

市政污泥生物炭在废水吸附处理中的应用

贺丹丹, 张泽宇, 刘娟丽, 孙文潇, 张文博*, 张宏*

(西北民族大学 化工学院, 环境友好复合材料国家民委重点实验室, 甘肃省生物质功能复合材料工程研究中心, 甘肃省高校环境友好复合材料及生物质利用省级重点实验室, 甘肃 兰州 730030)

摘要: 随着经济全球化的飞速发展, 城市污水处理中排放的污泥量日益增加, 预计到 2025 年中国市政污泥年产量将 $>9.0\times 10^7$ t。市政污泥中含有的病原微生物、有机物及重金属, 会对环境和人体健康造成严重危害。污泥衍生的生物炭材料因其较大的比表面积、优良的孔结构以及丰富的含氧基团, 被广泛应用于废水吸附处理领域, 实现了固体废物再利用和去除污染的双重目的, 做到以废治废, 达到生态与发展的双赢。该文总结了市政污泥生物炭的制备及改性方法, 介绍了吸附的影响因素, 综述了市政污泥生物炭在吸附重金属、染料、无机盐、抗生素、酚类中的应用及其吸附机理; 最后, 指出了未来污泥生物炭的发展方向 and 需攻克的难题, 应努力形成绿色低碳的资源化处理体系。

关键词: 污泥生物炭; 制备; 改性; 废水处理; 吸附机理

中图分类号: TQ424; X703; TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 07-1447-11

Application of municipal sludge biochar in wastewater adsorption treatment

HE Dandan, ZHANG Zeyu, LIU Juanli, SUN Wenxiao, ZHANG Wenbo*, ZHANG Hong*

(Key Laboratory of Environment-Friendly Composite Materials of the State Ethnic Affairs Commission, Gansu Provincial Biomass Function Composites Engineering Research Center, Key Laboratory for Utility of Environment-Friendly Composite Materials and Biomass in University of Gansu Province, School of Chemical Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730030, Gansu, China)

Abstract: With the rapid development of economic globalization, the amount of sludge discharged from municipal wastewater treatment is increasing, and the annual production of municipal sludge is expected to exceed 9.0×10^7 t by 2025 in China. The pathogenic microorganisms, organic matter and heavy metals contained in municipal sludge can cause serious harm to the environment and human health. Sludge-derived biochar materials have been widely used in wastewater treatment, achieving the dual purpose of solid waste reuse and pollutant removal due to their large specific surface area, abundant pore structure and rich oxygen-containing groups. In addition, a win-win situation between ecology and development by treating waste with waste can be obtained. In this review, the preparation and modification methods of municipal sludge biochar were summarized, followed by analysis and discussion on the influence factors on adsorption as well as the application and adsorption mechanism of municipal sludge biochar in adsorbing heavy metals, dyes, inorganic salts, antibiotics, and phenols. Finally, the future development and the problems to overcome were discussed, while green low-carbon resource treatment system was considered to be the key for sustainable development.

Key words: sludge biochar; preparation; modification; wastewater treatment; adsorption mechanism

收稿日期: 2023-06-24; 定用日期: 2023-09-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230509

基金项目: 甘肃省科技计划项目(20YF8GA044, 22CX8GA132); 西北民族大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(31920210160-02, 31920230034, 31920240073)

作者简介: 贺丹丹(1999—), 女, 硕士生, E-mail: 1622076718@qq.com。联系人: 张文博(1982—), 男, 博士, 高级实验师, E-mail: hgxy8080@126.com; 张宏(1971—), 男, 博士, 教授, E-mail: gszhangh@126.com。

随着中国城市化和工业化进程的加快, 市政污泥的产量也逐年递增。据统计, 2020 年含水量 80% 的市政污泥产量已超过 6.5×10^7 t, 预计 2025 年将超过 9.0×10^7 t^[1]。市政污泥中含有重金属、病原微生物、寄生虫卵等, 处理不当会对环境及人体健康产生危害^[2]。现有的处理方法包括填埋^[3]、焚烧^[4]、加工成建筑材料^[5]等, 但这些方法存在成本高、应用范围窄、二次污染等问题^[6]。同时, 市政污泥中含有大量含碳化合物, 是制备生物炭的优良原料, 这不仅能对污泥进行妥善处置, 还可资源再利用^[7]。

污泥热解制备生物炭是一种常用的处理方法, 因为干污泥含有高达 55%~70% 的有机物, 可通过热解, 将污泥中的碳固定在生物炭中。该法具有反应速度快、消除有害有机成分、显著减少废物量和能量回收等优点^[8]。由市政污泥热解制备的生物炭具有较大的比表面积、稳定的孔隙结构、丰富的表面官能团等优点^[9], 在去除水中污染物方面有巨大的应用潜力(图 1)。污染物去除效果取决于多种因素, 包括比表面积、孔隙度、表面官能团、活性位点数、阳离子交换容量等, 虽然这些特性与制备条件(热解氛围、热解温度及升温速率)有关, 但污泥生物炭的吸附能力也可通过化学和物理改性得到增强。

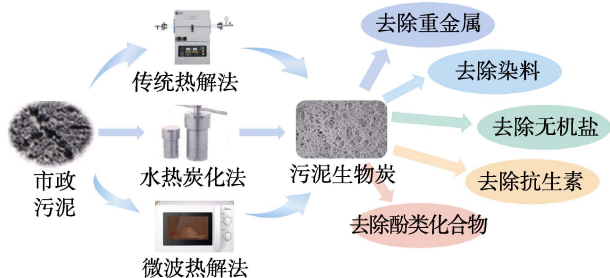


图 1 市政污泥生物炭在废水处理中的应用

Fig. 1 Application of municipal sludge biochar in wastewater treatment

本文总结市政污泥生物炭的制备方法, 介绍其在处理重金属、染料、无机盐、抗生素及酚类污染物中的应用及吸附机理, 可为污泥生物炭在废水吸附处理领域的应用提供理论支持, 推进市政污泥处理朝着绿色可持续循环经济的方向发展。

1 市政污泥生物炭的制备及改性方法

1.1 市政污泥生物炭的制备

生物炭是指生物质原料经过热化学过程产生的富碳残留物, 通常具有高含碳量和多孔结构^[10], 多被作为吸附剂应用于废水处理领域。常用的生物质原料包括农业残留物^[11]、木材废料^[12]、牛粪^[13]等。与这些原料相比, 市政污泥中富含大量的有机物以及硅、钙、铝、铁等无机物, 所衍生的市政污泥生

物炭具有较大的比表面积、高孔隙率、金属相结构和丰富的含氧官能团, 使其能够作为吸附剂去除废水中的各种有机和无机污染物^[14], 达到生态与发展的双赢。市政污泥生物炭的制备方法包括传统热解法、水热炭化法、微波热解法、自热气化法、烘焙法和真空热解法, 其中自热气化法、烘焙法和真空热解法所得生物炭的产量低, 因此主要介绍传统热解法、水热炭化法和微波热解法。

1.1.1 传统热解法

传统热解法即干法热解, 是在无氧或缺氧条件下对原料进行热化学分解制备生物炭的过程。一般来说, 通过传统热解法从污泥中制备生物炭可分为两步: (1) 对污泥进行干燥, 去除其中的水分来减少热解过程中的能耗; (2) 在气体(如 N_2 、Ar、 CO_2 、空气、 NH_3 等)存在下, 对脱水后的污泥在 $300 \sim 1000$ °C 下进行热解, 升温速率为 $3 \sim 60$ °C/min, 升温时间为 $30 \sim 360$ min^[15]。因此, 热解氛围、热解温度及升温速率均为传统热解法的主要影响因素。

