



移动扫码阅读

田勇, 马蕾, 崔岱宗, 等. 新型磁性水热炭对偶氮染料废水厌氧脱色作用的研究 [J]. 能源环境保护, 2024, 38(6): 160-167.

TIAN Yong, MA Lei, CUI Daizong, et al. Study on anaerobic decolorization of azo dye wastewater using a new type of magnetic hydrothermal carbon [J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(6): 160-167.

新型磁性水热炭对偶氮染料废水 厌氧脱色作用的研究

田勇, 马蕾, 崔岱宗*, 赵敏*

(东北林业大学 生命科学学院, 黑龙江哈尔滨 150036)

摘要: 以农业废弃物稻秆为原料, 采用水热+化学共沉淀法两步法制备了新型磁性水热炭(MHC), 用于提高偶氮染料废水的厌氧脱色效率。采用 X-射线衍射(XRD)、比表面测试(BET)、扫描电镜(SEM)、红外光谱分析(FTIR)等检测方法对制备的材料进行了表征。将材料引入厌氧污泥脱色体系中进行厌氧脱色实验, 结果表明, 在铬黑 T 浓度为 300 mg/L, 溶液初始 pH 为 7.0, 温度为 30 °C, MHC 投加量为 5.0 g/L, 接种污泥量为 20% 的条件下, 反应 8 h 铬黑 T 的去除率可达 96.3%, 相比未投加材料组提高了 15.6%。分别探究了污泥接种量、电子供体种类、MHC 投加量、溶液初始 pH 和温度对于强化体系厌氧脱色效果的影响。强化体系的脱色效率随污泥接种率和 MHC 投加量的增加而提高, 葡萄糖和蔗糖更适合作为电子供体, 溶液 pH 越低染料去除率越高, 最适合的反应温度为 30 °C。短期厌氧脱色实验结果表明, 强化体系的微生物胞内活性氧水平增幅显著小于对照组, 超氧化物歧化酶和过氧化氢酶活性更高。磁性水热炭有利于缓解不利环境对微生物的毒害作用。

关键词: 磁性水热炭; 偶氮染料; 厌氧脱色; 活性污泥

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)06-0160-08

Study on anaerobic decolorization of azo dye wastewater using a new type of magnetic hydrothermal carbon

TIAN Yong, MA Lei, CUI Daizong*, ZHAO Min*

(College of Life Sciences, Northeast Forestry University, Harbin 150036, China)

Abstract: A novel magnetic hydrothermal carbon (MHC) was prepared from agricultural waste rice straw, using a two-step method combining hydrothermal carbonization and chemical co-precipitation. This material was used to improve anaerobic azo dye decolorization. It was characterized using detection methods such as X-ray diffraction (XRD), specific surface area testing (BET), scanning electron microscopy (SEM), and infrared spectroscopy analysis (FTIR). The material was introduced into an anaerobic sludge decolorization system. The results showed that under the conditions of chromium black T concentration of 300 mg/L, initial solution pH of 7.0, temperature of 30 °C, MHC dosage of 5.0 g/L, and 20% sludge inoculation, chromium black T removal reached 96.3% after 8 hours, which was 15.6% higher than that of the control. We investigated the effects of sludge inoculation

收稿日期: 2024-02-08

修回日期: 2024-03-01

接受日期: 2024-03-04

DOI: 10.20078/j.eep.20240316

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(LH2022C002); 中央高校基本科研业务费(2572021BD02)

作者简介: 田勇(1999—), 男, 河北沧州人, 硕士研究生, 主要研究方向为微生物学。E-mail: tyong99@163.com

通讯作者: 崔岱宗(1983—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授, 主要研究方向为微生物学。E-mail: siyu19831114@163.com

赵敏(1964—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授, 主要研究方向为微生物学。E-mail: wangshiruyou@163.com

amount, electron donor type, MHC dosage, initial solution pH, and temperature on the anaerobic decolorization efficiency. Decolorization efficiency increased with high sludge inoculation rates and MHC dosage. Glucose and sucrose were more suitable as electron donors, and lower solution pH led to higher dye removal rates. The optimal reaction temperature was determined to be 30 °C. Short-term anaerobic decolorization experiments showed that a smaller increase in microbial reactive oxygen species levels in the enhanced system versus the control group, along with higher superoxide dismutase and catalase activities. Magnetic hydrothermal carbon was beneficial for alleviating the toxic effects of adverse environments on microorganisms.

