合 TiOSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O 与脱水污泥水热反应后, 产物于马弗炉中 700 °C 煅烧 5 h	对硝基苯酚	>400 nm 可见光, <i>ρ</i> (对硝基苯酚)=35 mg/L, <i>ρ</i> (SS-Ti-700)=1 g/L, <i>t</i> =10 h	92.9	•OH	[34]
TiO <sub>2</sub> /Fe/Fe <sub>3</sub> C-生物炭	将不同比例的污泥、FeCl <sub>3</sub> 、Ti(OBu) <sub>4</sub> 、壳聚糖和戊二醇等混合后, 经过絮凝、过滤和干燥后, 将产物在 N <sub>2</sub> 气氛下 800 °C 热解 1 h	亚甲基蓝	模拟日光, <i>ρ</i> (亚甲基蓝)=200 mg/L, <i>ρ</i> (催化剂)=1 g/L, pH=6.7, <i>t</i> =300 min	96.0	O <sub>2</sub> •	[35]

注: TiO<sub>2</sub>-AC<sub>RM</sub> 为 TiO<sub>2</sub> 掺杂市政污水污泥炭; SS-Ti-700 为钛掺杂污水污泥生物炭; TiO<sub>2</sub>/Fe/Fe<sub>3</sub>C-生物炭为 TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>C 复合生物炭。

MATOS 等<sup>[33]</sup>首次将市政污泥与商业 TiO<sub>2</sub> 混合热解制备出 TiO<sub>2</sub>-AC<sub>RM</sub> 复合光催化剂, 紫外光照射下, 60 min 可完全去除亚甲基蓝。生物炭中含铁组

分(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>C)显著增强了 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。类似地, YUAN 等<sup>[34]</sup>以污泥为载体, 原位合成污泥生物炭基 TiO<sub>2</sub> 光催化剂(SS-Ti-700), 可见光下,

10 h 可去除 92.9% 的对硝基苯酚。源于污泥的  $\text{SiO}_2$  组分通过形成  $\text{Si—O—Ti}$  键增加吸附位点以及改善  $\text{TiO}_2$  带隙结构, 增强光催化活性; 此外, 污泥中多种过渡金属元素(铁、铜和铬)原位掺杂至  $\text{TiO}_2$  中, 增强其可见光响应性。MIAN 等<sup>[35]</sup>通过污水污泥和铁钛浸渍的壳聚糖共热解制得新型  $\text{TiO}_2/\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ -生物炭复合材料, 可见光照射下对亚甲基蓝的去除率达 96%。

综上, 污泥生物炭为载体的  $\text{TiO}_2$  光催化剂在水体污染物去除方面取得了良好成效。污泥生物炭增强光催化作用机制如图 2 所示: (1) 污泥生物炭的较大比表面积避免了  $\text{TiO}_2$  颗粒的聚集, 同时, 其多孔结构以及表面官能团可通过氢键、 $\pi$ - $\pi$  相互作用等方式促进污染物吸附至催化剂表面, 此外, 石墨化结构能够使得生物炭作为电子转移介质促进电子-空穴对分离; (2) 污泥中的无机组分, 如  $\text{SiO}_2$ 、过渡金属等, 经热解后与  $\text{TiO}_2$  相互作用, 缩小  $\text{TiO}_2$  的带隙, 增强了电子-空穴对的分离效率。

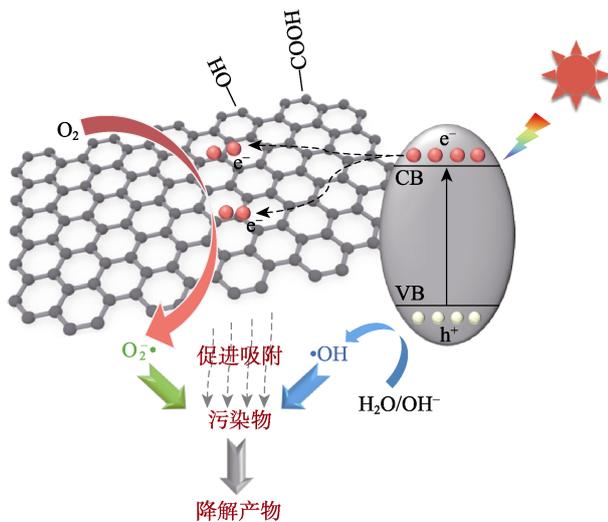
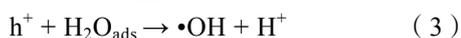
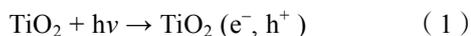


图 2 污泥生物炭在光催化体系中的作用机制

Fig. 2 Mechanism of sludge-based biochar in photocatalytic system

如式 (1) ~ (4) 所示, 带隙减小的  $\text{TiO}_2$  吸收可见光, 激发产生导带电子 ( $e^-$ ) 和价带空穴 ( $h^+$ ); 同时, 掺入的金属作为杂质能级也可被光能量激发产生电子跃迁进入导带; 空穴和表面吸附的水 ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ ) 或氢氧根 ( $\text{OH}^-_{\text{ads}}$ ) 反应生成  $\cdot\text{OH}$ , 而电子和表面  $\text{O}_2$  结合生成  $\text{O}_2\cdot^-$ ; 最终,  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2\cdot^-$  活性物种攻击表面吸附的污染物, 使其氧化分解。