在污泥生物炭的制备过程中, 通常以 N_2 和 Ar 为保护气, CO_2 和 NH_3 等反应性气体的使用能够改善生物炭表面的化学组成。例如: 在 CO_2 氛围下热解, 可增大生物炭的比表面积, 增加含氧官能团的数量^[16]; 而在 NH_3 氛围下热解, 可改善生物炭表面的孔隙结构, 促进微孔结构的生成, 制备分层多孔的氮掺杂污泥生物炭材料^[17]。

热解温度对生物炭的理化性质有较大的影响。随着热解温度的不断提高, 所得生物炭的比表面积、炭化馏分、挥发性物质会相应增加^[18]。MA 等^[19]报道, 市政污泥在 500 °C 下产生的污泥生物炭的比表面积为 97.77 m^2/g , 而在 750 °C 下产生的污泥生物炭的比表面积为 126.86 m^2/g ^[20]。但当热解温度 < 400 °C 时, 比表面积和总孔体积变化不大, 表明低温不适合挥发性成分完全挥发, 可能会导致孔隙堵塞并阻碍新孔隙的形成。

根据升温速率的不同, 可将热解分为快速热解和慢速热解。快速热解在 $10 \sim 200$ °C/min 的加热速率下进行, 此过程产生的热解气与生物炭较少; 慢速热解通常是原料在较低的加热速率 (< 10 °C/min) 下从室温达到峰值温度, 会保持较长的热解时间, 有助于提升生物炭的产率^[21]。

1.1.2 水热炭化法

水热炭化法通常使用不锈钢高压灭菌器作为反应器、水作为反应介质。该工艺在相对较低的温度和压力下完成, 反应时间通常为 $1 \sim 24$ h, 通过水解、脱水、脱羧和聚合等几个关键反应来降低原料的氧和氢含量, 实现其炭化^[22]。水热炭化法可以处理高含水量的原料, 处理过程无需预干燥, 这种独特的

优势被认为是极有前途的技术。污泥水热炭化的最佳温度为 180~250 °C^[23]。与传统热解法制备的生物炭相比, 水热炭化法制备的生物炭产生的官能团较多, 但其比表面积小, 炭化程度相应较低^[24]。

1.1.3 微波热解法

与热对流、热传导等传统加热方式不同, 微波热解是一种不直接接触材料的能量传递过程, 是一项新兴技术^[25]。其可将电磁能转化为热能, 从材料内部传递到外部, 更加均匀高效。微波热解的前提是原料能有效吸收微波能量。由于水可作为微波吸收剂, 因此含水量高的污泥更有利于微波吸收, 偶极水分子会在振荡电磁场中不断旋转重排, 导致分子间的碰撞摩擦产生热量来制备污泥生物炭^[26]。干污泥中高含量的无机物也可以作为微波吸收剂^[27]。与木质纤维素生物炭相比, 污泥中较高的水分和无机物含

量更有利于微波辅助热解。但是微波热解会有微波辐射泄漏的风险。

综上, 使用的制备方法不同, 所得污泥生物炭的特性也有所不同。应根据所要去除的废水中污染物的性质来选择制备方法, 污泥生物炭制备方法的工艺条件、优缺点对比见表 1。由表 1 可知, 传统热解法操作简单, 污泥处理量大, 但是能源利用率欠佳, 制备前需将污泥烘干, 从而造成一定的能源消耗; 水热炭化法制备前无需对污泥进行干燥处理, 反应条件相对温和, 所得污泥生物炭的官能团较为丰富, 环保性好, 但其炭化程度相低, 稳定性差; 与传统热解法相比, 微波热解具有加热快、加热均匀、选择性加热、能耗低等优点, 但是微波加热的工业应用在反应器的制造和设计上受到限制, 需注意微波辐射泄漏风险。

表 1 污泥生物炭的制备方法、工艺条件及优缺点

Table 1 Preparation methods, process conditions, advantages and disadvantages of sludge biochar

制备方法	工艺条件	优点	缺点	参考文献
传统热解法	温度(300~1000 °C)、 时间>2 h	产量高、操作简单、炭化程度高	含水污泥处理困难、能耗大	[28]
水热炭化法	温度(180~250 °C)、压 力 1~4 MPa、时间 1~24 h	产量高、能源和成本消耗少、官能团种类丰富	所得生物炭炭化程度低、稳定性差	[29]
微波热解法	频率(0.3~300 GHz)	升温速率高、温度分布均匀	资金和运营成本高、有微波辐射泄漏的风险	[30]
自热气化法	温度>700 °C	炭化程度高	所得生物炭产量低	[31]
烘焙法	温度(200~300 °C)、 时间 10~60 min	加工成本低	所得生物炭产量低	[32]
真空热解法	压力<0.101 MPa	降低原料的沸点, 有助于在较低温度下进行热解	需要进行干燥预处理, 能耗高	[33]

1.2 市政污泥的改性方法

市政污泥生物炭的改性也称为后处理。通过改性来增加比表面积和孔隙率, 也可在表面引入各种官能团。改性包括化学改性、物理改性、生物改性及混合改性。其中, 化学改性和物理改性是最常用的方法; 生物改性修复进程缓慢, 生物毒性需要进一步验证; 混合改性多将物理和化学改性相结合来提高其吸附性能。改性的目的是改变生物炭的物理化学特性以增强其吸附性能。

1.2.1 化学改性

化学改性是采用化学修饰来改变污泥生物炭表面的官能团, 以此来增加其活性位点的数量。

改性的方法通常有酸活化(H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 HCl 、 HF 等)、碱活化($NaOH$ 、 KOH 等)和盐活化($ZnCl_2$ 、铁盐等)法^[34-36]。HAN 等^[37]通过 H_3PO_4 改性污泥生物炭得到了碳质催化剂, 并发现 H_3PO_4 修饰可以增加生物炭表面的含氧官能团($-COOH$ 、 $-OH$)和 PO_4^{3-} 的含量。ZHAO 等^[38]对 600 °C 下热

解制备的污泥生物炭进行碱改性(4 mol/L $NaOH$), 结果发现, 改性后样品的比表面积从改性前的 10.93 m^2/g 增至 135.60 m^2/g 。

此外, 掺杂改性是近几年研究的热点, 可调整污泥生物炭的特性、补充官能团种类、增加生物炭表面的活性位点, 有利于废水中污染物的去除。掺杂改性分为金属和非金属掺杂, 通常可将 Fe 、 Ce 、 Cu 、 Co 、 Mn 和生物炭掺杂制备改性生物炭^[39]。而非金属掺杂多采用 N 掺杂改性污泥生物炭去除废水中的污染物。PEI 等^[40]向 700 °C 下热解的污泥生物炭(SDB)中添加尿素 [$m(\text{尿素}) : m(\text{SDB})=1 : 2$] 得到 N 掺杂生物炭(N-SDB), 其比表面积从 SDB 的 81.44 m^2/g 提高到 161.00 m^2/g , 氮含量也从 0.14% 提升到 0.39%。MIAN 等^[41]研究发现, 添加三聚氰胺(1 : 1), 使 800 °C 下热解的污泥生物炭的比表面积提高到 173.3 m^2/g , N 含量达到 6.3%。

1.2.2 物理改性

使用球磨、蒸汽活化和充气气氛活化污泥生物

炭是常用的物理活化方法，这些方法相对经济可行且绿色环保，可改善碳骨架、增加比表面积，使现有孔隙扩张或形成新的孔隙。

球磨法是将污泥生物炭与球磨技术相结合，机械地将固体颗粒的尺寸减小到超细颗粒，以增加内外比表面积，暴露其石墨结构，LI 等^[42]将污泥生物炭球磨后发现，比表面积高达 96.69 m²/g。

蒸汽活化法是通过促进污泥生物炭表面挥发性成分的分解来促进中孔和微孔的扩张，有助于暴露生物炭中所含的金属，以增加阳离子的交换容量^[43]。BECKINGHAUSEN 等^[44]研究表明，蒸汽活化使污泥生物炭比表面积增加了近 2.5 倍（从 16.3 m²/g 提高到 41.1 m²/g）。

