

污水污泥水热炭活化过一硫酸盐对水热废水的降解特性和机理研究

肖作开, 郑晓园*, 王波, 豆斌林

上海理工大学能源与动力工程学院, 上海

收稿日期: 2024年3月22日; 录用日期: 2024年5月9日; 发布日期: 2024年5月20日

摘要

水热炭化被认为是处理污水污泥的有效方法。然而, 水热废水已成为制约该方法可持续发展的瓶颈。强氧化剂过一硫酸盐(PMS)很容易通过光、电、过渡金属和碳材料等方式被激活, 产生 $SO_4\cdot^-$ 自由基, 有效处理废水中有机污染物。因此, 通过水热炭化的方式制备了污泥水热炭, 探究了污泥水热炭活化PMS降解水热废水的可行性, 考察了水热炭化温度、水热废水初始pH和降解时间对水热废水中可溶性化学需氧量(SCOD)降解效率的影响。结果表明, HC₂₀₀活化PMS降解PW₁₆₀效果最好。降解时间为15分钟时, 最大SCOD降解效率达到了38.1%。但水热废水初始pH对SCOD降解影响不明显。HC₂₀₀可以在相对较宽的pH范围(3~9)内有效降解SCOD。水热炭脱灰实验结果表明, 水热炭中铁元素会影响PMS激活。脱灰水热炭降解前后XPS分析表明, C=O官能团是活化PMS的主要官能团。因此, 水热炭通过两个途径激活PMS: (1) HC₂₀₀含氧官能团(C=O)活化PMS; (2) HC₂₀₀中铁元素激活PMS, 从而促进SCOD降解。

关键词

水热炭化, 水热炭活化过硫酸盐, 水热废水, 可溶性化学需氧量

Process Water Treatment by Sewage Sludge-Derived Hydrochar Activated Peroxymonosulfate: Degradation Performance and Mechanism

Zuokai Xiao, Xiaoyuan Zheng*, Bo Wang, Binlin Dou

School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Mar. 22nd, 2024; accepted: May 9th, 2024; published: May 20th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 肖作开, 郑晓园, 王波, 豆斌林. 污水污泥水热炭活化过一硫酸盐对水热废水的降解特性和机理研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(2): 117-128. DOI: 10.12677/japc.2024.132015

Abstract

Hydrothermal carbonization (HTC) is considered as an effective method for sewage sludge (SS) treatment. However, process water (PW) has become a bottleneck for the sustainable development of HTC. Peroxymonosulfate (PMS) was readily activated by light, electricity, transition metals, carbon nanotubes and so on, to produce $\text{SO}_4^{\cdot-}$ free radicals for the effective degradation of organic pollutants in wastewater. Therefore, sewage sludge-derived hydro char was prepared in this study to activate PMS for the degradation of PW. Effects of HTC temperature, initial pH of PW and degradation time on the degradation efficiency of soluble chemical oxygen demand (SCOD) in PW were investigated. Results showed that HC_{200} could activate PMS and had the best degradation effect on PW_{160} . The maximum degradation efficiency of 38.1% was achieved at 15th minute. The pH of initial PW has little effect on SCOD degradation, and HC_{200} is suitable for SCOD degradation in a relatively wide pH range (3~9). Hydrochar deashing experiment showed that iron in hydrochar could activate PMS. XPS analysis of deashed hydrochar before and after degradation indicated that C = O functional group was the main functional group in activating PMS. Therefore, hydrochar activate PMS by two ways to promote the degradation of SCOD: (1) oxygen-containing functional group (C = O) in HC_{200} ; (2) iron in HC_{200} .

Keywords

Hydrothermal Carbonization, Hydrochar Activated PMS, Process Water, SCOD

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

污水污泥(以下简称“污泥”)是污水处理过程产生的副产物。据估计, 2022 年我国湿污泥产量达到了 6000 万吨[1]。污泥中含有重金属和病原体等, 如果随意处置, 可能会对当地的生态环境和居民健康造成威胁。污泥中同时含有大量有机物, 是一种可再生能源, 可以通过厌氧消化、好氧发酵等生物方法或者焚烧、热解、气化等热化学方法实现能量提取。因减容减量效果明显, 热化学法近年来受到越来越多的关注。但热化学法对污泥含水率有要求, 通常焚烧和气化要求含水率分别小于 40%和 10%, 热解时污泥含水率最好小于 47% [2] [3]。然而机械脱水污泥含水率一般为 80%。因此, 对污泥进行热干化不可避免, 但该过程不仅能耗高, 还会产生氨气和硫化氢等恶臭气体。近年来, 作为处理高含水物料的有效手段, 水热炭化技术受到越来越多的关注。污泥水热炭化是指以污泥为原料, 水为媒介, 在一定的温度(150~300°C)及压力(2~6 MPa)条件下, 经过一系列反应将污泥转化为水热炭, 同时改善污泥的脱水性能和干化特性, 同时实现提质[4]。但水热炭化过程同时会产生少量气体和大量水热废水[5] [6]。水热废水 COD 含量极高, 达到了 14~70 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 并含有芳香族化合物和腐殖质类化合物等难降解有机物以及高毒性的酚类和 N-杂环化合物等[7]。水热废水处理已成为限制水热炭化技术进一步发展的瓶颈。目前, 水热废水处理的方法包括废水再循环、高级氧化(AOPs)、超临界水气化和厌氧消化等[7]-[12]。但厌氧消化难以降解废水中含氮有机物、芳香烃、醛和酮等, 需要进一步处理[8]; 废水再循环水热后, 废水中芳香族化合物和溶解有机碳含量会增加[13]。

目前, AOPs 已被广泛应用于废水中有机污染物降解, 通过产生活性氧自由基(ROSs), 将一些难降解有机污染物部分甚至完全转化为二氧化碳、水和无机离子[14]。传统的 Fenton 系统中, 主要的氧化物质 HO·自由基氧化还原电位高(1.9~2.7 V), 可有效处理各种有机污染物, 但是会消耗大量的过氧化氢以及产生大量的铁泥。过硫酸盐体系主要依靠活化过二硫酸盐(PDS)或过一硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基, 其氧化还原电位相对较高, 为 2.5~3.1 V [15], 而且其 pH 值适应范围宽, 存留时间更长, 对有机污染物处理效果更好。目前, 基于过一硫酸盐的 AOPs 被广泛应用于废水处理[16] [17]。

