



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201911101

中图分类号 X705

文献标识码 A

王文刚, 陶红, 戴晓虎. 脱水污泥基铁炭复合材料用于光 Fenton 催化降解有机污染物[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2232-2241.

WANG Wengang, TAO Hong, DAI Xiaohu. Dewatered sludge derived iron-carbon composite as a photo-Fenton catalyst for organic pollutant degradation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(8): 2232-2241.

脱水污泥基铁炭复合材料用于光 Fenton 催化降解有机污染物

王文刚¹, 陶红¹, 戴晓虎^{2,*}

1. 上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093

2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092

第一作者: 王文刚(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 固体废弃物治理及综合利用。E-mail: 267226235@qq.com

*通信作者: 戴晓虎(1962—), 男, 博士, 教授。研究方向: 固体废弃物资源化。E-mail: tongjidhx@126.com

摘要 为实现市政脱水污泥资源化并达到简化制备工艺、节省试剂的目的, 采用提前掺杂铁盐的方式一步热解制备铁炭复合催化材料。首先, 固定温度为 850 ℃, 探究铁盐的最佳掺杂量; 随后, 固定铁盐掺杂比, 对其制备温度进行优化。实验共制备了 8 种材料, 选取其中 4 种代表性材料做 XRD、FT-IR、SEM 等表征, 并选取催化效果最佳的材料探究其可循环性及其在不同 pH 下对罗丹明 B 和对硝基苯酚的去除效果。结果表明: 铁盐与干污泥的质量比为 1:1、焙烧温度为 750 ℃ 条件下制备材料的催化效果最佳; 材料表面形成了具有一定孔隙和花型片状结构, 而且存在多种含铁化合物; 在 pH=7 的条件下, 对罗丹明 B、对硝基苯酚的降解率分别可达 88.6% 和 97.5%。这表明, 该材料具有良好的催化性能及宽广的 pH 适用范围。铁炭复合材料经 5 次循环使用后, 罗丹明 B 的降解率仍然可达到 93.7%, 该材料具有较好的稳定性能。

关键词 脱水污泥; 铁改性; 生物炭; Fenton; 光催化; 有机污染物降解

市政脱水污泥是城镇污水处理厂的副产物, 其中含有大量的有机污染物、病原体^[1-2], 如处置不当会对人体健康和环境安全产生威胁^[3]。因此, 市政脱水污泥被美国环保局定义为一种环境污染物^[4]。2016 年, 我国污泥的产量约为 3×10^7 t, 日本为 7.4×10^7 t, 欧洲为 9.8×10^6 t(干质量), 美国为 $5.6 \times 10^6 \sim 5.7 \times 10^6$ t(干质量)。预计至 2020 年, 我国的污泥产量将达到 6×10^7 t^[5-6]。目前, 大多数的污泥都用来填埋、焚烧、堆肥发酵以及土地利用, 这些处理处置方式易造成资源浪费, 也均有一定产生二次污染的风险^[7]。因此, 越来越多的研究关注于寻找污泥处理处置的新途径。

污泥中含有大量有机物, 适合热解制备生物炭, 而且热解能够有效杀灭病原体, 达到减量化、无害化、稳定化、资源化的目的。由于污泥的成分复杂, 因此, 热解后的污泥基炭通常具有一定的官能团和孔洞结构, 可用于吸附和催化降解污染物^[8]。1971 年, KONG 等^[9]就开始利用炭化淤渣制备污泥基炭。随后, 污泥基活性炭的制备得到了广泛关注。近年来, 出现了以市政污泥做为原材料, 利用物理活化、化学活化与高/低温热解技术为主体的污泥炭基功能材料的制备技

收稿日期: 2019-11-18; 录用日期: 2020-03-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51679140); 上海市大学生创新项目(SH2019141)

术。这些制备炭材料的技术也正逐步成为污泥资源化利用的新方式^[10]。任爱玲等^[11]利用天津市东郊污水处理厂的污泥为原料，通过 40% 的 ZnCl_2 溶液活化，制备得到的污泥基活性炭的比表面积为 $193\sim 256\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ；炭材料对于制药废水中的 COD 去除率达到 87%，对于溶液中色度的吸附率可以达到 80%。刘庆等^[12]将城市污泥负载上 TiO_2 制备光催化剂用于 Hg^{2+} 的去 除，当水溶液中 Hg^{2+} 的浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，材料对溶液中 Hg^{2+} 的去 除率达 88.5%。庞浩亮等^[13]以焦化废水污泥作为原材料，通过浸渍的方法负载纳米 TiO_2 ，以 ZnCl_2 作为活化剂制备污泥基光催化材料降解罗丹明 B，去除率达 98.16%。游洋洋等^[14]利用生物法处理污水的剩余污泥与芬顿氧化法产生的含铁化学污泥为原材料，添加玉米芯为增碳剂，以 ZnCl_2 为活化剂，制备臭氧催化剂降解罗丹明 B，其降解效果高于 80%。

