

污泥基生物炭活化过硫酸钠降解水中萘的研究

桑瑞¹, 孟宪荣², 许伟², 施维林^{1*}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009;

2. 苏州市环境科学研究所, 江苏 苏州 215000)

摘要:以城市污水处理厂脱水污泥为原料制备污泥生物炭并利用污泥炭活化过硫酸钠降解水中的萘, 考察了不同温度(500、700、900℃)条件下热解制备的污泥炭(SDC-5、SDC-7、SDC-9)活化过硫酸钠对降解水中萘的性能与效果。利用SEM、N₂吸附-脱附和FT-IR对材料进行表征。结果表明, 随着制备温度的升高, 生物炭的比表面积逐渐减小, 基团丰富度不断下降。在pH为6、萘质量浓度为8 mg/L、SDC-9质量浓度为0.4 g/L、过硫酸钠浓度为8 mmol/L时, 对萘的去除率可以达到83%。自由基抑制实验结果表明, 在酸性条件下, SO₄^{·-}起主要作用; 在碱性条件下, ·OH起主要作用。

关键词:污泥生物炭; 过硫酸钠; 萘; 高级氧化

中图分类号: X742

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)07-0182-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.035

Degradation of naphthalene in water by sludge-based biochar activated sodium persulfate

SANG Rui¹, MENG Xian-rong², XU Wei², SHI Wei-lin^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology,

Suzhou 215009, China; 2. Suzhou Institute of Environmental Science, Suzhou 215000, China)

Abstract: The dewatered sludge from municipal sewage treatment plant is used as raw material to prepare sludge-based biochar that is used to activate sodium persulfate for degrading naphthalene in water. The performance of sludge-based biochar (SDC-5, SDC-7, SDC-9), which are prepared by pyrolysis at different temperature (500℃, 700℃, 900℃) for activating sodium persulfate to degrade naphthalene in water, is investigated. The sludge-based biochar is characterized by SEM, N₂ adsorption-desorption and FT-IR. The results show that with the increase of preparation temperature, the specific surface area of biochar decreases gradually, and the group richness decreases continuously. The degradation rate of naphthalene can reach 83% when pH is 6, the mass concentration of naphthalene is 8 mg·L⁻¹, the mass concentration of SDC-9 is 0.4 g·L⁻¹, and the concentration of sodium persulfate is 8 mmol·L⁻¹. In addition, the results from free radical inhibition experiments show that SO₄^{·-} plays a major role under acidic conditions, while ·OH plays a major role under alkaline conditions.

Key words: sludge-based biochar; sodium persulfate; naphthalene; advanced oxidation

多环芳烃(PAHs)作为土壤与地下水污染物的类型之一^[1],由2个或2个以上的苯环以稠环方式排列组成,具有“三致”毒性,难以自然降解^[2]。PAHs进入环境的来源通常为人造源,主要由燃料源或石化源燃烧而形成^[3],自然环境源占比较少。在沉积物与地下水环境中,PAHs的质量分数在不断的增加^[4],但PAHs在水环境中降解方面研究比较少^[5]。

据世界卫生组织公布的致癌物清单整理参考中,萘在2B类致癌物清单中,且较易在地下水及沉积物中测出^[6]。虽然在水体中相较其他污染物萘

浓度较低,但对人体的伤害不可小视^[7]。

当前,基于对过硫酸盐(PDS)活化生成如硫酸根自由基(SO₄^{·-})等活性基团降解水中有机污染物的高级氧化技术是研究的热点^[8-9]。常用的异相PDS催化剂是过渡金属及其氧化物,包括Co^[10]、Cu^[11]、Fe^[12]、Mn^[13]及其合金^[14-15]等,但这些金属在使用过程中存在金属泄漏等风险^[16]。同时GO^[17]、RGO^[18]、碳纳米管^[19]等纳米材料虽可催化PDS,但普遍存在催化效率偏低、价格昂贵等问题。

为解决上述问题,笔者以市政污泥为基体材料,利用污泥炭可能存在的催化性能,提高氧化剂自由

收稿日期:2021-08-10;修回日期:2022-05-04

基金项目:苏州市科学技术局项目(SS2019005,SS202036,SS202037)