PMS 需要通过光、电、过渡金属和碳材料等活化产生 ROSs [18]。活性炭和碳纳米管等碳材料可以有效活化 PMS [19], 然而制备成本较高。因此, 利用污泥制备碳材料是一个有前景的替代方案, 实现以废治废。作为水热炭化的主要产物, 污泥水热炭也是活化 PMS 的有效碳材料。目前, 污泥生物炭被广泛应用于活化 PMS 降解有机污染物, 但大多研究集中于降解单一污染物[20] [21]。水热废水中含有苯乙酸、丙酸、酚类、芳香族和醛类等有机物, 组成复杂, 而且 COD 值较高。目前, 利用污泥水热炭活化 PMS 处理水热废水的研究较少。同时, 水热炭化可以促进污泥水热炭表面含氧官能团含量提高, 而含氧官能团中 C=O 官能团已经被证实可以有效活化 PMS [21] [22] [23], 因此, 污泥水热炭用于活化 PMS 降解水热废水可行性强。

本文采用水热炭化方法制备了污泥水热炭, 研究了水热炭化温度、水热废水初始 pH 和降解时间对水热废水中可溶性化学需氧量(SCOD)降解效率的影响。同时, 结合三维荧光分析废水中有机物的变化。通过水热炭脱灰实验和 XPS 分析, 揭示了水热废水的降解机制, 本研究可为水热废水处理提供参考。

2. 材料与方法

2.1. 实验样品

污泥样品来源于上海某污水处理厂, 含水率为 80%, 分装于塑料桶内, 并置于 4℃冷藏柜中保存。取部分污泥置于电热鼓风干燥箱中于 105℃干燥至恒重, 并用球磨机磨碎后过 200 目筛(0.075 mm), 将得到的干污泥粉末装入样品袋中, 并保存于玻璃干燥器中待用。干污泥样品中 Fe、Al、Ca、Mg 和 P 等元素含量采用 ICP-OES 分析, 相关结果如表 1 所示。实验所需化学试剂均为分析级。

Table 1. Properties of sewage sludge

表 1. 污泥样品中无机元素组成

无机元素含量(质量分数)/%					
Fe	Al	Ca	Mg	P	Mn
4.62	10.1	2.07	0.71	3.33	0.04

2.2. 水热炭化实验

水热炭化实验采用配有 PID 可编程温度控制器和压力表的 500 mL 反应釜。按固液质量比 1:9, 向反应釜中加入 100 g 湿污泥和 100 g 去离子水, 并且去离子水实现已通过氮气曝气, 使用磁力搅拌器搅拌均匀; 将高纯氮气通入釜内, 排出内部空气, 形成惰性环境; 然后通过设置 PID 可编程温度控制器, 以加热速率 3℃/min 从室温加热到 160、200 和 240℃; 达到设定温度后, 保持目标温度 120 分钟; 随后立即切断电源, 通过自然冷却将反应釜冷却到 150℃, 再通入自来水冷却到室温。釜内混合物采用真空抽滤实现固液分离。固体样品采用冷冻干燥机干燥 24 h, 液相置于 4℃冷藏柜中保存, 用于后续分析表征。水热炭样品命名为 HC_T, 水热废水样品命名为 PW_T, 下标 T 表示水热炭化温度。

2.3. 脱灰实验

首先将水热炭样品研磨, 过 200 目筛网进行筛分; 然后称取 2 g 样品, 加入 20 mL 浓度为 6 mol/L 的盐酸溶液, 并置于 60°C 恒温水浴 4 h, 并不断搅拌; 随后使用去离子水清洗样品, 直至滤液 pH 变为中性。向剩余固体中再加入 12 mL 浓度为 40% 的氢氟酸溶液, 重复之前步骤, 置于 60°C 恒温水浴 4 h 并不断搅拌, 用去离子水多次清洗样品直至滤液 pH 为中性。最后置于冷冻干燥机中干燥 24 h, 所得固体即为脱灰水热炭样品, 命名为 BC_T, 下标 T 表示水热炭化温度。其中, 盐酸可以脱除大部分碱金属和碱土金属 (K、Ca、Na、Mg) 氧化物和碳酸盐类矿物质, 氢氟酸能够有效脱除 Si、Al 和 Fe 等组分。

2.4. 样品表征

X 射线光电子能谱(XPS)分析: 利用 X 射线光谱仪 Thermo Scientific K-Alpha, 对水热炭中 C、O、N 元素的存在形式和相对含量进行测试。其中, C 1s 可分为(1) C = C (284.6 eV)、(2) C-OH (286.3 eV)和(3) C = O (288 eV)。O 1s 可以分为(1) C = O (531.2 eV)、(2) C-(OH, O-C) (532.3 eV)和(3) C-O (533.4 eV); N 1s 分为 4 种 N 键构型, 分别为吡啶 N (398.8 eV)、蛋白质 N (399.8 eV)、吡咯 N (400.2 eV)和季铵 N (401.4 eV) [24]。

通过荧光光谱仪获取水热废水的三维荧光光谱图。首先将水热废水用 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶解配置成 0.2 g/L 的溶液, 随后扫描 250~650 nm 的发射波长 Em 范围和 200~450 nm 的激发波长 Ex 范围, 扫描速度设置为 2400 nm/min, 发射光与激发光的光谱狭缝宽度均设置为 10 nm, 扫描步长设置为 10 nm。采用 PHS-2F 型 pH 计分析水热废水 pH。

