

污水污泥增压水热过程磷转化特性研究

蔡炎麟*, 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25日; 录用日期: 2024年4月29日; 发布日期: 2024年5月6日

摘要

通过氮气加压实现了水热过程温度-压力解耦, 考察了水热温度、停留时间和初始水热压力对污泥模化物水热过程中磷形态转化的影响。研究表明, 水热温度升高导致Fe(II)-P向Res-P转化; 延长停留时间有利于三价铁还原, 而Fe(II)-P占TP比例呈双向变化。因此, 水热温度110°C和停留时间4 h为最佳水热工况。增加初始水热压力可以强化磷向水热炭富集, 总磷(TP)浓度从32.88 mg/g (0.1 MPa)增至61.67 mg/g (1.0 MPa), 同时促进了有机物分解转化, 水热产物有机酸导致水热液pH降低。有机酸等还原性物质使得水热液氧化还原电位降低, 促进了三价铁还原, 水热炭中Fe(II)-P浓度升高, 从而有利于蓝铁矿生成, 并在增压水热炭X射线衍射峰的17.88°和27.81°处观察较强的蓝铁矿特征衍射峰, 说明温度-压力解耦水热有利于蓝铁矿生成, 可为城市污泥磷资源回收提供参考。

关键词

温度-压力解耦, 氧化还原电位, 温度, 停留时间

Characterisation of Phosphorus Transformation in Sewage Sludge during Pressurized Hydrothermal Process

Yanlin Cai*, Xiaoyuan Zheng#, Bo Wang, Binlin Dou

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

Received: Mar. 25th, 2024; accepted: Apr. 29th, 2024; published: May 6th, 2024

Abstract

Decoupling temperature-pressure hydrothermal process was achieved through nitrogen pressu-

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 蔡炎麟, 郑晓园, 王波, 豆斌林. 污水污泥增压水热过程磷转化特性研究[J]. 有机化学研究, 2024, 12(2): 163-173. DOI: 10.12677/jocr.2024.122013

rization, and the effects of hydrothermal temperature, residence time, and initial pressure on phosphorus transformation were investigated during the hydrothermal treatment of sludge model compounds. Results show that high hydrothermal temperature promotes the conversion of Fe (II)-P to Res-P. Extending the residence time is beneficial for the reduction of trivalent iron, while the proportion of Fe (II)-P to TP shows a bidirectional change. Therefore, hydrothermal temperature of 110°C and a residence time of 4 h are the optimum hydrothermal conditions. Increasing the initial pressure can enhance the enrichment of phosphorus into hydrochar and its total phosphorus (TP) concentration increases from 32.88 mg/g (0.1 MPa) to 61.67 mg/g (1.0 MPa). At the same time, it promotes the decomposition of organic matter, and the generation of organic acids leads to decreased pH value of process water. The reducing substances such as organic acids decrease the redox potential of process water promoting the reduction of trivalent iron. The concentration of Fe (II)-P in hydrochar increases, which is beneficial for the generation of vivianite. The characteristic diffraction peaks of vivianite at 17.88° and 27.81° in pressurized hydrochar become strong, indicating that decoupling temperature-pressure hydrothermal treatment is beneficial for the formation of vivianite. This can provide a reference for the phosphorus recovery from urban sludge.

Keywords

Decoupling Temperature-Pressure, Redox Potential, Temperature, Residence Time

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

磷(P)作为所有生命形式的基本元素,是一种不可再生资源。全球的磷矿资源分布极不平衡,我国的磷资源储量占全球总量的 4.7% [1],但高品位磷矿储量少。据估计,全球磷矿将在 100~250 年内消耗殆尽[2]。同时,过量的磷进入自然水体,将引起富营养化问题[3]。因此,磷回收和再循环对于满足未来磷需求和保护生态环境具有重要意义[4]。近年来,由于人口增长和污水处理规模增加导致污水污泥(以下简称“污泥”)产量持续增加。2022 年,我国湿污泥产量达到了 6269 万吨[5]。据统计,干污泥中磷占干重比可达 $1.73 \pm 0.51\%$ [6],回收前景广阔。因此,污泥被认为是重要的二次磷资源。

蓝铁矿($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)是重要的污泥磷回收产物之一,具有经济价值高、肥效好等优点[7]。而且,蓝铁矿具有磁性,便于通过磁力分选实现分离,近年来倍受学者关注[8]。目前,利用碱活化热解、水浸和结晶可以从污泥中获得蓝铁矿[9],或者通过厌氧消化微生物还原铁和结晶生成蓝铁矿[10],但存在热解污泥热干化能耗高与碱消耗大、微生物还原铁速率低等问题。污泥水热处理无需高能耗的热干化步骤,并可在相对较低的温度($100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$)和压力(0.1 MPa~10 MPa)下实现有机磷转化为无机磷[11]。污泥 90°C 水热时,Wang 等发现水热炭中存在蓝铁矿[12],这可能与污泥中多糖、蛋白质等有机成分水热转化形成的有机酸类、醛类等还原性物质还原三价铁有关[13]。Ding 等也提出污泥水热过程有机物转化会促进三价铁还原[14]。污泥中典型的有机成分主要包含蛋白质、多糖、脂质和腐殖酸等[15],而在水热过程中各有机物水热转化规律不同[16],而且化学反应同时发生[17]。除此之外,污泥中存在众多干扰因子(如 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等),干扰蓝铁矿形成[18]。因此,通过模型化合物实验有利于研究水热过程污泥中有机物转化对铁磷化合物存在形态的影响。污泥水热过程中多糖会逐渐水解转化为单糖[19],而采用葡萄糖等模化物替代污泥用于水热过程有利于重点关注有机物对铁还原的影响[20]。而且,蓝铁矿在 120°C 以上

