

文章编号:1007-9629(2025)02-0160-08

介孔 HPW-TiO₂ 催化剂用于水泥窑协同处理 MSS 氧化脱硫

秦西凤^{1,2}, 郭君渊^{1,2}, 温小栋³, 陈雪婷^{1,2}, 李好新^{1,2,*}

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804; 3. 宁波工程学院 建筑与交通工程学院, 浙江 宁波 315012)

摘要: 复杂含硫物的逸出是水泥窑协同处理城市生活污水污泥(MSS)技术中亟待解决的难题. 采用聚合物导向自组装法及浸渍法制备负载磷钨酸(HPW)的介孔二氧化钛(TiO₂)催化剂(简称介孔 HPW-TiO₂ 催化剂), 并对含硫物的催化效果进行表征. 结果表明: 相较浸渍法, 采用聚合物导向自组装法可获得更大比表面积和更多酸性位点的介孔 HPW-TiO₂ 催化剂; 在水泥预热窑温度(200、260、320 °C)下, 采用聚合物导向自组装法合成的催化剂表现出更加高效的催化性能, 能够有效加速 MSS 中的芳香族-S 及脂肪族-S 有机含硫物氧化转化为亚砷和砷.

关键词: 污水污泥; 水泥窑协同; 氧化脱硫; 自组装; 介孔催化剂

中图分类号: X703; TQ426

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2025.02.009

Mesoporous PHW-TiO₂ Catalyst Application in Oxidative Desulfurization during Co-processing of MSS in Cement Kiln

QIN Xifeng^{1,2}, GUO Junyuan^{1,2}, WEN Xiaodong³, CHEN Xueting^{1,2}, LI Haoxin^{1,2,*}

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 3. College of Architecture and Transportation Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315012, China)

Abstract: Pollution of complex sulfur compounds is a pressing issue in the technology of co-processing municipal sewage sludge (MSS) in cement kilns. Mesoporous titanium dioxide (TiO₂) catalysts loaded with phosphotungstic acid (HPW), referred to as mesoporous HPW-TiO₂ catalysts, were prepared using polymer-directed self-assembly and impregnation methods, and their catalytic effects on sulfur compounds were characterized. The results indicate that, compared to the impregnation method, the polymer-directed self-assembly approach yields mesoporous HPW-TiO₂ catalysts with larger specific surface areas and more acidic sites. At cement kiln preheater temperatures (200, 260, 320 °C), the catalysts synthesized via the polymer-directed self-assembly method exhibit more efficient catalytic performance, effectively accelerating the oxidation conversion of aromatic-S and aliphatic-S organosulfur compounds in MSS into sulfoxides and sulfones.

Key words: municipal sewage sludge(MSS); co-processing in cement kiln; oxidative desulfurization; self-assembly; mesoporous catalyst

传统的城市污水污泥(MSS)处置方式, 如填埋、堆肥和焚烧等会造成污染和潜在资源浪费^[1-3].

收稿日期: 2024-02-19; 修订日期: 2024-03-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51578412, 51878479, 52078372, 52108239)

第一作者: 秦西凤(1997—), 女, 湖北荆州人, 同济大学硕士生. E-mail: 2132865@tongji.edu.cn

通讯作者: 李好新(1978—), 男, 甘肃肃宁人, 同济大学研究员, 博士生导师, 博士. E-mail: lhx10034@tongji.edu.cn

自2008年以来,水泥窑协同处理MSS由于具有物质回收、能源利用和建材应用的综合优势^[4-5],在中国得到广泛推广^[6-7],但MSS含有大量不同结合形态的硫化物,因此,在水泥窑协同处置过程中存在含硫大气污染物(H₂S、SO₂和羟基硫(COS)等)排放问题^[8-10].添加吸附剂捕集烟气的脱硫技术虽然工艺简单、运转方便、副反应少、无污水排放,但存在吸附剂需要频繁再生、吸附器体积庞大、一次性投资费用高等缺点^[11];另外,该技术也造成高价值含硫物的浪费.因此控制水泥窑协同处置过程中含硫物的结合形态,对高价值含硫物的回收具有重要的意义.

石油工业中广泛应用氧化脱硫(ODS)技术实现含硫物的形态转化^[12],由于MSS中含硫物种类与石油中的相似,因此可将ODS技术应用于MSS中.Zhou等^[13]研究表明,负载磷钨酸(HPW)的介孔二氧化钛(TiO₂)催化剂(简称介孔HPW-TiO₂催化剂)在室温下对柴油的ODS反应具有优异的催化活性.传统的HPW-TiO₂催化剂制备过程相对耗时、复杂^[14];而采用聚合物导向自组装法制备的介孔HPW-TiO₂催化剂,不仅避免了使用溶剂造成的环境污染且制备方法操作简单^[15].

鉴于此,本文采用聚乙烯亚胺(PEI)导向自组装法(简称聚合物导向自组装法)和浸渍法,制备了2种介孔HPW-TiO₂催化剂并研究其性能差异.本研究中ODS催化系统以介孔HPW-TiO₂作为催化剂,氧气作为氧化剂.模拟水泥预热窑温度(200、260、320℃),对催化剂的氧化催化性能进行系统评估,同时探讨了MSS中芳香族和脂肪族有机含硫物的氧化机理.