水热废水经 N₂ 曝气后, 采用电位滴定仪(ZDJ-4B)分析其氧化还原电位(ORP)。

2.5. 水热废水降解实验

SCOD 是反映污泥破碎程度的重要指标, 它能代表由污泥中胞内有机物水解以及水热炭化过程中释放到水热废水中可溶性有机物的浓度, 因此通过 SCOD 浓度变化反映污泥水热炭活化 PMS 降解水热废水的效果。首先, 将 20 mg 过 200 目筛的水热炭加入 40 mL 过滤稀释后的水热废水中, 水热废水稀释比为 1:250; 然后使用磁力搅拌器以 400 r/min 搅拌 20 分钟, 使固液混合均匀; 随后, 将 20 mg PMS 加入到混合溶液中。在一定的时间间隔内, 取混合液, 过 0.45 μm 滤膜后, 检测液相 SCOD 浓度。废水中 SCOD 浓度根据重铬酸钾法测定, SCOD 降解效率按式(1)进行计算。

$$x = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot 100, \% \quad (1)$$

式(1)中, C₀ (mg·L⁻¹)为初始 SCOD 浓度, C (mg·L⁻¹)为 t (min)时刻 SCOD 浓度。

3. 结果与讨论

3.1. 水热废水降解效果

图 1 为水热炭化温度对水热废水降解效果的影响。如图 1(a)所示, 当水热炭用量为 0.5 g/L、PMS 用量为 0.5 g/L、吸附时间为 20 min 和降解时间为 10 min 时, 随着水热炭化温度从 160°C 升高到 240°C, 水热炭活化 PMS 降解 PW₂₀₀ 中 SCOD 效率表现为先升后降, 最高 SCOD 降解效率达到了 18.6%。因此, 进一步使用 HC₂₀₀ 对不同水热炭化温度下制备的水热废水进行降解实验。从图 1(b)中可以发现, HC₂₀₀ 活化 PMS 降解 PW₁₆₀ 的效果最好, 降解效率可以达到 30.1%。PW₁₆₀ 初始 pH 为 7.85, 使用盐酸和氢氧化钠调节其 pH 为 3、5、7 和 9, 进一步研究了 PW₁₆₀ 初始 pH 对 SCOD 降解效率的影响, 如图 1(c)所示, 在 pH 值为 3.0~9.0 范围内, SCOD 的降解效率变化不大。这是因为 PMS 加入到 PW₁₆₀ 后, PMS 的酸化作用使

PW_{160} 的 pH 迅速下降到 3.65。PMS 的 pKa 值为 9.4，表明当水热废水 pH 低于 9.4 时， H_2SO_4 是其中的主要物质，对降解过程无太大影响[25]。因此，水热废水初始 pH 对 SCOD 降解影响不明显， HC_{200} 可以在相对较宽的 pH 值范围内降解 SCOD。

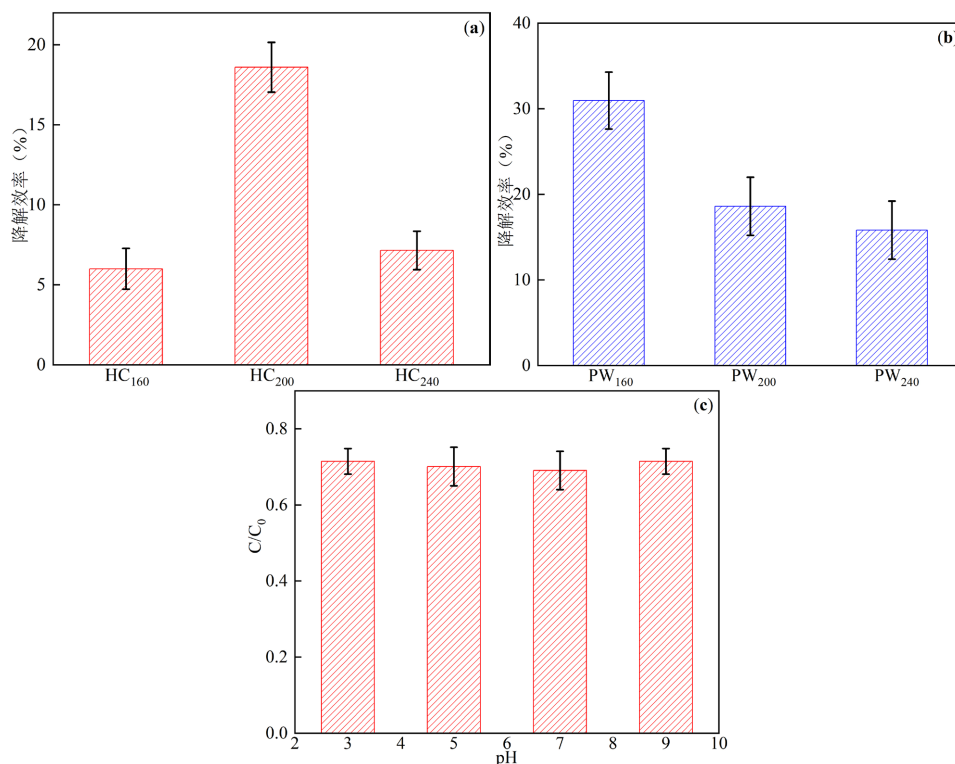


Figure 1. Effect of HTC temperature on degradation of (a) PW_{200} ; (b) PW by HC_{200} and (c) Effect of initial PW pH on the degradation of PW_{160} by HC_{200}

图 1. 水热炭化温度对(a) PW_{200} 降解的影响与(b) HC_{200} 降解 PW 的影响; 以及(c)水热废水初始 pH 对 HC_{200} 降解 PW_{160} 的影响

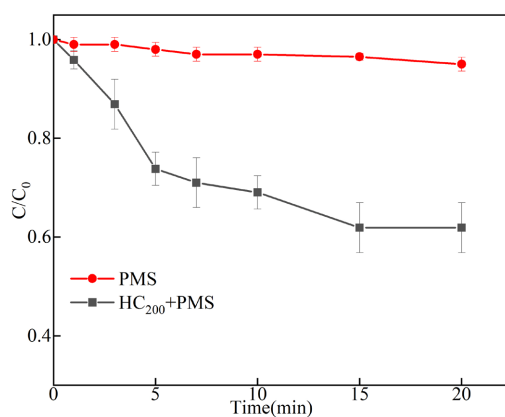


Figure 2. Degradation efficiency of SCOD in different systems

图 2. 不同体系对 SCOD 的降解效率

从图 2 可以发现，不存在 HC_{200} 时，PMS 对 SCOD 降解几乎可以忽略不计，表明 PMS 本身几乎不能氧化 SCOD。同时， HC_{200} 不能有效地吸附 SCOD，甚至会释放出更多的有机物，导致 PW_{160} 的 SCOD

