

臭氧氧化耦合工艺处理丁腈橡胶废水研究

许洪祝, 许跃*

(中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

摘要:甘肃省某合成橡胶厂硬胶废水预处理工程建设规模为 $30\text{ m}^3/\text{d}$,进水COD为 $3\ 500\text{ mg/L}$,拉开粉含量为 350 mg/L 。通过实验室小试进行了各因素对去除性能影响实验,结果表明,当初始 $\text{pH}=8$,臭氧产量 $1\text{ kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^3)$,臭氧浓度 20 mg/L ,反应时间 60 min 时,臭氧氧化工艺可以满足出水 $\text{COD}\leq 1\ 300\text{ mg/L}$,拉开粉含量 $\leq 50\text{ mg/L}$ 的要求。通过优化最佳工艺运行和装置参数,结合工程投资和运行成本,确定工艺方案为:收集+隔渣调节+溶气气浮+粗滤+超滤+臭氧接触氧化。新建装置出水监测合格后通过泵提升提至一级污水系统进一步处理,具有较好的推广应用价值。

关键词:臭氧氧化;丁腈橡胶废水;工艺设计;预处理

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)05-0243-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.040

Study on treatment of nitrile rubber wastewater by ozone oxidation coupling process

XU Hong-zhu, XU Yue*

(CNOOC Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China)

Abstract: A certain synthetic rubber factory in Gansu province, China has a $30\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ rubber wastewater pretreatment plant, where the contents of COD and pulverized powder in influent are $3\ 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $350\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. Through laboratory test, the influences of various factors on the removal performance of the pretreatment plant are explored. The results show that the optimized ozone oxidation process can meet the requirements that the contents of COD and pulverized powder in effluent are less than $1\ 300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively when the initial pH is 8, ozone production is $1\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$, ozone concentration is $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and the reaction time is 60 min. Through optimizing process operation and equipment parameters, combined with engineering investment and operating cost, the process scheme is determined as collection+slag regulation+dissolved air flotation+rough filtration+ultrafiltration+ozone contact oxidation. The qualified effluent from the renovated pretreatment plant is lifted by a pump into the primary wastewater system for further treatment. This renovation scheme has good promotion and application value.

Key words: ozone oxidation; nitrile rubber production wastewater; process design; pretreatment

丁腈橡胶生产废水具有环状有机物多且成分复杂、可生化性差、高难降解性等特点;拉开粉作为一种负离子表面活性剂常用作橡胶工业的乳化剂和软化剂,当其排入水中后,会与其他污染物在一起形成具有一定分散性的胶体颗粒,对工业废水和生活污水的物化、生化特性都有很大影响,通常要进行预处理。国内拉开粉废水的处理技术报道较少,某石化公司丁腈橡胶装置采用拉开粉作为乳化剂进行生产,冲洗废水中拉开粉含量高,采用石灰混凝沉淀后拉开粉去除率可达到 $45\%\sim 75\%$,但处理后的石灰废渣无法处置,造成二次污染;杨先味等^[1]采用铁碳微电解-Fenton试剂法对拉开粉废水进行实验,可以大幅度降低废水中的拉开粉含量,但是效率不高,床体易板结,造成短路和死区;张媛等^[2]用混凝/微电解/催化氧化工艺预处理含拉开粉的丁腈橡

胶生产废水,反应4 h后B/C可达到0.16,拉开粉去除率达到90%;有部分文献报道橡胶和乳胶废水处理时将 pH 调至弱碱性,借助乳胶凝聚和絮凝作用除去废水中的有害组分^[3]。

相比上述方法,臭氧(O_3)因具有极强的氧化能力(氧化还原电位 $E_0=2.07\text{ eV}$),已被广泛应用于污水的杀菌消毒、除臭和脱色,反应过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 可以最大限度降解有机污染物^[4]。李立春等^[5]采用催化氧化/MBR/臭氧组合工艺处理橡胶生产废水,该生化系统运行稳定,COD稳定在 60 mg/L 以下;游洋洋等^[6]针对橡胶生产废水进行中试实验,结果表明,采用水解酸化/臭氧催化氧化/MBR组合工艺,工艺运行稳定,出水水质可达到本市《污水综合排放标准》(DB 12/356—2008)的二级标准。张圆春等^[7]、张恺扬^[8]、常明等^[9]、王莉^[10]采用超