1 试验

1.1 原材料

聚乙烯亚胺(PEI,重均分子量600)、磷钨酸(HPW,分析纯)、醋酸(HOAc,纯度99.8%(质量分数,文中涉及的纯度、掺量等均为质量分数))和钛酸四丁酯(TBOT,纯度98%)这4种化学品均由国药集团化学试剂有限公司提供,用于介孔HPW-TiO₂催化剂的合成.MSS取自上海曲阳污水处理厂,在105℃下预干化至恒重.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 聚合物导向自组装法制备介孔HPW-TiO₂催化剂

介孔HPW-TiO₂催化剂通过在室温下的简单研磨和400℃下的煅烧合成^[16].具体步骤如下:先将

0.5 g PEI和1 mL HOAc放入研钵中,再加入1.7 g TBOT研磨5 min,生成淡黄色黏稠凝胶;然后在凝胶中加入20%的HPW研磨5 min,生成深灰色黏稠凝胶;最后将其置于马弗炉中在400℃下煅烧8 h,研磨成粉末,得到催化剂样品,命名为20%HPW-TiO₂.

1.2.2 浸渍法制备介孔HPW-TiO₂催化剂

先将适量PEI、TBOT和HOAc在室温下研磨5 min,接着置于马弗炉中在400℃下煅烧8 h,得到介孔TiO₂催化剂粉末;再将其加入用10 mL去离子水和20% HPW制得的HPW溶液中,在60℃下搅拌24 h,多次洗涤离心后在80℃下干燥12 h,得到催化剂样品,命名为20%HPW-TiO₂-DP.

1.3 表征方法

采用Micromeritics APSP 2460型多站式全自动比表面积与孔径分析仪测试催化剂的氮气吸附/脱附数据,通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)法和Barett-Jonyer-Halenda(BJH)法分别得到催化剂的比表面积和孔径分布数据;采用ZEISS Gemini 300型扫描电镜(SEM)和JEOL JEM-2100Plus型透射电子显微镜(TEM)观察催化剂的表面形貌;采用RiGaKu Ultima IV型X射线衍射仪(XRD)测试催化剂的晶体结构和物相组成;采用Microtrac BELCat II型全自动化学吸附仪(NH₃-TPD)测试催化剂的酸性位点.

1.4 MSS的脱硫测试

MSS的ODS催化试验在马弗炉中进行.首先将预干燥至质量恒定的MSS与介孔HPW-TiO₂催化剂混合;然后分别在200、260、320℃的空气环境中煅烧3 h,升温速率保持在5℃/min,以模拟水泥预热窑温度;最后将煅烧后的混合物进行研磨,采用ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱(XPS)测试MSS中含硫物的含量和形态.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD分析

图1显示了HPW及3种催化剂(介孔TiO₂、20%HPW-TiO₂和20%HPW-TiO₂-DP)样品的XRD图谱.由图1可见:3种催化剂的主要特征衍射峰均出现在25.3、37.8、48.0、54.4、62.7°处,与TiO₂的典型锐钛矿结构一致;掺入HPW后TiO₂结构未发生变化,表明HPW在TiO₂晶格中的分散度很高;采用聚合物导向自组装法和浸渍法均能够成功制备出负载HPW的介孔HPW-TiO₂催化剂.

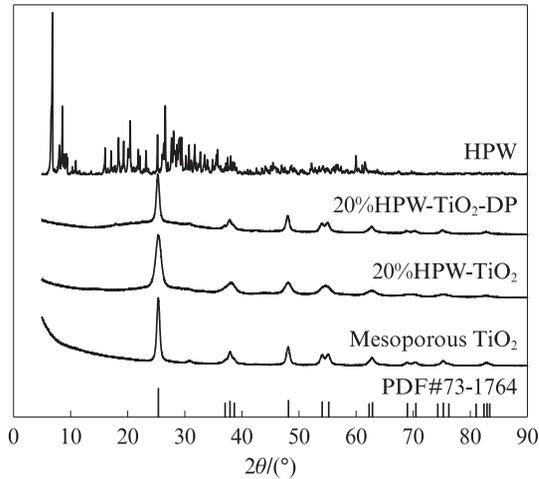
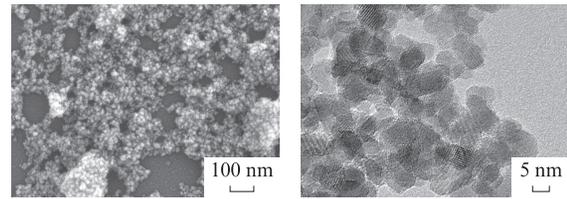


图1 HPW及3种催化剂样品的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of HPW and three kinds of catalyst samples