浓度会从 15,808 mg/L 上升到 20,748 mg/L。当 HC₂₀₀ 和 PMS 被添加到 PW₁₆₀ 时,在降解时间为 15 min 时,SCOD 降解效率最高,为 38.1%;进一步增加降解时间,SCOD 降解效率基本趋于稳定。采用准一阶动力学模型计算其动力学参数,得到反应速率常数 $k = 0.0424 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.9729$, 拟合度良好。在 Hu 等的研究中,使用水热温度 190℃ 时制备的污泥水热炭,活化 PMS 降解双酚 A,反应速率常数为 0.0016 min^{-1} [21], 低于本研究中的 0.0424 min^{-1} 。

综上可知,降解时间为 15 分钟时,水热废水初始 pH 的影响可以忽略,HC₂₀₀ 活化 PMS 降解 PW₁₆₀ 效果最佳,达到了 38.1%。

3.2. 水热废水性质分析

3.2.1. 水热废水基本性质

图 3 所示为水热温度对废水中 SCOD 浓度、氧化还原电位和 pH 的影响。如图 3(a)所示,随着水热温度升高,水热废水中 SCOD 浓度呈上升趋势,从 16℃ 时的 15,314 mg/L 增加至 240℃ 时的 19,019 mg/L,这是由于污泥中微生物解聚和溶解导致[24]。水热废水中 SCOD 浓度主要受蛋白质水解影响[26],通常蛋白质在 180℃ 时开始水解。随着水热温度升高,蛋白质水解为氨基酸,经美拉德反应与还原糖形成杂环-N [27]。如图 3(b)所示,水热温度升高导致水热废水氧化还原电位降低,从 160℃ 时的 226.8 mV 降低至 240℃ 时的 180.7 mV,和水热废水中 SCOD 浓度的变化趋势相反,说明其氧化性不断减弱,这可能是由于随着水热温度升高,多糖水解产生葡萄糖、果糖等还原糖,进而导致废水中还原性物质含量不断上升,氧化还原电位不断降低。如图 3(c)所示,水热废水的 pH 值从 160℃ 时的 7.9 升高至 240℃ 时的 8.2,水热废水 pH 值的升高是因为水热炭化过程中,氨基酸脱氨和开环反应有利于产生 NH₃,最终以 NH₄⁺-N 的形式存在于水热液中[28],导致水热废水 pH 升高。

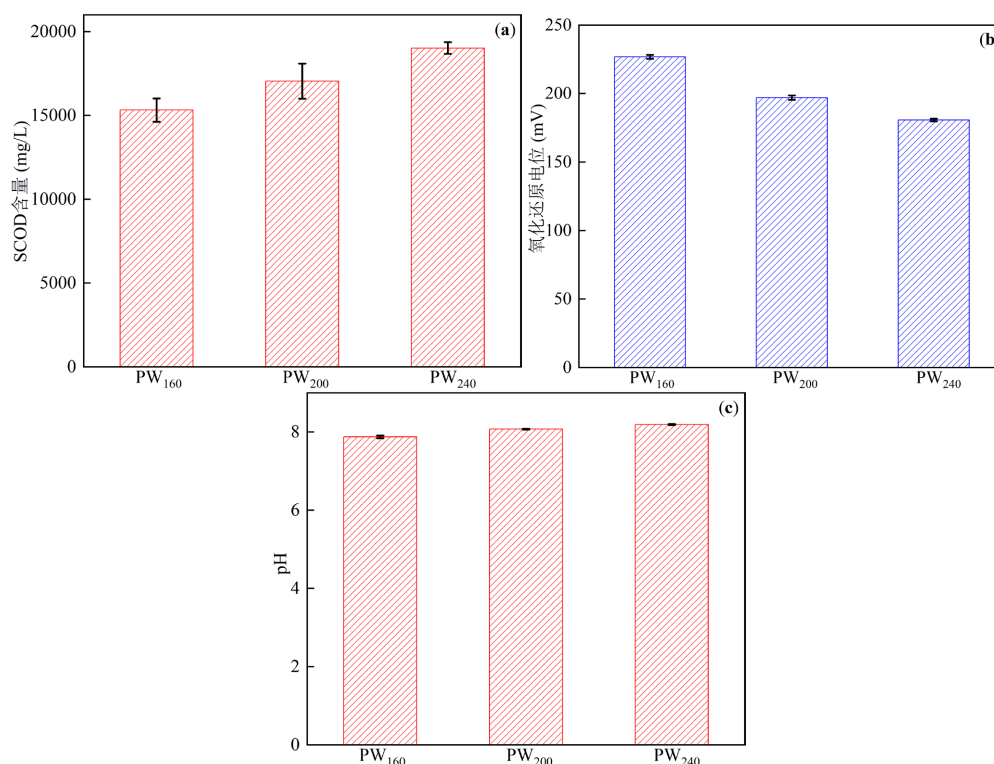


Figure 3. Effect of HTC temperature on (a) SCOD concentration, (b) REDOX potential, and (c) pH of PW
图 3. 水热炭化温度对废水中(a) SCOD 浓度、(b)氧化还原电位和(c) pH 的影响