作者简介:桑瑞(1997-),男,硕士研究生,研究方向为炭材料对地下水中有有机污染物的去除,1156271577@qq.com;施维林(1965-),男,博士,教授,研究方向为污染生态及土壤修复,通讯联系人,weilin-shi@163.com。

基生产率,强化水中 PAHs 化学修复效果。为此,制备了不同温度污泥炭,验证污泥炭在水中催化 PDS 降解萘的可行性,优化反应参数并研究其反应机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

萘、无水硫酸钠、过硫酸钠,分析纯,上海润捷化学生产;盐酸(质量分数为 37%)、氢氧化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;正己烷、甲醇、乙腈、叔丁醇,色谱纯,EDIA 生产;实验用水为 18.2 M Ω 超纯水,Millipore 纯水机制备;市政污泥取自苏州市吴中区某市政污水处理厂,污泥含水率为 80%~87%。

Nicolet IS5 傅里叶变换红外光谱仪, Thermo Scientific 生产;Quanta FEG 250 型扫描电子显微镜, FEI 生产; Gemini VII 2390 型比表面积分析仪, Micromeritics 生产;1260 型液相色谱仪, Agilent 生产; SX₂-2.5-10 箱式电炉,上海苏达实验仪器有限公司生产; GH-24DP 型土壤干燥箱,北京国环高科自动化研究院生产;磁力搅拌器, IKA 生产; XW-80A 型漩涡混匀仪,上海精科实验仪器有限公司生产; pH 计, METTLER TOLEDO 生产。

1.2 污泥炭的制备

将湿污泥置于室外干燥 3 d,随后取出等份放入 GH-24DP 型土壤干燥箱中,于 80℃ 下鼓风干燥至含水率 4% 以下。取出,放入研钵中研磨。取粒径在 40~80 目颗粒,置于 SX₂-2.5-10 箱式电炉中,于 500、700、900℃ 下烧制 4 h,冷却至室温后取出。用 0.1 mol/L 的盐酸浸泡 12 h,纯水洗至中性。在鼓风干燥机中于 80℃ 下干燥,分别标记为 SDC-5、SDC-7 和 SDC-9。

1.3 污泥炭的表征及分析方法

BET 测定:样品经 100℃ 脱气 150 min,在饱和蒸气压为 103.6 Pa 条件下,利用 N₂ 吸附静态容量法测定^[20]。

SEM 分析:将样品放置在导电胶带上,在铝支架上喷金,加速电压为 20 kV^[20]。

FT-IR 分析:利用红外光谱仪对污泥炭官能团结构进行表征,采用溴化钾压片法,将污泥炭与溴化钾在玛瑙研钵中混合,取适量研磨均匀混合物于压片磨具中,施加压力约为 140 kPa,至压出透明、半透明完整无痕压片,取出后放入 FT-IR 光谱仪进行测试。扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹,波数分辨率为

8 cm⁻¹^[20]。

1.4 污染物的配制及检测方法

萘溶液配制:制备 10 g/L 的萘-乙腈溶液,以此为母液,从中抽取不同微升母液至 250 mL 的具塞磨口锥型瓶中,配制成不同浓度的萘溶液。

萘测定:用玻璃注射器取样,使用离心管进行样品暂存,每次取样体积为 2 mL,离心管内预先盛有 2 mL 正己烷,后用漩涡振荡仪振荡 1 min。待样液与正己烷充分分层后,取上层正己烷液过 0.22 μ m 尼龙滤膜后,注入 2 mL 安捷伦取样瓶中待测。

1260 型液相色谱仪条件:流动相为甲醇和水, V(甲醇):V(水)为 80:20,紫外波长为 219 nm,荧光激发波长为 225 nm,发射波长为 350 nm,色谱柱为 PAHs 专用色谱柱,色谱柱温为 30℃。

