

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017090501

俞盈, 韩兰芳, 姜晓满. 水热炭的制备、结构特征和应用[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1232-1244.

YU Ying, HAN Lanfang, JIANG Xiaoman. Production, properties and environmental application of hydrochar[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1232-1244.

## 水热炭的制备、结构特征和应用

俞 盈\* 韩兰芳 姜晓满

(北京师范大学环境学院水环境模拟国家重点实验室, 北京, 100875)

**摘 要** 随着能源与资源的日益短缺, 实现生物质的转化和利用尤为关键. 水热炭化技术为实现生物质的转化提供了契机, 不同于传统的热化学处理方法 (例如慢热解法), 水热炭化法可以在不需要干燥预处理的情况下直接处理湿润的生物质原料且反应温度较低, 近年来引起了学术界的极大关注. 本文重点概述了水热炭的制备、材料结构功能特性以及在改变土壤性质、碳固定、污染修复等方面的应用进展, 并总结了水热炭在当前研究过程中面临的挑战和需要重点关注的问题, 力图水热炭在农业上的应用和推广提供一定的思路.

**关键词** 水热炭, 制备, 结构, 环境应用.

### Production, properties and environmental application of hydrochar

YU Ying\* HAN Lanfang JIANG Xiaoman

(State Key Laboratory of Water Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing, 100875, China)

**Abstract:** With the shortage of energy and resources, it is critical to achieve the efficient transformation and utilization of biomasses. Hydrothermal carbonization technology (HTC) is a technique which can fulfill this goal. Unlike traditional thermo-chemical technologies (e.g., slow dry pyrolysis), HTC can process wet biomasses without any pre-drying treatment and requires relatively low reaction temperature, and thus has attracted considerable research attention in recent decades. This article reviewed the preparation, physicochemical properties of hydrochar, and summarized its major environmental applications such as soil properties modifications, carbon sequester, pollution remediation and so on. Finally, main challenges for current research and potential issues which should be given further attentions were proposed. This study would shed some lights on the wider application of hydrochar in agriculture.

**Keywords:** hydrochar, preparation, properties, environmental application.

近年来, 随着世界总人口的持续增长, 以此所带来的化石燃料的消耗需求面临巨大的压力. 一方面化石燃料具有不可再生性, 存在储量枯竭的危险; 另一方面, 使用化石燃料所引起的全球气候变化、碳排放问题也越来越引起人们的关注. 解决这些问题的有效途径之一, 就是寻找清洁绿色的可再生能源来替代人们对化石燃料的依赖, 从根本上减少化石燃料的使用<sup>[1-2]</sup>.

生物质作为一种可再生能源, 可以转化为任何形式的燃料, 包括固体、液体和气体. 通常生物质是指从活的有机体中获取的木质纤维素<sup>[3]</sup>, 而广义的生物质材料也包含动物、固体生活垃圾等非木质纤维素

2017 年 9 月 5 日收稿 (Received: September 5, 2017).

\* 通讯联系人, E-mail: yuying@bnu.edu.cn

Corresponding author, E-mail: yuying@bnu.edu.cn

材料<sup>[4]</sup>. 由于其在地球上分布广泛,用途众多,被视为是一种全球范围内具有巨大开发潜力的绿色可再生能源<sup>[5]</sup>. 即便如此,由于生物质存在密度、热值低,水分含量高的特点,且具有较高的挥发性及碱金属、碱土金属组分,很大程度上影响了其作为生物原料的可利用程度<sup>[6-8]</sup>. 此外,不同生物质之间的物理、化学、能量密度差异导致其在原料处理、运输、储存和定型上缺乏统一的操作标准,效率十分低下. 因此,有必要对其进行预处理以提高后续的能源利用效率. 常见的预处理过程可分为热化学预处理和生物预处理两类,前者包括烘焙、热裂解、气化等,后者包括厌氧消化、发酵等. 由于化学预处理具有反应时间短,转化效率高的特点,近年来被广泛应用于水热炭的制备中.

水热炭是将生物质进行水热碳化(HTC)处理所得到的一种均质、疏水、能量密集、包含微米或纳米尺寸炭球的多孔结构固体<sup>[9-10]</sup>. 相对于生物质原料,水热炭展现出更好的燃料特性,如碳含量更高、氧含量更低、疏水性更强、热值(HHV)和能量密度(ED)更高<sup>[11-13]</sup>. 最早的关于水热炭化的描述始于1913年,是一种由Friedrich Bergius<sup>[14]</sup>发现的天然煤化过程. 此后Antoniotti对其进行了进一步的开发<sup>[15]</sup>. 在后来的几十年里,人们运用该方法进行有机材料的水热降解时发现,在反应过程中还伴有液态和气态燃料的产生. 现如今,人们对水热炭的研究更多的倾向于水热炭的生产,并将其应用于工业(精细化学品生产)<sup>[16]</sup>、农业(土壤改良剂)<sup>[17-19]</sup>、能源(固体燃料、液体燃料、生物油)<sup>[10,20]</sup>、材料(碳纳米材料)<sup>[21]</sup>、环保(重金属、有机污染物吸附)<sup>[22-23]</sup>等多个领域.

本文将从制备工艺,理化性质以及主要的环境应用等方面对水热炭进行系统综述,力图为水热炭的应用和推广提供一定的理论指导作用.

## 1 水热炭的制备

水热炭的制备工艺称为Hydrothermal Carbonization(HTC),是一种将生物质转化为高含碳量固体燃料(水热炭)、高附加值液体化合物的热化学处理方法<sup>[24-30]</sup>. 在处理过程中,湿的生物质需要在高温(180—260 °C)、高压(2—6 MPa)密闭的系统中经过一段时间(5—240 min)的热化学反应,包括水解、脱水、脱羧、缩合、聚合和芳构化等<sup>[10]</sup>. 整个过程需要水的参与,因此也被称为湿烘焙法<sup>[31-32]</sup>. 由于水热碳化方法本身在有水的条件下进行,对原料的水分含量没有限制,因此制备过程不需要进行脱水前处理,这一独特优势使得水热炭化相对于慢热解、干燥烘焙等常规热化学处理工艺更加的经济<sup>[33]</sup>,是一种极具发展前景的高功能材料制备技术<sup>[32]</sup>. 产物主要有两种,分别是水热炭(固体)、工艺水(液体),另外还有少量小分子气体(主要是CO<sub>2</sub>)<sup>[9]</sup>. 其中水热炭的产出率约为40%—70%,各产物的性质和比例与反应条件密切相关,其中反应时间和温度是最重要的影响因素<sup>[34]</sup>. 在HTC工艺中,水热炭是以泥浆形式被制备出来的,因此在成为燃料之前还需要进行一系列的后续处理<sup>[35-36]</sup>,比如挤压、过滤、日晒或烘干等. 为了减少烘干过程所消耗的能量,缩短烘干时间,一般会先采用挤压等方式将产物的含水量降到50%以下<sup>[37]</sup>.

为了丰富水热炭的功能,人们还会在制备过程中掺杂其他材料来改变水热炭的性质. 一般从水热炭的结构和理化性质两方面着手. 一方面可以通过加入碱、盐等物质来增加水热炭的比表面积和孔隙度,以提高水热炭的吸附性能. 另一方面,人们通过加入各种磁性材料、金属纳米颗粒等对水热炭进行杂化处理制备出磁性复合材料. 不仅可以增加水热炭对各种污染物的吸附能力,还可以方便通过外部磁场来分离磁性水热炭,为吸附材料的再循环打下基础.