3.2.2. 水热废水中有机物分析

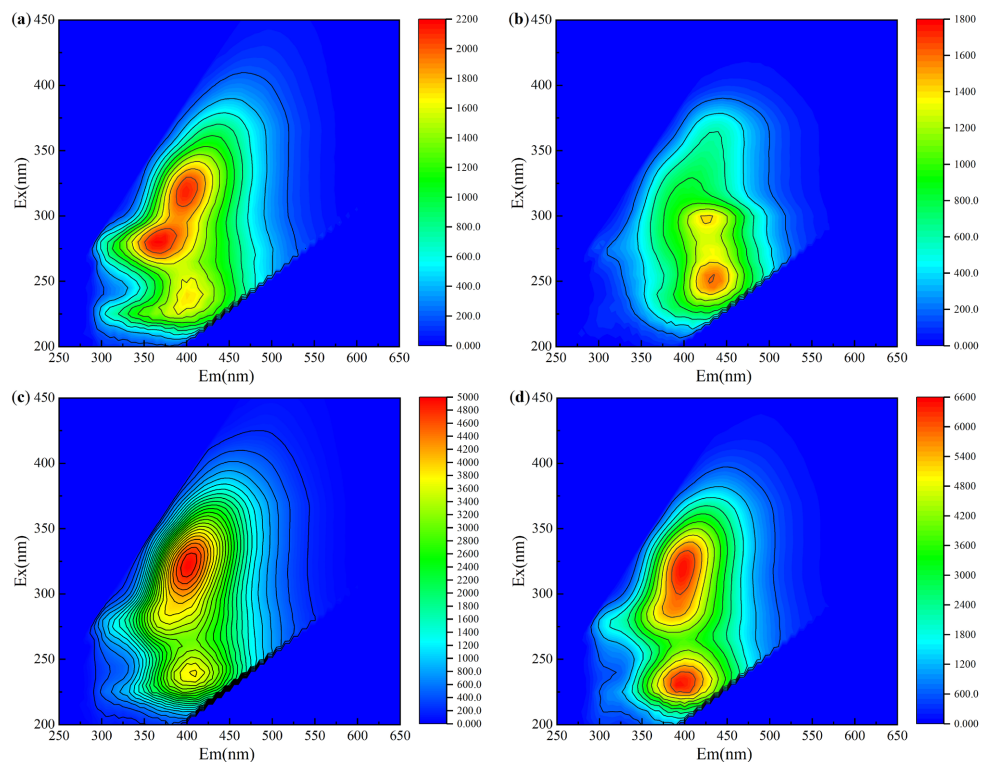


Figure 4. Regional integration of process water: (a) PW160; (b) Degraded PW160; (c) PW200; (d) PW240
 图 4. 水热废水: (a) PW160; (b) 降解后 PW160; (c) PW200; (d) PW240 区域积分

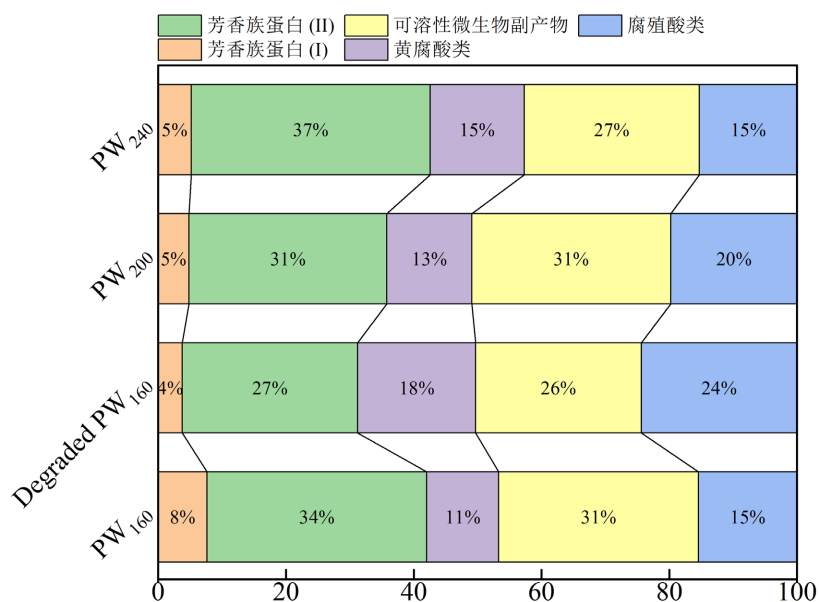


Figure 5. Composition of organic matter in process water
 图 5. 水热废水中有机物组成

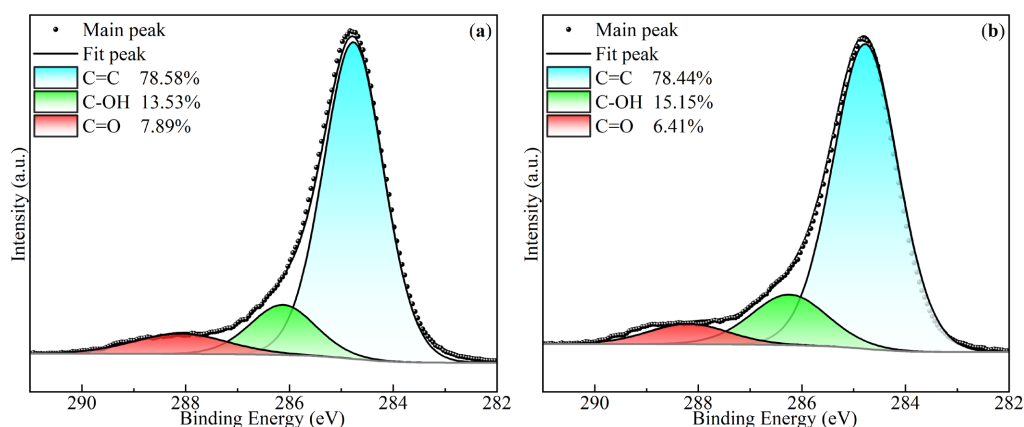
采用三维荧光表征水热废水中溶解性有机物，使用区域积分法对三维荧光数据进行分析，结果如