Fe 等金属元素可以促进芬顿反应，因此，很多研究利用污泥制备 Fe 负载型活性炭。传统的制备方法包括共沉淀或浸渍方法制备的 Fe 负载型活性炭：通过物理或化学活化的方式处理污泥先得到多孔前驱体，再通过含铁离子的溶液浸渍后进一步炭化^[15-16]制得负载铁的活性炭。将污泥制备成吸附剂或者催化剂均有良好的应用价值。但是，无论是将污泥热解为吸附材料还是对污泥进行负载将其制备为催化剂，都需要对其进行活化。单独活化需要加入大量的化学药剂^[17-18]，以增加材料的孔隙率。例如，以 KOH 作为活化剂的浓度大约为 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，该方法费用高、工艺设备复杂，还存在未负载上的铁在炭表面结块的现象。本研究选用 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{Fe})$ ^[19]改性污泥基生物炭 (C)，提前将脱水污泥与铁盐混合，一步制备铁炭复合材料。以罗丹明 B、对硝基苯酚为目标污染物进行实验，检验材料的光芬顿催化效果和稳定性，为污泥的资源化利用和难降解有机污染物的去除提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所使用的市政脱水污泥来自上海市某污水处理厂；实验用到的罗丹明 B、对硝基苯酚、双氧水 (30%)、 $\text{FeCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯；高纯氮 (>99.999%)。

1.2 实验仪器

高温管式炉 (YB-CA 上海辰华仪器有限公司)；紫外灯 (21-30W ZW30Z18Y 杭州亚光照明灯饰有限公司)；紫外分光光度仪 (6600UV-VIS 北京斯普特科技有限公司)。

1.3 实验方法

在脱水污泥基铁炭复合材料制备时，取一定量的市政脱水污泥烘干，检测其干湿比重。按照 $\text{FeCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与污泥的干重比例为基准，称取不同质量的湿污泥，与铁盐一同放入搅拌机中混匀。将混合物放入 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干后放入管式炉中焙烧，管式炉的升温、降温速率均为 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ，控温 2 h ^[19]。将烧制的材料，充分研磨，过 60 目筛，备用。

在进行铁炭复合材料制备参数的优化时，以罗丹明 B 为目标污染物，固定焙烧温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ ，探究铁盐与干污泥的最佳配比。待比值确定后，固定该比值，对其焙烧温度进行优化。

在进行降解实验时，设置实验过程中有机污染物的浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20]，量取 150 mL 污染物的水溶液于石英烧杯中，加入 50 mg 催化材料。在 $\text{pH}=4$ 的条件下反应，静置 30 min，待催化材料吸附达到稳定后，加入 1 mL 浓度为 3% 的双氧水^[21]，同时开启紫外灯，进行光芬顿催化降解，每隔 5 min 取 1 次样。

为考察不同酸碱条件下材料的催化性能，测试了酸性、中性、碱性条件下材料催化降解罗丹明 B 的效果。选取的 pH 分别为 4、7、10。选取催化效果较好的 pH 条件，以对硝基苯酚为目标污染物进行降解实验，探究材料对难降解酚类有机污染物的催化降解性能。

在进行催化性能的对比实验时,设置7组对照实验,研究紫外光(UV)、双氧水(H_2O_2)、催化材料的作用效果,验证材料的催化性能。催化条件分别为UV、Fe/C-750-(1:1)、 H_2O_2 、UV+ H_2O_2 、 H_2O_2 +Fe/C-750-(1:1)、UV+Fe/C-750-(1:1)、UV+Fe/C-750-(1:1)+ H_2O_2 。

在进行可循环性实验时,以罗丹明B为目标污染物,通过简单的离心回收材料,放入105℃的烘箱中烘干后再次使用。

1.4 分析方法

通过紫外分光光度计全光谱扫描和固定波长检测,对材料的催化效果进行测试。罗丹明B的紫外测试波长为553 nm、对硝基苯酚采用紫外全波长扫描^[22]。

通过BET、SEM对材料进行表征,观察其比表面积和表面的结构^[20];通过XRD、FT-IR测试获得材料的内部铁元素形成的化合物以及铁元素形成的化学键含量的变化^[19]。

2 结果与讨论

2.1 最优铁盐掺杂量的探究及温度的优化

实验考察了铁盐掺杂量对材料催化降解罗丹明B的影响。有研究表明,铁元素能够促进光芬顿反应的进行^[16]。铁盐的负载量过少催化效果不明显,负载量过多易造成铁盐结块现象和资源的浪费。因此,实验控制铁盐与干污泥的配比为0:1~1:1,选定铁盐与干污泥的配比分别为0:1、1:8、1:4、1:2、1:1,探究铁盐适宜的掺杂量。在850℃下制得的样品分别为Fe/C-850-(0:1)、Fe/C-850-(1:8)、Fe/C-850-(1:4)、Fe/C-850-(1:2)、Fe/C-850-(1:1)。