1.5 污染物的降解实验

通过控制污泥炭与过硫酸盐的量的不同,探究不同浓度的污泥炭与过硫酸盐对萘的降解的影响;通过滴加 0.1 mol/L 的 HCl 与 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 分别为 3、6、9、10,探究不同 pH 对水体中萘降解的影响;通过添加 1 mol/L 甲醇和 1 mol/L 叔丁醇进行自由基淬灭试验,鉴定不同 pH 条件下的自由基类型。

2 结果与讨论

2.1 污泥炭表征分析

2.1.1 SEM 分析

SDC-5、SDC-7 和 SDC-9 的 SEM 图如图 1 所示。由图 1 可以看出,污泥炭由不规则结构团聚

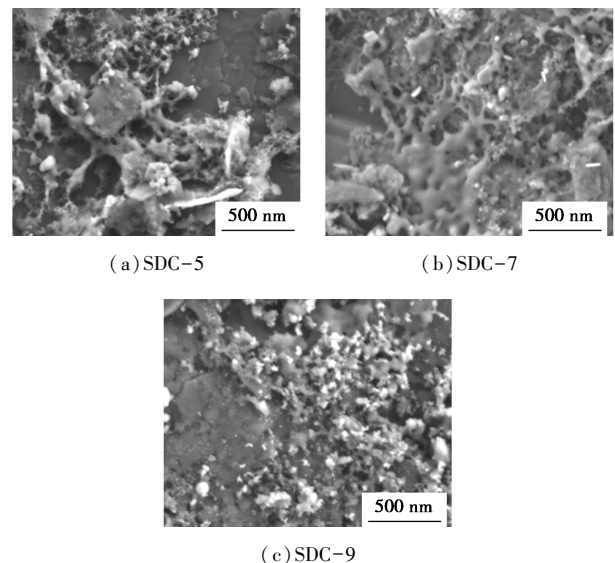
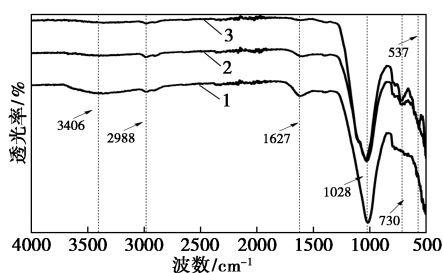


图 1 SDC-5、SDC-7 和 SDC-9 的 SEM 图

积形成,孔道结构明显,呈现凹凸不平的吸附空穴,材料呈多孔结构,中间可见蛛网状体存在,这是活性污泥中原有的金属元素在限氧高温条件下形成的钝化物,这些元素由于在生物处理含生活废水过程中,部分污染物与添加的除磷药剂、补充碱度的药剂如(Fe 盐、Al 盐)^[21]等反应,包裹于还原污泥内,经过热解仍保留在材料内部,因此表现出不规则钝化物存在。

2.1.2 傅里叶变换红外光谱分析

SDC-5、SDC-7 和 SDC-9 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。由图 2 曲线 1 可以看出,3 406 cm⁻¹处的宽峰为 SDC-5 中—OH 的特征吸收峰^[20]。2 988 cm⁻¹为脂肪链烃中甲基或亚甲基 C—H 伸缩振动峰^[22]; 1 627 cm⁻¹为 C=C 伸缩振动峰^[23]; 1 028 cm⁻¹为 C—O—C 伸缩振动峰^[24];曲线 3 中 730 cm⁻¹为芳香环中的 C=C—H 特征吸收峰^[25]。这些特征峰表明在 SDC 中包含有—OH、—COOH、C—H、C=C、C—O—C 和—C=O 等基团^[24]。与曲线 1 相比,曲线 2、3 中 3 406、2 988 cm⁻¹和 1 627 cm⁻¹处的吸收峰不断缩小,而 1 028、730 cm⁻¹和 537 cm⁻¹处的吸收峰不断增大,说明随着热解温度的升高,500、700、900℃ 下制备的污泥炭的羟基丰度在不断递减。900℃ 下基本上已无明显—OH、C—H、芳香环中 C=C 键以及芳香醛中 C=O 键等特色官能团,这是由于制备温度的升高,促进部分含氧官能团转化为 CO₂,但 C—O—C 键与 C=C—H 基团相较于低温下制备的污泥炭有明显的增强。