2.1.2 SEM和TEM分析

利用SEM和TEM表征20%HPW-TiO₂样品的微观形貌,其SEM和TEM照片见图2.由图2可见:20%HPW-TiO₂呈大小均匀的纳米颗粒形态;纳米颗

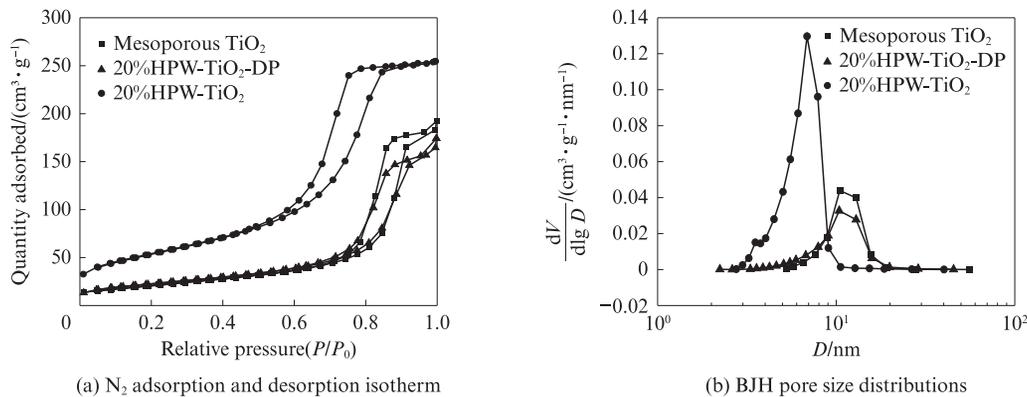


(a) SEM image (b) TEM image
图2 20%HPW-TiO₂样品的微观形貌
Fig. 2 Microscopic morphology of 20%HPW-TiO₂ sample

粒的平均粒径约为10 nm且具有蠕虫状孔隙结构,表明纳米晶体颗粒相互连接形成了晶体框架.

2.1.3 氮气吸附/脱附测试

通过氮气吸附/脱附测试结果来研究介孔TiO₂、20%HPW-TiO₂和20%HPW-TiO₂-DP样品的孔隙特性和结构特征,结果见图3.由图3(a)可见,3种催化剂的氮气吸附/脱附等温线均呈现带有H2滞后环的IV型等温线形式,显示出介孔材料的特性.由图3(b)可见,3种催化剂的孔径分布范围较窄,表明其孔结构具有良好的均匀性.



(a) N₂ adsorption and desorption isotherm (b) BJH pore size distributions
图3 介孔TiO₂、20%HPW-TiO₂和20%HPW-TiO₂-DP样品的氮气吸附/脱附结果
Fig. 3 N₂ adsorption/desorption results of mesoporous TiO₂, 20%HPW-TiO₂ and 20%HPW-TiO₂-DP samples

表1为以上3种催化剂样品的结构参数.由表1可见:介孔TiO₂与20%HPW-TiO₂-DP催化剂具有相似的结构参数;与20%HPW-TiO₂-DP相比,20%HPW-TiO₂的孔体积(*V*)和比表面积(*S*_{BET})增大,平均孔径(*D*)减小.

产生这种差异的原因可能是,聚合物导向自组装法在凝胶体系合成介孔TiO₂过程中是对HPW进

表1 3种催化剂样品的结构参数
Table 1 Structure parameters of three kinds of catalyst samples

Sample	<i>S</i> _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	<i>D</i> /nm	<i>V</i> /(cm ³ ·g ⁻¹)
Mesoporous TiO ₂	77.06	15.443	0.297
20%HPW-TiO ₂	194.90	8.023	0.394
20%HPW-TiO ₂ -DP	81.87	13.163	0.269

行直接引入的,而浸渍法是在后期将HPW引入到介孔TiO₂框架中的.聚合物导向自组装法的合成机理为^[15]:HOAc作为配位剂,将Ti元素在中心位置结合,形成带正电荷的醋酸钛配位复合物,并水解缩合形成钛低聚物;阳离子聚合物PEI作为氢键供体与钛低聚物连接,形成以PEI分子为外壳、钛低聚物为核心的中间相;HPW和钛低聚物之间也很容易形成氢键^[17],由此形成PEI/HOAc/TBOT/HPW凝胶体系;该体系经热处理去除PEI后,形成HPW-TiO₂介孔结构;HPW在介孔TiO₂晶格中的高分散性阻碍了TiO₂颗粒的生长,从而使孔体积和比表面积增大,平均孔径减小.孔体积和比表面积的增加有利于提升20%HPW-TiO₂催化剂对于反应物的吸附性能.

2.1.4 NH₃-TPD分析

MSS中低价态有机含硫物中S原子上的自由孤电子对具有路易斯碱的基本特性,易被酸性位点吸附^[18].采用NH₃-TPD测试获得介孔TiO₂、20%HPW-TiO₂和20%HPW-TiO₂-DP样品的酸性位点总量,结果见图4.由图4可见,介孔TiO₂、20%HPW-TiO₂和20%HPW-TiO₂-DP的酸性位点总量分别为1.483、2.671、2.311 mmol/g,20%HPW-TiO₂的酸性位点总量较介孔TiO₂和20%HPW-TiO₂-DP分别增加了80%和16%.酸性位点数量的增加表明吸附位点的可用性和强度增加,更容易吸附MSS中的有机含硫物,进一步提高其脱硫性能.