会脱水失重 28.8% [21], 说明温度是影响蓝铁矿存在的重要因素。有必要研究水热温度对葡萄糖还原铁及蓝铁矿生成的影响。一般地, 城市污水处理过程中通过投加铁盐(FeCl_3)进行化学除磷, 实现污水中磷达标排放, Fe^{3+} 水解后主要以 FeOOH 形式最终富集于污泥中[18]。因此, 选用针铁矿作为污泥中铁源。Yu 等通过解耦水热温度和压力发现增加水热压力可以促进纤维素热分解, 降低纤维素分解转化所需温度 [22] [23]。污泥中有机物高效转化可能有利于形成还原性物质, 促进铁还原, 从而影响铁磷化合物存在形态。

因此, 本文采用氮气加压的方式实现温度 - 压力解耦, 研究了温度、停留时间和初始水热压力对污泥模化物水热液性质的影响, 通过改进的磷形态提取方法考察了它们对水热过程磷形态转化规律的影响, 并结合 X 射线衍射仪分析了它们对蓝铁矿特征峰的影响, 为实现以蓝铁矿形式从污泥中回收磷资源提供了理论和方法参考。

2. 实验材料与方法

2.1. 模化物水热实验

实验中按固液质量比 1:10 将 5 g 污泥模化物与氮气曝气去离子水加入反应釜中, 搅拌均匀后, 拧紧釜盖。选择葡萄糖、大豆分离蛋白、 KH_2PO_4 和自制针铁矿作为污泥模化物, 分别代表污泥中碳水化合物、蛋白质、磷源和铁源; 蓝铁矿中铁磷摩尔比为 1.5, 并参照文献中污泥组成[20], 计算得到葡萄糖、大豆分离蛋白、 KH_2PO_4 、自制针铁矿质量比为 5.6:1:3.37:3.43。针铁矿制备过程为将 0.5 M FeCl_3 溶液与 2 M NaOH 溶液混合, 在 60°C 下孵化 6 h, 通过真空抽滤进行固液分离, 固体产物于 35°C 下干燥, 即得到针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)。

传统水热实验采用 100 mL 水热合成反应釜进行, 将反应釜置于电热鼓风干燥箱中。干燥箱以升温速率约 5°C/min 从室温升至设定温度 110°C、140°C 和 170°C, 达到设定温度后, 保温 8 h; 水热温度 110°C 时, 停留时间设置为 0 h、2 h、4 h、8 h 和 16 h。

温度 - 压力解耦水热实验采用 100 mL 微型磁力搅拌反应釜进行。使用高压防爆管连接气瓶与阀门, 通入氮气调节釜内初始压力分别为 0.5 MPa 和 1.0 MPa, 由于反应过程气体生成, 导致反应结束后终压分别稳定在 0.8 MPa 和 1.4 MPa。将釜体冷却至室温, 排尽釜内气体。水热产物以转速 9000 r/min 离心分离 15 min; 离心后, 固相产物真空冷冻干燥 24 h, 获得含蓝铁矿水热炭, 收集在自封袋中避光保存, 用于后续分析表征。另外, 水热炭收率为冻干水热炭质量与所投物料干重之比。

2.2. 分析方法

2.2.1. 水热液性质分析

水热液 pH 由 PHS-2F 型 pH 计测量; 水热液先由氮气曝气, 排尽溶解氧; 再由电位滴定仪(ZDJ-4B)分析氧化还原电位(ORP); 采用邻菲罗啉分光光度法分析二价铁(Fe^{2+})和总铁(TFe)浓度; 铵氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)和总磷(TP)分别采用水杨酸 - 次氯酸盐分光光度法和钼酸铵分光光度法分析。

2.2.2. 改进的磷形态提取方法

根据 Gu 等和 Wang 等改进了磷形态提取方法(MPE 法), 将水热炭中磷形态分为弱吸附态磷(Loosely-P)、二价铁磷(Fe(II)-P)、三价铁磷(Fe(III)-P)和残渣态磷(Res-P) [24] [25]。

连续提取过程中, 样品经取、离心后得到上清液, 取 1~5 mL 上清液稀释 100~250 倍, 再取 1~2 mL 稀释液用钼酸铵 - 分光光度法获得其吸光度, 参照文献[26]中公式(1)计算得到样品中各形态磷含量。同时, 参照文献[26]中磷形态分级提取流程获得各样品中总磷(TP)含量。

2.2.3. XRD 分析

利用 Bruker D8 advance 对水热炭样品进行 XRD 分析, 扫描角度为 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$, 电压为 40 KV, 电流为 40 mA。利用 Jade 6.5 软件分析各样品的 XRD 衍射图。

3. 结果与讨论

3.1. 温度对污泥模化物磷形态转化的影响

图 1(a)所示为温度对污泥模化物水热炭收率的影响。随着水热温度从 110°C 提高至 170°C , 水热炭收率从 28.59 % 升至 35.81 %; 110°C 和 140°C 下水热炭收率增高, 可能是来源于蛋白质水解产物与葡萄糖发生美拉德反应[27], 而在 170°C 下葡萄糖和蛋白质发生了更为剧烈地炭化反应[28]。图 1(b)所示为水热液 pH 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的变化规律。水热液 pH 从 6.19 急剧降至 4.70, 说明葡萄糖分解转化为有机酸导致水热液呈酸性; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度也从 0.63 g/L 快速增至 0.85 g/L, 说明高温加快了蛋白质分解转化, 产物氨基酸发生水热脱氨和水解反应, 释放出 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ [29]。图 1(c)所示为温度对水热液中 Fe^{2+} 、TFe 浓度和 ORP 的影响。 Fe^{2+} 浓度从 20.12 mg/L 急剧增至 261.83 mg/L, TFe 浓度也从 40.98 mg/L 增长至 296.50 mg/L。由此可知, 升温促进了铁还原。相应地, 水热液 ORP 从 103.4 mV 降至 86.3 mV, 说明水热液中存在充足的还原性物质, 与 Fe^{2+} 浓度升高趋势相符。从图 1(d)中所示磷质量平衡可以看到, 升高温度促进了磷向固相迁移, 固相 TP 占比从 21.14% 增加至 51.74%。