Keywords: Magnetic hydrothermal carbon; Azo dye; Anaerobic decolorization; Activated sludge

0 引 言

目前,偶氮染料废水的处理方法主要有物理法、化学法和生物法^[1-3]。与理化方法相比,生物法具有成本低、运行稳定、经济环保等优点,通常被认为是一种环境友好的处理方式,受到了国内外研究者的关注^[4]。然而,偶氮染料的厌氧生物降解过程受到染料及其中间产物的生物毒性、电子转移效率低等因素的影响,通常处理效率较低^[5]。

研究表明,向厌氧生物体系中加入外源导电材料(如生物炭、水热炭、磁铁矿等)能够缓解短链脂肪酸的积累,加快微生物种间直接电子传递^[6]。水热炭是生物质在水热条件下碳化得到的一种富碳固体材料^[7]。在厌氧发酵体系中添加水热炭能够提高功能菌种间的电子传递速率,富集不同功能微生物,增强体系稳定性,提高厌氧降解效率,并且由于材料表面有更多的含氧官能团,水热炭的性能优于生物炭^[8]。然而,水热炭和生物炭一样,存在水溶液中难以分离的问题。为了增强水热炭的功能性,可通过不同的改性手段对水热炭理化特性进行优化,比如通过使用金属盐对其进行改性,不但能够优化材料表面形貌及官能团特性,而且金属元素的附着可以增强水热炭的功能性^[9]。通过铁盐改性能够实现水热炭表面铁元素附着,赋予材料磁分离的特性,增强材料在厌氧生物处理中的效果^[10]。

目前磁性水热炭在偶氮染料厌氧脱色中的应用研究较少,本文以秸秆为原料制备水热炭,通过化学共沉淀的方法将 Fe_3O_4 负载于表面,制备出新型磁性水热炭(MHC)。利用SEM、XRD、FTIR等表征手段进行分析,以偶氮染料铬黑T为目标污染物进行厌氧降解实验,考察不同反应参数对强化体系厌氧降解效果的影响,并研究磁性水热

炭对污泥微生物氧化应激水平的影响,为磁性水热炭实际应用和水稻秸秆无害化处理提供新思路和技术参考。

1 材料与amp;方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:铬黑T,纯度>99%,购于阿拉丁药剂公司;葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、氯化铵(NH_4Cl)、磷酸氢二钾(K_2HPO_4)、氯化镁(MgCl_2)、氯化钙(CaCl_2)、六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),购于上海国药集团有限公司;稻秆取自农业废弃物;接种厌氧污泥取自污水处理厂;实验用水均为蒸馏水。

主要仪器:紫外可见分光光度计(UV-1750),X射线光电子能谱仪(XPS, ThermoFisher escalab 250xi),扫描电子显微镜(SEM, Thermo Scientific),X射线衍射仪(XRD, Ultima IV),振动样品磁强计(VSM, LakeShore7404),傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nexus 670),比表面积分析仪(BET, 美国micromeritics公司),冷冻干燥机,磁力水浴搅拌器,水热反应釜。

1.2 磁性水热炭的制备与表征

1.2.1 材料制备

稻秆经蒸馏水洗净后在105 °C温度下烘干,粉碎后过200目筛。称取5 g处理后稻秆于水热釜中并加入50 mL蒸馏水,将反应釜放入烘箱180 °C加热10 h,取出样品后用蒸馏水洗至上清液无色,冷冻干燥后制得水热炭。称取0.4 g水热炭于150 mL水中,向其中加入0.932 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与0.933 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,磁力搅拌1 h后,在 N_2 保护下向混合物中缓慢滴加NaOH溶液调节pH至12,水浴搅拌2 h。随后使用蒸馏水与酒精交替洗涤至pH为7,冷冻干燥,研磨后密封保存,制得磁性水热炭。

1.2.2 表征方法

采用 XRD 检测材料晶体结构, 采用 XPS 检测材料表面的化学组成, 采用 FTIR 检测材料的表面官能团, 采用 SEM 观察材料的形貌结构, 采用 BET 测定材料比表面积及孔隙信息, 磁滞曲线由 VSM 测定。

1.3 实验方法

1.3.1 磁性水热炭强化铬黑 T 厌氧脱色实验

配置污水培养基: $C_6H_{12}O_6$ 4.00 g/L, NH_4Cl 0.40 g/L, K_2HPO_4 0.25 g/L, $CaCl_2$ 0.01 g/L, $MgCl_2$ 0.01 g/L, 微量元素母液 1.00 mL/L。

微量元素母液: 0.025 g $CuSO_4$, 0.025 g $CoCl_2$, 0.020 g $NiCl_2$, 0.010 g $MnCl_2$, 0.005 g H_3BO_4 , 0.000 3 g Na_2MoO_4 , 0.020 g $ZnCl_2$, 0.025 g $FeCl_3$, 0.520 g Na_2EDTA , 100 mL 水, 调节 pH 为 6。

实验设定 3 组, 分别为污泥组、污泥+MHC 组、MHC 组, 每组设置 3 个平行实验。以 100 mL 厌氧瓶作为厌氧反应器, 污泥组实验加入 80 mL 模拟废水并接种质量分数 20% 厌氧污泥; 材料+污泥组额外投加 0.4 g MHC; 材料组加入 80 mL 模拟废水和 0.4 g MHC。反应器通入 N_2 20 min 后密封, 放至转速为 130 r/min、温度为 30 °C 的恒温振荡培养箱, 每隔 2 h 取水样, 离心后测定铬黑 T 浓度。