收稿日期:2024-07-26;修回日期:2025-03-27

基金项目:中海油能源发展股份有限公司资助项目(HFKJ-ZDGG-TJY-2021-04)

作者简介:许洪祝(1997-),男,硕士,助理工程师,研究方向为工业水处理技术研究,xuhzh10@cnooc.com.cn;许跃(1984-),男,学士,工程师,研究方向为工业水处理技术研究,通讯联系人,xuyue5@cnooc.com.cn。

重力设备/ $O_3+H_2O_2$ 工艺对橡胶促进剂生产废水进行降解,在最佳反应条件下,COD 去除率可达到最高,为 90.66%。

与其他方法相比,臭氧氧化技术对废水中难降解有机物具有良好的去除效果,且无二次污染,能耗较低。本文中通过臭氧氧化预处理某合成橡胶厂出水,通过臭氧氧化小试进行了初始 pH、臭氧产量、臭氧浓度和反应时间对去除性能影响实验,对臭氧氧化预处理工艺的效果进行测定;通过实验室小试和现场连续实验,优化最佳工艺运行和装置参数,确定丁腈橡胶废水臭氧氧化预处理工艺方案,实现合成橡胶厂废水出水 COD $\leq 1\ 300$ mg/L,拉开粉含量 ≤ 50 mg/L 的预处理排放要求。

1 项目概况

1.1 进出水水质概况

丁腈橡胶是某合成橡胶厂的主导产品之一,产

品主要用于生产耐油胶管、密封制品及电线等。其产生的废水具有酸性、固体物含量和有机物浓度高的特点,废水中含有大量难生物降解的有机物,是因为在制胶过程中使用了凝固剂等,进出水水质指标如表 1 所示。

表 1 进出水水质指标

项目	COD/ ($mg\cdot L^{-1}$)	pH	拉开粉/ ($mg\cdot L^{-1}$)	悬浮物/ ($mg\cdot L^{-1}$)	丙烯腈/ ($mg\cdot L^{-1}$)	石油类/ ($mg\cdot L^{-1}$)
进水	≤ 3500	6~9	≤ 350	≤ 500	≤ 50	≤ 100
出水	≤ 1300	6~9	≤ 50	≤ 200	≤ 30	≤ 50

1.2 工艺流程及原理

本装置设计规模 $30\ m^3/h$,采用收集+隔渣调节+溶气气浮+粗滤+超滤+臭氧接触氧化工艺处理技术,如图 1 所示,对硬胶污水实现降低悬浮物、COD_{Cr} 以及拉开粉含量的目的。新建装置出水监测合格后通过泵提升提至一级污水系统进行进一步处理。

