

净水技术前沿与热点综述

王悦,包雨婕,仇雁翎,等. 水热生物炭基材料催化活化过氧单硫酸盐去除水中难降解有机物的研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(3):7-17,135.

WANG Y, BAO Y J, QIU Y L, et al. Research progress of peroxymonosulfate catalyzed and activated by hydrothermal biochar for POPs removal in water [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(3):7-17,135.

水热生物炭基材料催化活化过氧单硫酸盐去除水中难降解有机物的研究进展

王悦¹,包雨婕¹,仇雁翎²,朱志良^{1,*}

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092;2. 同济大学长江水环境教育部重点实验室,上海 200092)

摘要 基于过氧单硫酸盐(PMS)的高级氧化工艺(AOPs)在高效去除难降解有机污染物的领域中具有广阔的应用前景。生物炭是可再生或废弃生物质碳化的固体产物,水热碳化是生物质资源化的低耗能过程,它的主要产物是水热生物炭(HC)。由于HC具有丰富的表面官能团,同时在制备过程中其表面组成和结构较易进行优化调控,HC作为一类新兴碳基功能材料用于催化活化PMS的AOPs过程对于难降解有机污染的高效去除提供了新的途径。文中从HC的生物质来源、合成方法及其活化PMS的机制、影响因素和应用等方面,阐述了HC/PMS体系去除水环境中难降解有机污染物的研究进展,并提出了该研究领域亟需解决的问题和HC催化活化PMS研究的未来发展方向。

关键词 水热生物炭基 过氧单硫酸盐 催化活化 难降解有机污染物 高级氧化工艺

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)03-0007-12

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.03.002

Research Progress of Peroxymonosulfate Catalyzed and Activated by Hydrothermal Biochar for POPs Removal in Water

WANG Yue¹, BAO Yujie¹, QIU Yanling², ZHU Zhiliang^{1,*}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Advanced oxidation processes (AOPs) based on peroxymonosulfate (PMS) has a broad application prospect in the field of efficient removal of persistent organic pollutants (POPs). Biochar is the solid product of carbonization from renewable or waste biomass. Hydrothermal carbonization process has the advantage of low energy consumption, and its main product is hydrothermal biochar (HC). Because HC has abundant surface functional groups, and its surface composition and structure are easy to be optimized and regulated in the preparation process, HC has been considered as one kind of emerging carbon-based functional materials. HC materials can provide a new way for the efficient removal of POPs by catalyzing the AOPs of activated PMS. In this paper, the research progress of HC/PMS system for POPs removal in water environment is summarized and reviewed. From the aspects of HC biomass sources, synthesis methods, the mechanism, influencing factors and applications of PMS catalytic activation, the urgent problems to be solved in this research field are deeply discussed. The future development and research suggestions of HC in catalysis field are put forward.

[收稿日期] 2022-07-09

[基金项目] 国家重点研发计划课题(2021YFC3200805)

[作者简介] 王悦(1998—),女,硕士,研究方向为水热炭基材料与高级氧化技术,E-mail:2032891@tongji.edu.cn。

[通信作者] 朱志良(1964—),男,博士,教授,E-mail:zzl@tongji.edu.cn。

Keywords hydrothermal biochar (HC) peroxymonosulfate (PMS) catalytic activation persistent organic pollutants (POPs) advanced oxidation processes (AOPs)

如何有效地去除水环境中的有机污染物是环境领域科学工作者持续关注的焦点之一。水环境中频繁检出的难降解有机污染物[如抗生素、酚类污染物、有机染料、内分泌干扰物(EDCs)和农药等]给生态环境和人类健康带来的危害不容忽视^[1]。基于过氧单硫酸盐($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, PMS)的高级氧化工艺(AOPs)因其高效率、适用于有机污染物的快速降解而被广泛应用于环境修复领域^[2-3]。AOPs本质上是利用氧化剂活化生成高氧化还原电位的活性物质,包括羟基自由基($\text{HO}\cdot$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)等,将有机污染物氧化降解为低毒或无毒物质,甚至完全矿化为 CO_2 和 H_2O ^[4]。PMS是AOPs中常用且更易被激活的过硫酸盐氧化剂。研究中用于活化PMS的方法包括加热、紫外线辐射和使用过渡金属离子或金属氧化物等,目前仍存在反应条件较为苛刻、能耗高或不可避免的重金属溶出等问题^[5-8]。因此,开发具有较强PMS活化能力的绿色催化剂是治理水环境中有机微污染问题的重要发展趋势之一。

碳材料合成过程简单、无金属离子溶出,已被广泛研究用于活化PMS^[9-10]。生物炭是一种低成本、易于批量制备、有助于日常管理和应用生物质废弃物的含碳多孔材料,具有十分广阔的应用前景。热解和水热碳化是制备生物炭的常用方法,通过对工艺参数的调节,可以制备出具有所需物理化学性质的产品^[11]。生物质通过水热碳化可以转化为具有良好微观结构的水热生物炭(HC)。制备能耗相对较低,合成工艺的参数易实现可控调节,由于HC表面具有丰富的含氧官能团,为其在催化领域的应用提供了天然优势^[12-13]。在研究发现热解法制备生物炭及其复合材料能应用于AOPs的基础上,部分研究尝试了进一步利用HC材料解决传统生物炭材料存在的问题,传统生物炭材料存在对原料干燥程度要求高、掺杂和负载效果不佳或能耗较高、或可重复利用性较差等不足^[14-17]。Zhang等^[17]将磁性HC材料用于催化 H_2O_2 降解亚甲基蓝(MB),反应后回收的材料仍具有高效的MB降解性能。张凯等^[15]以含水沼渣为原料,制备了 Fe_3O_4 改性HC,用以活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

降解罗丹明B(RhB)。Li等^[16]研究了载铁水热生物炭 $\text{Fe}^0@ \text{C}-700$ 活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解4-氯酚,发现材料具有稳定的碳层结构,且其负载的 Fe^0 能在环境中稳定存在。

生物炭基材料应用于活化PMS降解有机污染物,进一步为废弃物质的高效再利用提供了新的思路^[18-21]。随着研究的不断深入,近年来,不少研究者尝试采用水热生物炭基材料对PMS进行活化,发现HC在活化PMS降解有机污染物方面具有独特的优势和良好的发展应用前景。鉴于此,本文对国内外近年来在水热生物炭基材料催化活化PMS方面的相关研究进行了详细的综述,分析了材料的生物质来源、制备方法和其去除水环境中难降解有机污染物的应用,深入探讨了该类材料活化PMS的作用机理和可能的影响因素,同时提出了HC在PMS活化中有待深入研究并亟需解决的问题,最后对HC/PMS体系降解有机污染物的未来发展方向进行了展望。