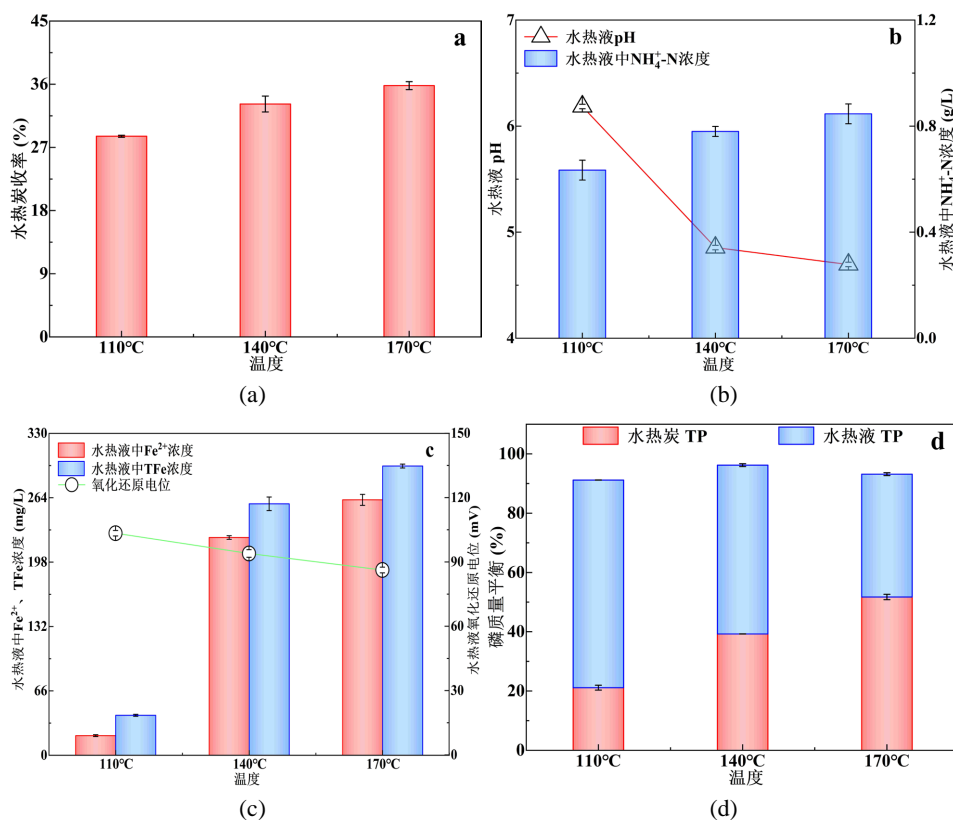


Figure 1. Effect of hydrothermal temperature on (a) hydrothermal carbon yield; (b) hydrothermal liquid pH and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration; (c) Fe^{2+} and TFe concentration as well as ORP in hydrothermal liquid and (d) phosphorus mass balance

图 1. 水热温度对(a)水热炭收率、(b)水热液 pH 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度、(c)水热液中 Fe^{2+} 、TFe 浓度及 ORP 和(d)磷质量平衡的影响

采用 MPE 方法进一步分析了水热温度对水热炭中铁磷化合物转化的影响。如图 2 所示, 随着温度从 110°C 提高到 170°C, 水热炭中 Loosely-P 浓度从 4.32 mg/g 降至 3.34 mg/g, 其占 TP 比从 9.49% 急剧降为 4.50%, 说明温度升高促进了弱吸附态磷向稳定形态转化。而 Fe(II)-P 浓度从 19.45 mg/g 降至 15.75 mg/g, 其占 TP 比也从 42.73% 降至 21.23%。结合图 3 可知, 温度为 110°C 时, 在衍射角为 28.16° 位置处观察到脱水的蓝铁矿特征峰。对应地, Fe(III)-P 浓度从 18.54 mg/g 升至 39.39 mg/g; 其占 TP 比也从 40.73% 升至 53.10%。由此可知, 随着温度升高, 水热炭中存在较多的 Res-P, 其浓度从 3.21 mg/g 升至 15.70 mg/g, 其占 TP 比也从 7.05% 持续升至 21.17%。

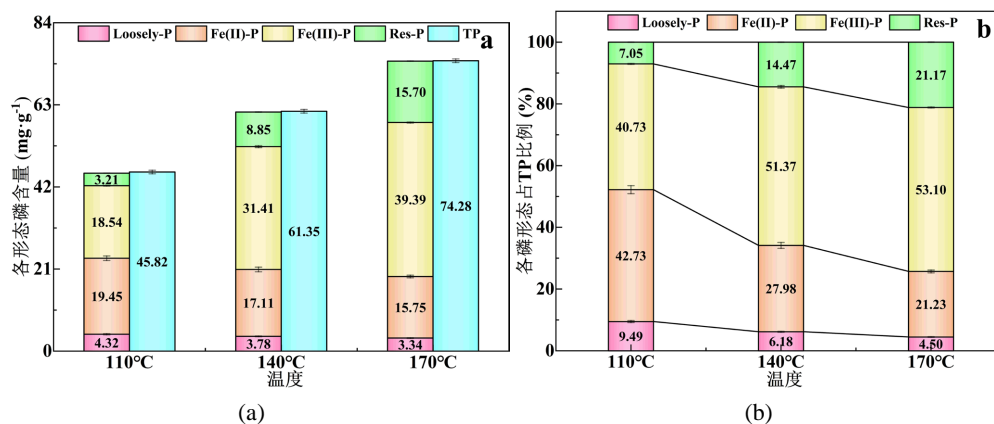


Figure 2. Effect of hydrothermal temperature on (a) the content of each phosphorus fraction and (b) to proportion of each phosphorus fraction in TP in hydrochar samples