反应的前30 min是暗反应阶段,没有开启紫外灯,罗丹明B的去除主要依靠是材料的吸附作用。如图1所示,未掺杂铁盐的材料对罗丹明B的吸附率为17.8%。掺杂铁盐后,材料的吸附率略有下降。随着铁盐掺杂量的增多,材料的吸附量逐渐减少,其吸附率分别为14.9% (1:8)、14.7% (1:4)、13.5% (1:2)、12.8% (1:1)。这是因为,铁盐占据了原材料中的孔隙,破坏了材料的表面结构,从而降低了材料的比表面积。

30 min后,材料达到吸附稳定,此时开启紫外灯。在紫外灯照射下,材料的催化效果如图1

所示,催化效果:Fe/C-850-(1:1)>Fe/C-850-(1:2)>Fe/C-850-(0:1)>Fe/C-850-(1:4)>Fe/C-850-(1:8)。铁盐:干污泥为1:4、1:8时,材料的催化效果不如未掺杂铁盐的污泥基炭。结合材料的吸附结果,考虑可能是铁盐的掺杂量少不能有效地负载铁盐,反而会破坏材料表面的结构,导致材料上的结合位点减少,不能提升材料的催化效果。当比例增加到1:2时,罗丹明B的剩余浓度为 $0.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (去除率98.6%),超过未掺杂铁盐的污泥基炭,但仍需要反应时间75 min。当比例进一步提高到1:1时,在60 min内,罗丹明B的去除率即可达到98.8%。对比Fe/C-850-(1:1)、Fe/C-850-(1:2)、Fe/C-850-(1:4)、Fe/C-850-(1:8)的催化效果,可以看出,随着铁盐掺杂量的增加,材料的催化效果逐步提升。

综上所述,铁盐的掺杂会破坏材料原有的结构,过少的铁盐掺杂量并不能有效提升材料的催化性能。当铁盐的掺杂量上升时,材料能够明显的加速反应的进行,提升催化效果,表明铁盐成功负载。因此,铁盐的最佳掺杂比例为1:1。

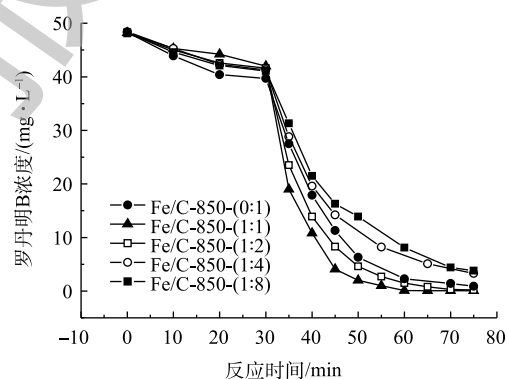


图1 不同铁泥质量比的材料对罗丹明B的催化降解
Fig. 1 Catalytic degradation of RhB by the materials with different iron-slug mass ratios

不同的制备温度会对材料中炭的生成以及材料表面的官能团产生影响^[23-24]，从而影响材料的催化效果。为探究不同焙烧温度对材料催化效果的影响，实验固定铁盐与污泥的比例为 1:1，设定其焙烧温度分别为 650、750、850、950 °C，对应得到一系列的材料样品分别为 Fe/C-650-(1:1)、Fe/C-750-(1:1)、Fe/C-850-(1:1)、Fe/C-950-(1:1)。

如图 2 所示，焙烧温度对材料的催化降解效果的影响并不明显。650 °C(Fe/C-650-(1:1))的焙烧温度较低。其原因可能是，污泥的焙烧效果不好，没有形成良好的孔洞结构，导致其吸附量的降低^[23]。Fe/C-650-(1:1)做催化材料时，罗丹明 B 的剩余浓度为 3.7 mg·L⁻¹(去除率 92.7%)。其他 3 种温度(750、850、950 °C)下，焙烧制得的材料催化光芬顿反应对罗丹明 B 的降解效果都在 98% 左右，相差不大。由于 750 °C 下的制备材料耗费的能源少、时间短、效果好。因此，选定最适合的焙烧温度为 750 °C。

2.2 材料的表征

对比不同的掺杂量和不同焙烧温度对材料表面结构以及含铁化合物形成的影响。实验选取样品 Fe/C-850-(0:1)、Fe/C-850-(1:8)、Fe/C-850-(1:1)、Fe/C-750-(1:1) 进行 BET、SEM、XRD 和 FT-IR 表征分析。

选取不加铁盐的材料(Fe/C-850-(0:1))与掺杂量为 1:1 的材料(Fe/C-850-(1:1))做 BET 测试。结果发现，Fe/C-850-(0:1)的比表面积为 69.8 m²·g⁻¹，而 Fe/C-850-(1:1)的比表面积为 42.2 m²·g⁻¹。这一结果与图 1 中的吸附测试结果一致。这说明铁盐的掺杂会导致材料的孔洞结构被破坏、比表面积下降。