2.2 预热器模拟温度下的氧化脱硫反应

在200、260、320℃下煅烧MSS,分别掺加20%HPW-TiO₂和20%HPW-TiO₂-DP催化剂(掺量均为9%),并以纯MSS作为对照组.采用XPS测试以上样品的S2p谱线,以分析含硫物的形态转化情况.常温下,试验用MSS主要含有芳香族-S、脂肪族-S、砒和硫酸盐,其结合能峰值分别为163.3、164.1、

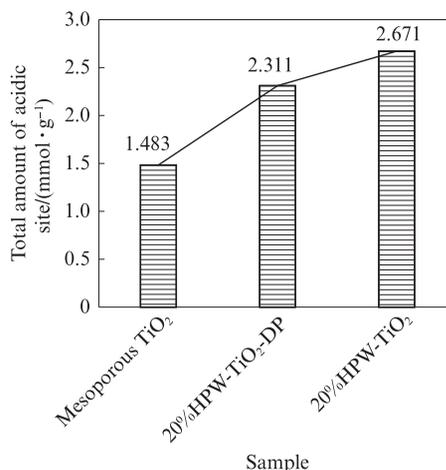
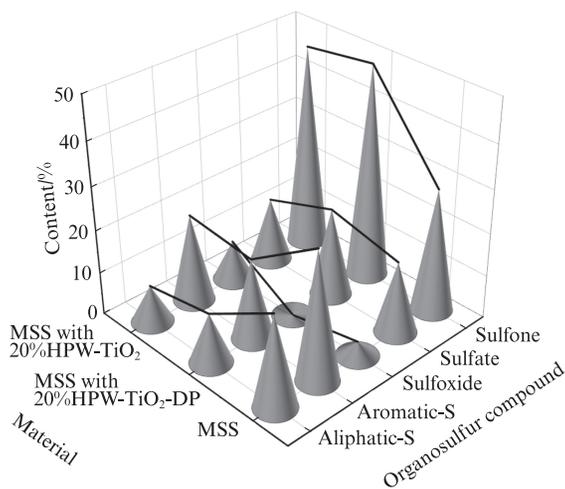


图4 介孔TiO₂、20%HPW-TiO₂和20%HPW-TiO₂-DP样品的酸性位点总量

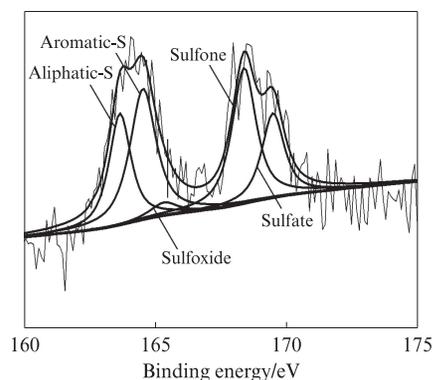
Fig. 4 Total amount of acidic site of mesoporous TiO₂, 20%HPW-TiO₂ and 20%HPW-TiO₂-DP samples

168.0、170.0 eV^[19].图5~7分别为煅烧200、260、320℃后掺/未掺催化剂的MSS中含硫物的含量及S2p谱线.

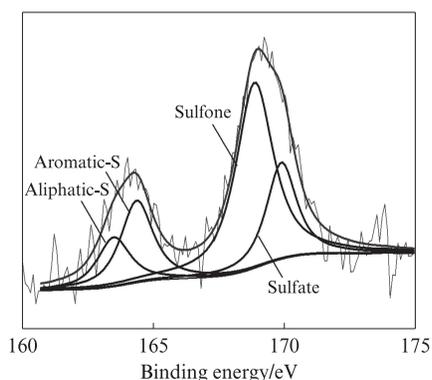
由图5可见:(1)煅烧温度为200℃时,与纯MSS



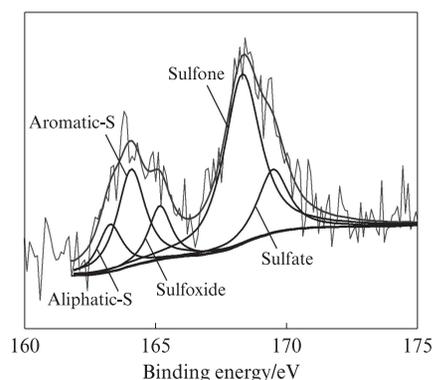
(a) Contents of sulfur-containing materials



(b) S2p spectral lines of MSS



(c) S2p spectral lines of MSS with 20%HPW-TiO₂-DP



(d) S2p spectral lines of MSS with 20%HPW-TiO₂

图5 煅烧200℃后掺/未掺介孔HPW-TiO₂催化剂的MSS中含硫物的含量及S2p谱线

Fig. 5 Contents of sulfur-containing materials in MSS and S2p spectral lines with/without mesoporous HPW-TiO₂ catalysts after 200℃ calcination