图 2. 水热温度对水热炭中(a)各形态磷含量和(b)其占 TP 比的影响

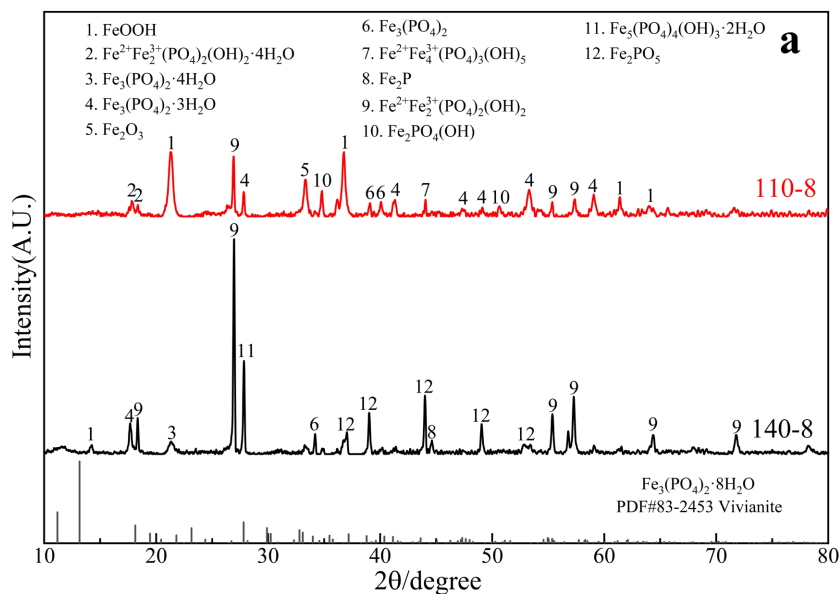


Figure 3. Effect of hydrothermal temperature on the crystalline phases of iron-phosphorus compounds in hydrothermal carbon

图 3. 水热温度对水热炭中铁磷化合物晶相的影响

3.2. 停留时间对污泥模化物磷形态转化的影响

水热温度为 110°C 时, 考察了停留时间对污泥模化物水热过程中磷形态转化的影响, 如图 4(a)所示。

当时间从 0 h 提高至 16 h, 水热炭收率从 26.06% 微升至 28.68%。延长时间, 促进了蛋白质水解产物氨基酸与葡萄糖发生美拉德反应, 导致水热炭收率略微升高[27]。图 4(b) 所示为停留时间对水热液 pH 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的影响。随着时间的延长, 水热液 pH 逐渐稳定于 6.0~6.2 范围内, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度从 0.14 g/L 持续升至 0.70 g/L。从图 4(c) 可知, 水热液中 Fe^{2+} 浓度从 0.92 mg/L 增加至 20.22 mg/L, TFe 浓度同样地从 3.08 mg/L 持续升至 42.99 mg/L。液相中 Fe^{2+} 浓度升高, 说明延长停留时间有利于污泥中三价铁还原。同时, 随着停留时间延长, ORP 从 156.55 mV 逐渐降至 94.65 mV, 在达到 4 h 后, ORP 逐渐趋于平稳, 说明水热液中还原性物质充足。从图 4(d) 中也可以发现更多的磷富集到固相中, 延长停留时间促进了磷向固相迁移, 固相 TP 占比从 10.86% 增加至 21.93%。

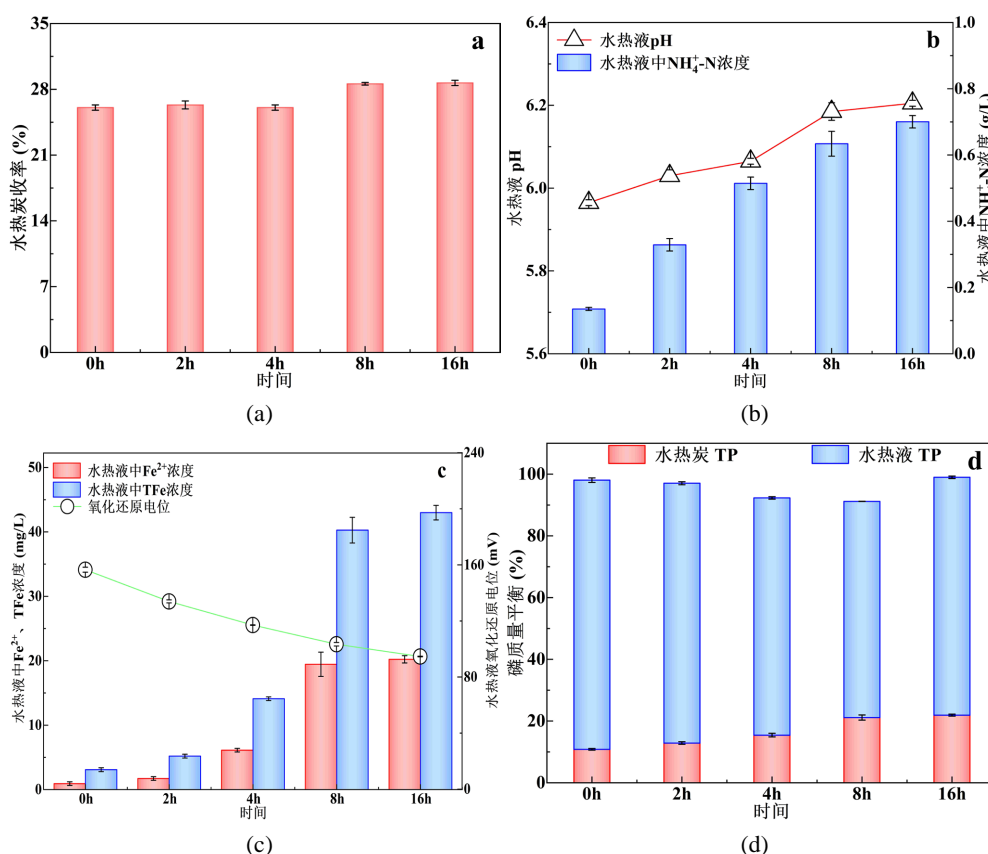


Figure 4. Effect of residence time on (a) hydrothermal carbon yield; (b) hydrothermal liquid pH and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration; (c) Fe^{2+} and TFe concentration as well as ORP in hydrothermal liquid and (d) phosphorus mass balance