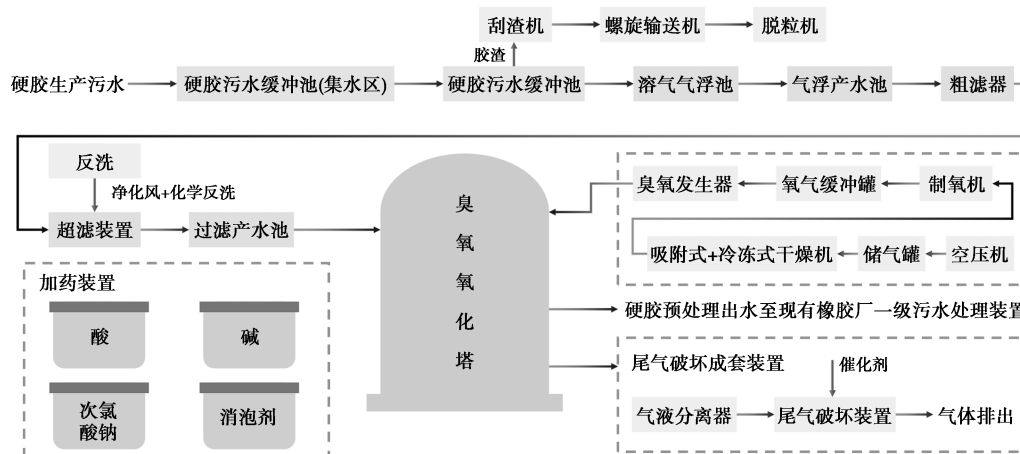


图 1 橡胶生产废水处理工艺流程

生产装置来水自流至硬胶污水缓冲池(收集区),经污水提升泵提升至硬胶污水缓冲池。硬胶污水缓冲池内,污水中的细小胶粒密度比水轻,浮力作用下浮至水面,并不断聚集交联,在水面形成较厚的胶渣,被刮渣机的移动刮板刮至渣槽,并通过螺旋输送机送至胶粒脱水机。硬胶污水缓冲池出水经泵提升至溶气气浮,在微小气泡带动下,将残留的更小胶粒带至水面,经刮渣后排硬胶污水缓冲池(收集区)。气浮出水自流至气浮产水池,经泵提升,依次通过粗过滤和精过滤去除细小胶粒,进入过滤产水池,经过“气浮+过滤”后的废水去除水中大部分 SS 后,经泵提升至臭氧氧化塔,通过臭氧的强氧化作用,可有效、彻底去除污水中的拉开粉和 COD。产水自流至污水提升池,与界外其他污水混合后再经

泵送入后续污水处理单元。

1.3 臭氧氧化塔设计

臭氧发生系统包含制氧单元、臭氧发生单元、尾气破坏单元以及相配套的仪表。臭氧塔供水泵材质采用 HT200 内衬聚全氟乙丙烯,使用石墨/碳化硅机械密封。氧气产量 $101\ m^3/h$,氧气体积分数 85%~90%,2 套;螺杆空压机装机功率 $190\ kW/3-50\ Hz-6\ kV$,2 台;臭氧发生装置 2 套,单套重量 $5\ 000\ kg$,臭氧产量 $15\ kg/h$,臭氧浓度 $148\ mg/L$,装机功率 $160\ kW/3-50\ Hz-380\ V$;尾气破坏装置处理能力 $30\ kg/h$,1 套。

臭氧氧化装置采用塔式结构,尺寸 $2\ 800\ mm\times 10\ 000\ mm$,2202 双相钢材质,下进水上出水形式,塔内装有鲍尔环填料 $10\ m^3$,实现臭氧均匀分布,增

强臭氧传质效率,提高氧化效率。为保证臭氧氧化在中性环境中进行,通过在线监测出水 pH 连锁碱加药泵,控制 pH 在合适范围。

2 结果与讨论

2.1 臭氧氧化小试实验

2.1.1 初始 pH 对 COD 去除率的影响

臭氧氧化主要以 O_3 与有机物直接氧化,对有机物选择性较强,为加快氧化过程常使用催化剂促进 O_3 分解生成强氧化性物质 $\cdot OH$ ^[11],但过多的催化剂不仅会影响反应器内部的流化状态,导致气液固三相接触不充分,还会增加经济成本;该橡胶厂污水 COD 的预处理要求为 $\leq 1\ 300\ mg/L$,不需要投加催化剂即可达到要求。如图 2 所示,过酸和过碱条件下 COD 去除率分别只有 14% 和 9%;酸性条件下,臭氧主要通过直接氧化降解水中的污染物分子,降解速率较慢。 OH^- 是臭氧分解的链反应的引发剂,在一定条件下先生成中间自由基 $HO_2\cdot$ 或 HO_2^- ,随后进一步氧化产生 $\cdot OH$;当初始 $pH > 8$ 时,羟基的生成量降低,不利于臭氧分子的吸附;羟基自由基由于浓度较高发生碰撞而引起猝灭的概率增大,从而使自由基链式反应传递受阻。当初始 $pH = 8$ 时,出水 $COD = 1\ 200\ mg/L$,去除率最高为 66%,溶液中的 OH^- 浓度增大,臭氧分子分解产生 $\cdot OH$ 的速度逐渐加快,从而提高了污染物的降解速率,可满足工艺要求;初始 pH 为 8 时对 COD 的处理效果最好, pH 为 2 时次之, pH 为 12 时最差,说明当体系呈碱性时,生成的强氧化性自由基没有选择对有机物进行降解,其中包括生成的中间产物,同时氧化中间产物消耗了一部分臭氧,使得 COD 的去除效果下降;因此臭氧氧化降解丁腈橡胶废水的最佳初始 $pH = 8$ 。