1.3.2 不同条件参数对厌氧脱色性能的影响

研究单一变量包括不同电子供体、温度、MHC 投加量、污泥投加量、溶液初始 pH 对厌氧降解效果的影响, 设置 3 组平行实验。每隔 2 h 取水样, 离心后测定铬黑 T 浓度。

1.3.3 短期厌氧脱色实验

本实验设定为 2 组, 分别为只有污泥的对照组和在污泥中投加材料的实验组, 每组实验设置 3 个平行。以 100 mL 厌氧瓶作为厌氧反应器, 接种质量分数 20% 的厌氧污泥, 污水培养基 80 mL, 以 24 h 为一个周期, 持续 5 d, 每天更换新的污水培养基并充 N_2 后密封。每隔 2 d 测定 1 次污泥微生物的超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)活性以及微生物胞内活性氧(ROS)含量变化。ROS 水平以及酶活性均采用试剂盒测定。

1.3.4 数据处理

铬黑 T 的浓度采用紫外可见分光光度计测定, 测定波长为 540 nm。通过测得的吸光度计算对应时间的铬黑 T 浓度, 去除率(η)计算公式如下:

$$\eta(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中: C_0 、 C_t ——0、 t 时刻铬黑 T 的质量浓度, $g \cdot L^{-1}$; t ——反应时间, min。

2 结果与分析

2.1 材料表征分析

2.1.1 XRD 与 VSM 分析

由图 1 可知, 对照 Fe_3O_4 标准卡片 (PDF#97-009-8088), 样品在 2θ 值为 30.6° 、 35.5° 、 43.1° 、 57.0° 和 62.7° 的衍射峰分别对应了 Fe_3O_4 晶体结构的 (021)、(106)、(220)、(232) 和 (228) 晶面, 稻秆经水热炭化后, 对照石墨标准卡片 (PDF#00-026-1079) 在 43.5° 和 63.7° 处的衍射峰分别对应了石墨晶体结构的 (012) 与 (015) 晶面^[11]。在样品的磁滞回线上具有一定的滞后环, 说明样品具有铁磁性, 能够在外磁场作用下迅速被回收, 该性质也能够从样品的饱和磁化强度 ($3.456 \times 10^{-2} A \cdot m^2 \cdot g^{-1}$) 得出^[12]。

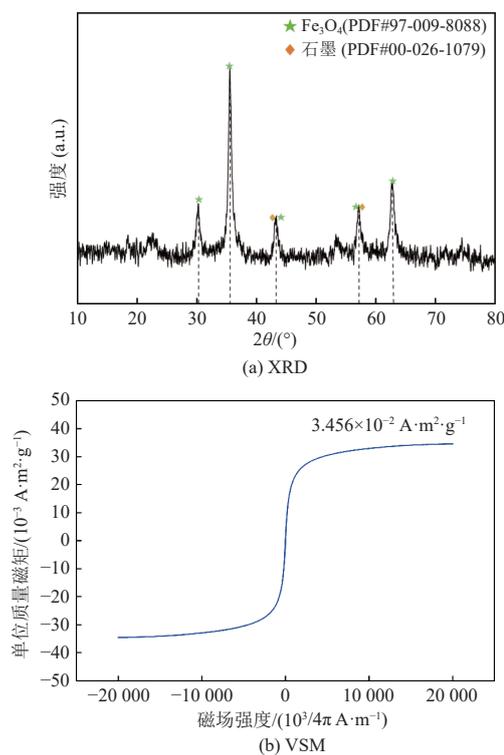


图 1 磁性水热炭的 XRD 与 VSM

Fig. 1 XRD and VSM of magnetic hydrothermal carbon

2.1.2 FTIR 与 XPS 分析

从 XPS 全谱图 (图 2(a)) 能够看出, 材料中包含的主要元素有 Fe、O、C 和 Si 等。图 2(b) 中的 Fe 2p 谱图, 分峰拟合为 6 个峰, 其中位于 710.52 eV 和 723.95 eV 的峰为 Fe^{2+} 特征峰, 位于 711.70 eV、

725.48 eV 为 Fe^{3+} 特征峰, 而 720.48 eV 和 733.05 eV 处的峰分别是 $\text{Fe} 2p_{3/2}$ 与 $\text{Fe} 2p_{1/2}$ 的卫星峰, 通过 XPS 分析获得的 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的峰面积比接近于 1 : 2, 该结果也与上述 XRD 分析结果一致, 证实了 Fe_3O_4 颗粒附着于材料表面^[13]。