## 2.2 芬顿体系

传统的芬顿体系是基于  $\text{Fe}^{2+}$  在 pH 为 2.5~3.0 的条件下, 活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生高氧化性的  $\cdot\text{OH}$  (氧化电位  $E_0=2.80 \text{ V}$ )<sup>[36]</sup> 来降解污染物。然而, pH 适应范围窄、铁基污泥产生量大、难以回收利用等缺点, 限制了均相芬顿体系的实际应用。非均相类芬顿体系在较大 pH 范围内可有效降解污染物, 且催化剂可回收再利用, 受到了研究人员的广泛关注。污泥生物炭含有多种铁基矿物, 是有前景的非均相类芬顿催化剂, 已成功用于多种污染物的去除。污泥生物炭中的含铁组分作为主要的活性位点受到研究人员的关注, 但却忽略了表面含氧官能团、缺陷结构、持久性自由基等位点对  $\text{H}_2\text{O}_2$  活化的影响。因此, 应更全面关注生物炭表面多种活性位点与芬顿体系降解效果之间的对应关系, 充分发挥生物炭在芬顿体系的作用潜力。

表 2 总结了不同污泥生物炭在类芬顿体系中降解水体污染物的应用。生物炭表面铁位点在类芬顿体系中发挥关键作用。如 LI 等<sup>[37]</sup>制备的污泥生物炭 (SBC) 含有丰富的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{P}$  位点, 协同吸附和  $\text{H}_2\text{O}_2$  活化过程, 在 pH=4.0 时对环丙沙星 (CIP) 去除率达 90%。此外,  $\text{Fe}^0$ 、 $\text{Fe}_{0.95}\text{C}_{0.05}$ 、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等铁位点能够同时引发均相与非均相类芬顿反应, 促进污染物的降解。如 GAN 等<sup>[38]</sup>制备的污泥富铁生物炭表面  $\text{Fe}^0$  和  $\text{Fe}_{0.95}\text{C}_{0.05}$  位点可通过浸出的  $\text{Fe}^{2+}$  引发芬顿反应, 而  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  位点则通过表面低价态 Fe 直接参与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的活化。同时, 铁位点能够增强污泥生物炭的稳定性。ZHANG 等<sup>[19]</sup>将生物污泥与铁基污泥混合制备了 MBC。生物炭与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  之间的强化学键合作用显著增强 MBC 的稳定性与可重复利用性, 经 5 次循环对亚甲基蓝的去除率达 98%。除铁位点外, 生物炭表面持久性自由基 (PFRs) 同样能够激活  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。HUANG 等<sup>[39]</sup>发现, 污泥生物炭表面 PFRs 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生单电子转移产生  $\cdot\text{OH}$ , 对三氯乙烯的去除率达 83.0%。

此外, 光芬顿技术可用于强化污染物的去除<sup>[36]</sup>。如王文刚等<sup>[40]</sup>利用脱水污泥基铁炭复合催化剂, 通过光芬顿降解罗丹明 B。紫外光、催化剂和  $\text{H}_2\text{O}_2$  三者相互作用, 实现罗丹明 B 的完全去除。同时, 光的引入能够诱导光催化反应, 协同芬顿反应加速污染物去除。如 MIAN 等<sup>[35]</sup>制备出污泥衍生的  $\text{TiO}_2/\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ -生物炭并用于光芬顿体系降解亚甲基蓝。吸附、光催化以及非均相类芬顿反应共同实现亚甲基蓝的高效去除。

表 2 污泥生物炭基催化剂在芬顿和类芬顿体系中的应用  
Table 2 Application of sludge biochar-based catalysts in Fenton system

催化剂名称	催化剂制备方法	污染物	水处理反应条件	去除率 /%	活性物种	参考文献
SBC	污泥和高岭土以 $m(\text{污泥}) : m(\text{高岭土})=8 : 1$ 混合, 随后加入水[ $w(\text{水})=20\%$ ] 进行球磨, 通过月桂基硫酸钠表面活性剂调整后得到混合浆料, 并于 $\text{N}_2$ 气氛下 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 30 min	环丙沙星	$\rho(\text{环丙沙星})=10\text{ mg/L}$ , $\rho(\text{SBC})=0.2\text{ g/L}$ , $c(\text{H}_2\text{O}_2)=10\text{ mmol/L}$ , $\text{pH}=4.0$ , $t=240\text{ min}$	90.0	$\bullet\text{OH}$ 和 $\text{O}_2\bullet$	[37]
污水污泥生物炭	将污泥样品在 $\text{N}_2$ 气氛下, 以 300 W 的微波功率辐照 30 min	三氯乙烯	$\rho(\text{三氯乙烯})=10\text{ mg/L}$ , $\rho(\text{生物炭})=0.5\text{ g/L}$ , $c(\text{H}_2\text{O}_2)=20\text{ mmol/L}$ , $\text{pH}=3.1$ , $t=120\text{ min}$	83.0	$\bullet\text{OH}$	[39]
生物炭-芬顿-RM	原污泥通过赤泥和芬顿试剂脱水处理后, 在 $\text{N}_2$ 气氛下 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 60 min	4-氯苯酚	$c(4\text{-氯苯酚})=0.78\text{ mmol/L}$ , $\rho(\text{生物炭})=2\text{ g/L}$ , $c(\text{H}_2\text{O}_2)=20\text{ mmol/L}$ , $\text{pH}=2.0$ , $t=120\text{ min}$	100.0	$\bullet\text{OH}$	[38]
MBC	铁基污泥和生物污泥按照 $m(\text{铁泥}) : m(\text{生物污泥})=1 : 2$ 混合后, 进行水热炭化, 抽滤收集产物并在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 下冷冻干燥 24 h	亚甲基蓝	$\rho(\text{亚甲基蓝})=100\text{ mg/L}$ , $\rho(\text{生物炭})=1\text{ g/L}$ , $c(\text{H}_2\text{O}_2)=1\text{ mL/L}$ , 酸性 $\text{pH}$ , $t=12\text{ min}$	98.0	$\bullet\text{OH}$	[19]
$\text{TiO}_2/\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ -生物炭	将不同比例的污泥、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 、壳聚糖和戊二醇等混合后, 经过絮凝、过滤和干燥后, 将产物在 $\text{N}_2$ 气氛下 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热解 1 h	亚甲基蓝	模拟日光, $\rho(\text{亚甲基蓝})=200\text{ mg/L}$ , $\rho(\text{催化剂})=1\text{ g/L}$ , $c(\text{H}_2\text{O}_2)=0.85\text{ mol/L}$ , $\text{pH}=6.7$ , $t=300\text{ min}$	$\sim 98.4$	$\bullet\text{OH}$ 和 $\text{O}_2\bullet$	[35]
$\text{Fe}/\text{C}$ -850	将 $\text{FeCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和污泥混合不同比例干燥后于 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h	对硝基苯酚 罗丹明 B	紫外光, $\rho(\text{对硝基苯酚})=50\text{ mg/L}$ , $\rho(\text{催化剂})=1/3\text{ g/L}$ , $c(\text{H}_2\text{O}_2)=6.5\text{ mmol/L}$ , $t=30\text{ min}$	$\sim 99.0$ $\sim 100.0$	$\bullet\text{OH}$ $\bullet\text{OH}$	[40]