图 4. 停留时间对(a)水热炭收率、(b)水热液 pH 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度、(c)水热液中 Fe^{2+} 、TFe 浓度及 ORP 和(d)磷质量平衡的影响

如图 5 所示, 当停留时间从 0 h 增至 16 h 时, 水热炭中 Loosely-P 浓度从 5.65 mg/g 持续降至 4.12 mg/g, 说明延长时间促进 Loosely-P 向强结合态磷转化, 其占 TP 比从 24.69% 降至 9.00%。Fe(II)-P 浓度从 0 h 的 6.38 mg/g 持续升至 8 h 的 19.45 mg/g, 后降至 16 h 的 17.67 mg/g, 其占 TP 比从 0 h 的 27.88% 升至 4 h 的 53.52%, 而后逐步降低至 16 h 的 38.55%。结合图 6 可知, 在 4 h 时, 在衍射角为 27.81° 位置处发现水热炭中存在较强的蓝铁矿特征峰, 这与 Fe(II)-P 占 TP 比增加的趋势吻合。停留时间延长利于铁还原, 但水热炭中 Fe(III)-P 浓度从 0 h 的 8.86 mg/g 先降低至 4 h 的 7.61 mg/g 后升至 16 h 的 19.79 mg/g, 其占 TP

比也从 38.68% 降至 22.53% 再升至 43.20%，呈现双向变化。相应地，Res-P 浓度从 1.99 mg/g 持续升至 4.24 mg/g，其占 TP 比也稳定在 7.05%~10.06% 范围内。

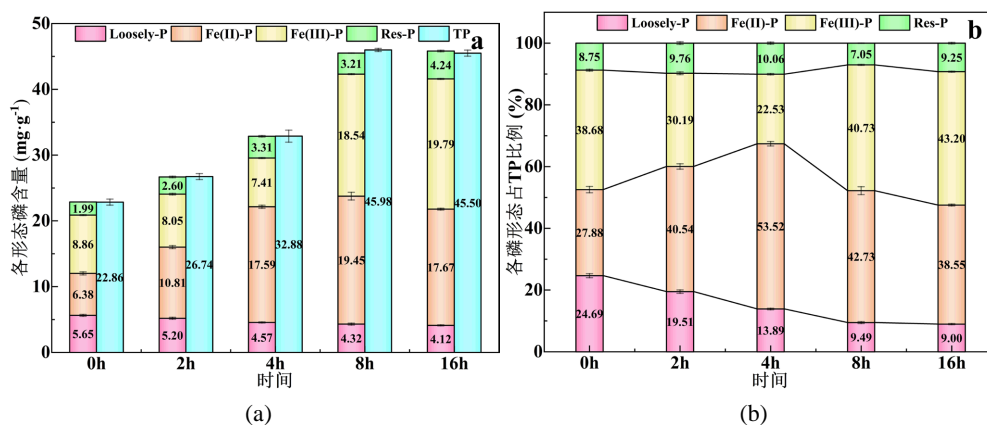


Figure 5. Effect of residence time on (a) the content of each phosphorus fraction and (b) the proportion of each phosphorus fraction in TP in hydrochar samples

图 5. 停留时间对水热炭中(a)各形态磷含量和(b)其占 TP 比的影响

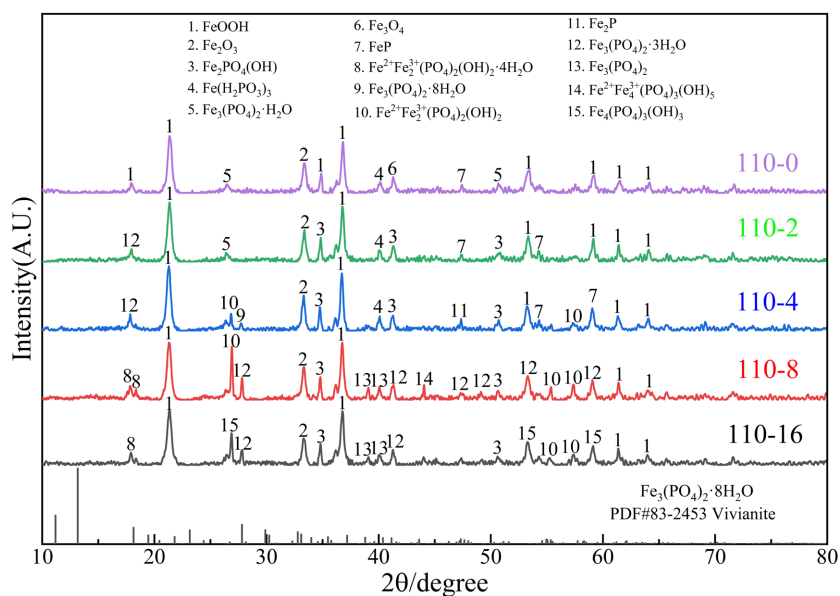


Figure 6. Effect of residence time on the crystalline phases of iron-phosphorus compounds in hydrothermal carbon