水在水热炭的制备中扮演着至关重要的角色. 在自然界,水的临界点为374 °C,22.1 MPa,温度在100—374 °C之间的液态水(压力高于相应温度对应的饱和压力)称为亚临界水,而温度压力分别同时超过374 °C和22.1 MPa时的水称为超临界水. 亚临界水保持液体状态,但极性却随温度升高而降低. 200 °C时水的介电常数与甲醇相似,300 °C时与乙腈相似,370 °C时与二氯甲烷相似,而500 °C的时候则与环己烷相似<sup>[38]</sup>. 根据相似相溶原理,极性降低有利于生物质中有机质在水中的溶解. 而在超临界状态下,水的性质与室温或亚临界状态下完全不同. 水的密度急剧下降,介于水蒸气和液体之间. 这种情况主要发生在气体燃料(如氢气)的生产过程中<sup>[39-40]</sup>. HTC工艺中由于存在亚临界水,反应机理通过水解引发,因此它降低了半纤维素和纤维素的活化能水平,有助于提高这些聚合物降解和解聚成水溶性产物的速率. 通常生物质中含有不同类型的无机元素,这些无机元素大多为碱金属和碱土金属如钙(Ca)、镁

(Mg)、磷(P)、钾(K)、钠(Na)、硫(S)、铁(Fe)等<sup>[41]</sup>,在生物质燃烧过程中以氧化态的形式在灰份中保留下来,可能造成反应器结渣,结垢,腐蚀等.而在 HTC 工艺中由于液体副产物中含有乙酸,能够溶解和浸出这些无机化合物,降低固体产物的总灰分<sup>[42]</sup>,这一优点是其他热预处理方式所不具备的<sup>[43-44]</sup>.此外,HTC 工艺可以将有机氯转化为无机氯,从而减小高氯含量的物质在反应过程中对反应器腐蚀,并减少二噁英的形成<sup>[45]</sup>.在 HTC 工艺中,生物质降解产物进入水中,形成酚类、有机呋喃类物质,如甲酸、乙酸、乙酰丙酸和 2,5-羟甲基糠醛(HMF)等<sup>[46]</sup>.其中乙酰丙酸是制造化学品和材料的关键原料,而 2,5-羟甲基糠醛(HMF)是一种重要的多功能化学品,可以用来制造二甲基呋喃,取代石油.该物质在某种程度上比乙醇更适合用作液体燃料<sup>[47]</sup>.

在 HTC 工艺运行中,水以干生物质质量 4—12 倍的比例加入到系统中<sup>[48]</sup>.这样规模的持续用水量,给水热炭的工业化生产带来巨大的挑战.为提高系统整体效率,降低生产成本,工艺水循环至关重要.通过循环,不仅可以有效降低工艺水外排所带来的热能损耗<sup>[49]</sup>,还可以使反应过程中生成的乙酸等有机酸回到系统中,并作为催化剂催化反应过程,降低水热反应所需的压力和温度要求;同时工艺水中溶解的糖类物质也可以在循环过程中富集沉积在水热炭的多孔结构中,这就意味着产物的能量密度得以提高<sup>[50]</sup>.

HTC 工艺产生的废水中含有大量的有机和无机化合物,除甲酸、乙酸等容易通过厌氧消化去除的物质外,还存在苯酚等难去除且对微生物有抑制作用的物质,还有可能包含持久性有机污染物<sup>[51]</sup>.因此必须避免将废水直接排放到河流、土壤等环境系统中,而是需要经过有效的处理.而工艺水的回用能有效减少废水排放量,降低处理成本,这也是工艺水循环的重大优势之一.

## 2 水热炭的结构特征

### 2.1 组分特征

表 1 显示了生物质原料与通过 HTC 工艺处理的水热炭的成分分析.与生物质原料相比,通过 HTC 工艺生产的水热炭的灰分含量显著降低.其主要原因是灰分主要由生物质中的碱金属、碱土金属等无机元素氧化而成,而在 HTC 工艺中存在水,这些无机元素能够溶于其中并被带出系统外,从而导致灰分的减少<sup>[50]</sup>.此外由于亚临界水的存在,部分生物质聚合物(主要是半纤维质)发生水解,使得固体产物的质量损失较其他处理方式大<sup>[55-56]</sup>.在生物质聚合物中,木质素的高位发热量,也称高热值(HHV)最高,约为  $26 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,其次是纤维素和半纤维素,约为  $17\text{—}18 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[57]</sup>.因此从生物质中去除半纤维素能够增加产物的能量密度.由于在 HTC 反应中,半纤维素和纤维素发生降解的温度从  $160\text{—}180 \text{ }^\circ\text{C}$  开始,而大部分木质素则在临界点温度附近开始发生降解<sup>[32,58]</sup>.因此随着反应时间和温度的增加,能量密度增加.另外水热炭在生产过程中会产生一系列 HHV 高的中间体,例如 2,5-羟甲基糠醛(HMF),其 HHV 值为  $22.06 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,这类物质在水热炭的多孔表面富集沉积,同样有助于提高水热炭的能量密度.此外,生物质聚合物对材料的疏水性能有很强影响.生物质中的半纤维素具有强大的吸水能力,亲水性强;而木质素则几乎不吸水,疏水性强<sup>[59]</sup>.在 HTC 反应中,随着温度的升高,半纤维素和纤维素率先开始发生分解,而木质素发生降解的温度却较高,在临界点附近.因此随着生物质原料中半纤维素组分的减少(或木质素含量的分数增加),材料的疏水性提高,这一特点能延长水热炭的自体储存时间,而且没有生物降解的风险.

为了比较元素组成的变化,原料、水热炭、烟煤、褐煤和无烟煤的 H/C 和 O/C 原子比的关系如图 1 所示.O/C 和 H/C 原子比是评价燃料品质的一个重要指标,大体上,O/C 和 H/C 值低的燃料在燃烧时产生的烟雾和水汽较少且能量损失也低<sup>[32,60]</sup>.从图中可以看到,水热炭的 H/C、O/C 比都较原料有明显降低,且随着反应温度的升高( $220\text{—}300 \text{ }^\circ\text{C}$ ),O/C、H/C 比从 0.8 和 1.69 下降到 0.23 和 0.83,固体产率从 46.4%下降到 40.0%<sup>[61-62]</sup>,这暗示了水热炭作为优质燃料的潜力.