材料的表面结构见图 3，不掺杂铁盐的材料有一定程度的孔洞结构，但没有明显的片状结构。掺杂的铁盐量过少也不会形成特殊的片状结构，而且会破坏原有的结构，使得孔洞闭合，降低材料的催化活性。这与降解实验结果一致。在材料 Fe/C-850-(1:1)、Fe/C-750-(1:1)中发现了明显的花型片状结构。这说明，六水合氯化铁与污泥的比例达到 1:1 时，在 750、850 °C 下烧制都可以形成明显的片状结构。这与 DAI 等^[19]的研究结果一致。这一结构能够为反应提供良好的结合位点，有效地促进反应的进行与降解实验的结果一致。

通过 XRD 测试结果了解 4 种样品内形成的含铁化合物，检测铁元素的负载情况。测试结果如图 4 所示，铁元素成功地负载于污泥基炭材料上，形成了多种含铁化合物。所有样品中都有大量 SiO₂^[25] 的出现。这表明原污泥中含有大量的硅元素。正如样品 Fe/C-850-(0:1)、Fe/C-850-(1:8) 所示，材料中有 FeSi₂(2θ=40.0°, 44.2°) 的出现。这说明在铁盐掺杂比例少时形成了 FeSi₂，也表明原污泥中含有少量的铁元素。这解释了在降解实验中不掺杂铁盐材料会有一些的效果。随着铁盐掺杂量的增加，多种含铁化合物的相继出现。在样品 Fe/C-850-(1:1)、Fe/C-750-(1:1) 中出现含铁化合物 FeO(OH)(2θ=10.8°, 35.1°) 和 Fe₈O₈(OH)₈Cl_{1.35}(2θ=16.8°, 35.3°)。两者分别是 FeOOH 的 α-和 β-2 种不同晶型结构^[26-27]。而且，随着氯元素掺杂量的上升，在样品 Fe/C-850-(1:1)、Fe/C-750-(1:1) 中形成了 KCl^[27]。此外，掺杂进去的 Fe³⁺与污泥中有机物发生氧化还原作用出现了 Fe₃P 和 Fe—C^[28](2θ=26.4°, 44.5°)。Fe²⁺能够直接与 H₂O₂ 发生反应，所以 Fe²⁺的出现能够有效地加速反应的进行^[16]，缩短反应时间。随着铁盐掺杂量的增加，Fe—C 的特征峰振动幅度逐渐加强。同样，在 FT-IR 的测试结果中也得到了这一结论。

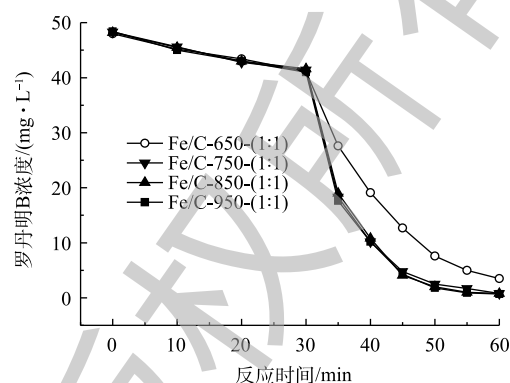


图 2 不同热解温度的材料对罗丹明 B 的催化降解
Fig. 2 Catalytic degradation of RhB by the materials at different pyrolysis temperatures