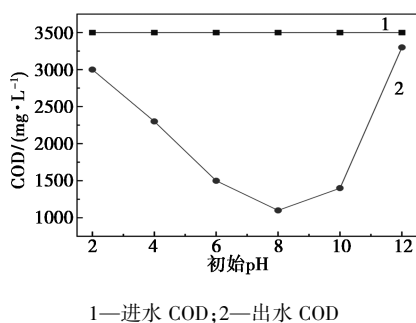


图 2 初始 pH 对 COD 去除率的影响

2.1.2 臭氧浓度对 COD 去除率的影响

考察臭氧浓度对有机物去除率的影响,实验条件:臭氧产量 $1\ kg/(h \cdot m^3)$,废水处理量 $1.5\ L$,初始

$pH = 8$ 。臭氧浓度对 COD 去除率的影响如图 3 所示。当臭氧浓度从 $5\ mg/L$ 升高到 $20\ mg/L$ 时,COD 去除率从 26% 提高到 69%,COD 含量降低到 $1\ 200\ mg/L$,这是因为臭氧质量浓度的提高,体系中的 O_3 分子及产生的自由基浓度提高,升高了 O_3 分子与废水的传质系数,在一定程度上提高了体系的反应活性,使得有机物的降解速率提高;随后提高臭氧浓度至 $30\ mg/L$,COD 去除率无明显提高,可归因于当臭氧浓度超过一定限值后,反应体系中过多的 O_3 分子更易与废水中的絮体反应,使得 O_3 利用率降低;此外臭氧在水中的饱和浓度有限,过量的臭氧会降低臭氧的利用率,进而加大运行成本。可以说明反应体系中臭氧浓度对 COD 去除率并不呈正相关,一定量的臭氧会有一个可达到最佳 COD 去除率的阈值,当超过这个阈值时,继续增加臭氧浓度也不会提高有机物的降解效率。因此结合实验结果和经济性,选用 $20\ mg/L$ 为最佳的臭氧浓度。

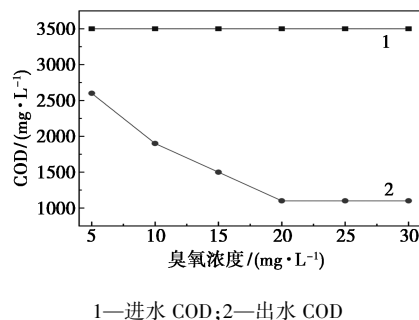


图 3 臭氧浓度对 COD 去除率的影响

2.1.3 反应时间对 COD 去除率的影响

在臭氧产量 $1\ kg/(h \cdot m^3)$,废水处理量 $1.5\ L$,初始 $pH = 8$,臭氧浓度 $20\ mg/L$ 条件下,考察反应时间对反应的影响,结果如图 4 所示。在最初的 $60\ min$ 里,反应速率与臭氧浓度呈正相关关系,COD 去除率最高为 66%,含量为 $1\ 200\ mg/L$;此后延长反应时间至 $120\ min$,臭氧浓度不变,反应效果未有明显变化,说明有机物的臭氧化是分阶段进行的,各阶