1 合成HC的生物质来源

HC是生物质水热碳化后生成的一种新型、低成本、环境友好的含碳功能材料。将单糖、低聚糖、纤维素,或成分更复杂的实际农业废弃物、污水污泥、食品废弃物等生物质通过水热碳化转化,可以生成水热生物炭基多孔材料,并应用于PMS活化去除有机污染物^[22-30]。不同原料制备的水热材料可以保留其前体相应的结构,并表现出不同的特性。组分复杂的废弃生物质一般不会对水热碳化反应产生较大影响,相同来源的生物质水热碳化反应后的产物在形态和局部结构连通性方面存在一定的相似性^[31]。同时,生物质来源及反应条件的不同,也会造成HC微观结构和特性的差异^[32-33]。表1总结了已报道的部分利用HC对PMS活化的研究体系,其中对HC的生物质原料来源及其表面形貌特征等进行了分类小结。

简单的单糖和低聚糖水热碳化的产物一般其表面形貌主要呈球形。在用作HC原料的糖类物质中(不含纤维素),葡萄糖是价格最便宜、来源最丰富的单糖之一^[34]。如,Wang等^[22]和Sun等^[23]通过葡萄糖的原位水热碳化,制备了磁性碳包覆的球状

HC。此外,价格低廉、分布及来源广泛的低聚糖,也是制备 HC 的理想候选材料。Wang 等^[35]以主要存在于虾或蟹壳中的壳聚糖为原料,制备了具有优异 PMS 活化能力的球形氮掺杂 HC。

纤维素和实际生物质废弃物在水热碳化后,固体产物一般会显示出基本的球状形貌,但主要为无定形结构的微米级颗粒^[25,28]。Yu 等^[25]在纳米纤维素衍生的水热炭材料基础上,开发了由纳米球和纳米颗粒交叉结合组成的多孔三维网络结构。Wan 等^[24]制备了表面具有褶皱和波纹的多孔含铁水热生物炭 Fe/CBC-TA。由于铁金属中心可以通过材料的内球表面络合作用与碳基体结合,纤维素衍生的水热材料成功地保留了良好的核-壳结构。木屑是常见的农业和林业废弃物^[26,28,36]。Ji 等^[26]将杉木木屑废弃物转化为活化 PMS 降解磺胺的 HC 复合材料。扫描电子显微镜图像显示,材料的表面相对光滑,且负载的金属纳米颗粒高度分散。将污水

处理厂的污泥转化为 HC,有希望最大限度地实现废弃含水污泥的资源化利用。与主要由半纤维素、纤维素、木质素和矿物成分组成的农业、林业和污泥废弃生物质相比,食品废弃物富含碳水化合物和蛋白质,以及纤维和灰分含量较少^[37]。探究发现,食品废弃物会在合适的水热碳化温度范围(180~240℃)产生稳定的介孔碳结构。

目前,糖类物质、食品废弃物、农业废弃物以及市政污泥中提取的部分生物质已成为 HC 的前体原料。但相同来源的可再生或低成本生物质基水热炭材料应用于活化 PMS 降解有机污染物方面的系统研究依旧有限。生物质资源的来源、组成和形态等存在的差异,对所制得的水热生物炭基活化材料的形貌结构和表面特性的影响机制需进一步探明。同时,从藻类、动物粪便、生活垃圾中提取的 PMS 活化材料较少被报道,其转化条件及在水环境中的应用潜力还有待深入研究。

表 1 PMS 活化体系中 HC 的生物质来源及表面形貌特征

Tab. 1 Biomass Sources and Surface Topography of HC in PMS Activation System

HC	生物质原料	有机污染物	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/ nm	孔容/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	文献
Fe ⁰ /Fe ₃ C@CS	D-葡萄糖	苯酚	42.3	2.5	0.19	[22]
Fe ⁰ @CS-550	D-葡萄糖	苯酚	414.4	6~7	0.284	[23]
NCS-180	壳聚糖	苯酚、双酚 A、2,4-二氯苯酚、4-硝基苯酚	257.7	7.05	0.45	[35]
CN-3	纳米纤维素	雌酮	280	12.2	0.90	[25]
Fe/CBC-TA	纤维素	双酚 A	792	2.69	0.53	[24]
Co-N/生物炭	杉木木屑	磺胺	242.5	8.71	0.05	[26]
NHC3	松木	双酚 A、双酚 F、雌酮、雌二醇	23.4	9.0	0.046	[28]
PHTC900-5	松木	对乙酰氨基酚	368	3.1	0.286	[36]
Co-Fe/SiO ₂ LC	饮用水处理厂产生的铁泥	环丙沙星	145.9	3.2	0.116	[30]
5S@Fe-500	污泥粉末	RhB	87.6	3.8	0.03	[29]
THC ₂₀₀	芋头	2,4-二氯苯氧乙酸	2.51	22.8	0.01	[27]
LHC ₂₂₀	生菜		6.47	25.6	0.04	
WHC ₂₄₀	西瓜皮		5.99	21.2	0.04	

2 水热生物炭基材料的制备方法

研究用于活化 PMS 的水热生物炭基材料主要包括从生物质中提取的 HC 和负载有杂原子或金属纳米粒子的 HC 复合材料。

2.1 HC 的制备方法

把生物质原料置于密闭容器中,以水为介质,控

制温度在 180~260℃,通过体系自生压力(1~4 MPa)条件下发生水热碳化过程的主要固体产物是 HC。除了原料来源的影响,水热碳化反应过程的温度对 HC 性能的影响更为显著^[38]。随着水热温度的升高,羟基和芳基醚键将通过水解、脱水、聚合和缩合的顺序反应转变为 C=O 和 C=C,其中,

C=O 官能团和 PMS 之间的相互作用有利于生成活性氧物质^[39-41]。因此,控制相应的水热反应条件是优化 HC 活化性能中需注意的关键之一。

从已有的报道看,用于活化 PMS 的 HC 材料的制备方法没有显著差异,主要可分为一步水热碳化和多步碳化。Liu 等^[27]在 200 °C 下对芋头废弃物进行一步水热碳化制备的 HC,在 PMS 活化中显示出优越的性能。一步水热碳化的流程简单、反应条件温和,但其制备的 HC 受生物质原料、孔隙率和石墨化程度等影响,在 PMS 活化中的发展相对有限。在不同温度和状态下采用的多步碳化过程被证明可进一步提高 HC 的活化性能,以水热碳化-热解碳化为主^[36,39,42]。利用多步碳化法制备的 HC,表面含有丰富的含氧官能团,其比表面积、孔体积、石墨化、芳构化程度以及空位和结构缺陷均较一步水热碳化处理的 HC 有所提高。例如,Hu 等^[39]通过水热-热解的多步碳化法合成了具有丰富含氧官能团的污泥生物质基 HC。王泽宇等^[36]将松木粉衍生的 HC 在 N₂ 氛围下置于 900 °C 管式炉中,高温热解制备可活化 PMS 的功能性 HC 材料。然而,多步碳化只在一定程度上提升一步水热碳化所得材料的活化性能,而仅靠控制温度和状态合成高效催化材料的难度较大。