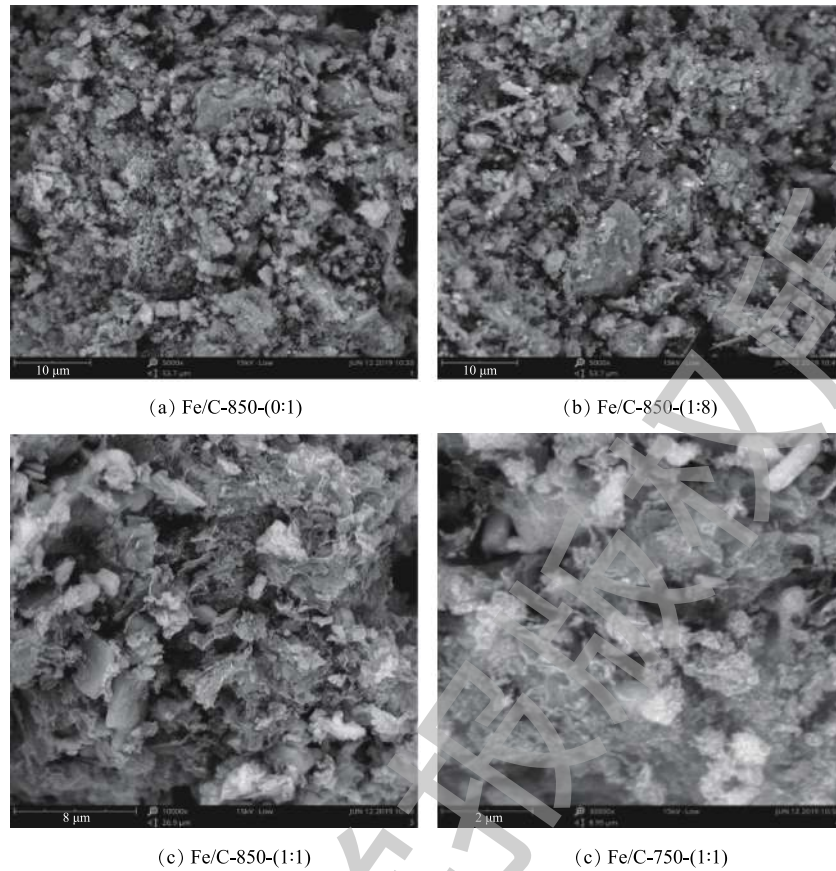


图3 复合材料的SEM图像

Fig. 3 SEM images of composites

综合上述结果，可以看出，铁盐与市政脱水污泥成功复合，铁盐的掺杂量越多，铁炭复合材料上形成的含铁化合物种类越多。750 °C 和 850 °C 下烧制的样品之间的 XRD 测试结果差别不大。这与图2中罗丹明B的降解结果吻合。

如图5所示，FT-IR 图的 570 cm^{-1} 处存在 Fe—O 吸收峰^[29]，随着铁盐掺杂比例的增加吸光度越来越强，Fe—O 峰值越来越明显。对比 Fe/C-850-(1:1)、Fe/C-750-(1:1)，可知不同温度之间的峰型并没有太大差别。在 604 cm^{-1} 处观察到的 Fe—C 吸收峰出现同样的变化趋势。Fe—O 与 Fe—C 吸

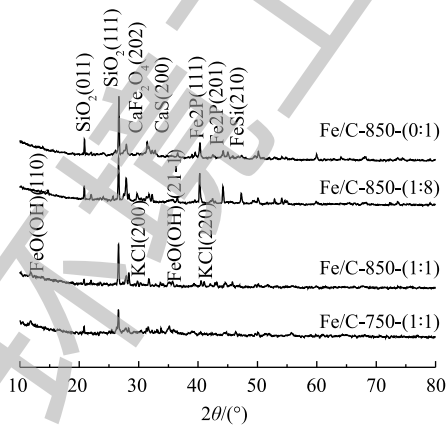


图4 催化材料的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of catalytic materials

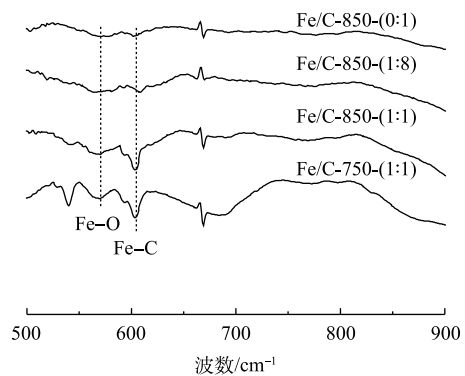


图5 催化材料的FT-IR光谱

Fig. 5 FT-IR spectra of catalytic materials

收峰的变化趋势说明，随着铁盐掺杂量的增加，铁的负载量越来越多，形成了更多的含铁化合物。这一结果与 XRD 的测试结果一致，两者相互印证，表明铁盐负载成功。

2.3 材料的对比实验及其稳定系探究

有研究发现，UV 可以激发 H_2O_2 的自分解产生 $\text{OH}\cdot$ 降解有机污染物^[30]。因此，实验过程中罗丹明 B 的降解不能确切地证明材料有催化作用。为验证铁炭复合材料 Fe/C-750-(1:1) 的催化效果，并探究 UV、 H_2O_2 在降解过程中的作用，分别设置 3 组实验探究其实验效果：UV、Fe/C-750-(1:1)、 H_2O_2 单独使用时的效果；UV+ H_2O_2 、 H_2O_2 +Fe/C-750-(1:1)、UV+Fe/C-750-(1:1) 两两联合作用的效果；UV+Fe/C-750-(1:1)+ H_2O_2 三者联合作用的效果。

如图 6 所示，在单独 UV 的照射下，罗丹明 B 有一定的降解；单独的 Fe/C-750-(1:1) 对罗丹明 B 有一定的吸附；单纯的 H_2O_2 并没有效果。从 H_2O_2 +Fe/C-750-(1:1) 曲线中看出，在没有 UV 的条件下，催化效果并不能说明紫外光在反应的过程中是起作用的。UV+ H_2O_2 的实验结果与 MONTEAGUDO 等^[30] 的研究结果一致，紫外光可以激发 H_2O_2 的自分解，产生 $\text{OH}\cdot$ ，对罗丹明 B 有一定的降解效果，但反应速度慢。对比 UV+ H_2O_2 和 UV+Fe/C-750-(1:1)+ H_2O_2 曲线发现，铁炭复合材料 Fe/C-750-(1:1) 起到了催化作用，大大缩短了反应的时间，并提高了 H_2O_2 的利用率。