注: SBC 为污水污泥生物炭; 生物炭-芬顿-RM 为芬顿-赤泥复合改性生物炭;  $\text{Fe}/\text{C}$ : 污泥基铁炭复合材料。

总之, 污泥生物炭所含丰富的铁组分是主要的芬顿反应活性位点。同时, 污泥生物炭表面的 PFRs 也在  $\text{H}_2\text{O}_2$  活化过程中起到重要作用。污泥生物炭的类芬顿反应机制如图 3 所示: (1) 非均相反应: 表面多价态铁位点直接活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\bullet\text{OH}$ , 式 (5) ~ (7), 其中  $\equiv\text{Fe}$  代表催化剂表面分布的铁位点; (2) 均相反应: 酸性条件下, 表面浸出的  $\text{Fe}^{2+}$  活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\bullet\text{OH}$ , 式 (8) ~ (12); (3) 表面 PFRs 通过单电子转移过程直接活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\bullet\text{OH}$ ; (4) 光芬顿体系中, 光辐射可促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解并产生  $\bullet\text{OH}$ , 同时也能改善  $\text{Fe}^{2+}$  的再生, 式 (13)、(14)。(5)  $\bullet\text{OH}$  作为芬顿体系中主导的活性物种, 攻击污染物使其分解。此外, 污泥生物炭的多孔结构和大比表面积能够促进污染物的吸附, 进一步增强污染物的去除效果。

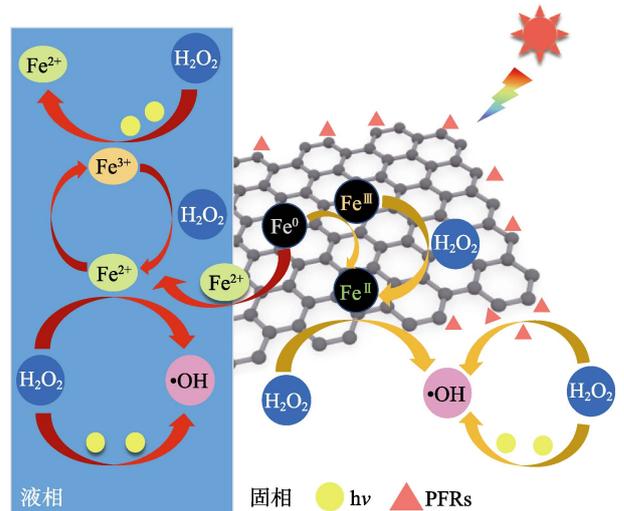
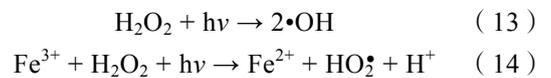
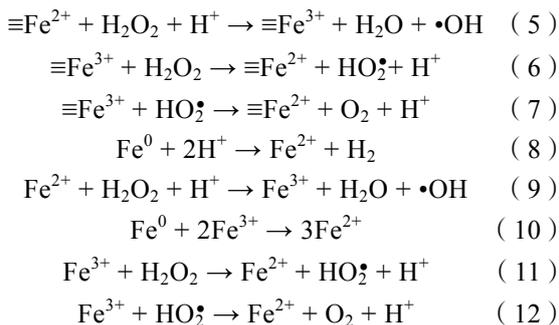


图 3 污泥生物炭在芬顿体系的作用机制  
Fig. 3 Mechanism of sludge-based biochar in Fenton system

### 2.3 过硫酸盐体系

过硫酸盐氧化技术是基于过硫酸盐活化实现污染物的降解。过硫酸盐包括过一硫酸盐 (PMS) 与过二硫酸盐 (PDS)。过硫酸盐氧化体系可产生硫酸根自由基 ( $\text{SO}_4\bullet^-$ ), 具有更长的半衰期 ( $t_{1/2}=40\text{ }\mu\text{s}$ )