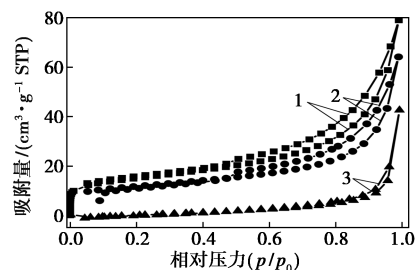
1—SDC-5;2—SDC-7;3—SDC-9

图 2 污泥炭的红外光谱图

2.1.3 比表面积分析

3 种不同温度下热解炭的 N₂ 吸附-脱附曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在相同压力下,随着温度的升高,污泥炭对氮气的吸附不断降低,这是由于污泥在热解时产生的生物油粘附在污泥炭表面从而堵塞孔隙^[26];并且随着温度的升高,碳产物的质量分数不断减少,而灰分质量分数不断增加,造成孔

道闭塞,导致污泥炭的比表面积下降^[27]。依据 BET 模型计算,3 种污泥炭中,SDC-9 的比表面积最小为 20.78 m²/g,其次 SDC-7 为 39.76 m²/g,SDC-5 比表面积最大为 51.11 m²/g。



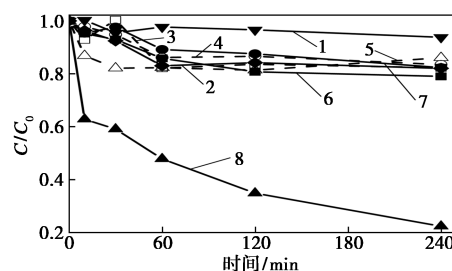
1—SDC-5;2—SDC-7;3—SDC-9

图 3 污泥炭的 N₂ 吸附-脱附曲线

2.2 污泥炭活化过硫酸钠降解水中萘影响因素研究

2.2.1 污泥炭对过硫酸钠降解萘影响

在 pH 为 6.5、SDC 质量浓度为 0.4 g/L、PDS 浓度为 8 mmol/L、萘质量浓度为 8 mg/L 的条件下,考察不同污泥炭体系中萘降解效果,结果如图 4 所示。



1—空白;2—仅 PDS;3—SDC-5;4—SDC-7;5—SDC-9;

6—SDC-5+PDS;7—SDC-7+PDS;8—SDC-9+PDS

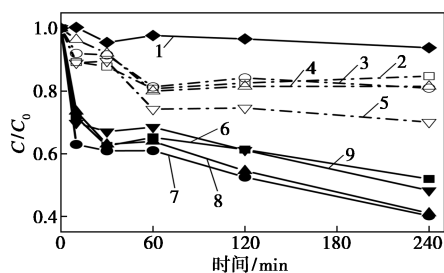
图 4 不同温度制备污泥炭活化过硫酸盐效果

由图 4 中可以看出,萘在不投加或者只加过硫酸盐的条件下,质量浓度几乎不变,说明在不加活化剂的条件下,萘几乎不会自然降解。污泥炭在不加过硫酸钠时,在投加污泥炭的初始 10 min 内,溶液中萘的质量浓度虽快速下降,但吸附率仅可以达到 10%,在此阶段,污泥炭的吸附作用占主导;60 min 后,污泥炭吸附组中的萘的质量浓度变化不大,这是由于吸附已经达到动态平衡。SDC-5 和 SDC-7 在 240 min 内活化过硫酸钠对萘的降解率仅不到 20%,而 SDC-9 在相同情况下可以降解 80%,SDC-9 活化效果明显强于其他污泥炭。根据上述 BET 表征分析,SDC-5 和 SDC-7 拥有较高的比表面积,吸附效果更好,从而在短时间内可以快速吸附萘,而 SDC-9 虽然吸附能力不及 SDC-5 和 SDC-7,但由

于其制备温度相对较高,SDC-9 形成类石墨化结构^[28],从而使 SDC-9 活化过硫酸盐降解萘的效果更好。因此,萘在 SDC-9 催化下降解效率最佳,故系列实验主要以 SDC-9 为研究对象进行研究。