2.2 HC 复合材料的制备方法

原料来源和合成条件对 HC 活化效力的影响不容忽视。此外,在 HC 中引入杂原子和过渡金属等成分合成 HC 复合材料,有助于合成更加高效的材料^[43]。

2.2.1 杂原子掺杂

杂原子掺杂是使用含杂原子(N、P、B、S 等)的前体物质,通过浸渍、热解等后处理方式,调节 HC 的表面化学性质和电子结构、引入表面缺陷、增加材

料的活性位点^[44]。Yu 等^[25]通过后处理法,将双氰胺与纳米纤维素衍生的 HC 混合热解制备 N 掺杂 HC。此外,利用富含非金属元素的生物质制备杂原子掺杂 HC,可以避免额外的掺杂过程^[45]。石墨氮是 N 掺杂 HC 中的主要活性中心,在活化 PMS 过程中会不可逆地转化为吡啶氮,从而在高过氧化环境下快速分解,使得 N 掺杂材料的活性位点耐久性较差^[46]。与此同时,掺杂类型较单一、掺杂浓度较低、多种元素共掺杂的研究较少,以及富含其他非金属元素的生物质不易获得等问题,均是限制杂原子掺杂 HC 材料发展的重要因素。

2.2.2 过渡金属负载

过渡金属负载可以增加 HC 的活性位点和反应体系活性氧物质的生成途径。复合过渡金属活性成分的 HC,在激活 PMS 的过程中具有碳封存和水污染控制的双重优势^[23,47]。在复合过程中,生物质或 HC 可作为还原高价金属的成分,同时,生成的金属纳米粒子能够促进生物质碳化、改善复合材料的质量,并作为活性物质装载到催化材料中。表 2 总结了近年来用于活化 PMS 的载金属 HC 复合材料在制备中涉及的主要过渡金属及其存在形式。HC/过渡金属复合材料的制备方法主要包括生物质与过渡金属前体混合物的一步水热碳化法、多步碳化法,以及使用含过渡金属的前体物质浸渍、热解 HC 的后处理方法。例如,Xu 等^[48]将厌氧污泥与锰盐通过一步水热碳化法制备了 MnO_x/HCAS-120。Tian 等^[49]将水热碳化后得到的玉米秸秆衍生 HC 浸渍在 CoCl₂ 溶液中,然后热解干燥后的粉末制得载钴 HC。然而,选择合适的负载方法,控制制备成本与有毒金属溶出,这是制备过渡金属复合 HC 材料过程中的关键环节。

表 2 活化 PMS 的过渡金属负载 HC 的制备方法及其过渡金属存在形式

Tab. 2 Preparation Method of Transition Metal-Loaded HC for Activated PMS and Existence Form of Transition Metal

制备方法	原料	产物	过渡金属物质	文献
一步水热碳化	厌氧污泥; MnSO ₄ ·H ₂ O	MnO _x /HCAS-120	锰氧化物	[48]
多步碳化	D-葡萄糖; Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Fe ⁰ @CS-550	Fe ⁰	[23]
多步碳化	污泥粉末; Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	5S@Fe-500	Fe ₃ O ₄	[29]
多步碳化	含碱木质素; Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Fe@HC-800	Fe ⁰	[47]
后处理法	玉米秸秆; CoCl ₂	Co-BC	无定形 Co ₃ O ₄	[49]

2.2.3 其他方法

目前,研究人员开发的各种策略,包括选择合适的原料、控制合成条件、杂原子掺杂以及过渡金属负载等,赋予了 HC 更多的活化性能优势。将过渡金属负载与杂原子掺杂相结合,引入多种活性物质,生成更稳定的活性中心,是提高材料活化性能、增强分离回收与重复利用的可行途径。陈天民等^[50]将橡木木屑与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和尿素共水热,制备了负载 Co_3O_4 的 N 掺杂 HC。Wang 等^[22]发现,将三聚氰胺作为 N 前体引入葡萄糖与铁盐混合物的水热合成反应过程中,有利于活性位点 Fe_3C 和 Fe^0 的形成,以提高氧化苯酚的活性和稳定性。构建金属化合物和杂原子掺杂共复合的 HC,可以增加材料的活性位点,在激活 PMS 降解有机污染物的应用中具有较大的发展潜力。但掺杂和负载前体的不同以及反应条件的差异,可能会影响复合材料各活性组分的存在形式和协同作用的效果。

3 HC 活化 PMS 机理

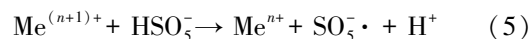
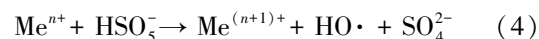
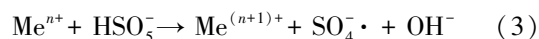
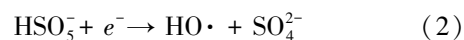
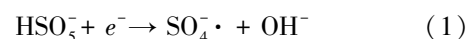
水热生物炭基材料的含氧官能团、杂原子与过渡金属活性中心,是通过界面吸附或氧化还原反应去除水中污染物的关键活性位点。含氧官能团可以作为电子供体(通过 $-\text{OH}$)和电子受体(通过 $\text{C}=\text{O}$),促进有机污染物的催化降解^[51]。杂原子掺杂中,N 掺杂是提高生物质衍生碳材料催化活性的最有效、最简便的方法之一,而石墨氮作为其主要活性中心,可能与活性氧物质 $^1\text{O}_2$ 的产生有关。此外,负载过渡金属的 HC,可由金属之间的价态转换引发氧化还原反应并增加活性氧物质的生成。水热生物炭基材料催化活化 PMS,生成活性物质氧化降解有机污染物的途径主要包括自由基途径和非自由基途径。

在实际应用 HC/PMS 系统催化降解有机污染物的过程中,一般并不局限于某个单一途径,经常是两类方式共存。下文将进一步讨论近年来 HC/PMS 应用体系中涉及的自由基和非自由基途径及机制。

3.1 自由基途径

自由基途径是材料通过表面的活性位点活化 PMS,产生高效的自由基活性物种 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 氧化降解污染物的过程。水热生物炭基材料可用作形成 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\text{HO}\cdot$ 过程中的电子供体(通过 $-\text{OH}$)。电子可以从生物质衍生炭基材料中的持久性自由基