和更高的氧化电位 ( $E_0=2.5\sim 3.1\text{ V}$ )。此外, 过硫酸盐氧化体系可通过非自由基路径选择性降解污染物, 能够降低水体中背景物质对催化效率的影响。表 3 汇总了各种污泥生物炭基催化剂应用于过硫酸盐体系降解水中污染物的研究。污泥生物炭表面氮

位点、金属位点、缺陷结构、含氧基团等已证实可有效活化过硫酸盐, 而如何通过定向调控表面位点组成以控制特定活性物种的生成, 来应对复杂废水背景组分干扰、提高污染物选择性降解潜力, 仍是未来研究的挑战。

表 3 污泥生物炭基催化剂在过硫酸盐体系中的应用  
Table 3 Application of sludge biochar-based catalysts in persulfate system

催化剂名称	催化剂制备方法	污染物	水处理反应条件	去除率/%	活性物种	参考文献
Fe <sup>0</sup> /Fe <sub>3</sub> C-SDBC	铁污泥在 Ar 气氛中于 600 °C 下热解 1.5 h, 升温速率为 4 °C/min	环丙沙星	$\rho$ (环丙沙星)=10 mg/L, $c$ (催化剂)=0.05 mmol/L, $c$ (PMS)=1.6 mmol/L, $t$ =60 min	99.0	•OH, SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup> 、O <sub>2</sub> <sup>-•</sup> 和 <sup>1</sup> O <sub>2</sub>	[41]
Fe-ADSBC	厌氧消化污泥在 N <sub>2</sub> 气氛中于 600~1000 °C 下热解 1.5 h	磺胺二甲嘧啶	$\rho$ (磺胺二甲嘧啶)=20 mg/L, $\rho$ (催化剂)=0.2 g/L, $c$ (PDS)=6 mmol/L, $t$ =180 min	100.0	•OH 和 SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup>	[27]
SDBC	污泥在 N <sub>2</sub> 气氛中于 600 °C 下热解 1.5 h, 升温速率为 10 °C/min	双酚 A	$\rho$ (双酚 A)=20 mg/L, $\rho$ (催化剂)=2 g/L, $c$ (PDS)=3 mmol/L, $t$ =80 min, 超声功率 60 W	98.0	•OH 和 SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup>	[42]
CoO/Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> @N-S-BC	污泥经化学处理后, 在 N <sub>2</sub> 气氛中于 500 °C 下热解 2 h, 升温速率为 10 °C/min; 随后, 再次于 700 °C 下热解 2 h, 升温速率为 10 °C/min	磺胺甲噁唑	$\rho$ (磺胺甲噁唑)=20.24 mg/L, $\rho$ (催化剂)=0.2 g/L, $c$ (PMS)=1.6 mmol/L, $t$ =10 min	100.0	•OH 和 SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup>	[44]
SDBC	污水污泥在 Ar/NH <sub>3</sub> 气氛中于 400~800 °C 下热解 6 h, 升温速率为 5 °C/min	双酚 A	$\rho$ (双酚 A)=10 mg/L, $\rho$ (催化剂)=0.2 g/L, $\rho$ (PMS)=0.1 g/L, $t$ =30 min	80.0	<sup>1</sup> O <sub>2</sub> (TOC)	[46]
HTC-SDBC	污泥经 150~270 °C 水热反应 8 h 后, 过滤干燥后在 Ar 气氛中于 500~800 °C 下热解 3 h, 升温速率为 2 °C/min	双酚 A	$\rho$ (双酚 A)=100 mg/L, $\rho$ (催化剂)=0.2 g/L, $\rho$ (PMS)=250 mg/L, $t$ =20 min	100.0	<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	[47]
SDBC	污泥混合一定尿素后, 在 N <sub>2</sub> 气氛中于 700 °C 下热解 2 h	磺胺甲噁唑	$c$ (磺胺甲噁唑)=40 μmol/L, $\rho$ (催化剂)=2.0 g/L, $c$ (PDS)=1.5 mmol/L, $t$ =180 min	94.6	<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	[49]
ADSBC	厌氧消化污泥在 N <sub>2</sub> 气氛中于 400~1000 °C 下热解 1.5 h, 升温速率为 10 °C/min	磺胺噻唑	$\rho$ (磺胺噻唑)=20 mg/L, $\rho$ (催化剂)=0.5 g/L, $c$ (PDS)=10 mmol/L, $t$ =90 min	100.0	电子转移过程	[48]
NH <sub>3</sub> -SDBC600-KOH	污泥经 NH <sub>4</sub> OH 处理后在 N <sub>2</sub> 气氛中于 500~800 °C 下热解 3 h, 升温速率为 2 °C/min, 后续进一步通过 KOH 化学处理	酸性橙 7	$\rho$ (酸性橙 7)=20 mg/L, $\rho$ (催化剂)=0.4 g/L, $\rho$ (PMS)=400 mg/L, $t$ =20 min	100.0	电子转移过程以及少量的 •OH 和 SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup>	[32]
MnO <sub>x</sub> -N-生物炭	将污泥、琼脂粉和 MnCl <sub>2</sub> 按照 $m$ (污泥): $m$ (琼脂粉): $m$ (MnCl <sub>2</sub> )=1:1:1 混合经 NH <sub>4</sub> OH 处理后, 在 Ar 气氛中于 800 °C 下热解 1 h, 升温速率为 10 °C/min	酸性橙 7	$\rho$ (酸性橙 7)=20 mg/L, $\rho$ (催化剂)=0.2 g/L, $c$ (PMS)=1.6 mmol/L, $t$ =40 min	100.0	电子转移过程以及少量的 •OH、SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup> 和 <sup>1</sup> O <sub>2</sub>	[50]
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SAC	污泥在 N <sub>2</sub> 气氛中于 700 °C 下热解 1 h, 升温速率为 10 °C/min, 形成 SAC, 随后 SAC 与 FeCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O 和 MnCl <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O 混合, 于 200 °C 下水热反应 10 h	橙 G	$\rho$ (橙 G)=20 mg/L, $\rho$ (催化剂)=0.2 g/L, $\rho$ (PDS)=0.5 g/L, $t$ =30 min	95.0	•OH 和 SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup>	[51]