表 1 生物质原料及水热炭的物化性质对比  
Table 1 Comparison of physico-chemical properties of biomass and hydrochar

来源 feedstock	原料 Biomass					水热炭 Hydrochar					参考文献 references	
	灰分 Ash/%	氢碳比 H/C ratio	氧碳比 O/C ratio	高热值 HHV / ( $\text{mJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	反应温度 hydrothermal temperature/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间 Hydrothermal/ h	灰分 ash/%	氢碳比 H/C ratio	氧碳比 O/C ratio	高热值 HHV/ ( $\text{mJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )		固体产率 Mass yield/%
棕榈空果串	3.0	1.65	0.68	19.45	150	0.3	4.01	1.43	0.65	20.01	76	[10]
					250	0.3	4.16	0.92	0.563	22.07	62	[10]
					350	0.3	4.32	0.75	0.33	27.2	49	[10]
桉树锯末	0.62	1.47	0.71		250	2	0.54	0.81	0.27		40.00	[52]
大麦秆	4.30	1.45	0.66		250	2	0.43	0.86	0.21		37.00	[52]
					175	0.5	0.11	1.44	0.62	20.40	88.00	[53]
	0.23	1.49	0.65	19.94	200	0.5	0.12	1.40	0.59	21.00		[53]
					225	0.5	0.14	1.24	0.49	22.50	70.00	[53]
桦木	0.28	1.56	0.68	20.42	175	0.5	0.09	1.55	0.67	20.50	79.5	[53]
					200	0.5	0.09	1.45	0.62	20.60		[53]
					225	0.5	0.13	1.24	0.49	22.50	58	[53]
					190	2	11.65	1.37	0.39	25.40	71.80	[14]
					190	6	8.71	1.29	0.34	26.40	55.70	[14]
					190	10	10.41	1.33	0.33	27.00	65.00	[14]
					230	2	12.38	1.26	0.24	29.70	60.40	[14]
	11.45	1.58	0.55	22.30	230	6	13.29	1.20	0.16	32.60	49.50	[14]
					230	10	13.21	1.18	0.14	33.30	49.30	[14]
					270	2	13.10	1.13	0.12	33.80	41.30	[14]
					270	6	14.57	1.16	0.10	35.20	43.40	[14]
					270	10	14.26	1.13	0.09	35.70	40.20	[14]
					220	0.5	6.20	1.01	0.37	24.70	76.60	[32]
					250	0.5	5.00	0.93	0.30	26.70	65.70	[32]
	8.10	1.41	0.71	18.40	300	0.5	4.30	0.97	0.21	29.40	65.00	[32]
					350	0.5	4.90	0.74	0.21	28.70	55.78	[32]
					375	0.5	8.60	0.66	0.15	30.60	59.00	[32]
桉树叶	10.50	1.59	0.72	18.90	220	0.5	7.30	1.20	0.38	25.30	87.34	[32]
					250	0.5	6.90	1.05	0.37	25.00	61.12	[32]

续表1

来源 feedstock	原料 Biomass					水热炭 Hydrochar					参考文献 references	
	灰分 Ash/%	氢碳比 H/C ratio	氧碳比 O/C ratio	高热值 HHV / ( $\text{mJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	反应温度 hydrothermal temperature/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间 Hydrothermal/ h	灰分 ash/%	氢碳比 H/C ratio	氧碳比 O/C ratio	高热值 HHV/ ( $\text{mJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )		固体产率 Mass yield/%
桉树叶					300	0.5	7.10	1.05	0.25	28.70	61.32	[32]
				350	0.5	9.90	1.01	0.22	29.40	47.84		[32]
				375	0.5	14.20	0.80	0.21	28.70	42.78		[32]
干树叶				200	0.5	13.64	0.12	1.42	16.81	70.98		[20]
				210	0.5	15.89	0.13	1.16	17.66	63.13		[20]
		11.08	0.12	16.42	220	0.5	21.04	0.12	1.15	18.98	61.12	[20]
				230	0.5	11.08	0.12	1.37	18.10	63.43		[20]
				240	0.5	19.19	0.12	1.11	19.98	67.41		[20]
				250	0.5	17.46	0.11	1.14	18.29	57.39		[20]
				200	0.5	26.40	0.13	0.97	17.40	93.50		[54]
固体废纸张				200	2	24.10	0.11	0.77	16.80	82.40		[54]
				250	0.5	36.60	0.12	0.64	18.00	66.70		[54]
		24.30	0.15	16.10	250	2	39.10	0.10	0.45	18.90	56.60	[54]
				300	0.5	46.10	0.11	0.37	20.70	52.50		[54]
				300	2	39.50	0.09	0.36	21.00	48.10		[54]
厌氧消化后的废纸张				200	0.5	43.40	0.14	0.76	16.50	88.10		[54]
				200	2	45.00	0.12	0.59	16.50	78.10		[54]
				250	0.5	44.60	0.13	0.64	16.30	78.10		[54]
		36.70	0.13	15.70	250	2	47.40	0.09	0.51	15.80	72.60	[54]
				300	0.5	53.60	0.11	0.46	17.20	75.30		[54]
				300	2	59.50	0.09	0.40	18.10	73.40		[54]

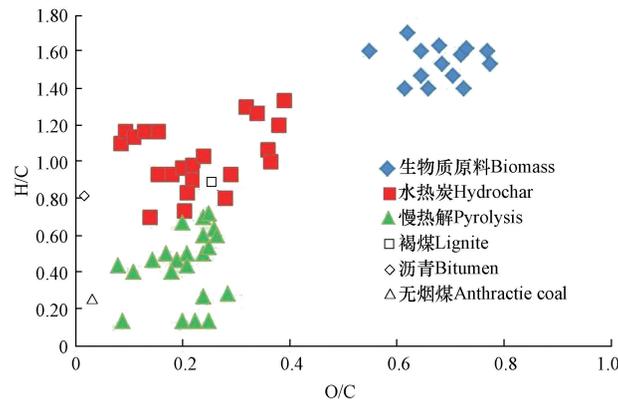


图1 生物质原料、水热炭、慢热解生物炭、褐煤、沥青和无烟煤的 O/C 和 H/C 原子比<sup>[50]</sup>

Fig.1 Atomic ratios of O/C and H/C of biomass, hydrochar, pyrochar, lignite, bitumen and anthracite coal<sup>[50]</sup>

## 2.2 形态特征

生物质原料组成对产物的物理化学性质有直接影响.对于 HTC 工艺,生物质聚合物在 160 °C 左右经历一系列化学反应,制备出具有改性表面结构和性质的产物.包括比表面积和孔隙率指标的改善,分子结构出现芳香族特征等.此外在水热炭表面还发现球形的碳质纳米颗粒.由于 HTC 的反应过程是在密闭反应器中发生的,反应机理非常复杂,目前对于纳米颗粒的形成主要有两种不同的结构模型来解释<sup>[63]</sup>.第一种理论认为水热炭中含有的大量含氧官能团的芳香族基质,使材料表现出类似核壳结构的形状,构成疏水芯(含有稳定的氧基,如醚,酮,吡喃酮)和亲水壳(含有大量的反应性氧官能团如羟基/酚,羰基或羧酸)<sup>[64]</sup>;第二种理论认为水热炭中的碳原子通过  $sp^2$  或  $sp^3$  型碳直接交联组,构成与呔喃环相似的结构<sup>[65]</sup>.

水热炭的比表面积非常小<sup>[63,66]</sup>,随着反应温度的增高,水热炭的比表面积呈增加趋势,然而升高到一定温度后,比表面积又开始下降<sup>[67-68]</sup>.原因可能是随着温度的增高,材料表面的纤维结构减少,进而导致材料表面更加平整<sup>[24,52]</sup>.

考虑影响水热炭颗粒形状和结构的因素很多,表 2 中列举了 HTC 工艺中几项调节水热炭的物理形态和化学性质的参数.尽管所有这些参数都能影响水热炭的物理化学性质,但最高反应温度(HRT)仍然控制其结构性质的决定性参数<sup>[73-76]</sup>.这是因为聚合物(半纤维素,纤维素和木质素)的降解,熔融,挥发物的释放,中间体化合物的形成以及它们的进一步转化都是温度依赖性的.加热速率(HHR)是控制热质传递和挥发物/中间体形成速率的第二大参数<sup>[69]</sup>.HRT 和 HHR 通常导致细胞结构的溶解,从而降低产物的表面积和孔隙率.