图 6. 停留时间对水热炭中铁磷化合物晶相的影响

3.3. 初始水热压力对污泥模化物磷形态转化的影响

基于 3.2 节的研究结果，水热温度为 110℃ 和停留时间为 4 h 时，考察了初始水热压力对污泥模化物水热过程磷形态转化的影响，如图 7(a) 所示。当压力从 0.1 MPa 提高至 1.0 MPa，水热炭收率从 26.06% 略微降至 24.75%。图 7(b) 所示为水热液 pH 和 NH₄⁺-N 浓度变化，水热液 pH 从 6.07 略降至 5.99，主要是因为压力促进了有机物转化形成有机酸并释放到液相中。NH₄⁺-N 浓度呈现相反规律，从 0.51 g/L 微降至 0.46 g/L。由图 7(c) 可知，水热液中 Fe²⁺ 浓度从 6.11 mg/L 增加至 19.07 mg/L，TFe 浓度同样地从 14.10 mg/L 升至 27.25 mg/L。液相中 Fe²⁺ 浓度升高，说明提高压力促进有机物分解形成更多的有机酸类等还原性物

质。此时, ORP 从 117.05 mV 降至 87.15 mV, 说明水热液中生成了充足的还原性物质, 使得其氧化还原电位持续降低。从图 7(d)中也可以发现更多的磷富集到固相中, 提高压力促进了磷向固相迁移, 固相 TP 占比从 15.45%增加至 28.34%。

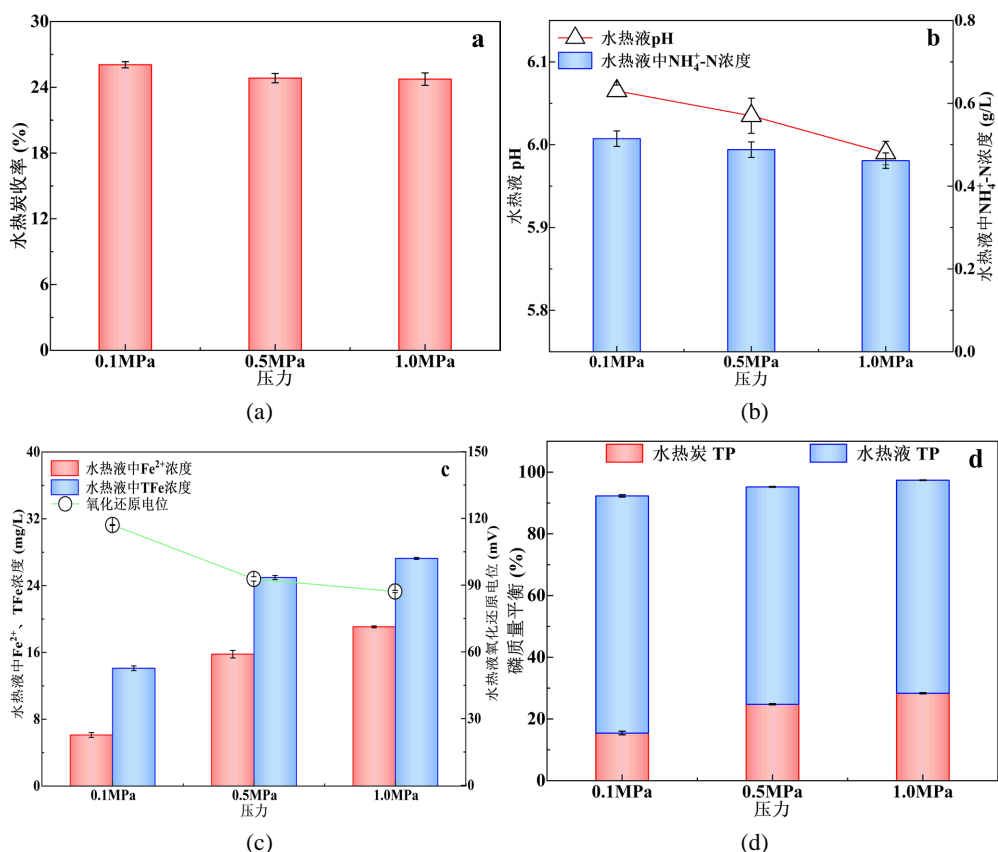


Figure 7. Effect of initial hydrothermal pressure on (a) hydrothermal carbon yield; (b) hydrothermal liquid pH and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration; (c) Fe^{2+} and TFe concentration as well as ORP in hydrothermal liquid and (d) phosphorus mass balance

图 7. 初始水热压力对(a)水热炭收率、(b)水热液 pH 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度、(c)水热液中 Fe^{2+} 、TFe 浓度及 ORP 和(d)磷质量平衡的影响

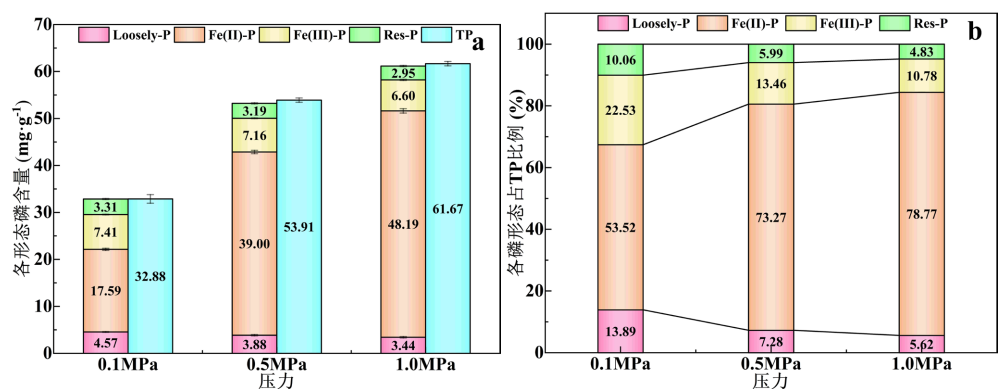


Figure 8. Effect of initial hydrothermal pressure on (a) the content of each phosphorus fraction and (b) to proportion of each phosphorus fraction in TP in hydrochar samples