图 4 所示。图 4(a)~(d)中分别为原始 PW_{160} 、降解后 PW_{160} 、原始 PW_{200} 和原始 PW_{240} 。可以明显看出,随着水热温度升高,水热废水荧光强度不断升高,表明水热废水中有机物含量不断上升,这与图 3(a)中水热废水 SCOD 浓度变化趋势相呼应。同时,降解后, PW_{160} 荧光强度明显下降,说明使用水热炭活化 PMS 可以有效降解水热废水中的有机物。同时,相对于原始 PW_{160} 中较低的荧光强度,原始 PW_{200} 和 PW_{240} 中荧光强度高,导致水热炭对其降解效果不明显(图 1(b))。根据图 5 所示的区域积分结果可知,相比于原始 PW_{160} ,降解后的 PW_{160} 中蛋白质类物质明显减少,说明降解过程中产生的自由基对其降解效果较好;同时黄腐酸类物质和腐殖酸类物质明显增加,说明在降解过程中,发生了蛋白质类物质向腐殖质类物质(黄腐酸 + 腐殖酸)的转化,这可能是由于蛋白质参与美拉德反应,产生了腐殖质[29]。随着水热温度从 160℃ 升高到 240℃,原始水热液中黄腐酸类物质不断增加,而腐殖酸类物质先增加后减少;在 200℃ 时,腐殖质含量最高,达到了 33%。这是因为腐殖质的形成主要依赖于葡萄糖和纤维素等简单碳水化合物转化[30],以及蛋白质水解产生的氨基酸与糖类之间发生的美拉德反应[29],而蛋白质通常在 180℃ 会发生水解,纤维素在低温水热条件下很难水解和进一步转化,所以水热温度由 160℃ 升高到 200℃,腐殖质含量上升,水热温度进一步升高,不利于美拉德反应,导致腐殖质含量下降。

3.3. PMS 活化机理

研究表明,炭中含氧官能团($C=O$)和铁元素都可以有效激活 PMS 降解有机污染物[22]。为了判断降解前后水热炭中官能团的变化以及铁元素对降解的贡献,对 HC_{200} 进行了脱灰处理,获得脱灰样品 BC_{200} 。使用 BC_{200} 活化 PMS 降解 PW_{160} 。 HC_{200}/PMS 对 SCOD 的降解效率(38.1%)高于 BC_{200}/PMS 的降解效率(26.1%),表明 PMS 活化主要源于水热炭自身结构的贡献;脱灰后,水热炭活化 PMS 降解 PW_{160} 时,SCOD 降解效率下降,与脱灰过程中脱除水热炭中铁有关。已有研究证实,炭中铁元素可以有效活化 PMS [31] [32]。

采用 XPS 分析了降解前后 BC_{200} 化学结构的变化。其中,降解前后 C 1s 分析结果如图 6(a)和图 6(b)所示。降解后,水热炭中 $C=O$ 官能团比例从 7.89% 下降到 6.41%, $C-OH$ 比例从 13.53% 增加到 15.15%。同时,如图 6(c)和图 6(d)所示,为水热炭中 O 1s 分析结果。可以发现,降解后,含氧官能团中 $C=O$ 官能团比例从 31.57% 明显下降到 17.58%。相应地, $C-(OH, O-C)$ 比例从 45.21% 增加到 61.07%,说明在降解过程中,发生了 $C=O$ 向 $C-(OH, O-C)$ 的转变。Wang 等的研究中也报道了类似的现象[19]。由此可知,降解过程中, $C=O$ 官能团是活化 PMS 的主要官能团。如图 6(e)和图 6(f)所示,水热炭中含氮官能团在降解前后无明显变化。



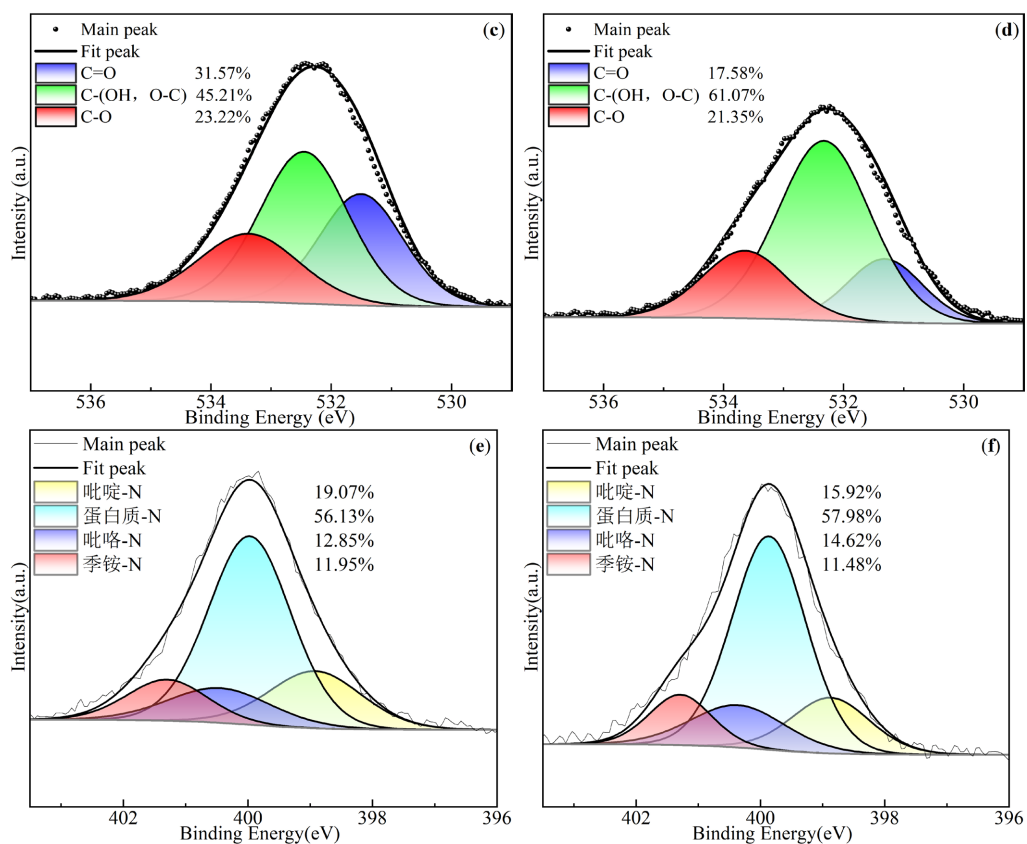


Figure 6. C 1s XPS spectra of the BC200 before (a) and after (b) degradation, O 1s XPS spectra of the BC200 before (c) and after (d) degradation, N 1s XPS spectra of the BC200 before (e) and after (f) degradation
图 6. (a)原始 BC200 和(b)降解后 BC200 C 1s 光谱; (c)原始 BC200 和(d)降解后 BC200 O 1s 光谱; (e)原始 BC200 和(f)降解后 BC200 N 1s 光谱