表 2 影响水热炭结构性能的相关 HTC 工艺<sup>[69-72]</sup>

Table 2 Parameters of hydrothermal carbonation (HTC) influencing the properties of hydrochars<sup>[69-72]</sup>

影响因素 Influencing factors	比表面积和孔隙率 Specific surface area and Porosity	固体产率 Solid Ratio	C/H—C/O 比 C/H—C/O Ratio
最高反应温度	正相关(<230 °C); 负相关(>230 °C)	负相关	负相关
反应时间	正相关	负相关	正相关
反应压力	负相关	正相关	—
催化剂的使用	增加	增加	增加
固体载体(反应介质/原料)	减少	—	减少
后处理	需要	减少	—

## 3 水热炭的应用

早期的水热炭应用研究主要集中在土壤修复方面,随着研究的深入和技术的进步,水热炭的应用领

域不断扩大,涉及能源生产、改变土壤性质、固碳、污染修复等。

### 3.1 能源生产

HTC 工艺能将各种生物质原料转化为类煤产物,在转化的过程还伴随着 HHV 的升高.其原因可归纳为,生物质聚合物的 HHV 随着炭含量的增加而增加,即灰分<提取物<半纤维素<纤维素<木质素<sup>[31]</sup>.在 HTC 过程中,半纤维素、纤维素发生水解作用,留下木质素含量高的部分.同时半纤维素和纤维素降解形成 2,5-羟甲基糠醛,与半纤维素 ( $17.58 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 和其他提取物(葡萄糖为  $15.57 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 相比,2,5-羟甲基糠醛( $22.06 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 的 HHV 较高,随着 2,5-羟甲基糠醛在水热炭的多孔结构中富集沉积,材料的总体 HHV 增加.Liu 等分别用原生生物质和相应的水热炭制备了两种生物燃料颗粒,通过对两种颗粒的颗粒密度,机械强度和燃烧特性的比较,发现水热炭具有更高的碳含量、HHV 和质量密度,且机械强度更高,吸湿性低,比普通生物质颗粒更适合作为固体生物燃料<sup>[5]</sup>.Rather 等利用光叶眼子菜 (*Potamogeton lucens*) 作为生物质原料来生产水热炭,其 HHV 可以达到次烟煤水平,而添加 KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、乙酸等添加剂可以增加产物的 HHV 和能量密度(ED),使产物 HHV 达到烟煤水平<sup>[48]</sup>.Gao 等<sup>[61]</sup>通过不断优化反应温度、时间等条件,使得产物水热炭的 HHV 值达到  $29.2 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; Petrovi 等<sup>[46]</sup>利用葡萄渣经过一系列优化生产,获得孔隙率高,吸附能力强,能量密度大的水热炭,证实葡萄渣具有转化为优质燃料的潜力.此外还可以通过其他手段提高水热炭的 HHV 值,例如 Elaigwu 等<sup>[77]</sup>通过微波辅助手段处理水热炭,发现虽然产物质量有所下降,但是其能量性能有很大的提高.Yang 等<sup>[78]</sup>利用竹子生产水热炭,发现 HTC 工艺能够改善竹子的燃烧特性,并且随着温度的升高,水热炭的活化能先升高后降低,原因可能是竹子中的纤维素和半纤维素分解.Cai 等<sup>[62]</sup>在利用秸秆制造水热炭过程同样发现这一现象,并认为活化能的先升后降与高度无定型碳的形成有关。

生物质原料中的碱金属和碱土金属是形成灰分的主要成分,在 HTC 反应过程中,这些无机化合物能够溶于工艺水中,并排出系统外,从而减少灰分的产生.这些优点使得水热炭成为十分优异的能源替代品.Smith 等<sup>[42]</sup>利用 3 种海带制备水热炭,发现生物质原料中的碱性盐和氯含量显著减少,使得燃料的结渣量和结垢性降低,同时能量密度从  $10 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  增加到  $25 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,与低质煤相当.此外,还能通过对工艺水进行厌氧处理来制备生物甲烷、氢气等气体燃料,具有广阔的应用前景。

### 3.2 改变土壤性质

运用水热炭来进行增加土壤肥力<sup>[79-80]</sup>,是一种简单、便宜和有效的土壤修复方法<sup>[81-82]</sup>.诸多研究报道了添加水热炭具有显著改变土壤化学性质、微生物群落的功能<sup>[83-84]</sup>.例如水热炭中的 C 和 Mg 元素含量能够影响铵盐、磷酸盐等重要营养物质的吸收<sup>[85]</sup>;水热炭能提供比较多的硫元素,同时降低土壤中的可用 N 元素,能够刺激根瘤菌的生长,从而促进大豆类的植物生长.Scheifele 等<sup>[86]</sup>运用水热炭进行土壤改良,考察大豆根瘤、生物固氮(BNF)、植物生长、土壤化学性质变化,发现经水热炭改良后的根瘤干物质和 BNF 分别增加 3.4 倍和 2.3 倍,生物量也稍微增加.同时水热炭中自带 P, N, K, Ca, Mg 等植物生长必备的影响元素,其作为无机相富集在水热炭中,可以作为农业肥料施用,促进作物生长<sup>[17, 82, 87]</sup>。

值得注意的是水热炭对作物生长的影响与施用量密切相关,不少研究发现,少量施用可以促进作物生长,一旦施用量过大,就起抑制作用<sup>[76]</sup>,尤其是在种子萌发及幼苗阶段<sup>[88]</sup>.有研究者认为之所以会产生负面影响<sup>[89-91]</sup>,主要有两方面原因.一方面由于水热炭原料和制造技术原因,使得材料 pH 高、盐度高、并可能含有重金属(Hg, As, Pb, Cd 等)和其他有毒化合物.随着水热炭在土壤中的降解,原本固定在水热炭中的重金属元素重新被释放出来,并被土壤中的碳酸盐、氧化铁、黏土等吸附<sup>[92]</sup>;另一方面,水热炭的保水能力高,使得土壤通气性差,此外水热炭在分解过程中产生的  $\text{CO}_2$ ,这些都会导致植物根系缺氧,对作物生长产生不利影响<sup>[90]</sup>.因此在水热炭农业应用中,要特别注意水热炭对土壤的长期影响,设计相应的“解毒”方案,以减少有害物质对生物生长的毒害作用,降低土壤污染的风险.例如 Fornes 等<sup>[89]</sup>采用硝酸酸化后水热炭改良土壤,不仅没有表现出植物毒性,甚至还刺激了幼苗的生长。

### 3.3 碳固定

生物质原料转化为固体炭,然后储存在储层(土壤)里的过程,称为炭固定或炭捕集封存(CCS).生物炭、水热炭等都被证实在某些情况下可以实现炭固定<sup>[82, 93]</sup>.但随着研究的深入,人们发现生物炭的制造过程中会有有害气体( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  和 PAHs) 排出,且在储藏和运输过程中通常会发生自燃,另外制造生

物炭对原料的要求较高,需要进行预干燥.而 HTC 工艺能避免以上问题.水热炭的制造过程中由于有水的存在,不会产生大量有害气体,也无需干燥,且由于水热炭表面具有高浓度的氧基团,使得其不易自燃.Naisse 等<sup>[56]</sup>通过考察风化作用对水热炭和气化炭的炭固定能力的影响,发现这两种材料在固炭方面都具有极大的潜力.Malghani 等<sup>[94]</sup>发现在土壤中加入水热炭能够起到一定的固炭作用,且能够显著减少  $N_2O$  的排放.但是水热炭也有它的不足,那就是其稳定性较差.Schimmelpfennig<sup>[18]</sup>等利用芒草制备的生物炭和水热炭,研究 C 在潮湿、冻融循环、人为翻搅、葡萄糖添加等因素干扰下在沙土和壤土中的降解和温室气体的排放情况.通过实验表明,不论是沙土还是壤土, $CO_2$  的排放量依次为生物质原料>水热炭>慢热解炭.在各种干扰因素的作用下,生物炭相对最稳定,回收率可以达到 95%—99%,而 HTC 的回收率为 89.4%.因此需要进一步深入水热炭在土壤中稳定性研究,发挥其生物炭所不具备的优点.