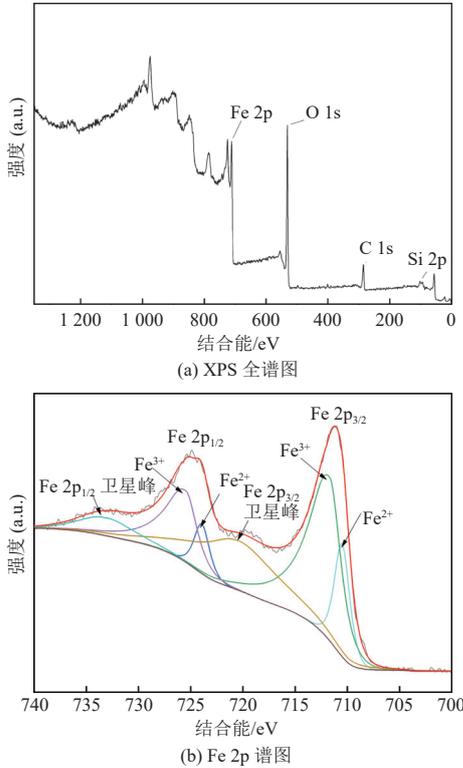


图 2 磁性水热炭的 XPS 全谱与 Fe 2p 谱图

Fig. 2 XPS full spectrum and Fe 2p spectrum of magnetic hydrothermal carbon

由图 3 样品的 FTIR 分析看出, 位于 $3\ 334\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 427\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰值分别为 —OH 弯曲和 O—H 拉伸振动, 表明材料表面存在羟基 (—OH), C—H 弯曲振动对应于 $897\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰值, 代表稻秆碳化后形成的芳香化合物上的取代基^[14]。此外, $1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ 也与苯环碳上 —OH 的 C—O 振动有

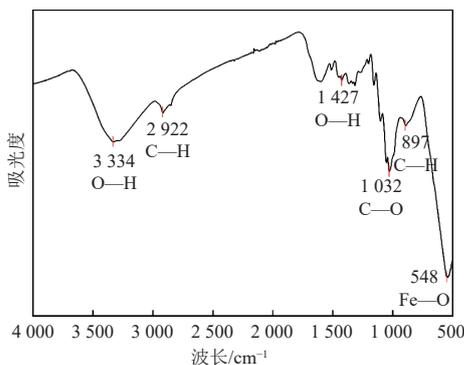


图 3 磁性水热炭的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR diagram of magnetic hydrothermal carbon

关, $2\ 922\ \text{cm}^{-1}$ 处对应脂肪族 C—H 化合物的特征峰^[15]。 $548\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰值是铁氧化物的 Fe—O 伸缩振动, 表明 Fe_3O_4 成功附着于水热炭表面。这些基团的存在表明生物炭表面含有大量能够进行氧化还原作用的醌/氢醌类物质^[16]。

2.1.3 表面形貌与孔径 BET 分析

由图 4 可得, 呈颗粒状的 Fe_3O_4 均匀地附着在水热炭的表面, 底部的水热炭表面分布有小孔。BET 分析结果表明, MHC 的比表面积、总孔体积和平均孔径分别为 $76.595\ \text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.281\ 4\ \text{cm}^3$ 和 $14.693\ \text{nm}$ 。

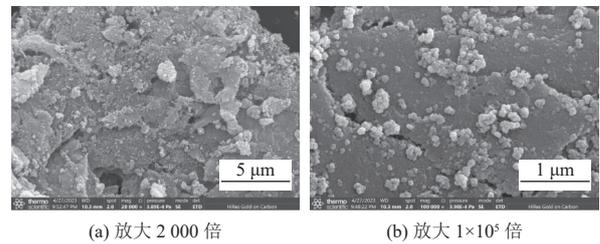


图 4 磁性水热炭的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of magnetic hydrothermal carbon

2.2 磁性水热炭对偶氮染料废水厌氧脱色过程的影响

为了排除材料本身的吸附作用, 本实验比较了只投加 MHC、只接种污泥和接种污泥+投加 MHC 3 个体系中铬黑 T 的去除效果。反应条件为铬黑 T 浓度为 $300\ \text{mg/L}$, MHC 投加量为 $5\ \text{g/L}$, 温度为 $30\ ^\circ\text{C}$, 初始 pH 为 7.0, 污泥接种 20%, 反应时间 8 h。如图 5 所示, 单独投加 MHC 的系统中, 铬黑 T 基本没有被去除, 材料本身吸附量可以忽略不计。在活性污泥的厌氧降解过程中, 相比纯污泥体系, 投加材料的强化体系中铬黑 T 去除率得到了明显提高, 在 8 h 内, 去除率高达 96.3%。