在污泥热解制备生物炭的过程中引入 N₂、CO₂ 等气体，可增加微孔结构、比表面积和孔体积，提高生物炭的吸附性能。KONCZAK 等^[45]研究表明，

当 N₂ 用作载气时，污泥在 500、600 和 700 °C 下热解获得的生物炭的比表面积分别为 69.7、75.5 和 89.2 m²/g，比表面积的增加归因于挥发性有机物的去除，使孔隙打开，从而提供了更大的比表面积，当载气变为 CO₂ 时，比在相同温度 N₂ 氛下的污泥生物炭拥有更高的比表面积（分别为 88.7、114.8 和 152.5 m²/g）。

综上，化学改性能增加污泥生物炭的比表面积和孔径，改变表面官能团种类，增加活性位点数，从而提高其在废水处理中的吸附性能。而物理改性通常操作简单，经济可行且绿色环保，在改性过程中不需要添加额外化学品，但其表面官能团的数量和种类一般不如化学改性的丰富。表 2 和表 3 总结了不同活化剂处理的污泥生物炭的性质和机理。因此，不同改性方法的融合可以提高污泥生物炭的性能，克服单一活化的缺陷。

表 2 污泥生物炭的物理改性方法
Table 2 Physical modification method of sludge biochar

方法	比表面积 (BET)/(m ² /g)	孔体积/(cm ³ /g)	机理	结果	优缺点	参考文献
球磨法	46.5	0.06525	利用运动球的动能打破化学键，改变颗粒形状，产生纳米级颗粒	污泥生物炭具有更好的孔隙（微孔和介孔为主）和较大的比表面积	丰富的含氧官能团、增加了离子的吸附位点，但纳米颗粒易团聚、产量低	[46]
蒸汽活化法	135.5	—	蒸汽与样品颗粒发生反应，大量无定形碳以 CO 或 CO ₂ 的形式被去除	生物炭的孔隙主要为微孔和介孔，蒸汽可以使微孔变宽，产生更多的介孔碳	孔隙率大、表面反应活性高，但不增加表面官能团丰度	[47]
充气气氛 (CO ₂)	204.4	0.198	CO ₂ 与表面的杂原子和无定形碳反应，打开封闭的孔，然后，CO ₂ 与暴露在外的 C 原子反应，导致孔隙扩张	炭结构由小微孔组成，标准微孔和中孔贡献较小，CO ₂ 有利于新的细孔隙的形成	改善碳骨架，有利于新微孔生成，但其分子尺寸大，反应性较低	[48]

注：“—”文献未提及，下同。

表 3 污泥生物炭的化学改性方法
Table 3 Chemical modification methods of sludge biochar

方法	活化剂	活化条件	活化结果	优缺点	参考文献
酸活化	HCl	污泥生物炭 (SS) 在 HCl (质量分数 20.5%) 中室温浸泡 24 h，用去离子水洗至 pH 约为 6.5，得到污泥衍生碳质催化剂 (SCs)	在红外光谱的 3300~3500 cm ⁻¹ 范围内出现明显的宽峰，这是由于—OH 的存在，经过热解和酸处理后，SCs 的峰强度较原始的 SS 弱	增加表面含氧官能团、促进孔隙发育，但产生的酸、碱废液易造成二次污染	[37]
	H ₃ PO ₄	炭化后的污泥生物炭在 H ₃ PO ₄ (质量分数 85%) 溶液中以 1 : 5 (固液比, g : mL) 浸泡 10 h	H ₃ PO ₄ 活化使生物炭表面—OH、—COOH 等含氧官能团增加		[19]
碱活化	KOH	将 100 mL 质量浓度为 100 g/L 的 KOH 溶液与 10 g 污泥炭混合，KOH 与污泥炭的质量比为 x : 1 (x = 1、2、3、4、5 或 6)，以 200 r/min 的恒定速度摇动 0.5 h，洗涤干燥后在 500~900 °C 下热解，得到 KOH 改性生物炭 (KOH-ACs)	KOH-ACs 随着热解温度的升高，C=O 含量显著增加，特别是在 700~800 °C 之间		[49]
	NaOH	污泥生物炭在 2 mol/L 的 NaOH 溶液中水浴加热 (90 °C、2 h)	NaOH 改性后的生物炭在 3000~3500 cm ⁻¹ 处出现—OH 吸收峰，表明经 NaOH 处理后，增加了一OH 官能团的数量		[50]

续表 3

方法	活化剂	活化条件	活化结果	优缺点	参考文献
盐活化	Na ₂ CO ₃	将 20 g 污泥炭放入烧杯中, 冷凝回流条件下用 3 mol/L Na ₂ CO ₃ 溶液洗涤 3 h	红外光谱中在 900~1200 cm ⁻¹ 处的吸收峰强度下降, 分别为 Si—O—Al、Si—O—C、Si—O—Si 和 Al—OH, 而 C=O 的强度有明显的增加	促进多孔结构的形成、丰富官能团种类、增强化学活性, 但活化后多用酸液洗涤去除多余杂质, 产生的废液易造成污染	[51]
	ZnCl ₂	样品干燥, 粉碎后过 100 目筛, 然后用 5 mol/L ZnCl ₂ 溶液浸渍 24 h, 在 105 °C 下干燥, 得到 ZnCl ₂ 活化污泥生物炭	具有丰富的含氧极性官能团, 在 1127 cm ⁻¹ 处的吸收峰表明有苯环存在		[52]
掺杂改性	N 掺杂	污泥在 800 °C 下的管式炉中热解 (N ₂ 、2.5 h), 将一定量的尿素和污泥生物炭按 5 种不同的质量比 (3 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2、1 : 3) 溶解在 300 mL 无水乙醇中, 超声形成分散均匀的溶液	N 掺杂后表面出现大量含氧官能团, 如 C=O、C—O、C—C=O, 而 C—C 键在 1492.7 cm ⁻¹ 处的特征峰消失, 是由生物炭中 C—C 键的断裂所致	改变生物炭的表面结构、引入新官能团、增强离子交换能力, 但其孔结构单一、比表面积有限	[40]
	B 掺杂	首先, 将 H ₃ BO ₃ 和市政污泥按照质量比分别为 0.5 : 1、1 : 1 和 1 : 0.5 在高压釜中加热至 160 °C, 随后在 800 °C 的管式炉中热解 (N ₂ 、1 h)	在 1340 和 1580 cm ⁻¹ 处 2 个明显的吸收峰, 分别对应有结构缺陷的无序石墨和 sp ² 杂化石墨化碳, 说明 B 掺杂促进了污泥生物炭 (SBC) 上缺陷的产生		[53]
	Fe 掺杂	约 1 g 污泥和 1 g Fe ₂ O ₃ 放入坩埚中共热解, 制备 Fe 掺杂污泥生物炭	2θ=18.13°、30.16°、37.83°、43.46°、54.04°、63.45°和 74.59°处的衍射峰表明, 主要相为磁铁矿, 这是由于气体产物和碳为还原剂对 Fe ₂ O ₃ 的还原		[54]

2 影响吸附的因素

市政污泥生物炭去除废水中污染物的性能主要取决于比表面积、孔径的大小和表面官能团种类, 此外, 生物炭的循环使用次数对其吸附性能也有较大的影响。

2.1 比表面积和孔径

比表面积的大小在污泥生物炭的吸附过程中起着决定性的作用, 随着比表面积的增加, 其表面可吸附的分子数量也相应增加, 从而提高吸附性能。YU 等^[55]将市政污泥在 300、400 和 500 °C 下热解, 与原始污泥的比表面积 (10.68 m²/g) 相比, 热解后生物炭的比表面积均有增加, 分别达到 20.69、27.67 和 30.39 m²/g, 这归因于挥发性有机物的去除, 将孔隙打开, 从而提供了更大的比表面积, 相应对四环素 (TC) 的吸附量也达到最大, 为 50.75 mg/g。