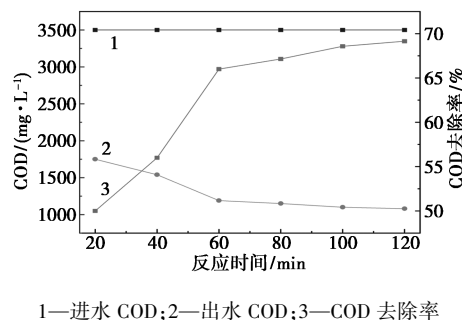


图 4 反应时间对 COD 去除率的影响

段的反应计量比和反应级数均不同;在反应初期,臭氧浓度对反应起促进作用,反应的活化能较低,反应时间成为制约因素,并影响着反应速率;随着反应的进行,活化能增大,氧化变得困难,化学反应控制的趋势越来越明显。因此把臭氧氧化最佳反应时间控制在 60 min。

2.2 中试连续运行实验

本次臭氧氧化中试实验连续运行 15 d,每天进行取样检测。实验设置橡胶污水进水流量为 $1 \text{ m}^3/\text{h}$,初始 pH 为 8,臭氧产量为 $1 \text{ kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^3)$,臭氧浓度为 $20 \text{ mg}/\text{L}$,反应时间为 60 min;监测点为臭氧塔出水口,检测项目为 COD、拉开粉、pH、丙烯腈、悬浮物和石油类。通过板式换热器为臭氧发生器提供冷却水,在发生器机柜界面内控制装置运行。

中试实验连续运行期间,进水拉开粉含量为 $178\sim 313 \text{ mg}/\text{L}$,COD 为 $2\ 350\sim 2\ 770 \text{ mg}/\text{L}$,臭氧塔出水拉开粉含量为 $30.0\sim 51.5 \text{ mg}/\text{L}$,COD 为 $682\sim 1\ 440 \text{ mg}/\text{L}$;连续运行的前 3 d 拉开粉和 COD 含量均超标,但超标数值不大,可以通过优化工艺过程保证达标。

2.3 降解产物分析

臭氧在水中的直接氧化与有机物分子结构中的不饱和键基团的亲核性程度及电子云密度密切相关,直接氧化反应对有机物的选择性较高,有机物可被臭氧氧化为羧酸等;间接氧化作用是指臭氧在碱性环境下,产生的 $\cdot\text{OH}$ 可以无选择地将污染物降解为小分子物质,此阶段属于自由基链式反应。

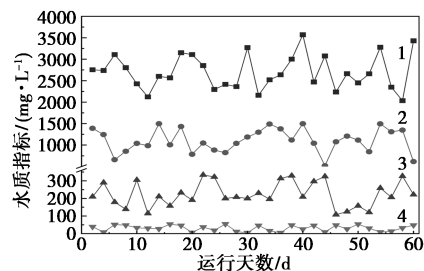
对橡胶废水进出水进行气相色谱检测分析,进水主要为醛类、酮类、带有磺酸基团的拉开粉,还含有吡嗪等杂环类物质,此为可生化性差的主要原因^[12]。从出水的分析结果可看出,醛类、酮类和杂环类物质明显减少,表明臭氧氧化能够高效降解橡胶废水中的有机物,主要降解产物为 NO_3^- 、 CO_2 和 H_2O 等小分子无机化合物。

这与前期小试结果基本一致,反应前期在臭氧的作用下,废水中结构稳定的大分子物质(醛类、酮类、磺酸基团)分解为小分子物质,臭氧和 $\cdot\text{OH}$ 等物质主要攻击有机物的共轭结构,拉开粉中的发色集团被破坏,同时伴随着中间产物的生成,表现为 COD 含量升高;反应后期,有机物进一步矿化成羧酸类等小分子物质,臭氧塔中的 pH 从刚开始的 $8\sim 9$ 下降至 $2\sim 3$ 也说明反应后期有酸类物质的生成,表现为有机物浓度降低,COD 大幅度降低,此阶段臭氧氧化与疏水性物质中的不饱和官能团发生反

应,碳碳双键等不饱和键不断减少,改变物质结构,产生的共轭效应也不断减少^[13];此阶段虽然没有完全去除水中有机物,但已经达到 $\text{COD}\leq 1\ 300 \text{ mg}/\text{L}$,拉开粉含量 $\leq 50 \text{ mg}/\text{L}$ 的要求,其中的中间产物用后续生化单元进行继续降解。