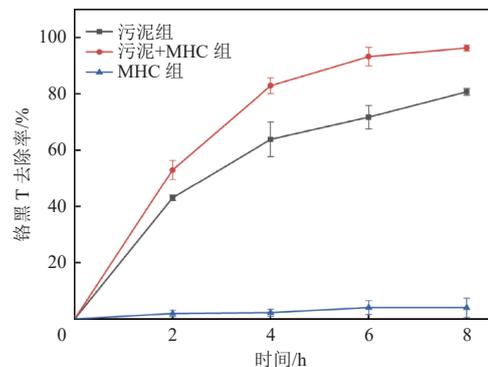


图 5 铬黑 T 废水厌氧脱色过程

Fig. 5 Anaerobic decolorization process of chromium black T wastewater

未投加材料的对照组去除率仅为 80.7%，与实验组相比低了 15.6%。这是由于在磁性水热炭的存在下，材料表面的金属氧化物纳米粒子能作为活性位点促进功能菌种间电子传递的过程，同时水热炭的多孔结构对于微生物的富集生长、系统的缓冲能力都有改善作用，进而提高了染料的厌氧脱色效率^[17-18]。

2.3 不同反应参数对厌氧脱色性能的影响

2.3.1 污泥接种量

在初始 pH 为 7，环境温度为 30 ℃，葡萄糖为碳源，MHC 投加量为 5 g/L 的条件下考察了不同的污泥接种量对 MHC 强化铬黑 T 脱色的影响，结果如图 6 所示。随着厌氧污泥接种量的增多，铬黑 T 的去除率逐渐升高，这是由于污泥接种量的增多可有效增加厌氧菌的数量，从而提升体系染料脱色效果。然而，当接种量大于 20% 后去除率的增长幅度较小，这是由于生物量增大到一定程度，材料表面由于污泥淤积传递电子能力下降，对整个体系脱色效果贡献较小，造成铬黑 T 去除率增幅降低^[19]。因此综合成本考虑，后续实验污泥接种量设为 20%。

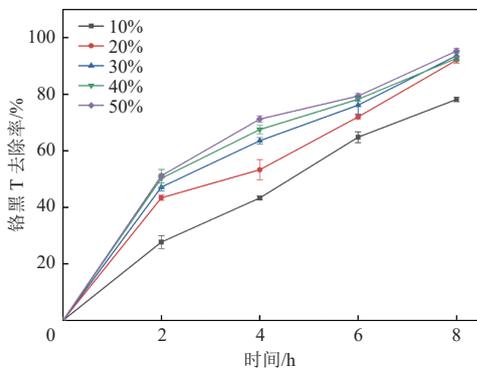


图 6 污泥接种量对铬黑 T 去除率的影响

Fig. 6 Effects of sludge inoculation amount on the removal rate of chromium black T

2.3.2 磁性水热炭投加量

在初始 pH 为 7，污泥接种量为 20%，环境温度为 30 ℃，葡萄糖为碳源的条件下考查 MHC 投加量对铬黑 T 厌氧脱色过程的影响，结果如图 7 所示。由图可知，随着 MHC 投加量增大，铬黑 T 去除效率逐渐升高，MHC 投加量为 2 g/L 时铬黑 T 8 h 内去除率为 78.0%，当投加量为 8 g/L 时，去除率达到 98.1%，投加量超过 5 g/L 后去除率增大的幅度开始减小，超过 6.5 g/L 后去除率几乎没有变化。这可能是由于随着用量的增加，材料可以

提供更多的活性位点，从而加快反应速度，提高铬黑 T 的脱色效率，但体系中厌氧污泥接种量是一定的，并且过量氧化铁纳米颗粒对微生物也有一定的生物毒性，造成去除效率不能进一步提高^[20]。

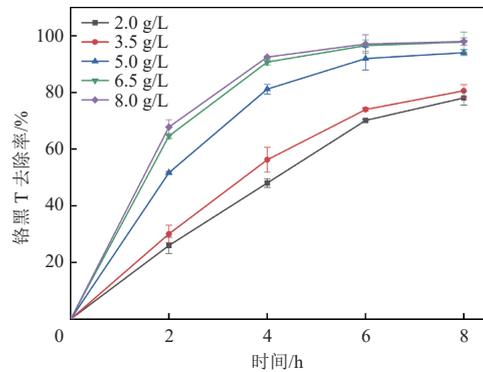


图 7 磁性水热炭投加量对铬黑 T 去除率的影响

Fig. 7 Effects of magnetic hydrothermal carbon dosage on the removal rate of chromium black T

2.3.3 温度

在初始 pH 为 7，污泥接种量为 20%，MHC 投加量为 5 g/L，葡萄糖为碳源的条件下考察温度对铬黑 T 厌氧脱色过程的影响。由图 8 可知，在反应 8 h 内，温度分别为 10、20、30 ℃ 时，铬黑 T 在 8 h 内的去除率分别为 60.6%、67.1%、95.6%，说明在一定范围内，温度的升高有利于铬黑 T 的去除。然而，温度进一步提高会导致去除效率的降低，当温度升至 50 ℃，去除率降至 76.4%，这说明过高或过低的温度都不利于厌氧脱色过程，最佳处理温度应在 30 ℃ 左右。