### 3.4 污染修复

相对于生物炭来说,水热炭的比表面积和孔隙都很小<sup>[95]</sup>,但比表面积并非是吸附能力强弱的最关键因素<sup>[85]</sup>.由于水热炭表面有丰富的富氧官能团(羟基、羧基)<sup>[96-97]</sup>,其吸附能力也很强.

#### 3.4.1 重金属吸附

重金属污染由于具有毒性高、污染源广、无法生物降解的特点,一直以来都是环境污染物治理领域的关注重点<sup>[97-98]</sup>.在利用水热炭进行重金属吸附的研究中,发现各金属元素的吸附机理也各不相同.Zhou 等<sup>[97]</sup>通过 FT-IR 等手段对水热炭表面官能团进行分析,发现离子交换也许是主要 Pb(II) 的主要吸附机制.Han 等<sup>[99]</sup>通过研究发现 Cd(II) 在水热炭上的吸附主要通过特异性和静电作用实现,而 Sb(III) 的吸附则主要通过表面络合来完成.

此外,研究者还采用合成杂化<sup>[100]</sup>、碱处理的方式来增加水热炭比表面积,优化其吸附性能,Jelena<sup>[101]</sup>、赵婷婷<sup>[102]</sup>等用 KOH、 $KMnO_4$  处理水热炭,使得改性后的水热炭比表面积增加,提高了对 Pb(II) 的吸附能力;Tang 等<sup>[103]</sup>制备出 Ni/Fe 杂化的水热炭材料,用来去除水溶液中的 Pb(II),1.5 h 内的完成了所有的去除,效果惊人.Ni/Fe-水热炭不仅作为 Pb(II) 的有效吸附剂,而且起到催化剂的作用,促进氢离子的产生,将 Pb(II) 还原成  $Pb^0$ .

#### 3.4.2 有机污染物吸附

水热炭对有机污染物的吸附研究主要集中在有机染料<sup>[23,104-105]</sup>、抗生素<sup>[22,106-108]</sup>、多环芳烃类<sup>[109-110]</sup> 物质方面.近年来,禽畜粪便制备得到的水热炭被发现对极性和非极性的疏水性有机物表现出良好的吸附效果<sup>[111-112]</sup>.另外,由于水热炭本身的比表面积较小,人们通常采用碱活化方法加工水热炭,以获得比表面积更大,孔隙率更好的材料<sup>[113-114]</sup>.根据 FT-IR 显示,通过碱活化的水热炭表面羟基等官能团数量增加<sup>[23,115]</sup>,这也大大加强了水热炭的吸附能力.Chen 等<sup>[106]</sup>使用 KOH 对水热炭进行活化,比表面积从  $1.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  升高到  $1710 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,对四环素的吸附能力达到  $423.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .另一方面,由于水热炭的密度低,颗粒小,在用于水溶液中污染物去除时,经常由于难以分离而影响污染物回收和吸附材料的再循环,因此人们尝试对材料进行改性来改善其分离能力.常见的改性方法包括原位复合磁性材料<sup>[104]</sup>、合成嵌入金属纳米颗粒<sup>[116]</sup>等.以便通过外部磁场来分离磁性水热炭,实现材料的再循环;同时还不破坏材料原有结构和官能团,提高其热稳定性.Rattanachueskul 等<sup>[22]</sup>通过铁负载将水热炭改性成磁性复合材料,来研究其对四环素的吸附.发现吸附主要有氢键和  $\pi-\pi$  键作用引起,最大吸附量可以达到  $48.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .Reza 等<sup>[27]</sup>通过在 HTC 工艺中添加铁氧体,制备出磁性水热炭(MHC),并将其作为厌氧膜载体用于厌氧消化反应中.但是也有研究发现,活化改性后水热炭中的磁赤铁矿会和 KOH 相互作用,从而降低材料的比表面积<sup>[117-118]</sup>.因此对水热炭进行改性时,需要综合考虑两者对吸附效率的影响.

## 4 结论与展望

本文讨论了水热炭的结构特征、制备及应用,发现水热炭无论是化学组成、形态特征还是表面功能都有其自身特点,使得其在工业、农业、能源、材料、环保行业有广阔的应用前景.

除了上述优点,在水热炭的研究方面还有几项差距和挑战,具体如下:

(1) 目前关于水热炭制备原料方面的研究以木质纤维素等材料居多,以生物质残渣及废弃物为原料的研究还较少,而 HTC 工艺的最突出的优点是摒弃了预干燥过程,因此应该将许多常规热处理方法

难利用的物质,例如动物、食物、蔬菜废弃物等高含水量生物质纳入优先处理种类.现在以木质纤维素为原料的研究所得到的研究结果虽然令人欣喜,但这些并不能真实反应 HTC 工艺的真正价值.此外也有研究将 HTC 工艺与厌氧消化过程相整合,并显示出优异的应用前景.可以在未来研究中着重探究这一综合生产过程的最佳工艺条件与水热炭的性能之间的关系.

(2) 尽管最高反应温度被认为是影响水热炭物理化学性能的最主要因素,然而其他影响因子例如原料成分(元素分析、纤维素和木质素组成、矿物成分特征)、反应过程条件(反应压力、反应时间、颗粒大小分布、固体加载比例、工艺水的酸度、加热速率、反应器形状和大小)也会对水热炭的生产产生影响.在工业生产中,所有这些影响因子都需要被精确的设计.然而现在能够提供的这方面基础数据还不够,需要更多的有价值的信息来帮助建立水热炭工业化生产的工艺条件,以便于大规模生产出性能合适的水热炭.

(3) HTC 工艺能够显着提高产物(水热炭)物理化学性质,甚至有取代煤的潜力.然而与其他热预处理(如热解,气化和干燥烘焙)相比,其在工业规模上的应用仍存在较大的阻力.HTC 过程是在高温高压下完成,高压和连续进料增加了 HTC 加工设备的整体制造成本.为了提高 HTC 工艺的经济效益,有效的热回收,水循环和液体中间产物的回收变得非常关键.因此,在流程设计和开发方面需要进一步的研究.也有研究发现在 HTC 工艺中添加氯化物盐可以降低反应的温度要求;然而对盐和酸的选择需要进一步研究来验证结果.

(4) 水热炭一旦被加入到土壤中进行土壤改良,就很难从土壤中去掉.因此对于水热炭毒理方面的研究是决定未来水热炭在土壤改良方面应用能否开展的关键.此外如何降低水热炭在土壤中的降解也是一个挑战.需要对不同类型的水热炭进一步的现场试验,以揭示其在土壤改良中的真实信息.