综合上述结果，在反应的过程中有机污染物的快速降解是 UV、Fe/C-750-(1:1)、 H_2O_2 三者共同作用的结果。UV 可以促进 H_2O_2 自分解，也能促进材料中的 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} 。 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应，生成 $\text{OH}\cdot$ ，加速降解有机污染物，促进光芬顿反应的进行。其反应方程式^[19] 如式 (1)~式 (3) 所示。



实验考察了 Fe/C-750-(1:1) 对罗丹明 B 和对硝基苯酚的催化降解效果。Fenton 反应通常在酸性条件下具有良好的降解效果，而在中性、碱性条件下的降解效果并不理想。为探究本材料在不同 pH 下的催化性能，选取在酸性 (pH=4.0)、中性 (pH=7.0)、碱性 (pH=10.0) 的条件下对罗丹明 B 进行降解。

如图 7 所示：在强碱性条件下，材料的催化效果较差；在酸性和中性条件下，材料具有很好的催化效果，罗丹明 B 的分别为 98.0% 和 88.6%。GUO 等^[31] 研究了石墨烯基碳材料改性铁作为非均相 Fenton 催化剂用于降解有机污染物，发现该催化剂具有较宽的 pH 适用范围。XRD 测试结果表明，有多种含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的化合物出现，其中就有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$ 。这一

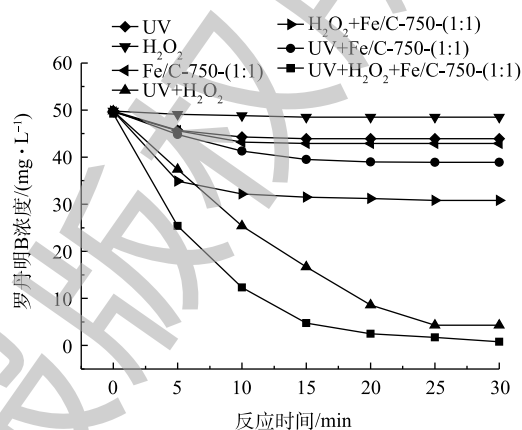


图 6 不同条件下对比实验的结果

Fig. 6 Results of comparative experiments under different conditions

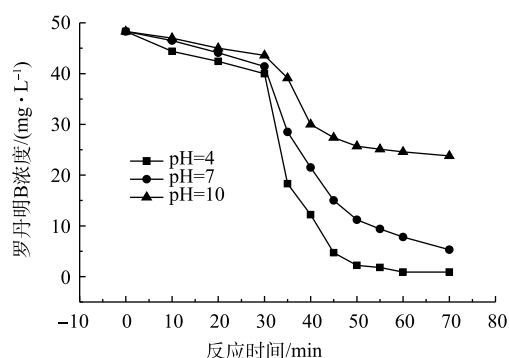


图 7 不同 pH 下 Fe/C-750-(1:1) 对罗丹明 B 的催化降解

Fig. 7 Catalytic degradation of RhB by Fe/C-750-(1:1) at different pHs

实验结果与 HE 等^[32] 和 LI 等^[33] 的研究结果一致, 均发现 FeOOH 能够提升芬顿反应的 pH 适用范围。

为了进一步验证材料的催化性能以及材料在 pH=7 的条件下的催化性能, 实验选取在酸性、中性的条件下, 考察材料对有机污染物对硝基苯酚的催化降解效果。如图 8 所示, 在酸性条件下, $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对硝基苯酚水溶液在 15 min 时, 左右对硝基苯酚的浓度降低为 $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (去除率 97%); 在中性的条件下, 催化反应 30 min 左右, 能达到 97.5% 的降解率。

综上所述, 实验制备的铁碳复合材料 Fe/C-750-(1:1) 有良好的稳定性, pH 应用范围广, 能催化光 Fenton 反应降解难降解的酚类有机污染物。

光芬顿催化材料如果不能循环利用, 就会产成固体废物, 造成二次污染。因此, 设计实验对材料的可循环性进行探究。如图 9 所示, 材料的第 2、3 次催化效果相比于第 1 次有所提升。这可能是由于第 1 次使用之后, 材料的粒径更加细化、分散更加均匀, 所以催化效果会提升。随着循环次数的增加, 催化效果有所降低。在第 5 次循环利用时, 铁炭复合材料对于罗丹明 B 的催化降解率仍达到 93.7%, 表现出良好的可循环性。