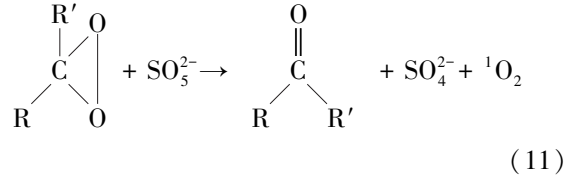
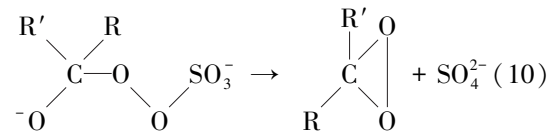
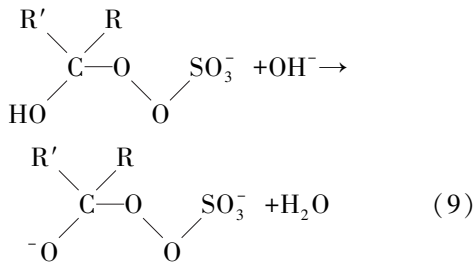
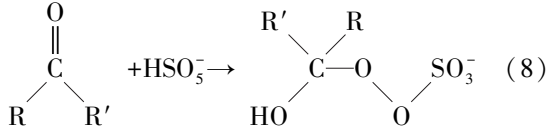
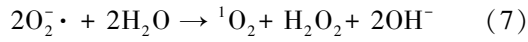
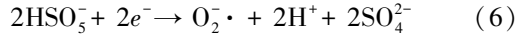
(PFRs) 转化为 O_2 ,生成超氧阴离子自由基,它可以与 PMS 反应,然后生成 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\text{HO}\cdot$ ^[25,52]。生物质水热处理后产生的碳质材料有利于电子传递的特殊石墨化结构,它能够活化 PMS 以产生氧化降解有机物的自由基。Yu 等^[28]发现,水热生物炭基材料中适量的 N 掺杂有助于丰富材料的缺陷结构,但过多的缺陷位置却可能会中断电子的传输,导致石墨碳构型和片状石墨烯的电子结构的破坏。HC 中大量自由流动的电子可能具有促进电子向 HSO_5^- 转化的巨大潜力,如式(1)~式(2),生成 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\text{HO}\cdot$ ^[29]。此外,HC 负载的过渡金属可以在其各种氧化状态(如 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 等)与 PMS 之间经历快速氧化还原循环,导致 PMS 过氧化物键的均裂断裂,并产生 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\text{HO}\cdot$,如式(3)~式(5)^[53]。Tian 等^[49]发现,无定形 Co_3O_4 复合玉米秸秆衍生的 HC,在过渡金属粒子、PMS 和有机污染物之间起着电子穿梭的作用。同时,随着材料回收利用的次数增加,反应过程中生成的主要活性物质将从 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\text{HO}\cdot$ 逐步转变为 $\text{SO}_4\cdot^-$ 。



3.2 非自由基途径

非自由基途径中 $^1\text{O}_2$ 是起主导作用的活性氧物质。HC/PMS 系统中 $^1\text{O}_2$ 的生成与水热生物炭基材料的表面活性位点密切相关。HC 材料的石墨化结构可以提供丰富的自由流动电子和未配对电子,促进 O_2 转化为 $^1\text{O}_2$ ^[39]。HC 活化 PMS 过程中生成的 $\text{O}_2\cdot^-$,也可转化为 $^1\text{O}_2$,如式(6)~式(7)^[35]。活化 PMS 过程中生成的 $^1\text{O}_2$ 有助于产生具有各种共振形式的苯氧自由基中间体,攻击芳香环或富含电子的羰基,将有机污染物转化为醌类产物或环裂酚类衍生物。Hu 等^[42]发现,HC 材料 HSC-4 在活化 PMS 降解磺胺甲恶唑的过程中,C=O 基团的含量与材料催化性能成正相关,且活化过程主要是材料表面 C=O 基团的孤对电子与 PMS 相互作用产生 $^1\text{O}_2$ 。HSC-4/PMS 系统中生成 $^1\text{O}_2$ 的可能机制如式(8)~式(12)^[42]。HC 以及杂原子掺杂的 HC 活化 PMS

氧化难降解有机污染物的过程均有可能涉及非自由基途径。Wang 等^[35]在 N 掺杂水热生物炭 NCS 活化 PMS 的研究中发现,随着水热温度的升高,非自由基途径占主导地位。



4 HC 活化 PMS 去除水环境中难降解有机污染物的应用

已有 HC 活化 PMS 降解水环境中各类典型有机污染物的部分应用归纳如表 3 所示。本节将讨论 HC/PMS 体系去除水环境中频繁检出的难降解有机污染物的具体应用。

表 3 不同 HC/PMS 降解有机污染物的应用效果

Tab. 3 Application Effect of Different HC/PMS in Organic Pollutants Degradation

HC/(g·L ⁻¹)	目标污染物/(mg·L ⁻¹)	PMS/(g·L ⁻¹)	去除率	反应耗时/min	文献
Fe ⁰ /Fe ₃ C@CS=0.20	苯酚=20	2.000	100.0%	10	[22]
Fe@HC-800=0.40	苯酚=20	2.000	100.0%	30	[47]
Fe ⁰ @CS-550=0.50	苯酚=20	2.000	100.0%	15	[23]
NCS-180=0.20	苯酚=8	0.184	100.0%	40	[35]
PHTC900-5=0.10	对乙酰氨基酚=10	0.123	99.5%	60	[36]
Co-Fe/SiO ₂ LC=0.20	环丙沙星=10	0.500	99.6%	60	[30]
Co-N/生物炭=0.60	磺胺=50	0.200	100.0%	5	[26]
Co-BC=0.40	磺胺二甲基嘧啶=10	0.018	100.0%	60	[49]
HSC-4=0.40	磺胺甲恶唑=10	0.400	100.0%	15	[42]
CN-3=0.10	雌酮=3	0.154	100.0%	10	[25]
Fe/CBC-TA=0.20	双酚 A=100	1.000	95.1%	60	[24]
NHC3=0.20	双酚 A=5	0.615	100.0%	90	[28]
HT ₁₉₀ -SC ₆₀₀ =0.40	双酚 A=20	0.400	100.0%	20	[39]
Fe-N-C=0.10	双酚 A=12	0.123	100.0%	10	[54]
NCS-180=0.20	双酚 A=18	0.184	100.0%	40	[35]
5S@Fe-500=0.60	RhB=50	0.600	97.3%	10	[29]
MnO _x /HCAS-120=1.00	酸性红 73=50	1.000	98.0%	30	[48]
Co-OB=0.025	阿特拉津=4	0.0612	86.3%	10	[50]
Mo ₂ C/C=0.30	卡马西平=5	0.231	100.0%	75	[55]