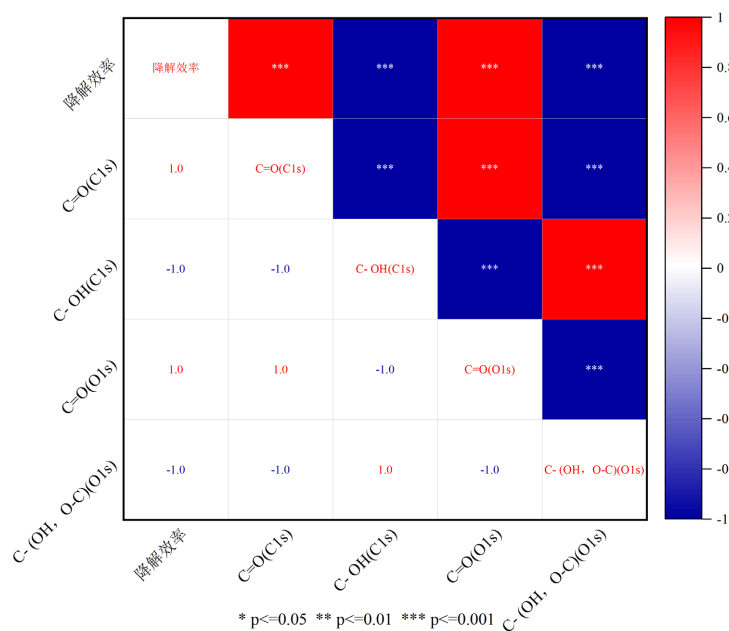


Figure 7. Correlation heat map
图 7. 相关性热图

为了判断降解前后脱灰水热炭中含碳、氧官能团与 SCOD 降解效率之间的联系,进行了相关性分析,结果如图 7 所示。可以明显发现,碳、氧官能团中的 C=O 官能团与 SCOD 降解效率表现出高度的正相关性,而 C-OH 和 C-(OH, O-C)官能团与降解效率呈高度负相关。因此,水热炭中的 C=O 官能团是活化 PMS 的主要官能团。同时,水热炭中铁元素也会激活 PMS,产生自由基,促进有机物降解。

4. 结论

1) 水热炭可以有效活化 PMS 降解水热废水。降解时间为 15 min 时,HC₂₀₀ 活化 PMS 降解 PW₁₆₀ 的效果最好,SCOD 降解效率达到了 38.1%。水热废水初始 pH 对 SCOD 降解影响不大,HC₂₀₀ 可以在相对较宽的 pH (3~9)范围内有效降解 SCOD。

2) 通过对水热废水的三维荧光分析可以发现,降解后,水热废水中蛋白质类物质含量明显下降,腐殖质类物质含量明显上升,说明在降解过程中,蛋白质类物质可以被有效降解,并且蛋白质类物质会向腐殖质类物质转化。

3) 水热炭脱灰实验结果表明,水热炭中铁元素会影响 PMS 激活。降解前后脱灰水热炭 XPS 分析表明,C=O 官能团是活化 PMS 的主要官能团。因此,水热炭通过两个途径激活 PMS:(1) HC₂₀₀ 含氧官能团(C=O)活化 PMS;(2) HC₂₀₀ 中铁元素会激活 PMS,促进有机物降解。

参考文献

- [1] Li, K., Zhang, D., Niu, X., *et al.* (2022) Insights into CO₂ Adsorption on KOH-Activated Biochars Derived from the Mixed Sewage Sludge and Pine Sawdust. *Science of the Total Environment*, **826**, Article ID: 154133. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154133>
- [2] Syed-Hassan, S.S.A., Wang, Y., Hu, S., *et al.* (2017) Thermochemical Processing of Sewage Sludge to Energy and Fuel: Fundamentals, Challenges and Considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **80**, 888-913. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.262>
- [3] Liu, H., Zhang, Q., Hu, H., *et al.* (2014) Influence of Residual Moisture on Deep Dewatered Sludge Pyrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 1253-1261. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.050>
- [4] Ponnusamy, V.K., Nagappan, S., Bhosale, R.R., *et al.* (2020) Review on Sustainable Production of Biochar through Hydrothermal Liquefaction: Physico-Chemical Properties and Applications. *Bioresource Technology*, **310**, Article ID: 123414. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123414>
- [5] Wang, Z., Zhai, Y., Wang, T., *et al.* (2020) Effect of Temperature on the Sulfur Fate during Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. *Environmental Pollution*, **260**, Article ID: 114067. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114067>
- [6] Liu, H., Basar, I.A., Nzihou, A., *et al.* (2021) Hydrochar Derived from Municipal Sludge through Hydrothermal Processing: A Critical Review on Its Formation, Characterization, and Valorization. *Water Research*, **199**, Article ID: 117186. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117186>
- [7] Xu, Z.-X., Song, H., Li, P.-J., *et al.* (2020) Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge: Effect of Aqueous Phase Recycling. *Chemical Engineering Journal*, **387**, Article ID: 123410. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123410>
- [8] Usman, M., Ren, S., Ji, M., *et al.* (2020) Characterization and Biogas Production Potentials of Aqueous Phase Produced from Hydrothermal Carbonization of Biomass—Major Components and Their Binary Mixtures. *Chemical Engineering Journal*, **388**, Article ID: 124201. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124201>
- [9] Aragón-Briceño, C., Ross, A.B. and Camargo-Valero, M.A. (2017) Evaluation and Comparison of Product Yields and Bio-Methane Potential in Sewage Digestate Following Hydrothermal Treatment. *Applied Energy*, **208**, 1357-1369. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.09.019>
- [10] Nghiem, L.D., Schäfer, A.I. and Elimelech, M. (2005) Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes. *Environmental Science & Technology*, **39**, 7698-7705. <https://doi.org/10.1021/es0507665>
- [11] Liu, L., Zhai, Y., Liu, X., *et al.* (2022) Features and Mechanisms of Sewage Sludge Hydrothermal Carbonization Aqueous Phase after Ferrous/Persulfate-Based Process: The Selective Effect of Oxidation and Coagulation. *Journal of Cleaner Production*, **366**, Article ID: 132831. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132831>
- [12] Gong, M., Feng, A., Wang, L., *et al.* (2022) Coupling of Hydrothermal Pretreatment and Supercritical Water Gasification