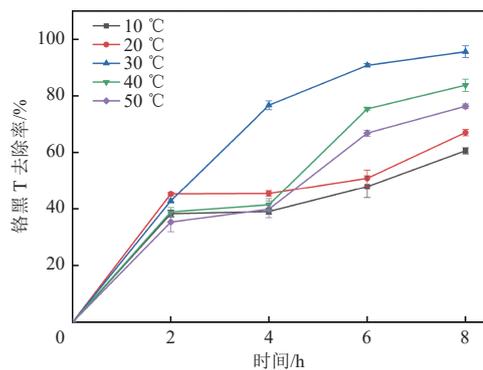


图 8 温度对铬黑 T 去除率的影响

Fig. 8 Effects of temperature on the removal rate of chromium black T

2.3.4 溶液 pH

在环境温度为 30 ℃，污泥接种量为 20%，MHC 投加量为 5 g/L，葡萄糖为碳源的条件下考察溶液 pH 对铬黑 T 厌氧脱色过程的影响。由图 9

可知,强化体系中铬黑 T 的去除效率随着 pH 升高而降低, pH 为 5 时, 8 h 内的去除率达到 97.2%, 当 pH 为 11 时, 去除率仅为 38.1%。这可能是由于在酸性条件下铬黑 T 更容易被吸附, 从而提高了铬黑 T 最终去除效率^[21]。

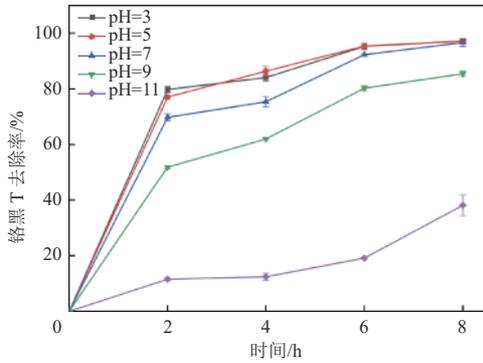


图 9 溶液 pH 对铬黑 T 去除率的影响

Fig. 9 Effects of solution pH on the removal rate of chromium black T

2.3.5 不同电子供体

微生物能够利用多种化合物作为电子供体用于偶氮染料的降解。因此,本研究测定了不同碳源作为主要电子供体时 MHC 强化偶氮染料废水脱色的影响。结果如图 10 所示,当葡萄糖和蔗糖分别作为电子供体时,在 8 h 的反应时间内,铬黑 T 去除率分别能达到 87.8% 和 93.5%。此外,从结果能够看出在体系中乳糖、甲酸钠和乙酸钠在 8 h 后的去除率仅为 61.2%、19.7% 和 53.6%,不是合适的碳源。

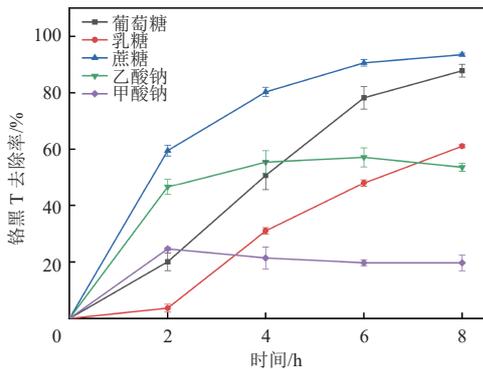


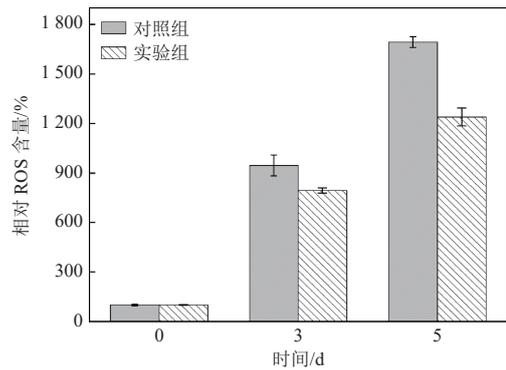
图 10 不同电子供体对铬黑 T 去除率的影响

Fig. 10 Effects different electron donors on the removal rate of chromium black T