2.2.2 过硫酸钠浓度对萘降解效果的影响

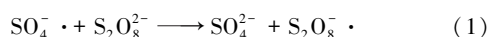
强氧化自由基主要是由过硫酸盐产生,过硫酸盐浓度直接决定萘的去除效果。设定 SDC-9 质量浓度为 0.1 g/L、萘溶液质量浓度为 4 mg/L、pH 为 6.5,设置过硫酸盐浓度梯度为 1、8、12、24 mmol/L,过硫酸盐浓度对萘去除的影响如图 5 所示。



1—空白;2—仅 1 mmol/L PDS;3—仅 8 mmol/L PDS;
4—仅 12 mmol/L PDS;5—仅 24 mmol/L PDS;
6—1 mmol/L PDS+SDC-9;7—8 mmol/L PDS+SDC-9;
8—12 mmol/L PDS+SDC-9;9—24 mmol/L PDS+SDC-9

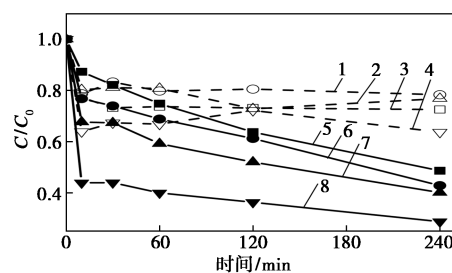
图 5 过硫酸盐浓度对萘去除的影响

由图 5 中可以看出,单一过硫酸盐体系与污泥炭活化过硫酸盐体系对比,污泥炭活化过硫酸盐体系具有明显的降解优势。当污泥炭活化过硫酸盐浓度由 1 mmol/L 升至 24 mmol/L 时,萘的降解率并未随着过硫酸盐浓度的升高而升高。当过硫酸盐浓度从 1 mmol/L 提至 8 mmol/L 时,萘的去除率大幅度增加,达到 60%;之后随着过硫酸盐浓度的增加,萘的去除率提升并不明显,在 60% 左右。这是由于在一定范围内提高过硫酸盐浓度,相应的自由基数量增加,对污染物的去除能力不断增强。但是当过硫酸盐浓度过高,过量的 PDS 会与原先产生的 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 通过式(1)发生反应,导致 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 的同族猝灭,从而对污染物的降解产生抑制作用^[29]。因此后续研究中过硫酸盐浓度选用 8 mmol/L。



2.2.3 污泥生物炭质量浓度对萘降解效果的影响

催化剂的质量浓度同样也是影响过硫酸钠催化降解效果的重要因素,固定过硫酸盐浓度为 8 mmol/L、萘溶液质量浓度为 4 mg/L、pH 为 6.5,设置 SDC-9 质量浓度梯度为 0.1、0.2、0.3、0.4 g/L,探究其对萘降解的影响,结果如图 6 所示。



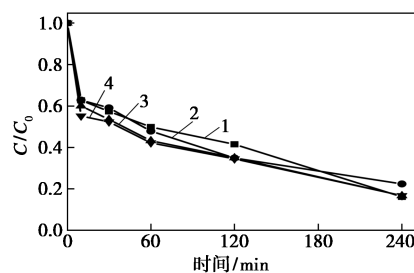
1—仅 0.1 g/L SDC-9;2—仅 0.2 g/L SDC-9;
3—仅 0.3 g/L SDC-9;4—仅 0.4 g/L SDC-9;
5—0.1 g/L SDC-9+PDS;6—0.2 g/L SDC-9+PDS;
7—0.3 g/L SDC-9+PDS;8—0.4 g/L SDC-9+PDS

图 6 不同质量浓度的污泥炭对萘的去除影响

由图 6 中可以看出,单一污泥炭体系与污泥炭活化过硫酸盐体系对萘的降解率差别较大。总体上,随着污泥炭质量浓度的不断增加,萘降解率也在不断提高。这是因为污泥炭具有一定的吸附作用,随着投加量的增加,水中污泥炭所提供的吸附点位也在不断增多^[30];随着污泥炭的不断增多,污泥炭与过硫酸盐接触量不断增多,提供的活性位点也不断增加,从而促进萘的降解^[31]。因此后续研究中污泥炭的质量浓度选用 0.4 g/L。