- of Sewage Sludge for Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 17914-17925. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.283>
- [13] Wang, R., Jin, Q., Ye, X., *et al.* (2020) Effect of Process Wastewater Recycling on the Chemical Evolution and Formation Mechanism of Hydrochar from Herbaceous Biomass during Hydrothermal Carbonization. *Journal of Cleaner Production*, **277**, Article ID: 123281. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123281>
- [14] Bagal, M.V. and Gogate, P.R. (2014) Wastewater Treatment Using Hybrid Treatment Schemes Based on Cavitation and Fenton Chemistry: A Review. *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.009>
- [15] Mahdi Ahmed, M., Barbati, S., Doumenq, P., *et al.* (2012) Sulfate Radical Anion Oxidation of Diclofenac and Sulfamethoxazole for Water Decontamination. *Chemical Engineering Journal*, **197**, 440-447. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.040>
- [16] Amor, C., Rodríguez-Chueca, J., Fernandes, J.L., *et al.* (2019) Winery Wastewater Treatment by Sulphate Radical Based-Advanced Oxidation Processes (SR-AOP): Thermally vs UV-Assisted Persulphate Activation. *Process Safety and Environmental Protection*, **122**, 94-101. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.11.016>
- [17] Zhang, W., Li, X., Yang, Q., *et al.* (2019) Pretreatment of Landfill Leachate in Near-Neutral pH Condition by Persulfate Activated Fe-C Micro-Electrolysis System. *Chemosphere*, **216**, 749-756. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.168>
- [18] Luo, H., Zeng, Y., He, D., *et al.* (2021) Application of Iron-Based Materials in Heterogeneous Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **407**, Article ID: 127191. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127191>
- [19] Wang, Y., Ao, Z., Sun, H., *et al.* (2016) Activation of Peroxymonosulfate by Carbonaceous Oxygen Groups: Experimental and Density Functional Theory Calculations. *Applied Catalysis B: Environmental*, **198**, 295-302. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.075>
- [20] Zhu, S., Wang, W., Xu, Y., *et al.* (2019) Iron Sludge-Derived Magnetic Fe₀/Fe₃C Catalyst for Oxidation of Ciprofloxacin via Peroxymonosulfate Activation. *Chemical Engineering Journal*, **365**, 99-110. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.011>
- [21] Hu, W., Tong, W., Li, Y., *et al.* (2020) Hydrothermal Route-Enabled Synthesis of Sludge-Derived Carbon with Oxygen Functional Groups for Bisphenol A Degradation through Activation of Peroxymonosulfate. *Journal of Hazardous Materials*, **388**, Article ID: 121801. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121801>
- [22] Mian, M.M., Alam, N., Ahommed, M.S., *et al.* (2022) Emerging Applications of Sludge Biochar-Based Catalysts for Environmental Remediation and Energy Storage: A Review. *Journal of Cleaner Production*, **360**, Article ID: 132131. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132131>
- [23] Huang, B.-C., Jiang, J., Huang, G.-X., *et al.* (2018) Sludge Biochar-Based Catalysts for Improved Pollutant Degradation by Activating Peroxymonosulfate. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 8978-8985. <https://doi.org/10.1039/C8TA02282H>
- [24] Zheng, X., Shen, M., Ying, Z., *et al.* (2022) Correlating Phosphorus Transformation with Process Water during Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge via Experimental Study and Mathematical Modelling. *Science of the Total Environment*, **807**, Article ID: 150750. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150750>
- [25] Zhang, J., Zhao, X., Wang, Y., *et al.* (2018) Peroxymonosulfate-Enhanced Visible Light Photocatalytic Degradation of Bisphenol A by Perylene Imide-Modified g-C₃N₄. *Applied Catalysis B: Environmental*, **237**, 976-985. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.049>
- [26] Donoso-Bravo, A., Pérez-Elvira, S., Aymerich, E., *et al.* (2011) Assessment of the Influence of Thermal Pre-Treatment Time on the Macromolecular Composition and Anaerobic Biodegradability of Sewage Sludge. *Bioresource Technology*, **102**, 660-666. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.035>
- [27] Wang, R., Wang, C., Zhao, Z., *et al.* (2019) Energy Recovery from High-Ash Municipal Sewage Sludge by Hydrothermal Carbonization: Fuel Characteristics of Biosolid Products. *Energy*, **186**, Article ID: 115848. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.178>
- [28] Zhuang, X., Huang, Y., Song, Y., *et al.* (2017) The Transformation Pathways of Nitrogen in Sewage Sludge during Hydrothermal Treatment. *Bioresource Technology*, **245**, 463-470. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.195>
- [29] Chen, P., Yang, R., Pei, Y., *et al.* (2022) Hydrothermal Synthesis of Similar Mineral-Sourced Humic Acid from Food Waste and the Role of Protein. *Science of the Total Environment*, **828**, Article ID: 154440. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154440>
- [30] Yang, F., Zhang, S., Cheng, K., *et al.* (2019) A Hydrothermal Process to Turn Waste Biomass into Artificial Fulvic and Humic Acids for Soil Remediation. *Science of the Total Environment*, **686**, 1140-1151. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.045>

- [31] Zang, T., Wang, H., Liu, Y., *et al.* (2020) Fe-Doped Biochar Derived from Waste Sludge for Degradation of Rhodamine B via Enhancing Activation of Peroxymonosulfate. *Chemosphere*, **261**, Article ID: 127616. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127616>
- [32] Jiang, S.-F., Ling, L.-L., Chen, W.-J., *et al.* (2019) High Efficient Removal of Bisphenol A in a Peroxymonosulfate/Iron Functionalized Biochar System: Mechanistic Elucidation and Quantification of the Contributors. *Chemical Engineering Journal*, **359**, 572-583. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.124>