孔径分布也会影响吸附性能。微孔 (<2 nm) 在吸附过程中提供吸附位置, 而中孔 (2~50 nm) 和大孔 (>50 nm) 作为扩散通道, 极大地缩短了吸附时间。YU 等^[55]研究发现, 使用市政污泥制备的生物炭存在许多中孔。YIN 等^[56]报道了污泥生物炭 (SS) 存在微孔结构 (58.81%), 当 SS 与核桃壳共热解时, 微孔的占比增加到 79.27%, 对磷酸盐的吸附量可达到 303.49 mg/g。通常, 微孔的占比

越大, 材料的吸附性能越高。

高温热解产生的污泥生物炭具有较大的比表面积, 可以提供更多的吸附位点, 同时也会增加微孔数量, 有助于提高生物炭的吸附性能。

2.2 表面官能团

吸附大多为物理化学过程。在研究相互作用和吸附机理时, 首先要了解吸附剂上存在的官能团^[57]。WANG 等^[58]研究发现, 污泥生物炭在 2700~3500 cm⁻¹ 处出现—OH 的伸缩振动吸收峰, 其可以是分子间键合、分子内键合或游离的, 这种官能团的存在可与污染物上的氢原子形成氢键, 从而增强吸附效果。FIGUEIREDO 等^[59]在污泥生物炭中观察到芳香化合物中 C—H 的弯曲振动吸收峰, 并且其他官能团也可以促进氢键作用, 如—C=O、—COOH、N—H 等。

因此, 污泥生物炭中存在多种官能团, 在吸附过程中与污染物中的官能团相互作用形成有助于吸附的新键, 可进一步提高吸附效果。

2.3 循环使用性

可循环使用性能是评估吸附剂成本效益的重要指标, 也是大规模应用的考量标准^[60]。ZHANG 等^[61]将制备的污泥生物炭经过 5 次吸附-解吸循环后, 其吸附的 TC 仅从 43.04 mg/g 下降到 31.62 mg/g。FU 等^[62]研究发现, 制备的污泥生物炭随着循环次数的增加, 质量损失有所增大, 4 次循环后的质量损

失率为 14%，再生率为 94%。吸附量下降和质量损失主要是由于其他组分对吸附剂的腐蚀或附着，导致有效的吸附位点减少和吸附剂的不完全解吸^[63]。

虽然数次循环后吸附量略有下降，但其回收率和去除率仍很高，表明污泥生物炭具有良好的可循环使用性能和实际应用潜力。

3 市政污泥生物炭在废水吸附处理中的应用及吸附机理

目前，治理废水的方法包括沉淀法、膜分离法、离子交换法以及吸附法等^[64]。其中，吸附法因吸附剂来源广泛、制备方法简单、吸附效率高、污染少，被认为是很有前途的技术^[65]。吸附法的作用原理是流体相中存在的某些物质向固体表面传质，从而引起流体相组分的分离，积聚在材料表面并存在于流体阶段的物质称为吸附质，这种固体物质称为吸附剂。根据污染物与吸附剂的分子间作用力，可将吸附分为物理吸附和化学吸附^[66]。在物理吸附中，范德华力为主力，其中包括静电相互作用，根据压力和温度条件，这种相互作用是可逆的；化学吸附是基于选择性和不可逆的过程，涉及吸附剂与污染物之间的离子交换及化学键作用^[67]。溶液中存在的吸附质到固体表面的传质主要分为以下 4 个步骤^[68]：

(1) 溶质在溶液中传输；(2) 通过固体颗粒周围的液膜扩散；(3) 孔隙内扩散；(4) 吸附-解吸平衡。

3.1 市政污泥生物炭在吸附重金属中的应用及机理

废水中的重金属对人类、动植物都有不良影响。长期接触废水中的重金属，会对人体健康造成严重威胁。研究表明，生物炭能够有效吸附废水中的重金属离子^[69]。

CHEN 等^[70]研究了 900 °C 下热解得到的市政污泥生物炭对 Ca^{2+} 的吸附效果，当吸附剂占污染物质量的 0.2% 时，最大吸附量可达到 42.80 mg/g。吸附过程也受溶液 pH 的影响，pH < 2 时，吸附量只有 20 mg/g；而 pH > 3 时，吸附量可达到 40 mg/g 以上，其吸附机理主要归因于表面沉淀和离子交换作用。SHEN 等^[71]将污泥生物炭在 500 °C（升温速率 5 °C/min） N_2 氛围下热解，用于研究其对 Cu^{2+} 的吸附作用。结果表明，随着溶液 pH 的增加， Cu^{2+} 的吸附量也随之增加，并且污泥生物炭的矿物成分（如 Si、Mg、Al、Fe 和 Ca）对 Cu^{2+} 的吸附有积极的影响，吸附量可提高到 7.32 mg/g，吸附机理主要是静电相互作用和表面络合作用。ZHANG 等^[72]通过加入 KOH 制备了污泥生物炭，用于吸附 Pb^{2+} ，结果表明，KOH 活化使生物炭的比表面积增加了 10 倍，此外，Langmuir 等温线 b 值在 0~1 之间，但 Freundlich 常数 $1/n < 1$ ，

表明污泥生物炭对 Pb^{2+} 的吸附是有利的，物理和化学吸附同时参与。吸附位点与含氧官能团（特别是 $\text{C}=\text{O}$ ）有关， Pb^{2+} 最终以 PbCO_3 的形式附着在污泥生物炭的表面。

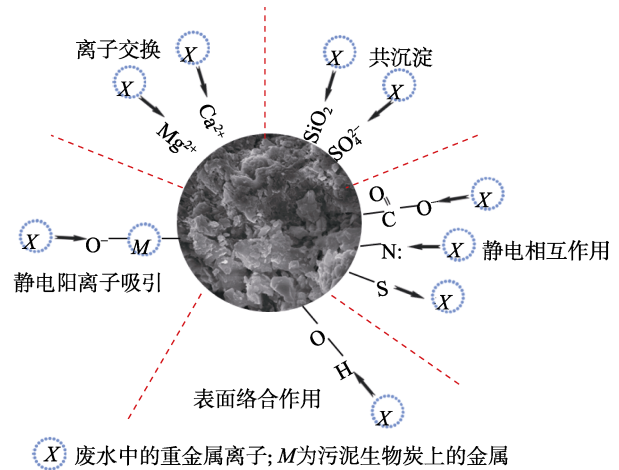


图 2 污泥生物炭对重金属的吸附机理

Fig. 2 Mechanism of heavy metal adsorption on sludge biochar

如图 2 所示，生物炭表面通常带负电，为重金属的静电相互作用提供了有效的吸附位点。此外，污泥生物炭对重金属的吸附量会随含氧官能团的增加而提高，且静电效应可能会增强生物炭和重金属之间的表面络合作用。污泥生物炭表面上存在的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 具有从水相到生物炭固相进行相互等效的重金属交换能力，可在生物炭表面产生沉淀物，这些沉淀物是来自水相的重金属与污泥生物炭中的二氧化硅反应而形成的^[72]。因此，污泥生物炭高效去除重金属是多种反应机制的协同作用，主要有官能团的表面络合、表面沉淀、离子交换和静电相互作用。

3.2 市政污泥生物炭在吸附染料中的应用及机理

染料是由皮革、制药、纺织、油漆和造纸等工业排放到废水中的有机污染物之一^[73]，其具有复杂的有机结构，会引起与皮肤、胃肠道和肺部相关的健康问题^[74]。此外，当染料被释放到水体中时，会增加化学需氧量，并干扰水体的光穿透性，从而对水生动植物的生存环境造成严重损害^[75]。因此，染料化合物需要去除或转化为无害物质。研究发现，污泥生物炭可以有效地去除不同结构的染料^[76]。