注: Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>C-SDBC 为 Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>C 复合污泥生物炭; Fe-ADSBC 为铁掺杂厌氧消化污泥生物炭; SDBC 为污泥生物炭; CoO/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>@N-S-BC 为纳米 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 和 CoO 负载的氮硫共掺杂污泥生物炭; HTC-SDBC 为水热炭化衍生污泥生物炭; ADSBC 为厌氧消化污泥生物炭; NH<sub>3</sub>-SDBC600-KOH 为氨气前处理结合 KOH 后处理污泥生物炭; MnO<sub>x</sub>-N-生物炭为锰氧化物/氮掺杂污泥生物炭; MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SAC 为铁锰氧化物掺杂污泥活性炭; TOC 为总有机碳。

污泥生物炭所含的金属位点在 PDS/PMS 活化过程起关键作用。污泥生物炭自身含有的铁组分, 如  $\text{Fe}^0$  和  $\text{Fe}_3\text{C}$  能够有效活化过硫酸盐。如 ZHU 等<sup>[41]</sup> 制备的铁泥衍生污泥生物炭由于表面  $\text{Fe}^0$  和  $\text{Fe}_3\text{C}$  的存在, 可高效催化 PMS, 对环丙沙星的去除率达 99.0%。此外, 污泥生物炭表面的铁氧化物也可活化过硫酸盐。如 CHEN 等<sup>[27]</sup> 发现, 高温热解产生的铁基污泥生物炭 (Fe-ADSBC) 表面  $\text{FeO}$  能够活化 PDS 产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 氧化去除磺胺二甲嘧啶。然而, 低温热解生物炭表面铁组分主要为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 诱导 PDS 产生  $\cdot\text{OH}$  活性物种, 活性较低。除了铁位点, 其他金属位点同样能够活化过硫酸盐。如 DIAO 等<sup>[42]</sup> 发现, 污泥生物炭表面  $\text{Al}^0$  和  $\text{Fe}^0$  位点均可活化 PDS 产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ , 从而加速污染物降解。

除了污泥生物炭表面金属位点外, 其他位点同样能够有效激活 PDS/PMS 产生活性物种。通常,  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、缺陷焦点位点以及 PFRs 等表面活性位点可激活过硫酸盐产生自由基。ZHU 等<sup>[43]</sup> 利用纳米零价铁/镍负载的生物炭活化过硫酸盐去除诺氟沙星, 发现  $\text{Fe}^0$ 、 $-\text{COOH}$  和  $-\text{OH}$  能够激活 PDS 产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ 。此外,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  和  $\text{CoO}$  负载的氮硫共掺杂生物炭中钴和缺陷位点有助于 PMS 活化<sup>[44]</sup>。生物炭表面 PFRs 能够进一步活化过硫酸盐。HE 等<sup>[45]</sup> 发现, PFRs 可传递电子至 PDS 或  $\text{Fe}(\text{III})$ , 直接或间接加速  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  的产生。生物炭表面的酮羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ )、石墨化结构以及 N 位点主要诱导非自由基路径。HUANG 等<sup>[46]</sup> 和 HU 等<sup>[47]</sup> 发现, 污泥生物炭表面的  $\text{C}=\text{O}$  能够活化 PMS 产生单线态氧 ( $^1\text{O}_2$ ), 从而快速降解双酚 A。高度石墨化的结构能够增强导电性, 促进电子转移。CHEN 等<sup>[48]</sup> 制备的污泥生物炭 (ADSBC) 具有高度石墨化结构以及良好的导电性, 可在宽 pH 和温度范围内, 活化 PDS 降解多种污染物。ADSBC 可与 PDS 相互作用, 形成亚稳态表面复合物, 随后 ADSBC 可充当电子介体, 将电子从表面吸附的污染物转移至 PDS 中, 实现污染物的氧化降解。此外, 氮位点能够改变生物炭表面的电荷分布, 增强其催化活性。如 MIAN 等<sup>[32]</sup> 发现, 与吡啶氮相邻的带正电碳原子是主要活性位点可吸附 PMS。随后, 通过  $sp^2$  杂化的碳网格从污染物提取电子至表面结合的 PMS 分子中, 引发污染物的氧化降解。YIN 等<sup>[49]</sup> 发现, 污泥生物炭表面负载的铁物种、掺杂的氮位点以及石墨化结构是诱导 PDS 活化产生  $^1\text{O}_2$  的主要活性位点。

引入外源性过渡金属位点能够进一步提高污泥生物炭催化活性。如 MIAN 等<sup>[50]</sup> 将  $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、琼脂和污泥混合后, 一步热解制备出污泥生物炭负载的  $\text{MnO}_x$  ( $x \geq 1$ ) 催化剂用于 PMS 活化去除酸性