2.2.4 pH 对降解效果的影响

实际水体中 pH 变化较大,溶液的 pH 将直接影响污泥炭降解污染物的降解效率。在 SDC-9 质量浓度为 0.4 g/L、萘溶液质量浓度为 4 mg/L、过硫酸盐浓度为 8 mmol/L 时,考察 pH 对萘的降解效果,结果如图 7 所示。

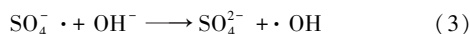
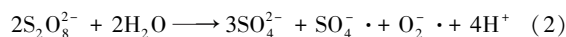


1—pH=3;2—pH=6;3—pH=9;4—pH=10

图 7 不同初始 pH 对萘的降解影响

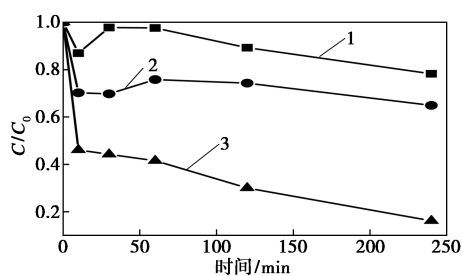
由图 7 可知,污泥炭活化过硫酸盐体系在初始 pH 为 3~10 条件下,对萘均具有良好的降解效果,皆可以达到 75% 以上。pH 为 10 的降解效果较 pH 为 6 时仅提升 5%。相比于 Fenton 反应在酸性条件下应用更好^[32]以及臭氧氧化在碱性条件下才能发挥高效能^[33],该 SDC/PDS 体系 pH 适用范围更为广泛。

SDC/PDS 体系在降解萘污染溶液中的最佳 pH 为 10, 此时, 萘去除率最高, 达到 80%。这是由于部分过硫酸盐被碱活化产生 $\cdot\text{OH}^{[34]}$, 从而降解萘的能力更强, 如反应式(2)、式(3)所示。



2.3 萘降解机理

由于甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA)自身可以迅速与自由基反应, 阻碍自由基对污染物的攻击, 因此大量研究将 MeOH 作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [$k=2.5 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$] 与 $\cdot\text{OH}$ [$k=1.2 \sim 2.8 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$] 自由基的有效猝灭剂, TBA 作为 $\cdot\text{OH}$ [$k=3.8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$] 自由基的有效猝灭剂^[35-36]。在 SDC-9 质量浓度为 0.4 g/L、萘溶液质量浓度为 4 mg/L、过硫酸盐浓度为 8 mmol/L 条件下, 考察不同 pH 条件下加入 MeOH 和 TBA [$n(\text{MeOH}):n(\text{PDS})=100:1$, $n(\text{TBA}):n(\text{PDS})=100:1$] 时 SDC/PDS 体系对萘的降解情况, 结果如图 8、表 1 所示。



1—MeOH 组; 2—TBA 组; 3—空白组

图 8 pH 为 6.5 时不同猝灭剂对萘的降解影响

表 1 不同 pH 条件下猝灭剂对萘的降解率 %

	空白组	MeOH 组	TBA 组
pH=3.5	83.882	11.276	18.532
pH=6.5	78.662	14.796	30.603
pH=10.5	83.314	20.981	29.519

由图 8 中可以看出, SDC/PDS 体系加入 MeOH、TBA 后对萘的降解率分别为 22% 与 35%, 明显低于无猝灭剂的对照组 (84%), 表明 MeOH 和 TBA 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 的抑制作用比较明显, 且 MeOH 的抑制效果高于 TBA, 说明体系中降解萘的自由基主要为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 。

由表 1 中可以看出, pH=3.5 时, 相比于空白组, 在 MeOH 和 TBA 的作用下, 溶液中萘的去除率分别下降至 12% 与 19% 以下, 表明在 MeOH 和 TBA