图 8. 初始水热压力对水热炭中(a)各形态磷含量和(b)其占 TP 比的影响

如图 8 所示,当初始压力从 0.1 MPa 增至 1.0 MPa 时,水热炭中 Loosely-P 浓度从 4.57 mg/g 降至 3.44 mg/g, 其占 TP 比从 13.89% 降至 5.62%。Fe(II)-P 浓度从 17.59 mg/g 显著地升至 48.19 mg/g, 其占 TP 比从 53.52% 显著升至 78.77%。结合图 9 可知, 在 1.0 MPa 水热炭中, 在衍射角为 17.88° 和 27.81° 位置处发现蓝铁矿特征峰强度增加, 这与 Fe(II)-P 占 TP 比升高吻合。压力升高导致更多的 Fe(III)-P 转化为 Fe(II)-P, 所以水热炭中 Fe(III)-P 浓度从 7.41 mg/g 降低至 6.60 mg/g, 其占 TP 比也从 22.53% 明显降至 10.78%。并且, Res-P 浓度从 3.31 mg/g 降至 2.95 mg/g, 其占 TP 比也明显降低, 从 10.06% 变为 4.83%。

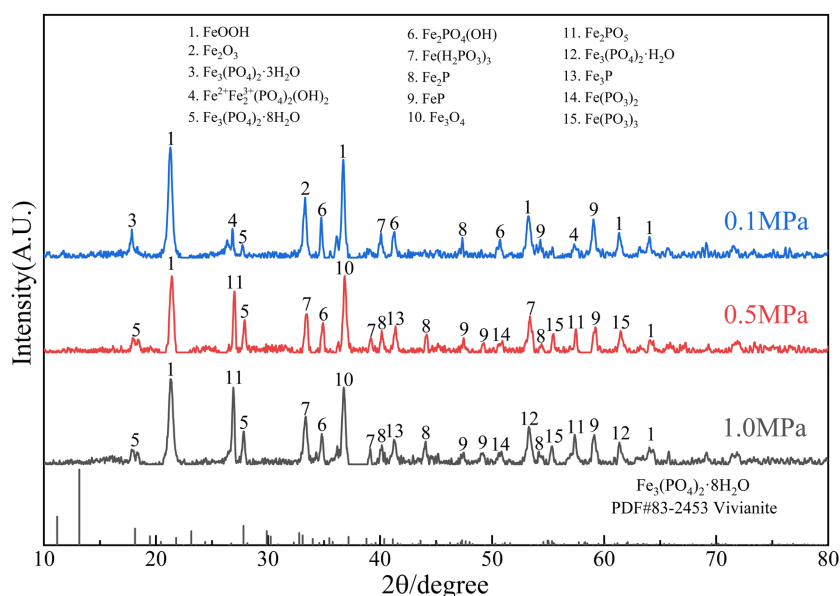


Figure 9. Effect of initial hydrothermal pressure on the crystalline phases of iron-phosphorus compounds in hydrothermal carbon

图 9. 初始水热压力对水热炭铁磷化合物晶相的影响

4. 结论

(1) 水热温度 110°C 最为适宜, Fe(II)-P 占 TP 比最高。升温虽然强化了磷富集, 促进了有机物分解转化, 但产物有机酸降低了水热液 pH; 还原性物质提供电子促进三价铁还原, 导致水热液氧化还原电位降低。高温 (>120°C) 促进 Fe(II)-P 向 Res-P 转化, 170°C 水热炭中出现复铁天蓝石 ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$) 的 X 射线特征衍射峰。

(2) 停留时间为 4 h 时, 水热炭中 Fe(II)-P 占 TP 比最高, 并在衍射角为 27.81° 处发现蓝铁矿的特征峰。

(3) 增加初始水热压力可以促进磷在水热炭中富集, 加快有机物分解转化形成有机酸等还原性物质, 利于 Fe(III)-P 向 Fe(II)-P 转化, 并在衍射角为 17.88° 和 27.81° 处观察到蓝铁矿的特征峰强度增强。

参考文献

- [1] 张卫峰, 张福锁, 马骥. 中国、美国、摩洛哥磷矿资源优势及开发战略比较分析[J]. 自然资源学报, 2005, 20(3): 378-386.
- [2] Cooper, J., Lombardi, R., Boardman, D., et al. (2011) The Future Distribution and Production of Global Phosphate Rock Reserves. *Resources, Conservation and Recycling*, **57**, 78-86. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.09.009>
- [3] Akinawo, S.O. (2023) Eutrophication: Causes, Consequences, Physical, Chemical and Biological Techniques for Mitigation Strategies. *Environmental Challenges*, **12**, Article ID: 100733. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2023.100733>
- [4] Liu, H., Hu, G., Basar, I. A., et al. (2021) Phosphorus Recovery from Municipal Sludge-Derived Ash and Hydrochar