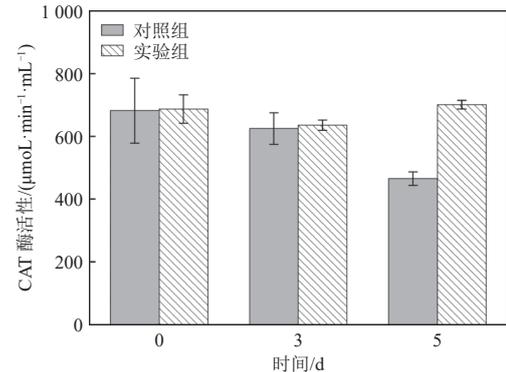
2.4 磁性水热炭对厌氧污泥微生物细胞氧化应激的影响

正常情况下,细胞内 ROS 含量较低且易被 SOD 和 CAT 清除,然而当受到外界刺激产生过量

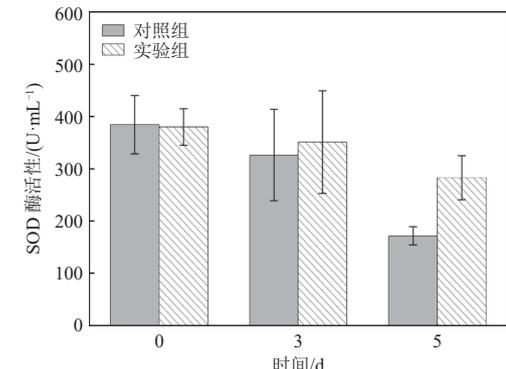
的 ROS 时,其会破坏细胞内组分,引发细胞的氧化应激反应,对细胞造成极大的损伤^[22]。因此,学者常以细胞 ROS 含量的变化来评估污染物诱导细胞氧化应激水平的改变^[23]。如图 11(a)所示,本研究以实验第 0 天污泥细胞的 ROS 含量为基准,分析了只有污泥的对照组和污泥中投加材料的实验组中污泥细胞 ROS 的变化,以揭示磁性水热炭对污泥细胞氧化应激水平的影响。



(a) 污泥细胞 ROS 水平变化



(b) 污泥细胞 CAT 活性变化



(c) 污泥细胞 SOD 活性变化

图 11 污泥细胞 ROS 水平和酶活性变化

Fig. 11 Changes in ROS level and enzyme activity in sludge cells

由图可知,在含有高浓度铬黑 T 的培养基冲击下,对照组和实验组污泥细胞 ROS 含量相比实验初均有所增加,实验组污泥细胞 ROS 含量的增

幅显著小于对照组,这表明材料的添加能够降低铬黑 T 对于污泥微生物氧化应激水平的影响。这可能是由于材料能够缓解污染物对于污泥微生物的毒害作用。通过对 SOD 和 CAT 活性的检测,也能看出实验组的酶活性基本一直保持着较高水平,而对照组酶活性均有较大幅度降低(图 11(b)(c))。

3 结 论

(1)采用稻秆水热炭为载体,利用化学共沉淀的方法对水热炭进行改性,成功制备了表面掺杂 Fe_3O_4 纳米颗粒的新型磁性水热炭。

(2)在铬黑 T 浓度为 300 mg/L 的废水中投加 5 g/L 的 MHC,厌氧处理 8 h 后,铬黑 T 的去除率为 96.3%,与对照组相比提高了 15.6%,铬黑 T 的去除效率显著提高。

(3)在偶氮染料废水的厌氧脱色过程中 MHC 的投加量与污泥接种量越高,反应体系越偏酸性,铬黑 T 厌氧脱色性能越好。反应最适温度应为 30 ℃,葡萄糖或蔗糖更适合作为厌氧污泥脱色体系的碳源。

(4)实验组污泥细胞 ROS 含量的增幅显著小于对照组,实验组污泥中微生物含有较高酶活性,这说明磁性水热炭能够降低铬黑 T 对于污泥微生物细胞氧化应激水平的影响。

参考文献 (References) :