相比,掺加催化剂的MSS中脂肪族-S和芳香族-S的含量显著降低;20%HPW-TiO₂的催化活性略优于20%HPW-TiO₂-DP,可能是由于前者较高的孔体积和比表面积提供了更多的反应空间和更分散的活性位点,酸性位点数量的增加使得其更易吸附含硫物。(2)MSS中的含硫物中增加了峰位为166.0 eV的亚砷。由于脂肪族-S和芳香族-S的分解温度基本在250、350℃左右,而其他含硫物的耐热性更强^[20],由此可以推断,脂肪族-S和芳香族-S在200℃下只是发生了转化而非分解。(3)掺加20%HPW-TiO₂后,MSS中的脂肪族-S含量由21.4%减至8.7%,芳香族-S含量由30.0%减至20.4%,而亚砷含量由3.3%增至9.0%,砷含量由28.5%增至45.4%;掺加20%HPW-TiO₂-DP后,MSS中含硫物的含量变化

趋势相似。以上结果表明:在煅烧温度为200℃时,MSS中部分低价态有机含硫物氧化为亚砷,并进一步氧化为砷;氧气可以作为一种有效的氧化剂,用于MSS中低价态有机硫化化合物的氧化反应,与其他研究结论一致^[21]。

由图6可见:(1)煅烧温度为260℃时,掺加20%HPW-TiO₂-DP后,MSS中的芳香族-S含量略有下降;而掺加20%HPW-TiO₂催化剂后,MSS中的芳香族-S含量由21.0%降至12.0%,降幅为43%,亚砷和砷的含量均有所增加(图6(a)).这表明20%HPW-TiO₂的催化活性优于20%HPW-TiO₂-DP。(2)煅烧温度为260℃时,MSS中的脂肪族-S部分分解逸出,且催化剂促进了脂肪族-S和芳香族-S的氧化转化(图6(b)~(d)).

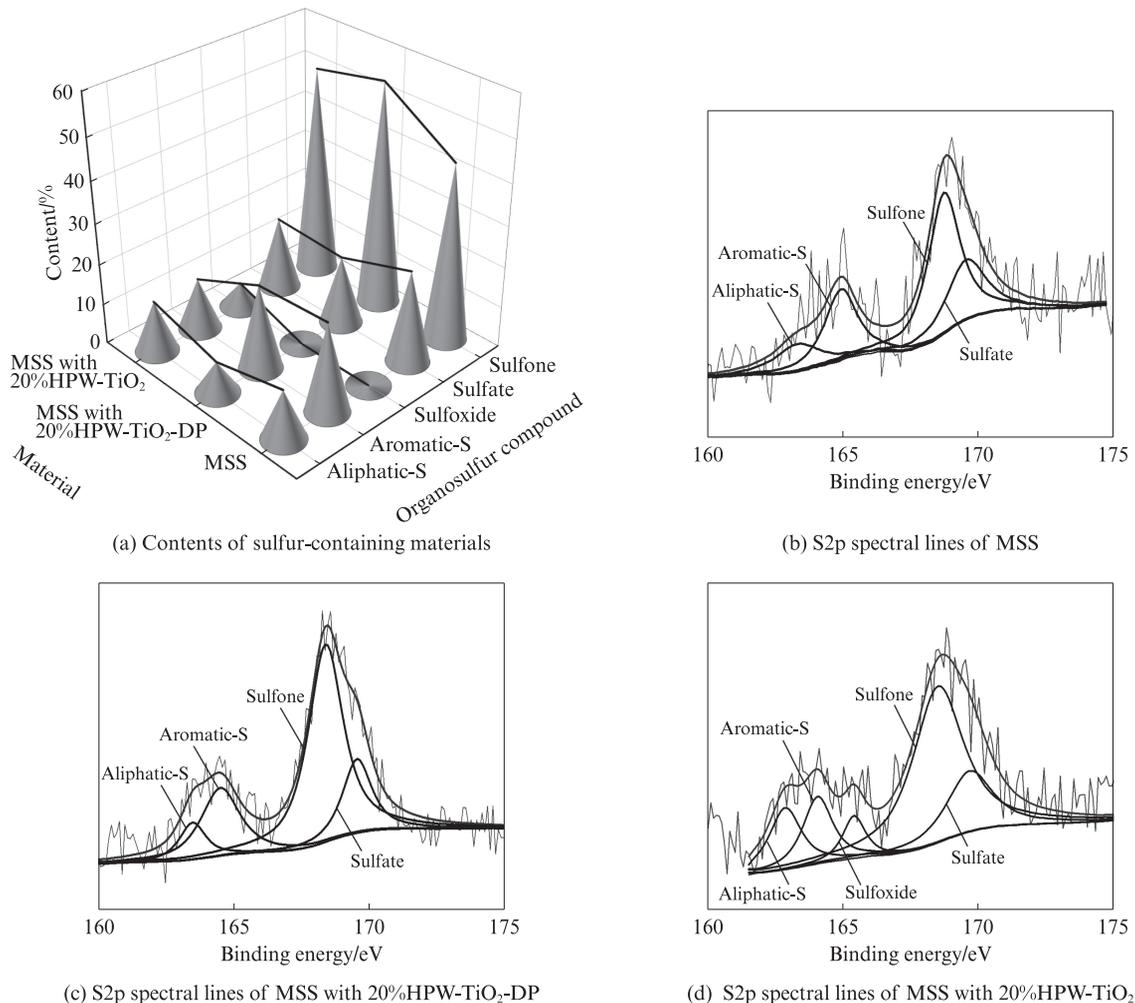


图6 煅烧260℃后掺/未掺介孔HPW-TiO₂催化剂的MSS中含硫物的含量及S2p谱线

Fig. 6 Contents of sulfur-containing materials in MSS and S2p spectral lines with/without mesoporous HPW-TiO₂ catalysts after 260℃ calcination