4.1 酚类物质的去除

酚类化合物与炼油、油漆和制药等许多工业过程有关^[56]。由于其稳定性强、生化特性差及对人类和

环境具有高毒性,残留在水环境中的酚类化合物对水生生态系统和人类的健康和安全存在潜在威胁^[57]。与其他污染物相比,酚类化合物分子较小,在传统生

物炭上的吸附率相对较低^[58]。负载过渡金属的 HC 具有利于酚类物质吸附的微孔结构^[23,59]。

4.2 染料去除

染料以其发色团的结构差异大致可分为 25 类^[60]。合成染料具有很高的溶解性,大部分残留在水环境中的合成染料几乎不会被分解和矿化,传统技术对其降解作用有限^[61]。通过 AOPs 处理,有害的、难降解的合成染料可以转化为对环境无害的物质^[62-63]。与相同生物质来源、杂原子掺杂或过渡金属负载的炭材料相比,HC 的结构易于优化调节,能够高效活化 PMS 去除难降解的合成染料。

4.3 抗生素的去除

抗生素类污染物不可避免地被排放进入水环境^[64],其中,磺胺类和氟喹诺酮类抗生素药物微污染物在水环境中的检出浓度和频率较高,且易诱使生物产生耐药性,有效提高其去除率是环境污染修复领域关注的焦点之一。生物质衍生炭基材料的多孔结构有利于将污染物分子从均相溶液吸引到其表面,提高活化反应速率。由于 HC 具有炭基材料的结构特点,可实现更高效的生物质资源化利用以及高性能活性位点之间的协同效应。

4.4 EDCs 的去除

水环境中残留的 EDCs 对人类健康和环境产生的不良影响引起人们的高度关注。即使在低剂量环境中,EDCs 也能够模拟激素,干扰人类、动物和水生生物的内分泌调节功能。EDCs 具有稳定性和生物积累性,对低成本炭材料的活化性能提出了更高的要求。Yu 等^[54]通过纳米纤维素基 HC 后处理法制备了含铁 N 掺杂水热炭 Fe-N-C。研究发现,原子利用率较高、易分离回收的 Fe-N-C 具有针对 PMS 活化的高耐久性和稳定性,Fe-N-C/PMS 系统能在 10 min 内迅速降解双酚 A (50 mL, 12 mg/L)。EDCs 在 HC/PMS 系统中的氧化降解主要分为快速氧化和缓慢氧化两个阶段,反应速率常与材料表面活性位点和 PMS 的含量有关。Yu 等^[28]在利用 N 掺杂水热炭材料活化 PMS 降解双酚 A 的研究中发现,反应初始阶段的速率常数约为第二阶段的 2.3 倍,水热炭基材料中适量的石墨氮和缺陷结构有利于进一步提高活化性能。

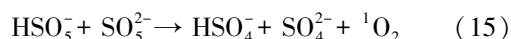
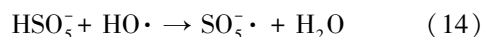
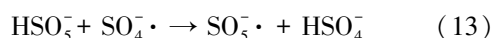
5 HC/PMS 活化体系降解有机污染物的影响因素

活化材料和氧化剂的浓度、反应的 pH、水环境

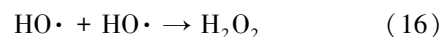
中存在的氯化物和天然有机物 (NOM) 等,可能会影响 HC/PMS 体系对水相有机污染物的去除效果。

5.1 PMS 和活化材料浓度

PMS 是活性氧物质的前体,不同浓度的 PMS 会影响难降解有机污染物的去除率。在一定程度上提升 PMS 浓度有助于提供更多的活性氧物质,从而提高污染物的去除效率,但过量的 PMS 会导致其发生自淬灭反应。当 PMS 浓度较高时,HSO₅⁻ 和 SO₄⁻· 或 HSO₅⁻ 和 HO· 之间的相互作用可形成低反应性的 SO₅⁻· 和 HSO₄⁻,如式 (13) ~ 式 (14),同时,PMS 的自分解可生成¹O₂,如式 (15)^[49,65]。



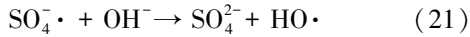
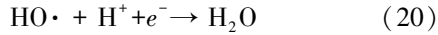
提高水热生物炭基材料的投加量不仅可以增加活化 PMS 的活性位点,导致更多活性物质的产生,还能够加大材料接触有机污染物分子的几率。然而,由于 SO₄⁻· 和 HO· 之间的自反应或与 HSO₅⁻ 的相互作用,过量的 PMS 和活化材料可能会对自由基促进的有机污染物降解起到负面作用,如式 (16) ~ 式 (18)。因此,确定最合适的 PMS 及活化材料的浓度对于实际应用至关重要。



5.2 溶液 pH

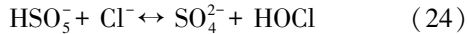
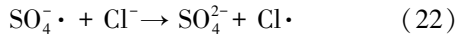
溶液的 pH 会影响 PMS 的稳定性和自由基的形态,还会影响有机污染物的形式和水热生物炭基催化剂的表面电荷。有机污染物会随着 pH 的增加而脱质子化,其反应性会随着脱质子化度的增加而增加。带负电的炭催化剂和 PMS 之间的静电斥力在碱性条件下会变得更强^[66]。溶液 pH 影响催化剂、污染物和 PMS 之间的静电排斥,较强的静电排斥将限制它们之间的接触,减少活性氧化物质的形成,并导致污染物降解率的显著降低^[67]。PMS 的稳定性受到溶液 pH 的影响,由于 PMS 的 pK_{a1} 小于 0, pK_{a2} = 9.4,在酸性和中性 pH 条件下,HSO₅⁻ 是 PMS 在溶液中的主要形式^[30]。过量 H⁺ 的存在可能会消除 SO₄⁻· 和 HO· [式 (19) ~ 式 (20)]。同时,SO₄⁻· 在酸性 pH 下占主导地位,而 HO· 在碱性 pH 范围内将

成为主导自由基,其氧化能力相对较弱^[68]。此外,显著高浓度的 OH⁻可以激活 PMS,如式(21)。

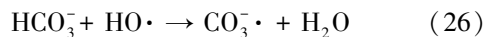
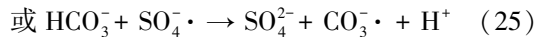
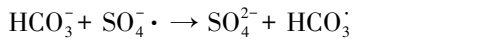


5.3 阴离子和 NOM

水环境中普遍存在的无机阴离子,如 Cl⁻、CO₃²⁻/HCO₃⁻,因其物理化学特性的差异而对污染物的去除有不同的影响。Cl⁻对污染物降解效率的影响在低浓度下发生^[67],Cl⁻可能会消耗部分 SO₄^{·-}和 HO·形成低反应活性的 Cl·和 HOCl^{·-},如式(22)~式(23)。HSO₅⁻可氧化过量 Cl⁻生成具有较强氧化能力的 HOCl,如式(24),促进污染物的降解。