(5) 水热炭脱水过程中产生的废水中含有丰富的有机、无机物质.如小分子的有机酸、矿物质、芳香族物质等.一方面,这些物质能够作为营养元素,被作物利用;但另一方面,其中也可能存在有毒有害物质,随意的排放会造成环境污染.需要对现有的常规处理方式改进,就废水排放的安全性问题进一步加深研究.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] KHAN A A, DE JONG W, JANSSENS P J, et al. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90: 21-50.
- [ 2 ] SAIDUR R, ABDELAZIZ E A, DEMIRBAS A, et al. A review on biomass as a fuel for boilers[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2011, 15: 2262-2289.
- [ 3 ] XIAO L P, SHI Z J, XU F, et al. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2012, 118: 619-623.
- [ 4 ] LU X, FLORA J R V, BERGE N D Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose[J]. Bioresource Technology, 2014, 154: 229-239.
- [ 5 ] LIU Z G, QUEK A, BALASUBRAMANIAN R. Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass agro-residues and their corresponding hydrochars[J]. Applied Energy, 2014, 113: 1315-1322.
- [ 6 ] BRIDGEMAN T, JONES J. Torrefaction: Improving the value of solid biomass fuel resources[J]. International Sugar Journal, 2008, 110: 660-667.
- [ 7 ] PIMCHUAI A, DUTTA A, BASU P. Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties[J]. Energy & Fuels, 2010, 24: 4638-4645.
- [ 8 ] YIP K, TIAN F, HAYASHI J-I, et al. Effect of alkali and alkaline earth metallic species on biochar reactivity and syngas compositions during steam gasification[J]. Energy & Fuels, 2010, 24: 173-181.
- [ 9 ] FUNKE A, ZIEGLER F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering[J]. Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr, 2010, 4: 160-177.
- [ 10 ] PARSHETTI G K, HOEKMAN S K, BALASUBRAMANIAN R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches[J]. Bioresource Technology, 2013, 135: 683-689.
- [ 11 ] BEN H, RAGAUSKAS A J, Torrefaction of loblolly pine[J]. Green Chemistry, 2012, 14: 72-76.
- [ 12 ] KANG S, LI X, FAN J, et al. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 9023-9031.
- [ 13 ] YANG W, SHIMANOCHI T, IWAMURA M, et al. Elevating the fuel properties of *Humulus lupulus*, *Plumeria alba* and *Calophyllum inophyllum* L. through wet torrefaction[J]. Fuel, 2015, 146: 88-94.
- [ 14 ] MUMME J, ECKERVOGT L, PIELERT J, et al. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage[J]. Bioresource

- Technology, 2011, 102: 9255-9260.
- [15] OLIVEIRA I, BLOEHSE D, RAMKE H-G. Hydrothermal carbonization of agricultural residues[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142: 138-146.
- [16] XIAO L P, SHI Z J, XU F, et al. Characterization of lignins isolated with alkaline ethanol from the hydrothermal pretreated tamarix ramosissima[J]. *Bioenergy Research*, 2013, 6: 519-532.
- [17] MELO C A, SOARES JUNIOR F H, BISINOTI M C, et al. Transforming sugarcane bagasse and vinasse wastes into hydrochar in the presence of phosphoric acid: An evaluation of nutrient contents and structural properties[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2017, 8: 1139-1151.
- [18] SCHIMMELPFENNIG S, KAMMANN C, MURNME J, et al. Degradation of *Miscanthus x giganteus* biochar, hydrochar and feedstock under the influence of disturbance events[J]. *Applied Soil Ecology*, 2017, 113: 135-150.
- [19] DU Z, HU B, SHI A, et al. Cultivation of a microalga *Chlorella vulgaris* using recycled aqueous phase nutrients from hydrothermal carbonization process[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 126: 354-357.
- [20] ULSAQIB N, OH M, JO W, et al. Conversion of dry leaves into hydrochar through hydrothermal carbonization (HTC) [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2017, 19: 111-117.
- [21] SUN K, KANG M, RO K S, et al. Variation in sorption of propiconazole with biochars: The effect of temperature, mineral, molecular structure, and nano-porosity[J]. *Chemosphere*, 2016, 142: 56-63.
- [22] RATTANACHUESKUL N, SANING A, KAOWPHONG S, et al. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 226: 164-172.
- [23] ISLAM M A, BENHOURIA A, ASIF M, et al. Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 52: 57-64.
- [24] REZA M T, BORREGO A G, WIRTH B. Optical texture of hydrochar from maize silage and maize silage digestate[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 134-135: 74-79.
- [25] REZA M T, WIRTH B, LUEDER U, et al. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169: 352-361.
- [26] GARLAPALLI R K, WIRTH B, REZA M T. Pyrolysis of hydrochar from digestate: Effect of hydrothermal carbonization and pyrolysis temperatures on pyrochar formation[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 220: 168-174.
- [27] REZA M T, ROTTLER E, TOLLE R, et al. Production, characterization, and biogas application of magnetic hydrochar from cellulose[J]. *Bioresour Technol*, 2015b, 186: 34-43.
- [28] REZA M T, ROTTLER E, HERKLOTZ L, et al. Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide[J]. *Bioresource Technology*, 2015a, 182: 336-344.
- [29] ERDOGAN E, ATILA B, MUMME J, et al. Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196: 35-42.
- [30] UDDIN M H, REZA M T, LYNAM J G, et al. Effects of water recycling in hydrothermal carbonization of loblolly pine[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2014, 33: 1309-1315.
- [31] REZA M T, LYNAM J G, UDDIN M H, et al. 2013. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2014, 49: 86-94.
- [32] LIU Z, QÜEK A, HOEKMAN S K, et al. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization[J]. *Fuel*, 2013, 103: 943-949.
- [33] CATALKOPRU A K, KANTARLI I C, YANIK J Effects of spent liquor recirculation in hydrothermal carbonization [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 226: 89-93.
- [34] CANTRELL K B, HUNT P G, UCHIMIYA M, et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 107: 419-428.
- [35] POERSCHMANN J, WEINER B, WOSZIDLO S, et al. Hydrothermal carbonization of poly(vinyl chloride) [J]. *Chemosphere*, 2015b, 119: 682-689.
- [36] POERSCHMANN J, WEINER B, KOEHLER R, et al. Organic breakdown products resulting from hydrothermal carbonization of brewer's spent grain[J]. *Chemosphere*, 2016, 119: 146-154.
- [37] ISMADJI S, TONG D S, SOETAREDJO F E, et al. Bentonite-hydrochar composite for removal of ammonium from Koi fish tank[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 114: 467.
- [38] KRITZER P, DINJUS E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO)-Existing problems, possible solutions and new reactor concepts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2001, 83: 207-214.
- [39] PETERSON A A, VOGEL F, LACHANCE R P, et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies[J]. *Energy & Environmental Science*, 2008, 1: 32-65.
- [40] TEKIN K, KARAGOZ S, BEKTAS S 2014. A review of hydrothermal biomass processing[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 40: 673-687.