2.4 臭氧氧化体系调试运行

通过前期调研开展水质分析,明确污染物成分,小试试验达到了相关要求,为工程化应用确定工艺参数。在此基础上指导现场运营,该橡胶厂自 2023 年 11 月完成调试开始试运行阶段,试运行时间 90 d,截至目前已稳定运行 60 d,实际进出水水质如图 5 所示。由于设备及系统均处于调试阶段,前期 COD 出现超标现象,其他时段各项出水指标均优于设计出水水质。



1—进水 COD;2—出水 COD;3—进水拉开粉;4—出水拉开粉

图 5 橡胶厂生产废水运行情况

2023 年 11 月—2024 年 1 月监测出水 COD 平均值为 $1\ 107 \text{ mg}/\text{L}$,拉开粉含量平均值为 $30.7 \text{ mg}/\text{L}$,出水水质变化不大。

臭氧氧化运行时的臭氧浓度和产量是调试阶段的重要组成部分,应根据实际进出水水质不断调整臭氧产量;此外,为保证臭氧氧化在中性环境中进行,需要控制 $\text{pH}=8\sim 9$ 下反应。考虑到臭氧发生器的臭氧出气压力为 0.1 MPa ,臭氧塔的有效水深应不得超过 10.0 m ,结合试验结果,臭氧塔的有效水深在 $7.0\sim 10.0 \text{ m}$ 较好。本方案设计的臭氧塔有效高度为 10 m ,一方面可以延长臭氧在废水中的停留时间,提高体系的氧化能力;另一方面,由亨利定律可知,在较高的出水高度条件下,会增加气体在废水内的压力,从而增加臭氧的溶解度,保证臭氧与废水中的有机污染物充分接触,进而提高处理效果^[14]。此外,在臭氧塔旁侧设置喷淋,不仅能提高臭氧利用率,也能提高废水处理效果^[15]。

污水处理工艺中应用在线仪表和 DCS 自控系统,来确定运行方案、工艺参数调整、预测运行过程中可能出现的问题及采取的防范措施。运行结果表

明,该工艺可以有效处理丁腈橡胶废水,保证工艺稳定运行。

3 成本分析

本工程总投资 1 735 万元,包括建筑工程、设备采购等直接投资 1 500 万元,设计费、调试费、安装费等间接投资 235 万元。实际运行成本主要由人工费和电费组成。吨水运行人工费用为 0.12 元;吨水电价为 0.41 元;不可预见费用 1.21 元/m³;胶粒外运费用 0.11 元/m³;处理过程无需添加药剂也不会产生污泥等需要处置的二次污染,因此丁腈橡胶废水吨水运行成本为 1.85 元。

4 结论

(1)通过实验室分析结果可知,反应条件在初始 pH=8,臭氧产量 1 kg/(h·m³),臭氧浓度 20 mg/L,反应时间 60 min 下 COD 和拉开粉的去除效果最佳,含量分别能达到 1 300、50 mg/L 以下,满足该橡胶厂的实际要求。

(2)根据前期实验和橡胶厂水质特征及进出水浓度要求,确定工艺为收集+隔渣调节+溶气气浮+粗滤+超滤+臭氧接触氧化,在 60 d 内运行稳定,COD≤1 300 mg/L,拉开粉含量≤50 mg/L,Cl⁻≤300 mg/L,丙烯腈≤30 mg/L,石油类≤50 mg/L,对同类型橡胶废水处理建设具有借鉴意义,填补了国内臭氧氧化预处理丁腈橡胶废水的空白。