橙 7 (AO7)。与原始不改性污泥生物炭相比, 40 min 内 AO7 的去除率最高达到 100.0%。同样, LI 等<sup>[51]</sup> 将污泥转化为活性炭 (SAC) 后, 通过混合 SAC、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  进行水热反应, 制备出  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -SAC 复合材料。 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -SAC 具有良好的 PDS 催化活性, 可在宽 pH (3~9) 范围快速去除酸性橙 G, 同时, 所制备的催化剂能够通过磁铁回收和再利用。

综上所述, 污泥生物炭/过硫酸盐体系的反应机制如图 4 所示: (1) 污泥生物炭表面低价态过渡金属位点直接活化 PDS/PMS 产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ , 式 (15) ~ (17); (2) 表面  $-\text{COOH}$  和  $-\text{OH}$  提供电子给 PDS/PMS, 从而产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ , 式 (18) ~ (21); (3) 表面酮羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 可激活 PMS 产生  $^1\text{O}_2$ ; (4) 石墨碳以及氮物种可激活 PDS/PMS 产生  $^1\text{O}_2$ ; (5) 石墨化结构、吡啶氮以及石墨氮位点可介导 PDS/PMS 与污染物之间的直接电子转移过程; (6) 缺陷结构与 PFRs 在活化 PDS/PMS 生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  过程中同样起到了关键作用, 式 (22)、(23)。此外, 污泥生物炭可通过氢键、 $\pi$ - $\pi$  相互作用、静电吸引等过程促进 PDS/PMS 和污染物在生物炭表面的吸附。最终, 表面吸附的污染物可通过自由基路径 ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) 或非自由基路径 ( $^1\text{O}_2$  和电子转移过程) 降解为小分子产物。

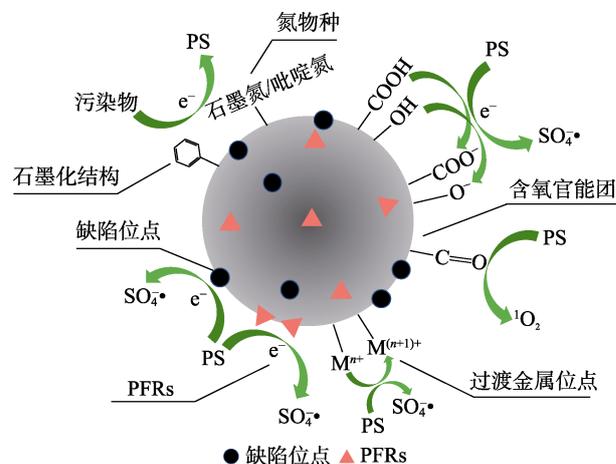
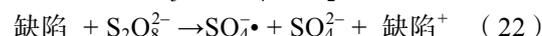
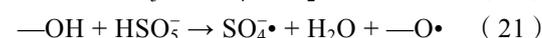
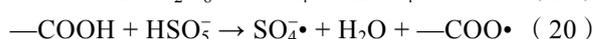
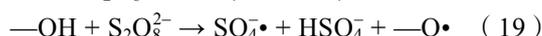
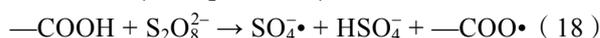
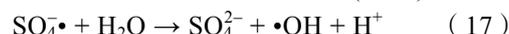
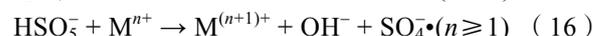


图 4 污泥生物炭在过硫酸盐体系的作用机制<sup>[52]</sup>

Fig. 4 Mechanism of sludge-based biochar in persulfate activation system<sup>[52]</sup>

### 3 结论与展望

污泥生物炭基催化剂具有丰富的含氧基团、缺陷以及过渡金属等活性位点,因而在高级氧化体系表现出优良的催化潜力。此外,较大的比表面积和优良的孔隙结构使得污泥生物炭可作为合适的载体用于修饰改性,从而进一步增强其催化活性。本文系统描述了污泥生物炭的制备方法并分别阐述了污泥生物炭基催化剂在不同氧化体系中的应用情况。然而,污泥生物炭基材料的催化活性、稳定性以及可重用性仍需进一步的研究,以拓展其在实际水处理中的应用。此外,污泥生物炭基催化剂合成过程的能耗问题、过渡金属元素的浸出污染问题仍亟待解决。未来污泥生物炭基催化剂的发展应首先聚焦于增强污泥生物炭基催化剂的稳定性,防止造成二次污染;其次,进一步改善制备过程,降低能耗;同时,测试其在动态连续流反应器中的催化活性及循环再生性,以提高工业化应用潜力;最后,通过优化改性方法,同时耦合各种氧化体系,可显著增强污泥生物炭基催化剂的水处理效能。