- [1] MORADI R, HAMIDVAND M, GANJALI A. Using of $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ nanocomposite in degradation of acid red 18 dye in photoreactor by taguchi experimental design[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 93(6): 1133-1142.
- [2] SHAHID M, MAHMOOD F, HUSSAIN S, et al. Enzymatic detoxification of azo dyes by a multifarious *Bacillus* sp. strain MR-1/2-bearing plant growth-promoting characteristics[J]. *3 Biotech*, 2018, 8(10): 425.
- [3] ZHOU X J, SHI P H, QIN Y F, et al. Synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ composite catalysts through CTAB-assisted method for Orange II degradation by activation of peroxy-monosulfate[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(1): 1020-1030.
- [4] 解井坤, 朱超, 花莉. 脱水污泥中脱色偶氮染料功能菌群的驯化分离 [J]. *微生物学通报*, 2014, 41(12): 2432-2441.
XIE Jingkun, ZHU Chao, HUA Li. The function flora of decolorizing azo dyes acclimated and separated from dewatered sludge[J]. *Microbiology China*, 2014, 41(12): 2432-2441.
- [5] 王福振, 万红友, 赵子升, 等. 生物炭负载纳米 Fe_3O_4 强化活性红 2 厌氧降解 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(5): 58-61.
WANG Fuzhen, WAN Hongyou, ZHAO Zisheng, et al. Biochar loaded with nano- Fe_3O_4 enhances the anaerobic degradation of reactive red 2[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(5): 58-61.
- [6] REN Shuang, USMAN M, TSANG D C W, et al. Hydrochar-facilitated anaerobic digestion: Evidence for direct interspecies electron transfer mediated through surface oxygen-containing functional groups[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(9): 5755-5766.
- [7] 刘永侠, 宋培学, 唐响超, 等. 水热炭对餐厨垃圾厌氧消化性能影响研究 [J]. *可再生能源*, 2023, 41(10): 1287-1293.
LIU Yongxia, SONG Peixue, TANG Xiangchao, et al. Effect of hydrochar addition on anaerobic digestion of food waste with different inoculum-substrate ratio[J]. *Renewable Energy Resources*, 2023, 41(10): 1287-1293.
- [8] SHI Zhijian, USMAN M, HE Jun, et al. Combined microbial transcript and metabolic analysis reveals the different roles of hydrochar and biochar in promoting anaerobic digestion of waste activated sludge[J]. *Water Research*, 2021, 205: 117679.
- [9] 耿涛, 赵立欣, 姚宗路, 等. 水热炭特性及强化厌氧发酵潜力研究进展 [J]. *中国环境科学*, 2023, 43(10): 5170-5180.
GENG Tao, ZHAO Lixin, YAO Zonglu, et al. Characteristics and potential to strengthen anaerobic digestion of hydrochar[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(10): 5170-5180.
- [10] SUN Xiaona, YU Kun, HE Jionghua, et al. Multiple roles of ferric chloride in preparing efficient magnetic hydrochar for sorption of methylene blue from water solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 373: 128715.
- [11] JEONG S Y, LEE J W. Catalytic effect of iron on sequential Fenton oxidation, hydrothermal treatment, and enzymatic hydrolysis to produce monosaccharide from lignocellulosic biomass[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 158: 112953.
- [12] 王俊宏, 莫凤敏, 张影星, 等. 磁性含碘生物炭的制备及其水处理应用 [J]. *功能材料*, 2023, 54(7): 7180-7185.
WANG Junhong, MO Fengmin, ZHANG Yingxing, et al. Preparation of magnetic iodine-containing biochar and its application in water treatment[J]. *Journal of Functional Materials*, 2023, 54(7): 7180-7185.
- [13] HUANG Hongxia, GUO Ting, WANG Kai, et al. Efficient activation of persulfate by a magnetic recyclable rape straw biochar catalyst for the degradation of tetracycline hydrochloride in water[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143957.

- [14] SONG Xiangru, LIU Jia, JIANG Qing, et al. Enhanced electron transfer and methane production from low-strength wastewater using a new granular activated carbon modified with nano-Fe₃O₄[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 1344-1352.
- [15] LI Bin, ZHAO Lijun, XIE Xing, et al. Volatile-char interactions during biomass pyrolysis: Effect of char preparation temperature[J]. *Energy*, 2021, 215: 119189.
- [16] TONG Siqi, CHEN Dan, MAO Ping, et al. Synthesis of magnetic hydrochar from Fenton sludge and sewage sludge for enhanced anaerobic decolorization of azo dye AO7[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127622.
- [17] CAVALI M, LIBARDI N Jr, DE ALMEIDA MOHEDANO R, et al. Biochar and hydrochar in the context of anaerobic digestion for a circular approach: An overview[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 822: 153614.
- [18] USMAN M, SHI Zhijian, REN Shuang, et al. Hydrochar promoted anaerobic digestion of hydrothermal liquefaction wastewater: Focusing on the organic degradation and microbial community[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125766.
- [19] 郭燕, 肖利平, 邓志毅, 等. Fe⁰-厌氧微生物体系处理活性艳蓝 X-BR 的试验研究 [J]. *中国环境科学*, 2010, 30(4): 510-515.
- GUO Yan, XIAO Liping, DENG Zhiyi, et al. Laboratory study on the decolorization of reactive brilliant blue X-BR treated by an integrated Fe⁰-anaerobic biological system[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(4): 510-515.
- [20] CHENG Jun, LI Hui, DING Lingkan, et al. Improving hydrogen and methane co-generation in cascading dark fermentation and anaerobic digestion: The effect of magnetite nanoparticles on microbial electron transfer and syntrophism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125394.
- [21] KAMAZ M, ROCHA P, SENGUPTA A, et al. Efficient removal of chemically toxic dyes using microorganism from activated sludge: Understanding sorption mechanism, kinetics, and associated thermodynamics[J]. *Separation Science and Technology*, 2018, 53(11): 1760-1776.
- [22] 王大力, 郁建桥, 高雅, 等. 金属和氧化物纳米颗粒对细菌毒性的研究进展 [J]. *安全与环境学报*, 2012, 12(1): 5-10.
- WANG Dali, YU Jianqiao, GAO Ya, et al. Research advance review on the toxicity of nanoparticles to bacteria[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 12(1): 5-10.
- [23] WEI Wei, HAO Qiang, CHEN Zhijie, et al. Polystyrene nanoplastics reshape the anaerobic granular sludge for recovering methane from wastewater[J]. *Water Research*, 2020, 182: 116041.