- [41] KABADAYI CATALKOPRU A, KANTARLI I C, YANIK J. Effects of spent liquor recirculation in hydrothermal carbonization [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 226: 89-93.
- [42] SMITH A M, ROSS A B. Production of bio-coal, bio-methane and fertilizer from seaweed via hydrothermal carbonisation [J]. *Algal Research*, 2016, 16: 1-11.
- [43] BENAVENTE V, CALABUIG E, FULLANA A. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 113: 89-98.
- [44] LIU Z G, BALASUBRAMANIAN R. Upgrading of waste biomass by hydrothermal carbonization (HTC) and low temperature pyrolysis (LTP): A comparative evaluation [J]. *Applied Energy*, 2014, 114: 857-864.
- [45] ZHAO P, SHEN Y, GE S, et al. Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment [J]. *Applied Energy*, 2014, 131: 345-367.
- [46] PETROVIL J, PERIŠIL N, MAKSIMOVIL J D, et al. Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 118: 267-277.
- [47] GULLON P, ROMANI A, VILA C, et al. Potential of hydrothermal treatments in lignocellulose biorefineries [J]. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, 2012, 6: 219-232.
- [48] RATHER M A, KHAN N S, GUPTA R. Hydrothermal carbonization of macrophyte *Potamogeton lucens* for solid biofuel production [J]. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2017, 20: 168-174.
- [49] STEMANN J, ERLACH B, ZIEGLER F. Hydrothermal carbonisation of empty palm oil fruit bunches; laboratory trials, plant simulation, carbon avoidance, and economic feasibility [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2013, 4: 441-454.
- [50] KAMBO H S, DUTTA A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, 45: 359-378.
- [51] MODIG T, LIDEN G, TAHERZADEH M J. Inhibition effects of furfural on alcohol dehydrogenase, aldehyde dehydrogenase and pyruvate dehydrogenase [J]. *Biochemical Journal*, 2002, 363: 769-776.
- [52] SEVILLA M, ANTONIO MACIA-AGULLO J, FUERTES A B. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO<sub>2</sub>: Chemical and structural properties of the carbonized products [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2011, 35: 3152-3159.
- [53] QUANG-VU B, KHANH-QUANG T, KHALIL R A, et al. Comparative assessment of wet torrefaction [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27: 6743-6753.
- [54] REZA M T, CORONELLA C, HOLTMAN K M, et al. Hydrothermal carbonization of autoclaved municipal solid waste pulp and anaerobically treated pulp digestate [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4: 3649-3658.
- [55] HODGSON E M, NOWAKOWSKI D J, SHIELD I, et al. Variation in *Miscanthus* chemical composition and implications for conversion by pyrolysis and thermo-chemical bio-refining for fuels and chemicals [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 3411-3418.
- [56] NAISSE C, GIRARDIN C, LEFEVRE R, et al. Effect of physical weathering on the carbon sequestration potential of biochars and hydrochars in soil [J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2015, 7: 488-496.
- [57] DEMIRBAS A. Estimating of structural composition of wood and non-wood biomass samples [J]. *Energy Sources*, 2005, 27: 761-767.
- [58] ALONSO D M, WETTSTEIN S G, DUMESIC J A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 8075-8098.
- [59] ACHARJEE T C, CORONELLA C J, VASQUEZ V R. Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 4849-4854.
- [60] SHEN Y, YU S, GE S, et al. Hydrothermal carbonization of medical wastes and lignocellulosic biomass for solid fuel production from lab-scale to pilot-scale [J]. *Energy*, 2017, 118: 312-323.
- [61] GAO P, ZHOU Y, MENG F, et al. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization [J]. *Energy*, 2016, 97: 238-245.
- [62] CAI J, LI B, CHEN C, et al. Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application [J]. *Bioresour Technol*, 2016, 220: 305-311.
- [63] TITIRICI M-M, WHITE R J, BRUN N, et al. Sustainable carbon materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44: 250-290.
- [64] FUERTES A B, ARBESTAIN M C, SEVILLA M, et al. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48: 618-626.
- [65] BACCILE N, LAURENT G, BABONNEAU F, et al. Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS C-13 NMR investigations [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 9644-9654.
- [66] WANG L, LI A, CHANG Y. Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: Heavy metals, volatile organic compounds and combustion characteristics of hydrochar [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 297: 1-10.
- [67] VOLPE M, FIORI L, VOLPE R, et al. Upgrading of olive tree trimmings residue as biofuel by hydrothermal carbonization and torrefaction: A comparative study [J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2016, 50: 13-18.
- [68] ROEHRDANZ M, REBLING T, OHLERT J, et al. Hydrothermal carbonization of biomass from landscape management-Influence of process parameters on soil properties of hydrochars [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 173: 72-78.
- [69] GUO S, DONG X, WU T, et al. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties [J]. *Energy Conversion and*

- Management, 2016, 123: 95-103.
- [70] IBRAHIM A, USMAN A R A, AL-WABEL M I, et al. Effects of conocarpus biochar on hydraulic properties of calcareous sandy soil: influence of particle size and application depth[J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2017, 63: 185-197.
- [71] TAG A T, DUMAN G, UCAR S, et al. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 120: 200-206.
- [72] REIBE K, G TZ K-P, RO C L, et al. Impact of quality and quantity of biochar and hydrochar on soil Collembola and growth of spring wheat[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2015, 83: 84-87.
- [73] SMITH A M, SINGH S, ROSS A B. Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar[J]. Fuel, 2016, 169: 135-145.
- [74] CHEN B, ZHOU D, ZHU L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2008,42: 5137-5143.
- [75] GHANIM B M, PANDEY D S, KWAPINSKI W, et al. 2016. Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of treatment temperature and residence time on yields and chemical properties of hydrochars[J]. Bioresource Technology, 2008, 216: 373-380.
- [76] KEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44: 1247-1253.
- [77] ELAIGWU S E, GREENWAY G M. Microwave-assisted hydrothermal carbonization of rapeseed husk: A strategy for improving its solid fuel properties[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 149: 305-312.
- [78] YANG W, WANG H, ZHANG M, et al. Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo[J]. Bioresour Technol, 2016b, 205: 199-204.
- [79] BARGMANN I, RILLIG M C, KRUSE A, et al. Initial and subsequent effects of hydrochar amendment on germination and nitrogen uptake of spring barley[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2014, 177: 68-74.
- [80] REYES O, KAAL J, ARAN D, et al. The effects of ash and black carbon (biochar) on germination of different tree species[J]. Fire Ecology, 2015, 11: 119-133.
- [81] MALGHANI S, JUESCHKE E, BAUMERT J, et al. Carbon sequestration potential of hydrothermal carbonization char (hydrochar) in two contrasting soils; results of a 1-year field study[J]. Biology and Fertility of Soils, 2015, 51: 123-134.
- [82] BELDA R M, LID N A, FORNES F. Biochars and hydrochars as substrate constituents for soilless growth of myrtle and mastic [J]. Industrial Crops and Products, 2016, 94: 132-142.
- [83] LI Y, ZHANG J, CHANG S X, et al. Converting native shrub forests to Chinese chestnut plantations and subsequent intensive management affected soil C and N pools[J]. Forest Ecology and Management, 2014, 312: 161-169.
- [84] OMIL B, PINEIRO V, MERINO A. Soil and tree responses to the application of wood ash containing charcoal in two soils with contrasting properties[J]. Forest Ecology and Management, 2013, 295: 199-212.
- [85] TAKAYA C A, FLETCHER L A, SINGH S, et al. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes[J]. Chemosphere, 2016, 145: 518-527.
- [86] SCHEIFELE M, HOBI A, BUEGGER F, et al. Impact of pyrochar and hydrochar on soybean (*Glycine max* L.) root nodulation and biological nitrogen fixation[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2017, 180: 199-211.
- [87] GEORGE E, VENTURA M, PANZACCHI P, et al. Can hydrochar and pyrochar affect nitrogen uptake and biomass allocation in poplars [J]? Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2017, 180: 178-186.
- [88] VOZHDAYEV G V, SPOKAS K A, MOLDE J S, et al. Response of maize germination and growth to hydrothermal carbonization filtrate type and amount[J]. Plant and Soil, 2015, 396: 127-136.
- [89] FORNES F, MARIA BELDA R. Acidification with nitric acid improves chemical characteristics and reduces phytotoxicity of alkaline chars [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 191: 237-243.
- [90] FORNES F, BELDA R M, FERNANDEZ DE CORDOVA P, et al. Assessment of biochar and hydrochar as minor to major constituents of growing media for containerized tomato production [EB/OL], [2017-1-20]. Journal of the science of food and agriculture, <http://wileyonlinelibrary.com>.
- [91] SCHIMMELPFENNIG S, MILLER C, GR NHAGE L, et al. Biochar, hydrochar and uncarbonized feedstock application to permanent grassland—Effects on greenhouse gas emissions and plant growth[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2014, 191: 39-52.
- [92] YUE Y, YAO Y, LIN Q, et al. The change of heavy metals fractions during hydrochar decomposition in soils amended with different municipal sewage sludge hydrochars[J]. Journal of Soils and Sediments, 2017, 17: 763-770.
- [93] BREULMANN M, VAN AFFERDEN M, MUELLER R A, et al. Process conditions of pyrolysis and hydrothermal carbonization affect the potential of sewage sludge for soil carbon sequestration and amelioration[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 124: 256-265.
- [94] MALGHANI S, GLEIXNER G, TRUMBORE S E. Chars produced by slow pyrolysis and hydrothermal carbonization vary in carbon sequestration potential and greenhouse gases emissions[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2013, 62: 137-146.
- [95] JAIN A, BALASUBRAMANIAN R, SRINIVASAN M P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 789-805.
- [96] 孙克静,张海荣,唐景春. 不同生物质原料水热生物炭特性的研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(11): 2260-2265.