SAHNOUN 等^[77]研究了市政污泥生物炭对废水中亚甲基蓝 (MB) 的去除，结果表明，当 pH = 5 时，其对 MB 的最大吸附量为 325 mg/g，吸附速率同时受到薄膜扩散、颗粒内或孔内扩散的控制，吸附机理为氢键和静电相互作用。FAN 等^[78]将磨碎的污泥生物炭和茶废料以质量比 1 : 1 混合，并在

300 °C下热解 2 h 用于去除 MB。结果表明, 拟二阶动力学模型 ($R^2=0.99$) 能更好地描述吸附过程, 是受反应速率和扩散控制的综合过程。去除机理主要为静电相互作用、氢键, 此外, 还有阳离子交换、 π - π 相互作用等。CHEN 等^[79]将污泥与稻壳(质量比 1:1)在 500 °C下热解合成了污泥生物炭, 将其用于去除

活性蓝 19(RB)、酸性橙 II(AO)、直接红 4BS(DR) 和 MB, 吸附量依次为 59.77、42.12、38.46 和 22.59 mg/g, 吸附速率受外部扩散和颗粒内扩散的影响, 静电相互作用在去除染料中起着主要作用, 且染料的芳香结构与生物炭之间还存在 π - π 相互作用。污泥生物炭对染料的吸附机理见图 3。

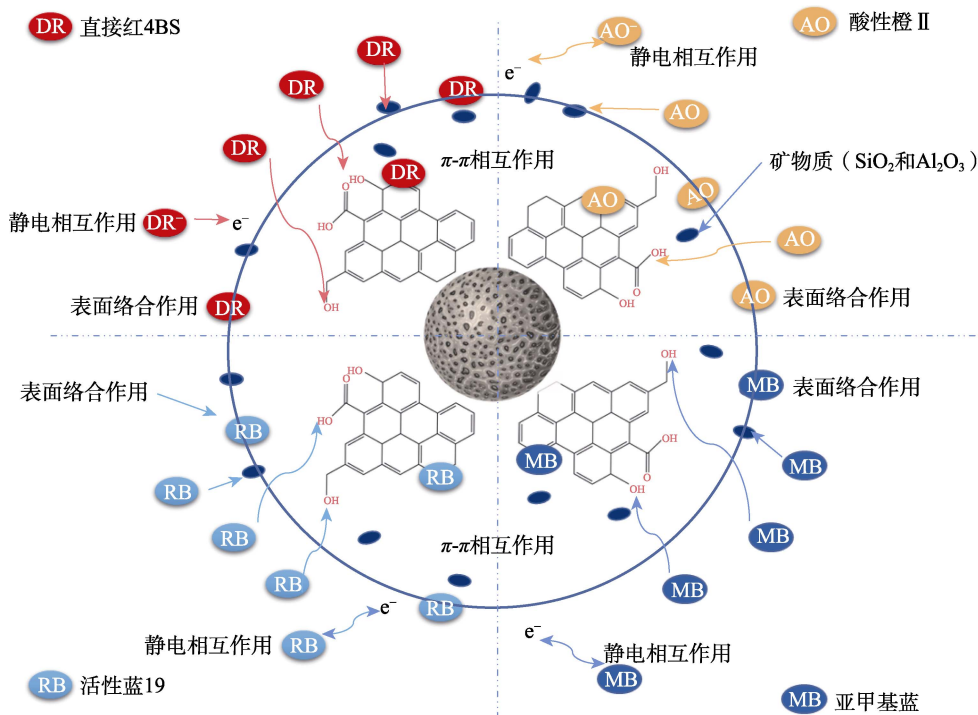


图 3 污泥生物炭对染料的吸附机理^[79]

Fig. 3 Mechanism of dye adsorption on sludge biochar^[79]

市政污泥生物炭比其他生物炭的吸附性能更好, 主要是无机成分 (SiO_2 和 Al_2O_3) 的存在^[56], 如图 3 所示, 其含有 $-\text{OH}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 含氧官能团与染料官能团之间形成氢键, 提升吸附性能。市政污泥生物炭对染料去除的机理主要为静电相互作用和氢键作用, 此外, 还有 π - π 相互作用。去除机理因染料分子的类型而不同, 因此其与生物炭之间的相互作用也不同。

3.3 市政污泥生物炭在吸附无机盐中的应用及机理

磷酸盐、硝酸盐、铵盐等营养物质浓度升高, 会对生态系统造成严重的环境问题。它们会促进光合生物的生长, 造成水生生态系统富营养化, 导致水质退化^[80]。在各种低成本的吸附材料中, 生物炭作为一种环境友好的吸附剂呈现出强大的潜力。

YIN 等^[56]将污水污泥与核桃壳共热解合成了生物炭, 对水体中 NH_4^+ 和磷酸盐的吸附量可达到 22.85 和 49.95 mg/g, 对 NH_4^+ 的吸附机理是污泥生物炭中的金属元素和 NH_4^+ 的离子交换作用及生物炭表面官能团 (尤其 $-\text{COOH}$) 与 NH_4^+ 发生反应, 促进 NH_4^+

的吸附; 污泥生物炭上的 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 等会与磷酸盐发生络合反应或形成沉积, 从而提高吸附效果; 此外, 还有氢键和静电相互作用存在。MASENGO 等^[81]将污泥与废煤混合, 用 KOH 活化、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化得到混合生物炭材料, 研究了其对硝酸盐的吸附效果, 其颗粒内扩散模型未通过轴原点, 表明硝酸盐的去除并非完全由颗粒内扩散控制。吸附机理主要是静电相互作用, 此外还有氢键作用。YANG 等^[82]通过共沉淀法合成了 FeCl_3 浸渍污泥生物炭, 对磷酸盐的吸附量为 111.0 mg/g, 改性生物炭中的铁主要以非晶相形式 (赤铁矿和非晶氢氧化物) 存在, 吸附机理主要是改性生物炭中存在的赤铁矿和无定形氢氧化物的相互作用, 以及吸附过程中的配体交换。

污泥生物炭对废水中无机盐类的吸附取决于生物炭的性质 (图 4), 如表面基团、多孔结构、矿物成分和负载的活性成分。吸附机理包括表面官能团作用、静电相互作用、表面共沉淀和络合作用, 此外还有氢键作用。

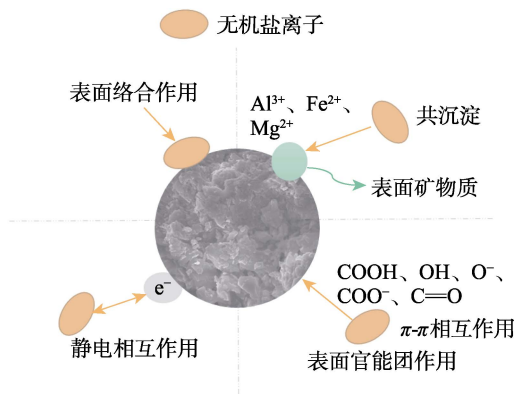


图 4 污泥生物炭对磷酸盐的吸附机理

Fig. 4 Mechanism of phosphate adsorption by sludge biochar

3.4 市政污泥生物炭在吸附抗生素中的应用及机理

抗生素被广泛应用于动物和人类临床，以预防和治疗疾病。其中 TC 因成本低、效果好，已成为国内使用最广泛的抗生素，并作为兽药和促生长剂大量应用于农牧业。但是，由于抗生素代谢程度较低，且具有致癌性、致畸性、诱变性或激素作用，通过水体排入环境会造成生态灾难^[83]。因此，控制和处理抗生素污染物对环境安全至关重要。