#### 参考文献:

- [1] LI F (李峰), GONG W B (龚文斌). Experimental study on coupling power generation technology of tower boiler mixed with 60% moisture sludge[J]. Boiler Technology (锅炉技术), 2019, 50(5): 31-36.
- [2] DAI X H (戴晓虎). Applications and perspectives of sludge treatment and disposal in China[J]. Science (科学), 2020, 72(6): 30-34, 4.
- [3] LIU H X (刘宏喜). Comprehensive utilization technology as a resource by incineration treatment on sludge from printing and dyeing wastewater[J]. Chemical Fiber & Textile Technology (化纤与纺织技术), 2012, 41(1): 17-21.
- [4] WANG J (汪佳). Study on treatment of refractory organic wastewater by persulfate activated by iron based sludge-derived biochar[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology (华中科技大学), 2017.
- [5] HUO Z Y, LEE D M, KIM Y J, *et al.* Solar-induced hybrid energy harvesters for advanced oxidation water treatment[J]. iScience, 2021, 24(7): 102808.
- [6] ZHU D D, ZHOU Q X. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review[J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2019, 12: 100255.
- [7] ZHANG M H, DONG H, ZHAO L, *et al.* A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective[J]. Science of the Total Environment, 2019, 670: 110-121.
- [8] LEE J S, GUNTEN U V, KIM J H. Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54: 3064-3081.
- [9] YU Y, LI N, LU X K, *et al.* Co/N co-doped carbonized wood sponge with 3D porous framework for efficient peroxydisulfate activation: Performance and internal mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 421: 126735.
- [10] WANG Y S, SONG Y J, LI N, *et al.* Tunable active sites on biogas digestate derived biochar for sulfanilamide degradation by peroxydisulfate activation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 421: 126794.
- [11] SINGH S, KUMAR V, DHANJAL D S, *et al.* A sustainable paradigm of sewage sludge biochar: Valorization, opportunities, challenges and future prospects[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 269: 122259.
- [12] FAN H X (范皓翔), YUAN S J (院士杰), DAI X H (戴晓虎). Research progress on sludge-derived biochar[J]. Water Purification Technology (净水技术), 2019, 38(3): 32-37, 44.
- [13] LEE J, KIM K H, KWON E E. Biochar as a catalyst[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 77: 70-79.
- [14] HOSSAIN M K, STREZOV V, CHAN K Y, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92: 223-228.
- [15] WEI S Y (韦思业). Influence of biomass feedstocks and pyrolysis temperatures on physical and chemical properties of biochar[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (中国科学院大学), 2017.
- [16] MOHANTY P, NANDA S, PANT K K, *et al.* Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: Effects of heating rate[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 104: 485-493.
- [17] SUN C, CHEN T, HUANG Q X, *et al.* Activation of persulfate by CO<sub>2</sub>-activated biochar for improved phenolic pollutant degradation: Performance and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122519.
- [18] LIANG H W, ZHUANG X D, BRÜLLER S, *et al.* Hierarchically porous carbons with optimized nitrogen doping as highly active electrocatalysts for oxygen reduction[J]. Nature Communications, 2014, 5: 4973.
- [19] ZHANG H, XUE G, CHEN H, *et al.* Magnetic biochar catalyst derived from biological sludge and ferric sludge using hydrothermal carbonization: Preparation, characterization and its circulation in Fenton process for dyeing wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2018, 191: 64-71.
- [20] LIBRA J A, RO K S, KAMMANN C, *et al.* Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis[J]. Biofuels, 2011, 2(1): 71-106.
- [21] PETERSON A A, VOGEL F, LACHANCE R P, *et al.* Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies[J]. Energy & Environmental Science, 2008, 1: 32-65.
- [22] JIAN X M, ZHUANG X Z, LI B S, *et al.* Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis[J]. Environmental Technology & Innovation, 2018, 10: 27-35.
- [23] YUAN H R, LU T, HUANG H Y, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochars made from sewage sludge[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 112: 284-289.
- [24] LIU T T, LIU Z G, ZHENG Q F, *et al.* Effect of hydrothermal carbonization on migration and environmental risk of heavy metals in sewage sludge during pyrolysis[J]. Bioresource Technology, 2018, 247: 282-290.
- [25] ZAKER A, CHEN Z, WANG X L, *et al.* Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 187: 84-104.
- [26] MIAN M M, LIU G J, ZHOU H H. Preparation of N-doped biochar from sewage sludge and melamine for peroxydisulfate activation: N-functionality and catalytic mechanisms[J]. Science of the Total Environment, 2020, 744: 140862.
- [27] CHEN Y D, BAI S W, LI R X, *et al.* Magnetic biochar catalysts from anaerobic digested sludge: Production, application and environment impact[J]. Environment International, 2019, 126: 302-308.
- [28] AHMED M B, ZHOU J L, NGO H H, *et al.* Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater[J]. Bioresource