- SUN Ke-jing, ZHANG Hai-rong, TANG Jing-chun. Properties of hydrochars from different sources of biomass feedstock[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(11): 2260-2265 (in Chinese).
- [97] ZHOU N, CHEN H, XI J, et al. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 232: 204-210.
- [98] YIN S, WU Y, XU W, et al. Contribution of the upper river, the estuarine region, and the adjacent sea to the heavy metal pollution in the Yangtze Estuary[J]. *Chemosphere*, 2016, 155: 564-572.
- [99] HAN L, SUN H, RO K S, et al. Removal of antimony(III) and cadmium(II) from aqueous solution using animal manure-derived hydrochars and pyrochars[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 234: 77-85.
- [100] 陈雪琦, 郭明辉, 徐靖焱, et al. 掺 N,S 综纤维素基水热炭的制备及其表征[J]. *东北林业大学学报*, 2017, 45(10): 72-75, 81.  
CHEN X Q, GUO M H, XU J H, et al. Preparation and characterization of N,S Co-doped hydrochar from holocellulose[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2017, 45(10): 72-75, 81 (in Chinese).
- [101] PETROVIC J T, STOJANOVIC M D, MILOJKOVIC J V, et al. Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution[J]. *J Environ Manage*, 2016, 182: 292-300.
- [102] 赵婷婷, 刘杰, 刘茜茜, 等. KMnO<sub>4</sub> 存在下利用水热法由牛粪制备水热炭及其吸附 Pb(II) 性能[J]. *环境化学*, 2016, 35(12): 2535-2542.  
ZHAO T T, LIU J, LIU X X, et al. Hydrothermal synthesis of dairy manure hydrochar in the medium of KMnO<sub>4</sub> solution and its adsorption properties for Pb(II)[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(12): 2535-2542 (in Chinese).
- [103] TANG Z, DENG Y, LUO T, et al. Enhanced removal of Pb(II) by supported nanoscale Ni/Fe on hydrochar derived from biogas residues[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292: 224-232.
- [104] KHATAEE A, KAYAN B, KALDERIS D, et al. Ultrasound-assisted removal of Acid Red 17 using nanosized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-loaded coffee waste hydrochar[J]. *Ultrason Sonochem*, 2017, 35: 72-80.
- [105] LI Y, MEAS A, SHAN S, et al. Production and optimization of bamboo hydrochars for adsorption of Congo red and 2-naphthol[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 207: 379-386.
- [106] CHEN S-Q, CHEN Y-L, JIANG H. Slow pyrolysis magnetization of hydrochar for effective and highly stable removal of tetracycline from aqueous solution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 56: 3059-3066.
- [107] 徐奕, 孙宝瑞, 彭亮, 等. 水热法制备榴莲碳对水体中四环素的去除性能[J]. *环境化学*, 2016, 35(7): 1452-1460.  
XU Y, SUN B R, PENG L, et al. Hydrothermal preparation of durian biochar and its application on removal of tetracycline from aqueous solution[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(7): 1452-1460 (in Chinese).
- [108] 袁丹, 孙蕾, 万顺刚, 等. 液化黑藻基炭微球水热制备及吸附诺氟沙星的过程与机制[J]. *环境化学*, 2017, 36(6): 1262-1271.  
YUAN D, SUN L, WAN S H, et al. Preparation of carbon spheres derived from liquefied *Hydrilla verticillata* by hydrothermal fabrication and their adsorption performance and mechanism for norfloxacin[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(6): 1262-1271 (in Chinese).
- [109] KOLTOWSKI M, OLESZCZUK P. Toxicity of biochars after polycyclic aromatic hydrocarbons removal by thermal treatment[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 75: 79-85.
- [110] PENG N, LI Y, LIU T, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and toxic heavy metals in municipal solid waste and corresponding hydrochars[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 1665-1671.
- [111] HAN L, RO K S, SUN K, et al. New evidence for high sorption capacity of hydrochar for hydrophobic organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50: 13274-13282.
- [112] SUN K, RO K, GUO M, et al. Sorption of bisphenol A, 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102: 5757-5763.
- [113] LI Y, ZHU S, LIU Q, et al. N-doped porous carbon with magnetic particles formed in situ for enhanced Cr(VI) removal[J]. *Water Research*, 2013, 47: 4188-4197.
- [114] YANG M, GUO L, HU G, et al. Adsorption of CO<sub>2</sub> by petroleum coke nitrogen-doped porous carbons synthesized by combining ammoxidation with KOH activation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016a, 55: 757-765.
- [115] SPATARU A, JAIN R, CHUNG J W, et al. Enhanced adsorption of orthophosphate and copper onto hydrochar derived from sewage sludge by KOH activation[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6: 101827-101834.
- [116] GAI C, ZHANG F, LANG Q, et al. Facile one-pot synthesis of iron nanoparticles immobilized into the porous hydrochar for catalytic decomposition of phenol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204: 566-576.
- [117] DING L, ZOU B, LIU H, et al. A new route for conversion of corncob to porous carbon by hydrolysis and activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225: 300-305.
- [118] JAIN A, BALASUBRAMANIAN R, SRINIVASAN M P. Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide-mediated hydrothermal treatment for adsorption applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 622-629.