由图7可见:(1)煅烧温度为320℃时,掺加20%HPW-TiO₂的MSS中芳香族-S含量远低于纯MSS,其含量从28.0%降至10.7%,芳香族-S的转化

率提高了约62%,最终转化产物为砷;掺加20%HPW-TiO₂-DP催化剂的MSS中芳香族-S的转化率仅提高了约28%。这更加表明采用聚合物导向

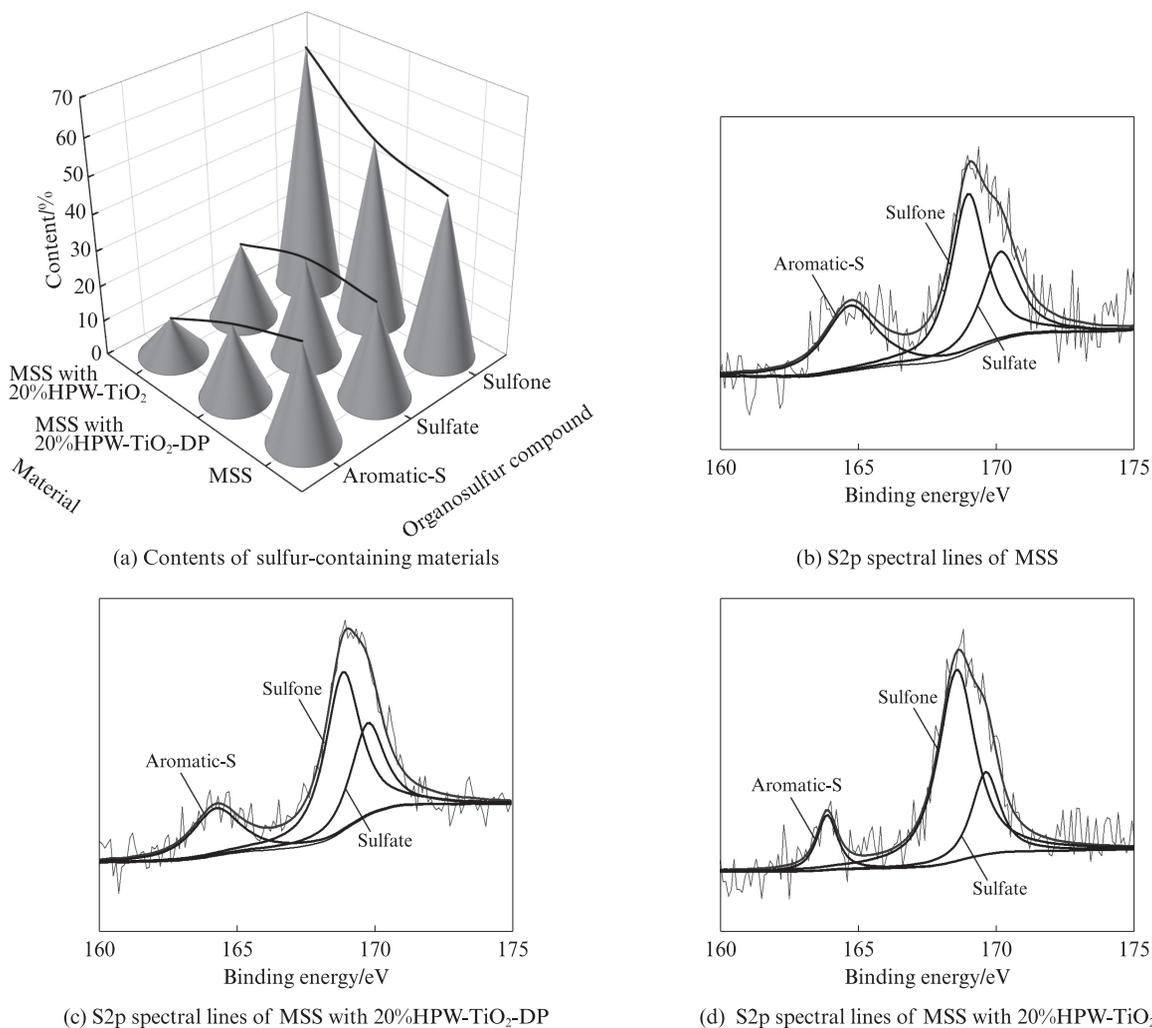


图7 煅烧 320 °C 后掺/未掺介孔 HPW-TiO₂ 催化剂的 MSS 中含硫物的含量及 S2p 谱线

Fig. 7 Contents of sulfur-containing materials in MSS and S2p spectral lines with/without mesoporous HPW-TiO₂ catalysts after 320 °C calcination