MA 等^[19]制备了 Fe/Zn、H₃PO₄ 改性的污泥生物炭，其对环丙沙星 (CIP)、诺氟沙星 (NOR) 和氧氟沙星 (OFL) 的最大吸附量分别为 83.7、39.3 和 25.4 mg/g，吸附机理包括静电相互作用、 π - π 相互作用、孔隙填充和氢键。MINAEI 等^[84]以活性污泥为原料，利用微波热解 (2.45 GHz) 和 ZnCl₂ 浸渍法合成污泥生物炭来去除磺胺甲噁唑 (SMX)，所得生物炭表面官能团的丰富性显著增加，比表面积可达 214 m²/g，平均孔体积为 0.127 cm³/g，当 pH=3 时，吸附量达到最大，为 38 mg/g，吸附机理包括电子供体-受体的相互作用，并与生物炭表面的吸引基团有关，吸附还受 π - π 相互作用及溶液 pH 的影响。MA 等^[83]制备了 KOH 活化、Fe/Cu 修饰的市政污泥生物炭，并将其用于高效去除水中的 TC，拟二阶动力学模型的相关系数最高 ($R^2=0.9994$)，且得到的 q_e (拟合吸附量) 更接近实验数据，因此吸附过程主要为化学吸附。对 TC 的去除机理主要涉及化学吸附、氢键、 π - π 相互作用、络合作用等。

污泥生物炭对抗生素类污染物的吸附机理取决于生物炭的表面官能团、比表面积以及污染物的性质。如图 5 所示，其主要吸附机理为表面络合作用、静电相互作用和氢键作用，还包括孔隙填充和 π - π 相互作用等多层机制。

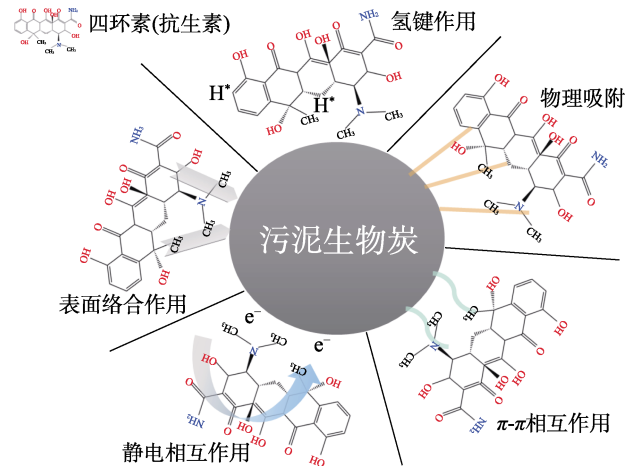


图 5 污泥生物炭对抗生素的吸附机理^[83]

Fig. 5 Mechanism of antibiotic adsorption by sludge biochar^[83]

3.5 市政污泥生物炭在吸附酚类化合物中的应用及机理

酚类化合物是工业废水中最常见的有机污染物之一，其作为抗氧化剂、调味剂等应用于工业中，对人体健康和环境具有潜在的危害，因此必须将其从废水中去除，以达到排放标准，实现可持续发展的目标。OTERO 等^[85]以污水污泥为原料，采用 H₂SO₄ 浸渍-热解化学活化法制备了污泥生物炭吸附剂，对苯酚的最大吸附量为 42.04 mg/g，苯酚在生物炭表面的吸附机理与静电相互作用有关，且表面存在大量的含氧官能团，会提高苯酚的吸附性能。并且表面的结合归因于分散效应，吸附机理是表面碱性基团 (电子给体) 与苯酚分子 (电子受体) 的离子相互作用。

LI 等^[86]制备了用于吸附四溴双酚 A (TBBPA) 的污泥生物炭 (SSDBC)，Langmuir 等温模型的拟合结果 ($R^2=0.99$) 表明，吸附主要是均匀的化学过程。在 5 次再生循环实验后，保持 90% 以上的去除率，SSDBC 表面存在的含氧官能团能与酚羟基等基团形成氢键；表面存在的 C=C 官能团可通过 π - π 相互作用为 TBBPA 提供吸附位点。去除机理主要是 π - π 键相互作用和氢键。如图 6 所示，物理化学因素，如表面官能团、静电相互作用、氢键、 π - π 相互作用均与酚类化合物在污泥生物炭上的吸附有关。

综上，在吸附过程中，生物炭表面的官能团起主要作用，但对不同污染物的吸附机理不完全一致，重金属的吸附机理主要是表面络合、表面沉淀、离子交换和静电相互作用；染料去除主要为静电相互作用和氢键作用；无机盐类的吸附机理主要是表面官能团作用、静电相互作用、表面共沉淀和络合作用；抗生素的去除为表面络合、静电相互作用，氢键作用；酚类化合物的吸附机理主要是表面官能

团、静电相互作用和氢键作用。研究吸附机理对于探究吸附剂的性质和应用具有重要意义, 可为不同种污染物的高效去除提供理论依据。

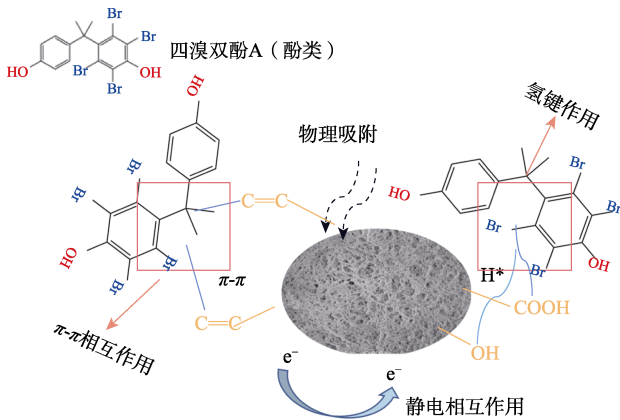


图 6 污泥生物炭对酚类化合物的吸附机理^[86]

Fig. 6 Mechanism of phenols adsorption by sludge biochar^[86]

4 结束语与展望

由于污泥的可获得性, 制备污泥生物炭的成本较低, 本文对市政污泥的制备、改性、应用及吸附机理进行了综述。采用不同的制备和改性方法可显著提高污泥生物炭的孔体积、石墨化程度、含氧官能团丰度, 有效解决污泥的处置问题, 带来可观的经济价值。同时, 市政污泥中富含的大量有机物以及 Si、Ca、Al、Fe 等无机物, 使制备的污泥生物炭具有较强的离子交换能力、表面沉淀能力和丰富的活性位点, 进一步增强其对废水中重金属、染料、无机盐、抗生素及酚类污染物的吸附性能。其高效去除废水中污染物是多种反应机制的协同作用, 主要有静电作用、 π 电子配位、官能团的表面络合、表面沉淀、离子交换等。虽然将污泥转化为废水处理的增值产品, 是一种环境友好、低碳和可持续的污泥资源化处理途径, 但是其未来的发展也应考虑以下 4 点, 形成设施完备、运行安全、绿色低碳、监管有效的污泥无害化资源化处理体系:

(1) 应用于实际废水: 由于实际废水成分极其复杂, 国内外目前的研究基本基于实验室模拟层面, 对实际废水处理领域的研究寥寥无几, 并且污泥生物炭在大规模应用于实际废水处理之前, 需要对整个过程进行时间周期分析和环境影响评价;

(2) 用作磷肥: 磷是地球上所有生命系统所必需的营养元素, 但其不可再生, 污泥中含有的大部分磷能被保留在污泥生物炭中, 满足用作磷肥的需求, 实现污泥的资源化利用;

(3) 多学科交叉融合, 实现绿色低碳转化技术: 采取多学科交叉与融合的研究方法, 实现创新速度

的提升, 使污泥热解技术实现双碳目标, 更加节能降耗、绿色低碳, 向着科学、环保的方向发展;

(4) 新污染物的溯源、识别、削减及安全转化: 新污染物在污泥到生物炭过程中如何演变是一个新的研究方向, 能否做到源头控制、实时检测、保证新污染物在生物炭制备过程中的安全转化, 是未知的课题。

参考文献:

- [1] National Development and Reform Commission, 2021. The 14th Five-Year Plan for Development of Urban Sewage Treatment and Resource Utilization[R/OL] (2021-06-06) [2023-05-28]. https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcfb/gwhb/202106/t20210611_1283168.html.
- [2] KOMINKO H, GORAZDA K, WZOREK Z, *et al.* Sustainable management of sewage sludge for the production of organo-mineral fertilizers[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2018, 9: 1817-1826.
- [3] SRIVASTAVA A N, CHAKMA S. Bioavailability reduction of heavy metals through dual mode anaerobic Co-landfilling of municipal solid waste and industrial organic sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135725.
- [4] LI J, HAO X, SHEN Z, *et al.* Low-temperature drying of waste activated sludge enhanced by agricultural biomass towards self-supporting incineration[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 888: 164200.
- [5] PRABHAKAR A K, KRISHNAN P, LEE S S C, *et al.* Sewage sludge ash-based mortar as construction material: Mechanical studies, macrofouling, and marine toxicity[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 824: 153768.
- [6] LIU Z, LIU H, ZHANG Y, *et al.* Efficient phosphate recycling by adsorption on alkaline sludge biochar[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21(1): 21-30.
- [7] KRAHN K M, CORNELISSEN G, CASTRO G, *et al.* Sewage sludge biochars as effective PFAS-sorbents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130449.
- [8] CHEN G Y (陈冠益), YU Y (余洋), LI N (李宁), *et al.* Application of sludge biochar-based catalysts for advanced oxidative water treatment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 47-55.
- [9] LI G Z (李广柱), ZENG S J (曾尚景), SUN S H (孙述海), *et al.* Preparation of biochar-loaded iron oxide composites and their application in water treatment[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(2): 917-931.
- [10] LI Y, AWASTHI M K, SINDHU R, *et al.* Biochar preparation and evaluation of its effect in composting mechanism: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 384: 129329.
- [11] SAXENA J, RAWAT J, KUMAR R. Conversion of biomass waste into biochar and the effect on mung bean crop production[J]. *Clean-Soil Air Water*, 2017, 45(7): 1501020.
- [12] STELLA M G, SUGUMARAN P, NIVEDITHA S, *et al.* Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (*Brassica oleracea*) and peel (*Citrus sinensis*) wastes[J]. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 2016, 5: 43-53.
- [13] BERA T, PURAKAYASTHA T J, PATRA A K, *et al.* Comparative analysis of physicochemical, nutrient, and spectral properties of agricultural residue biochars as influenced by pyrolysis temperatures[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2018, 20: 1115-1127.
- [14] SHEN T, TANG Y, LU X Y, *et al.* Mechanisms of copper stabilization by mineral constituents in sewage sludge biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 193: 185-193.
- [15] LIN Q H, CHENG H, CHEN G Y. Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 93: 113-119.
- [16] SUN C, CHEN T, HUANG Q, *et al.* Activation of persulfate by

- CO₂-activated biochar for improved phenolic pollutant degradation: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122519.
- [17] LIANG H W, ZHUANG X, BRULLER S, *et al.* Hierarchically porous carbons with optimized nitrogen doping as highly active electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 4973.
- [18] YANG Y Q (杨艳琴), CUI M H (崔敏华), REN Y G (任屹罡), *et al.* Correlation of sludge biochar characteristics and adsorption capacity induced by pyrolysis temperature[J]. *Journal of Shenzhen University (深圳大学学报)*, 2020, 37(2): 194-201.
- [19] MA Y, LI P, YANG L, *et al.* Iron/zinc and phosphoric acid modified sludge biochar as an efficient adsorbent for fluoroquinolones antibiotics removal[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 196: 110550.
- [20] YANG X, XU G, YU H, *et al.* Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 566-573.
- [21] JELLALI S, KHIARI B, USMAN M, *et al.* Sludge-derived biochars: A review on the influence of synthesis conditions on pollutants removal efficiency from wastewaters[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 144: 111068.
- [22] PENG C, ZHAI Y, HORNUNG A, *et al.* In-depth comparison of morphology, microstructure, and pathway of char derived from sewage sludge and relevant model compounds[J]. *Waste Management*, 2020, 102: 432-440.
- [23] WANG L, CHANG Y, LI A. Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 108: 423-440.
- [24] ZHANG L, WANG K, YU L, *et al.* Why does sludge-based hydrochar activate peroxydisulfate to remove atrazine more efficiently than pyrochar?[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 299: 120663.
- [25] ZHANG H D, GAO Z P, AO W, *et al.* Microwave pyrolysis of textile dyeing sludge in a continuously operated auger reactor: Char characterization and analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 334: 112-120.
- [26] WANG L, OK Y S, TSANG D C W, *et al.* New trends in biochar pyrolysis and modification strategies: Feedstock, pyrolysis conditions, sustainability concerns and implications for soil amendment[J]. *Soil Use and Management*, 2020, 36(3): 358-386.
- [27] ZAKER A, CHEN Z, WANG X, *et al.* Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 187: 84-104.
- [28] HAELDERMANS T, CAMPION L, KUPPENS T, *et al.* A comparative techno-economic assessment of biochar production from different residue streams using conventional and microwave pyrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 124083.
- [29] ROMAN S, LIBRA J, BERGE N, *et al.* Hydrothermal carbonization: Modeling, final properties design and applications: A review[J]. *Energies*, 2018, 11(1): 216.
- [30] PRIECEL P, LOPEZ-SANCHEZ J A. Advantages and limitations of microwave reactors: From chemical synthesis to the catalytic valorization of biobased chemicals[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 7(1): 3-21.
- [31] AKHTAR A, KREPL V, IVANOVA T. A combined overview of combustion, pyrolysis, and gasification of biomass[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(7): 7294-7318.
- [32] BASU P. Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction[M]. Holland: Academic Press, 2013.
- [33] CHOI J, NAM H, CARTER S, *et al.* Tuning the physicochemical properties of biochar derived from Ashe juniper by vacuum pressure and temperature[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(4): 3649-3655.
- [34] WU R, ZHAI X, DAI K, *et al.* Synthesis of acidified magnetic sludge-biochar and its role in ammonium nitrogen removal: Perception on effect and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 832: 154780.
- [35] CUI Z L, XU G R, ORMECI B, *et al.* A novel magnetic sludge biochar was prepared by making full use of internal iron in sludge combining KMnO₄-NaOH modification to enhance the adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II)[J]. *Environmental Research*, 2023, 236(2): 116470.
- [36] TIAN D, XU Z, ZHANG D, *et al.* Micro-mesoporous carbon from cotton waste activated by FeCl₃/ZnCl₂: Preparation, optimization, characterization and adsorption of methylene blue and Eriochrome Black T[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 269: 580-587.
- [37] HAN M, ZHANG J, CHU W, *et al.* Surface-modified sewage sludge-derived carbonaceous catalyst as a persulfate activator for phenol degradation[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(9): 3286.
- [38] ZHAO N, LI B, HUANG H, *et al.* Modification of kelp and sludge biochar by TMT-102 and NaOH for cadmium adsorption[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 116: 101-111.
- [39] JIA L, YU Y, LI Z, *et al.* Study on the Hg⁰ removal characteristics and synergistic mechanism of iron-based modified biochar doped with multiple metals[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 332: 125086.
- [40] PEI X, PENG X, JIA X, *et al.* N-doped biochar from sewage sludge for catalytic peroxydisulfate activation toward sulfadiazine: Efficiency, mechanism, and stability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126446.
- [41] MIAN M M, LIU G, ZHOU H. Preparation of N-doped biochar from sewage sludge and melamine for peroxymonosulfate activation: N-functionality and catalytic mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744: 140862.
- [42] LI D, YAN S, YONG X, *et al.* Ball-milled magnetic sludge biochar enables fast aerobic granulation in anoxic/oxic process for the treatment of coal chemical wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 880: 163241.
- [43] ZHANG A, LI X, XING J, *et al.* Adsorption of potentially toxic elements in water by modified biochar: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 104196.
- [44] BECKINGHAUSEN A, REYNDERS J, MERCKEL R, *et al.* Post-pyrolysis treatments of biochars from sewage sludge and A. Mearnsii for ammonia (NH₃-n) recovery[J]. *Applied Energy*, 2020, 271: 115212.
- [45] KONCZAK M, OLESZCZUK P, ROZYLO K. Application of different carrying gases and ratio between sewage sludge and willow for engineered (smart) biochar production[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 29: 20-28.
- [46] HE L, YANG S, YANG L, *et al.* Ball milling-assisted preparation of sludge biochar as a novel periodate activator for nonradical degradation of sulfamethoxazole: Insight into the mechanism of enhanced electron transfer[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 316: 120620.
- [47] LI W H, YUE Q Y, GAO B Y, *et al.* Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment[J]. *Desalination*, 2011, 278(1/2/3): 179-185.
- [48] DENG W, HU M, MA J, *et al.* Structural and functional relationships of activated char briquettes from pyrolysis of sewage sludge for methylene blue removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 259: 120907.
- [49] HUNSOM M, AUTTHANIT C. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 334-343.
- [50] TANG L, YU J, PANG Y, *et al.* Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 160-169.
- [51] ALVAREZ J, LOPEZ G, AMUTIO M, *et al.* Preparation of adsorbents from sewage sludge pyrolytic char by carbon dioxide activation[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 103: 76-86.
- [52] YAN L, LIU Y, ZHANG Y, *et al.* ZnCl₂ modified biochar derived from aerobic granular sludge for developed microporosity and enhanced adsorption to tetracycline[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 297: 122381.
- [53] XING L, WEI J, ZHANG Y, *et al.* Boosting active sites of protogenetic sludge-based biochar by boron doping for electro-Fenton degradation towards emerging organic contaminants[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 294: 121160.
- [54] WANG Q, XIONG J J, SONG Q S, *et al.* Preparation of nitrogen-