的作用下, 萘的去除进程均受到抑制, 且 MeOH 的抑制效果高于 TBA。当 pH=3.5 时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 占主导地位, 且在酸性条件中, 由于大量 H^+ 的存在, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 H^+ 反应形成 HS_2O_8^- , 从而消耗掉大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对萘的降解起着重要作用。pH=10.5 时, 相比于空白组, 由于 MeOH 和 TBA 对自由基的抑制作用, 溶液中萘的去除率均降至 30% 以下, 说明在 MeOH 和 TBA 的作用下, 萘的去除进程皆受到抑制。pH 从 3.5 到 10.5 过程中, MeOH 和 TBA 对萘降解的抑制作用不断减弱, SDC/PDS 反应体系对萘的去除率分别提高 9% 与 11%, 这是由于随着 pH 的升高, 在碱性条件下, 部分过硫酸盐被碱活化产生 $\cdot\text{OH}$, 从而提升萘的降解效果。

3 结论

(1) 对废弃污泥的热解, 随着热解条件的不同, 所构造出的 SDC 具有不同的物化性质, 随着热解温度的升高, 污泥炭比表面积不断减小, 不同温度制备出的生物炭对应表面含氧官能团丰度不断减弱。

(2) SDC/PDS 体系对萘的去除效果, 一定程度上随着 SDC 与 PDS 的投加量的增大而提高, 且基本不受 pH 的影响。SDC/PDS 体系中, 在 SDC-9 质量浓度为 0.4 g/L、PDS 浓度为 8 mmol/L、pH 为 6 的条件下, 反应 4 h 后, 对萘的降解率可以达到 83%。

(3) 根据猝灭剂抑制实验, 证实了基于 SDC/PDS 体系产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 是降解萘的主要机制。SDC/PDS 体系中, 在酸性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 起主要作用; 在碱性条件下, $\cdot\text{OH}$ 起主要作用。

参考文献

- [1] Nisbet I C T, Lagoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992, 16(3): 290-300.
- [2] Nacheva P M, Sotelo A E. Removal of naphthalene and phenanthrene using aerobic membrane bioreactor [J]. Biodegradation, 2016, 27(2-3): 83-93.
- [3] Bence A E, Kvenvolden K A, Kennicutt M C. Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill-A review [J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(1): 7-42.
- [4] Han B, Cui D Y, Liu A, et al. Distribution, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Daya Bay, South China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28: 25858-25865.