- Technology, 2016, 214: 836-851.
- [29] LI J, DAI J J, LIU G Q, *et al.* Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 94: 228-244.
- [30] YU Y, YU J Q, SUN B, *et al.* Influence of catalyst types on the microwave-induced pyrolysis of sewage sludge[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 106: 86-91.
- [31] SUN S C, HUANG X F, LIN J H, *et al.* Study on the effects of catalysts on the immobilization efficiency and mechanism of heavy metals during the microwave pyrolysis of sludge[J]. *Waste Management*, 2018, 77: 131-139.
- [32] MIAN M M, LIU G. Activation of peroxymonosulfate by chemically modified sludge biochar for the removal of organic pollutants: Understanding the role of active sites and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123681.
- [33] MATOS J, ROSALES M, GARCIA A, *et al.* Hybrid photoactive materials from municipal sewage sludge for the photocatalytic degradation of methylene blue[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13: 3431-3439.
- [34] YUAN S J, LI X W, DAI X H. Efficient degradation of organic pollutants with a sewage sludge support and *in situ* doped TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation conditions[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 61036-61044.
- [35] MIAN M M, LIU G J. Sewage sludge-derived TiO<sub>2</sub>/Fe/Fe<sub>3</sub>C-biochar composite as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of methylene blue[J]. *Chemosphere*, 2019, 215: 101-114.
- [36] FENG B L (冯柏林), LIANG J M (梁继美), DU T (杜婷), *et al.* Study on the reaction mechanism of Fenton method and the application of Fenton-type methods[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 2012, 39(15): 21-22, 26.
- [37] LI J, PAN L J, YU G W, *et al.* The synthesis of heterogeneous Fenton-like catalyst using sewage sludge biochar and its application for ciprofloxacin degradation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 654: 1284-1292.
- [38] GAN Q, HOU H J, LIANG S, *et al.* Sludge-derived biochar with multivalent iron as an efficient Fenton catalyst for degradation of 4-chlorophenol[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 725: 138299.
- [39] HUANG Y F, HUANG Y Y, CHIUH P T, *et al.* Heterogeneous Fenton oxidation of trichloroethylene catalyzed by sewage sludge biochar: Experimental study and life cycle assessment[J]. *Chemosphere*, 2020, 249: 126139.
- [40] WANG W G (王文刚), TAO H (陶红), DAI X H (戴晓虎). Dewatered sludge derived iron-carbon composite as a photo-Fenton catalyst for organic pollutant degradation[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2020, 14(8): 2232-2241.
- [41] ZHU S J, WANG W, XU Y P, *et al.* Iron sludge-derived magnetic Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>C catalyst for oxidation of ciprofloxacin via peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365: 99-110.
- [42] DIAO Z H, DONG F X, YAN L, *et al.* Synergistic oxidation of bisphenol A in a heterogeneous ultrasound-enhanced sludge biochar catalyst/persulfate process: Reactivity and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121385.
- [43] ZHU F, WU Y Y, LIANG Y K, *et al.* Degradation mechanism of norfloxacin in water using persulfate activated by BC@nZVI/Ni[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124276.
- [44] WANG S Z, WANG J L. Peroxymonosulfate activation by Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>@S and N co-doped biochar for sulfamethoxazole degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123933.
- [45] HE W Z, ZHU Y, ZENG G M, *et al.* Efficient removal of perfluorooctanoic acid by persulfate advanced oxidative degradation: Inherent roles of iron-porphyrin and persistent free radicals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123640.
- [46] HUANG B C, JIANG J, HUANG G X, *et al.* Sludge biochar-based catalysts for improved pollutant degradation by activating peroxymonosulfate[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 8978-8985.
- [47] HU W R, TONG W H, LI Y L, *et al.* Hydrothermal route-enabled synthesis of sludge-derived carbon with oxygen functional groups for bisphenol A degradation through activation of peroxymonosulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 121801.
- [48] CHEN Y D, DUAN X G, ZHANG C F, *et al.* Graphitic biochar catalysts from anaerobic digestion sludge for nonradical degradation of micropollutants and disinfection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123244.
- [49] YIN R L, GUO W Q, WANG H Z, *et al.* Singlet oxygen-dominated peroxydisulfate activation by sludge-derived biochar for sulfamethoxazole degradation through a nonradical oxidation pathway: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 589-599.
- [50] MIAN M M, LIU G J, FU B, *et al.* Facile synthesis of sludge-derived MnO<sub>2</sub>-N-biochar as an efficient catalyst for peroxymonosulfate activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 255: 117765.
- [51] LI Y, YANG Z Q, ZHANG H G, *et al.* Fabrication of sewage sludge-derived magnetic nanocomposites as heterogeneous catalyst for persulfate activation of orange G degradation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 529: 856-863.
- [52] PAN X Q, GU Z P, CHEN W M, *et al.* Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination: A review[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 754: 142104.
- (上接第 16 页)
- [59] ÁLVAREZ M G, URDÁ A, RIVES V, *et al.* Propane oxidative dehydrogenation over V-containing mixed oxides derived from decavanadate-exchanged ZnAl-layered double hydroxides prepared by a sol-gel method[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2018, 21(3/4): 210-220.
- [60] GAO X X, WANG J, XU A J, *et al.* Oxidative dehydrogenation of propane over Ni-Al mixed oxides: Effect of the preparation methods on the activity of surface Ni(II) species[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 151(2): 497-506.
- [61] SMOLÁKOVÁ L, ČAPEK L, BOTKOVÁ Š, *et al.* Activity of the Ni-Al mixed oxides prepared from hydrotalcite-like precursors in the oxidative dehydrogenation of ethane and propane[J]. *Topics in Catalysis*, 2011, 54(16/17/18): 1151-1162.
- [62] MITRAN G, URDA A, TANCHOUX N, *et al.* Propane oxidative dehydrogenation over Ln-Mg-Al-O catalysts (Ln = Ce, Sm, Dy, Yb)[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 131(1/2): 250-257.
- [63] HASANNIA S, YADOLLAHI B. Zn-Al LDH nanostructures pillared by Fe substituted Keggin type polyoxometalate: Synthesis, characterization and catalytic effect in green oxidation of alcohols[J]. *Polyhedron*, 2015, 99: 260-265.
- [64] SANTOS O S, MASCARENHAS A J S, ANDRADE H M C. N<sub>2</sub>O-assisted methanol selective oxidation to formaldehyde on cobalt oxide catalysts derived from layered double hydroxides[J]. *Catalysis Communications*, 2018, 113: 32-35.
- [65] CESAR D V, BALDANZA M A S, HENRIQUES C A, *et al.* Stability of Ni and Rh-Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for the partial oxidation of methane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(14): 5616-5626.
- [66] HUANG L H, ZHOU J, HSU A T, *et al.* Catalytic partial oxidation of *n*-butanol for hydrogen production over LDH-derived Ni-based catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(34): 14550-14558.
- [67] JIA Y Q (贾岳清). Preparation and properties of polyoxometalate intercalated layered double hydroxides catalytic materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2015.