此外,在低浓度下,CO₃²⁻/HCO₃⁻的水解会导致 HSO₅⁻离解生成¹O₂[式(15)],增强涉及¹O₂生成的非自由基氧化过程。在以自由基途径为主的 HC/PMS 体系中,低浓度 CO₃²⁻/HCO₃⁻对降解过程的影响较小,高浓度 CO₃²⁻/HCO₃⁻可能会对消耗 SO₄^{·-}和 HO·,抑制有机物的降解[式(25)~式(26)]^[65]。



NOM 普遍存在于水环境中。水热生物炭基材料可通过 NOM 中包含的羧基和酚羟基将 NOM 吸附到其表面,可能影响 AOPs 的作用效果。含有半醌自由基,如苯酚、醌和对苯二酚等的 NOMs 可能激活 PMS 生成 SO₄^{·-}和 HO·。而 NOM 与活性氧物质的竞争也可能起到自由基的清除作用。研究发现,NOM 是否增强或抑制生物质衍生碳质材料的催化性能取决于 NOM 的类型和浓度。腐植酸(HA)是 NOM 的主要成分,常被用作 NOM 对 HC/PMS 体系影响的模型化合物。HA 浓度的变化会影响水热生物炭基材料的活化性能。Zhu 等^[30]在研究污泥衍生 HC 对 PMS 活化降解环丙沙星的过程中发现,当 HA 的添加量为 5 mg/L 时,环丙沙星降解效率略有提高,但当 HA 质量浓度从 5 mg/L 增至 10 mg/L 和

50 mg/L 时,2 min 内,CIP 的去除率从 91.1% 下降到 68.8% 和 48.2%,表明质量浓度为 10~50 mg/L 的 NOM 副作用超过了该体系中的促进效应。与 HA 相比,富里酸(FA)在水热生物炭基材料催化 PMS 体系中的作用可以忽略不计。

6 研究中亟需解决的问题和未来发展方向

水热生物炭基材料催化活化性能主要由其活性位点(如表面活性官能团、缺陷结构及掺杂的金属纳米粒子、非金属杂原子等)的作用所决定。生物质来源将影响材料的表面形貌和结构特征。材料表面结构发生改变,意味着其活性位点可能会增加或缩减,这也会造成活化效果的差异。此外,水热生物炭基材料的合成参数,包括水热碳化的温度和时间,以及杂原子和过渡金属等活性物质装载的方式,均有可能引起材料结构的变化。因此,生物质原料和制备工艺与水热生物炭基材料催化活化 PMS 降解有机污染物的效果息息相关。另外,研究氧化降解污染物过程的影响因素,如 pH、氧化剂和催化材料浓度等,以及存在于实际水环境中的无机阴离子和 NOM 等,将有利于进一步评估 HC/PMS 体系的实际应用潜力。

国家发展改革委和国家能源局等部门于 2022 年 6 月 1 日联合印发了《“十四五”可再生能源发展规划》,其中提出多元开发生物质能的发展目标。为了促进可再生或低成本废弃生物质的资源化利用,实现水环境中残留难降解有机污染物的有效去除,根据水热生物炭基材料催化活化 PMS 现阶段研究中存在的问题和不足,以下几个方面的研究亟待进一步开展。

(1)开发和利用更适合的生物质原料。制备具有高效功能特征的 HC 材料需要适合的生物质原料,由于对原料的水分含量没有限制,无论是简单的低成本单糖还是复杂的生产生活废弃物,均有可能成为 HC 的前体。除了利用糖类和木质纤维素等低含水量的生物质,以污泥为代表的高含水量废弃物是实现 HC 低耗能制备的优先选择之一。对于许多常规热处理难以利用的生物质残渣及食品废弃物,无需预先干燥处理直接制备水热生物炭基催化剂,有助于提升高含水量生物质的资源化利用水平。

(2)利用化学活化设计改善 HC 的表面结构。目前,提升水热生物炭基材料催化活化性能的方法,

主要聚焦在对材料活性位点的直接调节,包括杂原子掺杂和过渡金属负载等方式。而采用不同的化学活化剂,如 HF、H₂SO₄、H₃PO₄、K₂CO₃ 和 KOH 等来活化 HC,可能获得具有高比表面积和孔隙率结构的材料,促进更多、更有效活性位点的形成。将化学活化和活性位点调节协同起来进行优化设计来制备水热生物炭基材料,对于优化催化材料结构,达到更高效、快速去除污染物的目的有积极作用。

(3)对水环境中的复合污染物去除开展深入研究。在现有的研究中,HC/PMS 系统氧化降解的目标污染物范围广、种类多,但基本上是单一物质为主,而水环境中污染物的实际存在情况却复杂得多。目前对去除复合有机污染物的 HC/PMS 反应体系的研究还很少,如何提升其降解实际水环境中复合污染物的应用效果还需要进一步研究和探索。

(4)充分利用非自由基机制的优势。以非自由基活化途径为主的碳材料/PMS 活化系统,具有对芳香化合物的高选择性、对 PMS 的高利用效率等优势,且较少受竞争性有机或无机物质的干扰。目前虽然已报道了 HC/PMS 系统涉及的非自由基和非自由途径,但是反应途径与 HC 结构和组成的关系仍然不够明确。将水热生物炭基材料的各类活性物质作为研究对象,系统分析其对非自由基活化机制的影响,能为开发抗干扰性强的非自由基催化材料提供理论依据和技术支持。

(5)开展相关材料的工程性应用研究。提高实际应用中材料的回收和重复利用性,是实现水热生物炭基材料实际应用的重要方面。在水热生物炭基材料中引入磁性物质,有利于提升材料的回收效率,但与此同时,减少磁性物质的溶出也不可或缺。材料的可重复利用次数在一定程度上取决于其活性位点的稳固程度,材料的表面结构缺陷或杂原子掺杂可能是其在实际应用中达到高重复利用率的较便利途径。目前报道的研究,大多数限于实验室的初步研究,今后应该加大实际体系实际工程应用的研究力度,真正实现水热生物炭基材料研究开发的初衷。