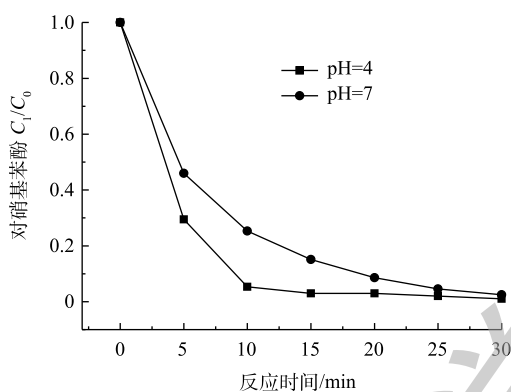


图 8 不同 pH 下 Fe/C-750-(1:1) 对对硝基苯酚的催化降解

Fig. 8 Catalytic degradation of p-nitrophenol by Fe/C-750-(1:1) at different pHs

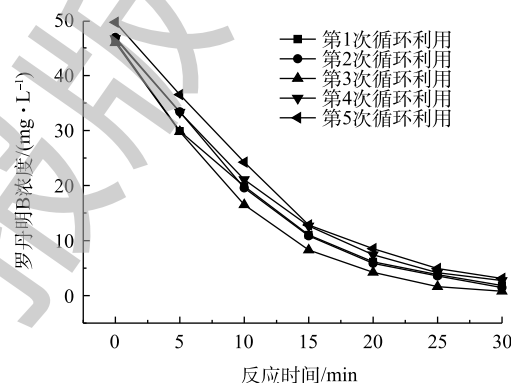


图 9 可循环性实验

Fig. 9 Experiments on recyclability

取酸性条件下第 1 次反应过后的溶液进行 ICP 测试, Fe 离子的浸出量为 $0.07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。铁元素会有少量的浸出, 但并不影响其可循环性。

3 结论

1) XRD、FT-IR、SEM 表征结果表明, 以市政脱水污泥为前体, 通过一步掺杂铁盐热解制备铁炭复合催化材料的方式可以成功的在复合材料上负载铁盐, 并可以形成特殊的片状结构, 有利于反应的进行。

2) 利用铁炭复合材料催化光 Fenton 反应, 可有效降解有机污染物罗丹明 B、对硝基苯酚。在 pH=4 的条件下, 降解率分别为 98.3%、97.0%(15 min); pH=7 时, 降解率分别为 88.6%、97.5%(30 min)。此结果表明, 相比常规 Fenton 反应, 该复合材料有较宽的 pH 适应范围。其最佳铁盐与干污泥的质量比为 1:1, 最佳焙烧温度为 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3) 通过对铁炭复合材料进行对比实验发现, 材料具有很好的催化性能, 可以提高双氧水的利用率, 缩短反应时间。在循环性能测试中发现, 在材料的第 5 次循环利用时, 罗丹明 B 的降解率仍然可达到 93.7%。这说明, 以市政脱水污泥为原材料制备的铁炭复合材料具有很好的催化性能和良好的稳定性。

参 考 文 献

- [1] MCCLELLAN K, HALDEN R U. Pharmaceuticals and personal care products in archived US biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey[J]. *Water Research*, 2010, 44(2): 658-668.
- [2] VIAU E, BIBBY K, PAEZ-RUBIO T, et al. Toward a consensus view on the infectious risks associated with land application of sewage sludge[J]. *Environment Science & Technology*, 2011, 45(13): 5459-5469.
- [3] 戴晓虎. 我国城镇污泥处理处置现状及思考[J]. *给水排水*, 2012, 38(2): 1-5.
- [4] DAI X H, YUAN S J. Sewage sludge-based functional nanomaterials: Development and applications[J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(1): 17-26.
- [5] SUH Y J, ROUSSEAU P. An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2002, 35(3): 191-200.
- [6] SMITH K M, FOWLER G D, PULLKET S. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications[J]. *Water Research*, 2009, 43(10): 2569-2594.
- [7] MALERIUS O, WERTHER J. Modeling the adsorption of mercury in the flue gas of sewage sludge incineration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 96(1/2/3): 197-205.
- [8] FYTILI D, ZABATIONOU A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Review*, 2008, 12(1): 116-140.
- [9] KONG L J, ZHU Y T, LIU M X, et al. Conversion of Fe rich waste sludge into nano-flake Fe-SC hybrid Fenton-like catalyst for degradation of AOII[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 568-574.
- [10] 翟世民, 柳荣展, 郭雪松, 等. 污水处理厂污泥制备生物炭及应用的研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 36(A2): 363-368.
- [11] 任爱玲, 王启山, 贺君. 城市污水处理厂污泥制活性炭的研究[J]. *环境科学*, 2004, 25(S1): 48-51.
- [12] 刘庆, 芮雪莹, 刘佳丽. 负载TiO₂城市污泥改性物光催化剂的制备[J]. *广东化工*, 2012, 39(6): 59-60.
- [13] 庞浩亮, 田宇杰, 王孟迪. 负载纳米TiO₂污泥光催化剂的制备及应用[J]. *当代化工研究*, 2016(12): 16-19.
- [14] 游洋洋, 卢学强, 许丹宇, 等. 复合污泥基活性炭催化臭氧氧化降解水中罗丹明B[J]. *工业水处理*, 2015, 35(1): 56-59.
- [15] ZHUANG H F, HAN H J, HOU B L, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of biologically pretreated Lurgi coal gasification wastewater using sewage sludge based activated carbon supported manganese and ferric oxides as catalysts[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166(8): 178-186.
- [16] ZHANG H F, HAN H J, JIA S Y, et al. Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater by a novel