- through Wet-Chemical Technology: A Review towards Sustainable Waste Management. *Chemical Engineering Journal*, **417**, Article ID: 129300. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129300>
- [5] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 2022年中国城市建设状况公报[EB/OL]. 2023. <https://www.mohurd.gov.cn/file/2023/20231012/7c6d9416-49d5-463a-b702-8a22f6c350b0.docx?n=2022%E5%B9%B4%E4%B8%AD%E5%9B%BD%E5%9F%8E%E5%B8%82%E5%BB%BA%E8%AE%BE%E7%8A%B6%E5%86%B5%E5%85%AC%E6%8A%A5>, 2024-04-12.
- [6] 王超, 刘清伟, 职音, 等. 中国市政污泥中磷的含量与形态分布[J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1922-1930.
- [7] 郝晓地, 周健, 王崇臣, 等. 污水磷回收新产物——蓝铁矿[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(11): 4223-4234.
- [8] Zhang, J., Chen, Z., Liu, Y., *et al.* (2022) Phosphorus Recovery from Wastewater and Sewage Sludge as Vivianite. *Journal of Cleaner Production*, **370**, Article ID: 133439. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133439>
- [9] Yang, L., Guo, X., Liang, S., *et al.* (2023) A Sustainable Strategy for Recovery of Phosphorus as Vivianite from Sewage Sludge via Alkali-Activated Pyrolysis, Water Leaching and Crystallization. *Water Research*, **233**, Article ID: 119769. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119769>
- [10] Wang, S., Wu, Y., An, J., *et al.* (2020) Geobacter Autogenically Secretes Fulvic Acid to Facilitate the Dissimilated Iron Reduction and Vivianite Recovery. *Environmental Science & Technology*, **54**, 10850-10858. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01404>
- [11] 邹正康, 郭晓, 梁莎, 等. 市政污泥热化学转化技术研究进展[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(5): 110-120.
- [12] Wang, Q., Zhang, C., Patel, D., *et al.* (2020) Coevolution of Iron, Phosphorus, and Sulfur Speciation during Anaerobic Digestion with Hydrothermal Pretreatment of Sewage Sludge. *Environmental Science & Technology*, **54**, 8362-8372. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00501>
- [13] 陈伟, 郑晓园, 纪莎莎, 等. 污水污泥水热炭化处理研究进展[J]. *热能动力工程*, 2020, 35(2): 1-8, 25.
- [14] Xiao, Y., Ding, L., Yang, Y., *et al.* (2022) Iron Valence State Evolution and Hydrochar Properties under Hydrothermal Carbonization of Dyeing Sludge. *Waste Management*, **152**, 94-101. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.07.009>
- [15] Yang, X., Yu, C., Hassan, B., *et al.* (2023) Pyrolytic Mechanisms of Typical Organic Components of Sewage Sludge In the Presence of CaO: Polysaccharides, Proteins, and Lipids. *Science of the Total Environment*, **901**, Article ID: 166020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166020>
- [16] Yu, S., He, J., Zhang, Z., *et al.* (2024) Towards Negative Emissions: Hydrothermal Carbonization of Biomass for Sustainable Carbon Materials. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.202307412>
- [17] Fang, Z., Zhuang, X., Zhang, X., *et al.* (2023) Influence of Parameters on the Transformation Behaviors and Directional Adjustment Strategies of Phosphorus Forms during Different Thermochemical Treatments of Sludge. *Fuel*, **333**, Article ID: 126544. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126544>
- [18] Rebosura, M., Salehin, S., Pikaar, I., *et al.* (2018) A Comprehensive Laboratory Assessment of the Effects of Sewer-Dosed Iron Salts on Wastewater Treatment Processes. *Water Research*, **146**, 109-117. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.021>
- [19] Liu, X., Zhai, Y., Li, S., *et al.* (2020) Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge: Effect of Feed-Water PH on Hydrochar's Physicochemical Properties, Organic Component and Thermal Behavior. *Journal of Hazardous Materials*, **388**, Article ID: 122084. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122084>
- [20] Wang, F., Guo, C., Liu, X., *et al.* (2022) Revealing Carbon-Iron Interaction Characteristics in Sludge-Derived Hydrochars under Different Hydrothermal Conditions. *Chemosphere*, **300**, Article ID: 134572. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134572>
- [21] Ogorodova, L., Vigasina, M., Mel'chakova, L., *et al.* (2017) Enthalpy of Formation of Natural Hydrous Iron Phosphate: Vivianite. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **110**, 193-200. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.02.020>
- [22] Yu, S., Zhao, P., Yang, X., *et al.* (2022) Low-Temperature Hydrothermal Carbonization of Pectin Enabled by High Pressure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **166**, Article ID: 105627. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105627>
- [23] 于士杰, 赵鹏, 刘茂清, 等. 温度-压力解耦对木质素水热过程中结构变化及解聚产物的影响[J]. *燃料化学学报* (中英文), 2023, 51(8): 1106-1113.
- [24] Gu, S., Qian, Y., Jiao, Y., *et al.* (2016) An Innovative Approach for Sequential Extraction of Phosphorus in Sediments: Ferrous Iron P as an Independent P Fraction. *Water Research*, **103**, 352-361. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.058>
- [25] Wang, Q., Kim, T.H., Reitzel, K., *et al.* (2021) Quantitative Determination of Vivianite in Sewage Sludge by a Phosphate Extraction Protocol Validated by PXRD, SEM-EDS, and ³¹P NMR Spectroscopy towards Efficient Vivianite Recovery. *Water Research*, **202**, Article ID: 117411. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117411>

-
- [26] 郑晓园, 蒋正伟, 陈伟, 等. 污水污泥水热炭化过程中磷的迁移转化特性[J]. 化工进展, 2020, 39(5): 2017-2025.
- [27] Zhuang, X., Huang, Y., Song, Y., *et al.* (2017) The Transformation Pathways of Nitrogen in Sewage Sludge during Hydrothermal Treatment. *Bioresource Technology*, **245**, 463-740. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.195>
- [28] 汪君, 时澜, 高英, 等. 葡萄糖水热过程中焦炭结构演变特性[J]. 农业工程学报, 2013, 29(7): 191-198.
- [29] Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., *et al.* (2018) Influence of Temperature on Nitrogen Fate during Hydrothermal Carbonization of Food Waste. *Bioresource Technology*, **247**, 182-189. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.076>