参考文献

- [1] WU X X, LI T, WANG R Z, et al. One-pot green synthesis of zero-valent iron particles supported on N-doped porous carbon for efficient removal of organic pollutants via persulfate activation; Low iron leaching and degradation mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 279: 119768. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119768.
- [2] WANG W Q, CHEN M. Catalytic degradation of sulfamethoxazole by peroxymonosulfate activation system composed of nitrogen-doped biochar from pomelo peel; Important roles of defects and nitrogen, and detoxification of intermediates [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 613: 57-70. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.01.006.
- [3] WANG W J, WANG H N, LI G Y, et al. Visible light activation of persulfate by magnetic hydrochar for bacterial inactivation: Efficiency, recyclability and mechanisms [J]. Water Research, 2020, 176: 115746. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115746.
- [4] ZHANG Y Z, XU M Q, LIU X K, et al. Regulation of biochar mediated catalytic degradation of quinolone antibiotics; Important role of environmentally persistent free radicals [J]. Bioresource Technology, 2021, 326: 124780. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124780.
- [5] LIU Y X, WANG Y, WANG Q, et al. Simultaneous removal of NO and SO₂ using vacuum ultraviolet light (VUV)/heat/ peroxymonosulfate (PMS) [J]. Chemosphere, 2018, 190: 431-441. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.020.
- [6] XIE R J, JI J, GUO H K, et al. Wet scrubber coupled with UV/ PMS process for efficient removal of gaseous VOCs; Roles of sulfate and hydroxyl radicals [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 632-640. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.025.
- [7] SHI P H, SU R J, WAN F Z, et al. Co₃O₄ nanocrystals on graphene oxide as a synergistic catalyst for degradation of orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 123: 265-272. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.04.043.
- [8] ZOU J, MA J, CHEN L W, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe (III)/Fe (II) cycle with hydroxylamine [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20): 11685-11691.
- [9] DUAN X G, AO Z M, SUN H Q, et al. Nitrogen-doped graphene for generation and evolution of reactive radicals by metal-free catalysis [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(7): 4169-4178.
- [10] INDRAWIRAWAN S, SUN H Q, DUAN X G, et al. Nanocarbons in different structural dimensions (0 - 3D) for phenol adsorption and metal-free catalytic oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 352 - 362. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.049.
- [11] TRIPATHI M, SAHU J N, GANESAN P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis; A review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 55: 467 - 481. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.122.

- [12] MA J, ZHOU B Q, ZHANG H, et al. Activated municipal wasted sludge biochar supported by nanoscale Fe/Cu composites for tetracycline removal from water [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2019, 149: 209–219. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.07.013.
- [13] ZHANG J J, SHAO J G, JIN Q Z, et al. Sludge-based biochar activation to enhance Pb(II) adsorption [J]. *Fuel*, 2019, 252: 101–108. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.04.096.
- [14] GASIM M F, LIM J W, LOW S C, et al. Can biochar and hydrochar be used as sustainable catalyst for persulfate activation? [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132458. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132458.
- [15] 张凯, 韦秀丽, 王冰, 等. Fe₃O₄ 改性水热炭活化过硫酸钠降解罗丹明 B [J]. *化工进展*, 2020, 39(7): 2867–2875. ZHANG K, WEI X L, WANG B, et al. Degradation of rhodamine B by sodium persulfate activated with Fe₃O₄ modified hydrochar [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(7): 2867–2875.
- [16] LI S, TANG J C, LIU Q L, et al. A novel stabilized carbon-coated nZVI as heterogeneous persulfate catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol [J]. *Environment International*, 2020, 138: 105639. DOI: 10.1016/j.envint.2020.105639.
- [17] 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. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.026.
- [18] CHEN L W, YANG S J, ZUO X, et al. Biochar modification significantly promotes the activity of Co₃O₄ towards heterogeneous activation of peroxymonosulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 856–865. DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.098.
- [19] DAI X H, FAN H X, YI C Y, et al. Solvent-free synthesis of a 2D biochar stabilized nanoscale zerovalent iron composite for the oxidative degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(12): 6849–6858.
- [20] DING D H, YANG S J, QIAN X Y, et al. Nitrogen-doping positively whilst sulfur-doping negatively affect the catalytic activity of biochar for the degradation of organic contaminant [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118348. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118348.
- [21] DONG C D, CHEN C W, HUNG C M. Synthesis of magnetic biochar from bamboo biomass to activate persulfate for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments [J]. *Bioresour Technol*, 2017, 245: 188–195. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.204.
- [22] WANG Y X, SUN H Q, DUAN X G, et al. A new magnetic nano zero-valent iron encapsulated in carbon spheres for oxidative degradation of phenol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 172: 73–81. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.02.016.
- [23] SUN H Q, ZHOU G L, LIU S Z, et al. Nano-Fe⁰ encapsulated in microcarbon spheres: Synthesis, characterization, and environmental applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(11): 6235–6241.
- [24] WAN Z H, SUN Y Q, TSANG D C W, et al. Sustainable impact of tartaric acid as electron shuttle on hierarchical iron-incorporated biochar [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125138. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125138.
- [25] YU J N, ZHU Z L, ZHANG H, et al. Stepwise carbonization of nanocellulose to N-doped carbons with structural transformation and enhanced peroxymonosulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127185. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127185.
- [26] JI X Y, HUANG J W, LIU W J, et al. Pyrolysis of biomass wastes to N-doped biochar-stabilized Co nanoparticles for efficient pollutant degradation via peroxymonosulfate activation [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2021, 1(12): 1715–1724.
- [27] LIU Y Y, SUN Y Q, WAN Z H, et al. Tailored design of food waste hydrochar for efficient adsorption and catalytic degradation of refractory organic contaminant [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 310: 127482. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127482.
- [28] YU J N, ZHU Z L, ZHANG H, et al. Persistent free radicals on N-doped hydrochar for degradation of endocrine disrupting compounds [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125538. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125538.
- [29] ZANG T C, WANG H, LIU Y H, et al. Fe-doped biochar derived from waste sludge for degradation of rhodamine B via enhancing activation of peroxymonosulfate [J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 127616. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127616.
- [30] ZHU S J, XU Y P, ZHU Z G, et al. Activation of peroxymonosulfate by magnetic Co-Fe/SiO₂ layered catalyst derived from iron sludge for ciprofloxacin degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123298. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123298.
- [31] TITIRICI M M, ANTONIETTI M, BACCILE N. Hydrothermal carbon from biomass: A comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses [J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(11): 1204–1212.
- [32] ZHAO C H, SHAO B B, YAN M, et al. Activation of peroxymonosulfate by biochar-based catalysts and applications in the degradation of organic contaminants: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 128829. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128829.
- [33] MASOUMI S, BORUGADDA V B, NANDA S, et al. Hydrochar: A review on its production technologies and