- integration of heterogeneous Fenton oxidation and biological process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 33(7): 389-392.
- [17] 田文瑞, 沈冬冬, 段萌, 等. 农林废弃物制备活性炭的化学方法[J]. *化学技术与开发*, 2012(2): 28-31.
- [18] 郭璇, 姚君. 以氢氧化钾为活化剂的干污泥吸附剂制备研究[J]. *榆林学院学报*, 2017, 27(2): 30-34.
- [19] DAI X H, YUAN S J, FAN H X, 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: 6849-6858.
- [20] WANG Y, PRIAMBODO R, ZHANG H, et al. Degradation of the azo dye orange G in a fluidized bed reactor using iron oxide as a heterogenous photo-Fenton catalyst[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 45276-45283.
- [21] DAI X H, YUAN S J. 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.
- [22] 王佩佩, 彭书传, 朱承驻, 等. 高铁酸钾/紫外光协同体系降解对硝基苯酚的研究[J]. *合肥工业大学学报*, 2015, 38(9): 1270-1276.
- [23] PÜTÜN A E, ÖZCAN A, PÜTÜN E. Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: Yields and structural analysis of bio-oil[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, 52(1): 33-49.
- [24] MAHAPATRA K, RAMTEKE D S, PALIWAL L J. Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 95: 79-86.
- [25] GAO X D, SONG B Q, CHEN M, et al. Physicochemical property and colloidal stability of micron- and nano-particle biochar derived from a variety of feedstock sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 661: 685-695.
- [26] 许俊鸽, 李云琴, 苑宝玲, 等. 三维花状结构 α -FeOOH纳米材料的制备与表征[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(1): 48-54.
- [27] SUN S X, YU H Y, SONG X Y, et al. Synthesis of single-crystalline hollow β -FeOOH nanorods via a controlled incomplete-reaction course[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, 9: 301-308.
- [28] HUANG H W, ZHANG Y H, LI M, et al. The Preparation, characterization of Fe-C micro-electrolysis materials using low-cost biochar and the removal of ultra-high COD pesticide wastewater[J]. *Water and Environment Journal*, 2018, 32: 43-50.
- [29] SHARPLESS, CHARLES M. Lifetimes of triplet dissolved natural organic matter(DOM) and the effect of NaBH_4 reduction on singlet oxygen quantum yields: Implications for DOM photophysics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(8): 4466-4473.
- [30] MONTEAGUDO J M, DURAN A, AGUIRRE M, et al. Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants

- under a ferrioxalate-in-duced solar photo-Fenton process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(1): 131-139.
- [31] GUO S, YUAN N, ZHANG G K, et al. Graphene modified iron sludge derived from homogeneous Fenton process as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of organic pollutants[J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2017, 238: 62-68.
- [32] HE J, TAO M, MA W H, et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of an azo dye in aqueous H₂O₂/iron oxide dispersions at neutral pHs[J]. *Chemistry Letters*, 2002, 31(1): 86-87.
- [33] LI H, PRIAMBODO R, WANG Y, et al. Mineralization of bisphenol A by photo-Fenton-like process using a waste iron oxide catalyst in a three-phase fluidized bed reactor[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 53: 68-73.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅)

Dewatered sludge derived iron-carbon composite as a photo-Fenton catalyst for organic pollutant degradation

WANG Wengang¹, TAO Hong¹, DAI Xiaohu^{2*}

1. School of Environment and Architecture, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 200093, China

2. Engineering Center, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

*Corresponding author, E-mail: tongjidxh@126.com

Abstract In order to recycle municipal dehydrated sludge and achieve the purpose of simplifying the preparation process and saving reagents, iron-carbon composite catalytic materials were prepared by one-step pyrolysis with iron salt doping in advance. Firstly, the optimal doping amount of iron salt was explored at the fixed temperature of 850 °C. Then, the preparation temperature was optimized at fixed iron salt doping ratio. Eight materials were prepared in the experiment, among which four representative materials were selected for XRD, FTIR, SEM and other characterization. The materials with the best catalytic effect were selected to explore their recyclability and the removal effects of RhB and p-nitrophenol at different pHs. The results showed that the composite with the best catalytic effect were prepared at the iron salt-sludge ratio of 1:1 and the calcination temperature of 750 °C, which had certain pores, flaky structure and various iron compounds. At neutral pH of 7, the degradation rates of RhB and p-nitrophenol were 88.6% and 97.5%, respectively. After five cycles, the degradation rate of RhB still reached 93.7%. This indicates that the material has a wide range of pH applications, good catalytic properties and good stability.

Keywords dewatering sludge; iron modification; biochar; Fenton; photocatalytic; organic pollutant