- enriched Fe-doped porous biochar using the catalytic pyrolysis of paper mill sludge[J/OL]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03209-2>.
- [55] YU C, CHEN X, LI N, *et al.* Biomass ash pyrolyzed from municipal sludge and its adsorption performance toward tetracycline: Effect of pyrolysis temperature and KOH activation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(54): 81383-81395.
- [56] YIN Q, LIU M, REN H. Biochar produced from the co-pyrolysis of sewage sludge and walnut shell for ammonium and phosphate adsorption from water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 249: 109410.
- [57] HEVIRA L, IGHALO J O, AZIZ H, *et al.* Terminalia catappa shell as low-cost biosorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 97: 188-199.
- [58] WANG X, CHI Q, LIU X, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on characteristics and environmental risk of heavy metals in pyrolyzed biochar made from hydrothermally treated sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 698-706.
- [59] FIGUEIREDO C, LOPES H, COSER T, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of biochar from sewage sludge[J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2018, 64(6): 881-889.
- [60] YANG Q, WU P, LIU J, *et al.* Batch interaction of emerging tetracycline contaminant with novel phosphoric acid activated corn straw porous carbon: Adsorption rate and nature of mechanism[J]. *Environmental Research*, 2020, 181: 108899.
- [61] ZHANG Z, LI Y, ZONG Y, *et al.* Efficient removal of cadmium by salts modified-biochar: Performance assessment, theoretical calculation, and quantitative mechanism analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 361: 127717.
- [62] FU G, ZHAO Y, ZHOU S, *et al.* Efficient removal of nitrogen and phosphorus in aqueous solutions using modified water treatment residuals-sodium alginate beads[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28: 46233-46246.
- [63] PEI L, YANG F, XU X, *et al.* Further reuse of phosphorus-laden biochar for lead sorption from aqueous solution: Isotherm, kinetics, and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 792: 148550.
- [64] KOPECKY M, KOLAR L, KONVALINA P, *et al.* Modified biochar-a tool for wastewater treatment[J]. *Energies*, 2020, 13(20): 5270.
- [65] PAN J, PANG Z, WEI T, *et al.* Functionalization process of coking sludge: Biochar immobilizing with Fe/Co to enhance the wastewater treatment of ozone[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 51: 103434.
- [66] WANG X, GUO Z, HU Z, *et al.* Recent advances in biochar application for water and wastewater treatment: A review[J]. *PeerJ*, 2020, 8: e9164.
- [67] WANG S, GAO B, ZIMMERMAN A R, *et al.* Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass[J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 257-262.
- [68] PLAZINSKI W, RUDZINSKI W, PLAZINSKA A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 152(1/2): 2-13.
- [69] PATRA J M, PANDA S S, DHAL N K. Biochar as a low-cost adsorbent for heavy metal removal: A review[J]. *International Journal of Research in Biosciences*, 2017, 6(1): 1-7.
- [70] CHEN T, ZHOU Z, HAN R, *et al.* Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism[J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 286-293.
- [71] SHEN T, TANG Y, LU X Y, *et al.* Mechanisms of copper stabilization by mineral constituents in sewage sludge biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 193: 185-193.
- [72] ZHANG J, SHAO J, JIN Q, *et al.* Sludge-based biochar activation to enhance Pb (II) adsorption[J]. *Fuel*, 2019, 252: 101-108.
- [73] GAO Y, ZHANG J, CHEN C, *et al.* Functional biochar fabricated from waste red mud and corn straw in China for acidic dye wastewater treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 320: 128887.
- [74] RAJARATHINAM N, ARUNACHALAM T, RAJA S, *et al.* Fenalan Yellow G adsorption using surface-functionalized green nanoceria: An insight into mechanism and statistical modelling[J]. *Environmental Research*, 2020, 181: 108920.
- [75] GEORGIN J, FRANCO D S P, GRASSI P, *et al.* Potential of *Cedrella fissilis* bark as an adsorbent for the removal of Red 97 dye from aqueous effluents[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 19207-19219.
- [76] WATHUKARAGE A, HERATH I, IQBAL M C M, *et al.* Mechanistic understanding of crystal violet dye sorption by woody biochar: Implications for wastewater treatment[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41: 1647-1661.
- [77] SAHNOUN A Y, SELATNIA A, ALOUACHE A, *et al.* Valorization of sewage sludge for methylene blue removal from aqueous solution[J/OL]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022. DOI: 10.1007/s13399-022-03012-z.
- [78] FAN S, TANG J, WANG Y, *et al.* Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 220: 432-441.
- [79] CHEN S, QIN C, WANG T, *et al.* Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 285: 62-74.
- [80] GIZAW A, ZEWGE F, KUMAR A, *et al.* A comprehensive review on nitrate and phosphate removal and recovery from aqueous solutions by adsorption[J]. *AQUA-Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, 2021, 70(7): 921-947.
- [81] MASENGO J L, MULOPO J. Synthesis and performance evaluation of adsorbents derived from sewage sludge blended with waste coal for nitrate and methyl red removal[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 1670.
- [82] YANG Q, WANG X, LUO W, *et al.* Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 537-544.
- [83] MA J, ZHOU B, ZHANG H, *et al.* Activated municipal waste sludge biochar supported by nanoscale Fe/Cu composites for tetracycline removal from water[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 149: 209-219.
- [84] MINAEI S, BENIS K Z, MCPHEDRAN K N, *et al.* Evaluation of a ZnCl₂-modified biochar derived from activated sludge biomass for adsorption of sulfamethoxazole[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, 190: 407-420.
- [85] OTERO M, ROZADA F, CALVO L F, *et al.* Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge[J]. *Dyes and Pigments*, 2003, 57(1): 55-65.
- [86] LI T, HE Y, PENG X. Efficient removal of tetrabromobisphenol A (TBBPA) using sewage sludge-derived biochar: Adsorptive effect and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126370.