- applications[J]. *Catalysts*, 2021, 11(8): 939. DOI:10.3390/catal11080939.
- [34] FALCO C, BACCILE N, TITIRICI M M. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(11): 3273–3281.
- [35] WANG G L, LIU Y C, DONG X L, et al. Transforming radical to non-radical pathway in peroxymonosulfate activation on nitrogen doped carbon sphere for enhanced removal of organic pollutants: Combined effect of nitrogen species and carbon structure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 437: 129357. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129357.
- [36] 王泽宇, 俞家楠, 朱志良. 逐步碳化水热炭材料非自由基催化氧化去除水中对乙酰氨基酚的作用机制[J]. *净水技术*, 2020, 39(9): 48–56.
WANG Z Y, YU J N, ZHU Z L. Nonradical catalytic oxidation mechanism of pyro-hydrothermalchar for acetaminophen removal in water[J]. *Water Purification Technology*, 2020, 39(9): 48–56.
- [37] YU I K M, ATTARD T M, CHEN S S, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of value-added products and thermochemical synthesis of platform chemicals from food waste [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(2): 2821–2829.
- [38] WEI J T, GUO Q H, SONG X D, et al. Effect of hydrothermal carbonization temperature on reactivity and synergy of co-gasification of biomass hydrochar and coal[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021, 183(2): 116232. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2020.116232.
- [39] 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. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121801.
- [40] SUN H W, PENG X X, ZHANG S P, et al. Activation of peroxymonosulfate by nitrogen-functionalized sludge carbon for efficient degradation of organic pollutants in water [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 244–251. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.05.102.
- [41] RUAN X X, SUN Y Q, DU W M, et al. Formation, characteristics, and applications of environmentally persistent free radicals in biochars: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 281: 457 – 468. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.02.105.
- [42] 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. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138853.
- [43] CHENG F, LI X W. Preparation and application of biochar-based catalysts for biofuel production[J]. *Catalysts*, 2018, 8(9): 346. DOI:10.3390/catal18090346.
- [44] PANG K F, SUN W, YE F, et al. Sulfur-modified chitosan derived N, S-co-doped carbon as a bifunctional material for adsorption and catalytic degradation sulfamethoxazole by persulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127270. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127270.
- [45] HUANG Y M, LI G, LI M Z, et al. Kelp-derived N-doped biochar activated peroxymonosulfate for ofloxacin degradation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 141999. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141999.
- [46] OH W D, LISAK G, WEBSTER R D, et al. Insights into the thermolytic transformation of lignocellulosic biomass waste to redox-active carbocatalyst: Durability of surface active sites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 233: 120 – 129. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.03.106.
- [47] MA Q Q, CUI L, ZHOU S, et al. Iron nanoparticles in situ encapsulated in lignin-derived hydrochar as an effective catalyst for phenol removal [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(21): 20833–20840.
- [48] XU L L, LIU W P, LI X F, et al. Fabrication of MnO_x heterogeneous catalysts from wet sludge for degradation of azo dyes by activated peroxymonosulfate[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(16): 12248–12256.
- [49] TIAN R, DONG H R, CHEN J, et al. Amorphous Co₃O₄ nanoparticles-decorated biochar as an efficient activator of peroxymonosulfate for the removal of sulfamethazine in aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117246. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117246.
- [50] 陈天民, 陈颢明, 马红玉, 等. 炭基-Co₃O₄ 复合材料活化过一硫酸盐降解阿特拉津[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(11): 4786–4794.
CHEN T M, CHEN H M, MA H Y, et al. Biochar-Co₃O₄ composite activates peroxymonosulfate to degrade atrazine [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(11): 4786–4794.
- [51] LI M, LI D Y, GUAN Z Y, et al. Carboxy-functionalized sludge-derived biochar for efficiently activating peroxymonosulfate to degrade bisphenol A [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121525. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121525.
- [52] DENG D H, YU L, CHEN X Q, et al. Iron encapsulated within pod-like carbon nanotubes for oxygen reduction reaction [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(1): 371–375.
- [53] OH W D, DONG Z L, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 169–201. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.04.003.

(下转第 135 页)

- [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.
- ZHANG W. Study of valorization of seawater concentrate via electro dialysis and bipolar membrane electro dialysis [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2017.
- [23] 张影. 电渗析浓缩浓盐水实验研究与多段浓缩流程优化 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- ZHANG Y. Experimental study on saline water concentration with electro dialysis and optimization of multi-stage process [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [24] 杨露. 双极膜电渗析处理高盐废液的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.
- YANG L. Application of bipolar membrane electro dialysis on treatment of high-salt waste liquid [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019.
-
- (上接第 17 页)
- [54] YU J A, ZHU Z L, ZHANG H, et al. Fe-nitrogen-doped carbon with dual active sites for efficient degradation of aromatic pollutants via peroxy monosulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130898. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130898.
- [55] BAO Y J, CHEN T, ZHU Z L, et al. Mo₂C/C catalyst as efficient peroxy monosulfate activator for carbamazepine degradation [J]. *Chemosphere*, 2022, 287(1): 132047. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132047.
- [56] COUTO C F, LANGE L C, AMARAL M C S. Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants-A review [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32: 100927. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.100927.
- [57] MA Q, QU Y Y, SHEN W L, et al. Bacterial community compositions of coking wastewater treatment plants in steel industry revealed by Illumina high-throughput sequencing [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 179: 436-443. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.12.041.
- [58] SINGH S, KUMAR V, DHANJAL D, et al. A sustainable paradigm of sewage sludge biochar: Valorization, opportunities, challenges and future prospects [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 269: 122259. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122259.
- [59] MU'AZU N D, JARRAH N, ZUBAIR M, et al. Removal of phenolic compounds from water using sewage sludge-based activated carbon adsorption: A review [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(10): 1094. DOI: 10.3390/ijerph14101094.
- [60] BENKHAYA S, M'RABET S, HARFI E A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes [J]. *Heliyon*, 2020, 6(1): e03271. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271.
- [61] SUN Z H, LI S Y, DING H J, et al. Electrochemical/Fe³⁺/ peroxy monosulfate system for the degradation of acid orange 7 adsorbed on activated carbon fiber cathode [J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 125125. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125125.
- [62] YUAN S J, DAI X H. Facile synthesis of sewage sludge-derived mesoporous material as an efficient and stable heterogeneous catalyst for photo-Fenton reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154/155: 252-258. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.02.031.
- [63] WEN H F, GU L, YU H X, et al. Radical assisted iron impregnation on preparing sewage sludge derived Fe/carbon as highly stable catalyst for heterogeneous Fenton reaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 837-846. DOI: 10.1016/j.cej.2018.07.106.
- [64] ZHANG Y Z, LIANG S X, HE R, et al. Enhanced adsorption and degradation of antibiotics by doping corncob biochar/PMS with heteroatoms at different preparation temperatures: Mechanism, pathway, and relative contribution of reactive oxygen species [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 46: 102626. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102626.
- [65] LIU J G, JIANG S J, CHEN D D, et al. Activation of persulfate with biochar for degradation of bisphenol A in soil [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122637. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122637.
- [66] LIU Y, GUO H G, ZHANG Y L, et al. Highly efficient removal of trimethoprim based on peroxy monosulfate activation by carbonized resin with Co doping: Performance, mechanism and degradation pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 717-726. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.086.
- [67] HUANG W Q, XIAO S, ZHONG H, et al. Activation of persulfates by carbonaceous materials: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129297. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129297.
- [68] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxy monosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.059.