- [5] Feng J L, Liu M L, Zhao J H, *et al.* Historical trends and spatial distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the upper reach of the Huai River, China; Evidence from the sedimentary record [J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 103:59–67.
- [6] Rubio-Clemente A, Torres-Palma R A, Penuela G A. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments; A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 478:201–225.
- [7] Ayi-Fanou L, Avogbe P H, Fayomi B, *et al.* DNA-adducts in subjects exposed to urban air pollution by benzene and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cotonou, benin [J]. *Environmental Toxicology*, 2011, 26(1):93–102.
- [8] 肖鹏飞, 安璐, 吴德东. 炭材料在过硫酸盐高级氧化技术中的应用进展[J]. *新型炭材料*, 2020, 35(6):667–683.
- [9] 王肖磊, 吴根华, 方国东, 等. 过渡金属活化过硫酸盐在环境修复领域的研究进展[J]. *生态与农村环境学报*, 2021, 37(2):145–154.
- [10] Pi Y Q, Zhao P, Ma L J, *et al.* Degradation of levofloxacin by heterogeneous activation of oxone using $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{graphene}$ composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 747:721–728.
- [11] Feng Y, Liu J H, Wu D L, *et al.* Efficient degradation of sulfamethazine with CuCo_2O_4 spinel nanocatalysts for peroxymonosulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280:514–524.
- [12] Wei X Y, Gao N Y, Li C J, *et al.* Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285:660–670.
- [13] Saputra E, Muhammad S, Sun H Q, *et al.* Shape-controlled activation of peroxymonosulfate by single crystal $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ for catalytic phenol degradation in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2014, 154:246–251.
- [14] Oh W D, Lua S K, Dong Z L, *et al.* Rational design of hierarchically-structured CuBi_2O_4 composites by deliberate manipulation of the nucleation and growth kinetics of CuBi_2O_4 for environmental applications [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(4):2046–2054.
- [15] Li Y, Ma S L, Xu S J, *et al.* Novel magnetic biochar as an activator for peroxymonosulfate to degrade bisphenol A; Emphasizing the synergistic effect between graphitized structure and CoFe_2O_4 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387:124094.
- [16] Chen D, Ma X L, Zhou J H, *et al.* Sulfate radical-induced degradation of Acid Orange 7 by a new magnetic composite catalyzed peroxymonosulfate oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279:476–484.
- [17] Lee J, Von Gunten U, Kim J H. Persulfate-based advanced oxidation; Critical assessment of opportunities and roadblocks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(6):3064–3081.
- [18] Duan X G, Sun H Q, Ao Z M, *et al.* Unveiling the active sites of graphene-catalyzed peroxymonosulfate activation [J]. *Carbon*, 2016, 107:371–378.
- [19] Ma W J, Wang N, Du Y C, *et al.* One-step synthesis of novel $\text{Fe}_3\text{C}@$ nitrogen-doped carbon nanotubes/graphene nanosheets for catalytic degradation of Bisphenol A in the presence of peroxymonosulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356:1022–1031.
- [20] 马蕊, 吴耀国, 张明宽, 等. 硫酸盐还原剩余污泥-生物炭制备及其对 Cr(VI) 去除 [J]. *精细化工*, 2020, 37(12):2578–2584.
- [21] 谢敏, 吴鑫, 王霄, 等. 农村剩余污泥脱水优化研究 [J]. *环境工程*, 2021, 39(6):15–20.
- [22] 李慧琴. 汉麻杆基活性炭的制备及表征 [D]. 北京: 北京化工大学, 2007.
- [23] 刘梅, 薛代惠美, 郭玉超, 等. 磁性生物炭材料在含油废水处理中的应用研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(3):149–153.
- [24] Hu W R, Tan J T, Pan G H, *et al.* Direct conversion of wet sewage sludge to carbon catalyst for sulfamethoxazole degradation through peroxymonosulfate activation [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 728:138853.
- [25] 唐宁. 污泥基生物炭的制备及其吸附性能研究 [D]. 杭州: 浙江科技学院, 2020.
- [26] 卢欢亮, 叶向东, 汪永红, 等. 热解温度对污泥生物炭的表面特性及重金属安全性的影响 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(3):1433–1439.
- [27] 黄燕宁, 王晓, 张宏杰, 等. 污泥生物炭的研究进展 [J]. *功能材料*, 2017, 48(9):9024–9029.
- [28] 钟全发. 生物炭材料活化过硫酸盐降解水中四环素的机理研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2020.
- [29] Hao H R, Zhang Q, Li M, *et al.* Study on the mechanism and aging of modified biochar loaded nanoscale zero-valent iron activated persulfate to degrade Reactive Blue 19 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(2):477–485.
- [30] 王忠科, 李刚, 王格格, 等. 污泥-锯末共热解生物炭的制备及土壤应用 [J]. *现代化工*, 2017, 37(1):147–150.
- [31] 张宏, 朱振亚, 姜英宇, 等. 壳聚糖和 FeS 改性生物炭吸附四环素: 吸附机制与位能分布 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(12):4306–4317.
- [32] Liu B W, Yang B, Xiao L P, *et al.* Study on the application efficiency of UV-Fenton reagent in the treatment of iron-manganese mine wastewater [J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2010, 21(3):95–97.
- [33] 朱聪. 微电解臭氧耦合预处理染料中间体废水的研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
- [34] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16):6423–6428.
- [35] 张倩, 谢陈飞洋, 仇玥, 等. $\text{Fe}/$ 污泥基生物炭持久活化过硫酸盐降解酸性橙 G [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(9):3879–3886.
- [36] Wang H Z, Guo W Q, Liu B H, *et al.* Edge-nitrogenated biochar for efficient peroxydisulfate activation: An electron transfer mechanism [J]. *Water Research*, 2019, 160:405–414. ■