自组装法合成的催化剂比采用浸渍法制备的催化剂具有更好的催化活性。(2) MSS 中的脂肪族-S 在 320 °C 时全部分解逸出,只剩下芳香族-S、砒和硫酸盐这 3 种含硫物。

总的来说,煅烧温度为 200 °C 时,在介孔 HPW-TiO₂ 催化剂存在时,脂肪族-S 的氧化反应转化率较高。随着温度的升高,脂肪族-S 逐渐分解逸出,而芳香族-S 的氧化反应转化率得到较大增强。

2.3 催化氧化反应机理分析

由于 TiO₂ 是一种路易斯酸性氧化物,HPW 不仅具有酸性且具有高度稳定性^[22-23],因此制备的介孔 HPW-TiO₂ 催化剂具有大量的酸性位点。由于 MSS 中的脂肪族-S 和芳香族-S 显示出路易斯碱的基本特性,因此,两者很容易被吸附到介孔 HPW-TiO₂ 催化剂上。采用聚合物导向自组装法制备的催化剂比表面积和孔体积更大,使得酸性位点更加分散,更容易吸附反应物。在反应过程中,介孔 TiO₂ 与 HPW 协同

作用使得吸附的氧分子活化成活性氧,脂肪族-S 和芳香族-S 低价态有机含硫物受到亲电活性氧的攻击,被氧化转化为亚砒和砒^[24]。

3 结论

(1) 采用聚合物导向自组装法和浸渍法合成了介孔 HPW-TiO₂ 催化剂。与浸渍法相比,采用聚合物导向自组装法制备的介孔 HPW-TiO₂ 催化剂具有更大的比表面积、孔体积以及更多酸性位点,且操作相对简单、耗时短。

(2) 在水泥预热窑温度(200、260、320 °C)下,介孔 HPW-TiO₂ 催化剂对 MSS 中的低价态有机含硫物的氧化反应表现出有效的催化活性。与浸渍法相比,由于反应空间的增加以及对含硫物吸附能力的增强,采用聚合物导向自组装法制备的催化剂具有更高的催化活性。

(3) 200 °C 时在介孔 HPW-TiO₂ 催化剂催化作用

下,脂肪族-S的氧化反应转化率较高.随着温度的升高,脂肪族-S分解逸出,而芳香族-S的氧化反应转化率得到较大增强.

(4)介孔HPW-TiO₂催化剂的催化反应机理为:氧分子在催化剂表面被活化为活性氧,吸附在催化剂上的低价态有机含硫物,被作为中间产物的活性氧氧化,转化为亚砷,并进一步氧化为砷.

参考文献:

- [1] 钱觉时, 谢从波, 谢小莉, 等. 城市生活污水污泥建材利用现状与研究进展 [J]. 建筑材料学报, 2014, 17(5):829-836, 891. QIAN Jueshi, XIE Congbo, XIE Xiaoli, et al. Current status and research progress of building materials utilization of municipal sewage sludge [J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(5): 829-836, 891. (in Chinese)
- [2] YANG G, ZHANG G M, WANG H C. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China [J]. Water Research, 2015, 78:60-73.
- [3] 高琦, 肖建庄, 沈剑羽. 园林垃圾对工程弃土烧结砖性能的影响 [J]. 建筑材料学报, 2022, 25(11):1195-1202. GAO Qi, XIAO Jianzhuang, SHEN Jianyu. Influence of garden waste on the performance of sintered bricks made from engineering waste [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(11):1195-1202. (in Chinese)
- [4] 梁仕华, 王杰, 王羽心, 等. 水泥协同垃圾焚烧飞灰固化渗滤液污泥试验研究 [J]. 建筑材料学报, 2024, 27(8):691-700. (in Chinese) LIANG Shihua, WANG Jie, WANG Yuxin, et al. Experimental study on solidification/stabilization of leachate sludge by cement and MSWI fly ash [J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(8):691-700. (in Chinese)
- [5] 蒋正武, 高文斌, 杨巧, 等. 低碳混凝土的技术理念与途径思考 [J]. 建筑材料学报, 2023, 26(11):1143-1150. JIANG Zhengwu, GAO Wenbin, YANG Qiao, et al. Technical concepts and approaches of low-carbon concrete [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(11):1143-1150. (in Chinese)
- [6] KOSAJAN V, WEN Z G, FEI F, et al. The feasibility analysis of cement kiln as an MSW treatment infrastructure: From a life cycle environmental impact perspective [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 267:122113.
- [7] 李寅雪, 刘卓霖, 任兵建, 等. 水泥窑协同处置MSW环境负荷与性能耦合评价 [J]. 建筑材料学报, 2024, 27(4):299-308. LI Yinxue, LIU Zhuolin, REN Bingjian, et al. Coupled evaluation of environmental load and performance of MSW co-disposal in cement kilns [J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(4):299-308. (in Chinese)
- [8] CHENG S C, DING X Y, DONG X X, et al. Immigration, transformation, and emission control of sulfur and nitrogen during gasification of MSW: Fundamental and engineering review [J]. Carbon Resources Conversion, 2023(3):184-204.
- [9] 戴前进, 李艺, 方先金. 污泥中硫浓度与产气中硫化氢含量的相关性探讨 [J]. 中国给水排水, 2008(2):36-39. DAI Qianjin, LI Yi, FANG Xianjin. Correlation between sulfur concentration in sludge and hydrogen sulfide content in gas production [J]. China Water & Wastewater, 2008(2):36-39. (in Chinese)
- [10] HUANG Y Y, LI H X, JIANG Z W, et al. Migration and transformation of sulfur in the municipal sewage sludge during disposal in cement kiln [J]. Waste Management, 2018, 77: 537-544.
- [11] REN G H, LAN X, GUO Z C. Difference of flue gas desulfurization performance and desulfurization mechanism of steel slag obtained under various cooling methods [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6):109026.
- [12] 梁晓彤, 李博, 屈世存. 原油催化氧化脱硫用催化剂的制备及性能评价 [J]. 化学工程师, 2024, 38(1):96-100. LIANG Xiaotong, LI Bo, QU Shicun. Preparation and performance evaluation of catalysts for catalytic oxidative desulfurization of crude oil [J]. Chemical Engineer, 2024, 38(1): 96-100. (in Chinese)
- [13] ZHOU L, DU Y, GUO Z R, et al. Promotion of oxidative desulfurization performance of model fuel by 3DOM Ce-doped HPW/TiO₂ material [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(2):4043-4052.
- [14] PATIL C R, RODE C V. Synthesis of diesel additives from fructose over PWA/SBA-15 catalyst [J]. Fuel, 2018, 217: 38-44.
- [15] DU Y, JIN Y, CHEN W, et al. Designed formation of polyoxometallate-based mesoporous titania composites by a solvent-free chemical self-assembly method for oxidative desulfurization of diesels [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(1): 361-369.
- [16] XIONG H L, ZHOU H R, SUN G, et al. Solvent-free self-assembly for scalable preparation of highly crystalline mesoporous metal oxides [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(27):11053-11060.
- [17] AHMAD E, PANT K K, HAIDER M A. Synthesis and application of TiO₂-supported phosphotungstic acid for ethyl levulinate production [J]. Materials Science for Energy Technologies, 2022, 5:189-196.
- [18] CHENG S, HUANG J C, LUO R, et al. Experimental and theoretical study on the transformation of typical organic sulfur during hydrothermal carbonization of sludge [J]. Fuel, 2023, 332 (Part 1):126064.
- [19] LI P S, HU Y, YU W, et al. Investigation of sulfur forms and transformation during the co-combustion of sewage sludge and coal using X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1/2/3):1126-1132.
- [20] LIU S, WEI M M, QIAO Y, et al. Release of organic sulfur as sulfur-containing gases during low temperature pyrolysis of sewage sludge [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35(3):2767-2775.
- [21] YANG H W, ZHANG Q, ZHANG J H, et al. Cellulose

- nanocrystal shelled with poly (ionic liquid)/polyoxometalate hybrid as efficient catalyst for aerobic oxidative desulfurization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 554: 572-579.
- [22] KANG D C, PYEN S H, KIM E J, et al. Hydrogen-free carbon monoxide production through decomposition of formic acid over a HPW/TiO₂ catalyst [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 123:396-403.
- [23] QI Z Y, LI H F, CHEN J F, et al. Intensification of oxidative desulfurization by Zr(IV)-ionic liquid-HPW composite activating H₂O₂ system and mechanism insight [J]. *Fuel*, 2022, 322: 124231.
- [24] ZHANG M, LIU J Q, LI H P, et al. Tuning the electrophilicity of vanadium-substituted polyoxometalate based ionic liquids for high-efficiency aerobic oxidative desulfurization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 271:118936.
-

(上接第 159 页)

- [21] POLETTINI A, POMI R, STRAMAZZO A. Carbon sequestration through accelerated carbonation of BOF slag: Influence of particle size characteristics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 298:26-35.
- [22] 蔡益栋, 贾丁, 邱峰, 等. 基于纳米压痕的煤岩微观力学特性及其影响因素剖析[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(2): 879-890.
CAI Yidong, JIA Ding, QIU Feng, et al. Micromechanical properties of coal and its influencing factors based on nanoindentation[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(2): 879-890. (in Chinese)
- [23] 陈铁锋, 高小建. 生物炭对碳化养护水泥砂浆的改性机理[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(8): 831-837.
CHEN Tiefeng, GAO Xiaojian. Modification mechanism of biochar on carbonation-cured cement mortar [J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(8):831-837. (in Chinese)
- [24] 何娟, 杨长辉. 碳化对碱-矿渣水泥浆体微观结构的影响[J]. *建筑材料学报*, 2012, 15:126-130.
HE Juan, YANG Changhui. Influence of carbonation on microstructure of alkali-activated slag cement pastes[J]. *Journal of Building Materials*, 2012, 15:126-130. (in Chinese)