参考文献

- [1] 杨先味,马平生,赵瑛,等.微电解-Fenton 试剂氧化处理硬丁腈橡胶废水[J].水处理技术,2009,35(8):76-79.
- [2] 张媛,赵瑛,何琳,等.用混凝-微电解-催化氧化工艺预处理含拉开粉的丁腈橡胶废水[J].合成橡胶工业,2010,33(1):5-10.
- [3] 康同森,徐素琴,林雯.钙离子去除丁腈橡胶凝聚洗涤水中的拉开粉[J].兰化科技,1984,(4):237-241.
- [4] 宋可可,陈建铭,宋云华.锌镁铝类水滑石催化臭氧氧化降解吡啶废水的工艺研究[J].北京化工大学学报:自然科学版,2021,48(2):8-15.
- [5] 李立春,张国亮,许丹宇,等.Fenton/MBR/臭氧组合工艺处理丁苯橡胶废水[J].中国给水排水,2017,33(2):87-89,95.
- [6] 游洋洋,卢学强,许丹宇,等.催化氧化/组合生化工艺处理丁苯橡胶废水的中试[J].中国给水排水,2015,31(19):61-63,67.
- [7] 张圆春,赵增兵,陈波,等.超重力/O₃+H₂O₂ 工艺处理橡胶促进剂 M 废水研究[J].工业水处理,2019,39(12):55-58.
- [8] 张恺扬.天然橡胶加工废水深度处理回用工程实例[J].工业用水与废水,2016,47(2):62-65.
- [9] 常明,谭中侠.丁苯橡胶工业废水处理工程实例[J].工业用水与废水,2012,43(3):62-70.
- [10] 王莉.催化氧化-絮凝沉淀处理橡胶助剂废水工程实例[J].化学工程与装备,2009,6(6):138-140.
- [11] 李敏.Mn(II)@γ-Al₂O₃ 催化臭氧氧化石化二级出水的应用研究[D].北京:中国环境科学研究院,2022.
- [12] 周洪政,刘平,张静,等.微气泡臭氧催化氧化-生化耦合处理难降解含氮杂环芳烃[J].中国环境科学,2017,37(8):2978-2985.
- [13] 王吉坤,李阳,陈贵锋,等.臭氧催化氧化降解煤化工生化进水有机物的实验及机理[J].化工进展,2021,40(10):5837-5844.
- [14] 赵延兴,王宪,姚晓宇,等.流体汽液相平衡混合规则研究进展[J].化工学报,2019,70(6):2036-2050.
- [15] 杨洪新,马文静,姜雪松,等.臭氧催化氧化工艺设备优化中试研究[J].中国给水排水,2021,37(21):89-93.■
- [16] 杨先味,马平生,赵瑛,等.微电解-Fenton 试剂氧化处理硬丁腈橡胶废水[J].水处理技术,2009,35(8):76-79.
- [17] Gao X, Chen H, Wei L, et al. Performance assessment of a hydrothermal treatment-based sewage sludge-to-electricity system integrated with a coal-fired power plant [J]. Energy Conversion and Management, 2024, 300: 117957.
- [18] 李玉环.污泥活性炭的制备及其在污水中的应用研究[D].呼和浩特:内蒙古工业大学,2018.
- [19] Shi T, Abdul Moktadir M, Ren J, et al. Comparative economic, environmental and exergy analysis of power generation technologies from the waste sludge treatment [J]. Energy Conversion and Management, 2023, 286: 117074.
- [20] Zhang C, Liu C, Wang S, et al. Thermo-economic comparison of sub-critical organic Rankine cycle based on different heat exchanger configurations [J]. Energy, 2017, 123: 728-741.
- [21] Li T, Wang J, Chen H, et al. Performance analysis of an integrated biomass-to-energy system based on gasification and pyrolysis [J]. Energy Conversion and Management, 2023, 287: 117085.■

(上接第 242 页)

- [13] Nizamuddin S, Baloch H A, Griffin G J, et al. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 73: 1289-1299.
- [14] Peng C, Zhai Y, Zhu Y, et al. Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: Char properties, combustion behavior and thermal characteristics [J]. Fuel, 2016, 176: 110-118.
- [15] Cavali M, Libardi Junior N, de Sena J D, et al. A review on hydrothermal carbonization of potential biomass wastes, characterization and environmental applications of hydrochar, and biorefinery perspectives of the process [J]. Science of the Total Environment, 2023, 857: 159627.
- [16] Aragon-Briceño C, Požarlik A, Bramer E, et al. Integration of hydrothermal carbonization treatment for water and energy recovery from organic fraction of municipal solid waste digestate [J]. Renewable Energy, 2022, 184: 577-591.