

# 不同豆腐废水添加量下芦苇秆水热焦燃烧特性研究

郭淑青<sup>1</sup> 董向元<sup>1</sup> 陈祥<sup>1</sup> 王树中<sup>2</sup> 高新杰<sup>2</sup> 张恒瑞<sup>1</sup>

(1. 南京工程学院能源与动力工程学院, 南京 211167; 2. 中原工学院能源与环境学院, 郑州 450007)

**摘要:** 为研究豆腐废水添加量对生物质水热碳化行为的影响,以芦苇秆为原料,纯水溶剂为参照,在反应温度 250℃、停留时间 240 min、液固比 5~30 条件下进行了水热碳化实验,分析了水热焦元素组成和燃烧特性的变化规律。结果表明,随着液固比的增加,豆腐废水溶剂中水热焦产率从 49.27% 增至 63.53%,而纯水溶剂中水热焦产率从 46.30% 下降至 38.30%,两者变化趋势相反;豆腐废水中水热焦的 C 和 N 质量分数变化范围分别为 68.35%~70.30% 和 1.48%~3.26%,高于纯水中水热焦的相应参数,且随着液固比增加,豆腐废水中水热焦的 C 和 N 质量回收率增加;豆腐废水促进了芦苇秆的脱羧反应,水热焦 H/C 原子比和 O/C 原子比均与褐煤相近,高位热值最高为 29.53 MJ/kg,能量密度约为 1.80,能量回收率从 0.85 增至 1.17,而燃料比从 1.09 减小至 0.78。在液固比不大于 10 时,豆腐废水溶剂中的芦苇秆水热焦有与纯水溶剂水热焦相近的燃烧特性,其燃烧性能良好。

**关键词:** 芦苇秆; 水热焦; 豆腐废水; 生物质; 水热碳化; 燃烧

中图分类号: S216

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2021)03-0325-06

OSID:



## Fuel Characteristics of Reed Stalk Hydrochar under Different Dosages of Bean Curd Wastewater

GUO Shuqing<sup>1</sup> DONG Xiangyuan<sup>1</sup> CHEN Xiang<sup>1</sup> WANG Shuzhong<sup>2</sup> GAO Xinjie<sup>2</sup> ZHANG Hengrui<sup>1</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China

2. School of Energy and Environment, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

**Abstract:** Bean curd wastewater (BCW) is the main waste in the processing of bean products. It is expected to save water resources and reutilize the organic matter in BCW by using BCW instead of pure water as reaction solvent of hydrothermal carbonization (HTC). However, the mechanism of the effect of BCW on the HTC remained unknown. To investigate the effect of different BCW dosages on the HTC of biomass, the HTC experiments of reed stalk under BCW and pure water were carried out at 250℃ for 240 min at liquid-solid ratio of 5~30. The elemental composition and fuel characteristics of hydrochar were analyzed in depth. The results showed that with the increase of liquid-solid ratio, the yield of hydrochar obtained under the BCW was increased from 49.27% to 63.53% while that obtained under the pure water was decreased from 46.30% to 38.30%. The C and N content of hydrochar obtained under the BCW was 68.35%~70.30% and 1.48%~3.26% respectively, which was higher than the corresponding parameters of hydrochar obtained under pure water. Moreover, the C and N recovery efficiency of hydrochar obtained under the BCW was increased as the liquid-solid ratio was enhanced. The BCW promoted the decarboxylation reaction during hydrothermal carbonization of reed stalk. Both H/C and O/C atomic ratios of hydrochar obtained under the BCW were close to those of lignite. The higher heating value (HHV) of hydrochar was up to 29.53 MJ/kg. The energy densification was about 1.80. And the energetic recovery efficiency of hydrochar was increased from 0.85 to 1.17, while the fuel ratio of hydrochar was decreased from 1.09 to 0.78. When the liquid-solid ratio was less than 10, the combustion characteristics of hydrochar under the BCW were similar to those of hydrochar obtained under pure water, indicating good combustion performance for hydrochar. Thus, the liquid-solid ratio of BCW and biomass should be less than 10 when hydrochar was used as fuel.

**Key words:** reed stalk; hydrochar; bean curd wastewater; biomass; hydrothermal carbonization; combustion

收稿日期: 2020-06-04 修回日期: 2020-07-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51206194)和南京工程学院引进人才科研启动基金项目(YKJ201811、YKJ201812)

作者简介: 郭淑青(1975—),女,教授,博士,主要从事生物质水热资源化利用研究,E-mail: shuqing.guo@163.com

通信作者: 董向元(1974—),男,副教授,博士,主要从事能源有效利用研究,E-mail: dongxiangyuan@163.com

## 0 引言

水是生物质水热碳化处理必需的反应物和溶剂,在 150 ~ 300℃ 条件下,水分子间的氢键作用减弱,具有有机溶剂性质,且具有催化作用,有机物在水和热的共同作用下发生水解、热解、溶解和聚合反应。近年来,水热碳化相关研究得到了广泛关注<sup>[1-12]</sup>,但多数研究集中在纯水溶剂中不同生物质的水热碳化行为<sup>[13-21]</sup>上。就溶剂而言,研究相对有限,只有部分研究者对水热碳化反应溶液循环利用并作为溶剂对水热焦特性的影响<sup>[22-24]</sup>进行了探索,并发现可提高固体产物产率,同时循环利用的溶剂中有酸类物质存在,进一步促进了水热碳化反应。然而,以有机废水作为水热碳化反应溶剂的研究却鲜见报道。

豆腐废水是豆制品加工过程中的主要废弃物,其量大、成分复杂、难于处理<sup>[25]</sup>。与水热碳化反应循环溶液相似的是,豆腐废水中含有来源于豆类的丰富水溶性有机物,并且呈酸性。将豆腐废水作为反应溶剂,可以在减少水热碳化中纯水资源消耗的同时,有效固存和充分利用豆腐废水中的有机物,相关研究对生物质水热碳化反应溶剂的开发具有参考意义。但豆腐废水添加量如何影响生物质水热碳化过程尚不明晰。

基于此,本文以芦苇秆为原料,以纯水环境为参照,研究豆腐废水作为溶剂时,添加量对芦苇秆水热碳化行为和产物特性的影响,以期对豆腐废水作为生物质水热碳化反应溶剂的有效调控提供指导。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验原料

实验物料芦苇秆取自江苏省盐城市,自来水冲洗掉表面灰分后自然风干,并破碎至长度不超过 5 mm,芦苇秆干基 C、H、N、S 质量分数分别为 42.71%、5.36%、0.53%、0.08%,灰分质量分数为 1.90%,O 质量分数经差减法算得为 49.42%。

实验用豆腐废水为黄豆制品加工压榨后的黄浆水,取自河南省新郑市龙湖镇豆制品加工作坊,pH 值 4.84。其中固形干物质质量分数约为 4.20%,干物质中 C、H、N、S 质量分数分别为 49.34%、6.75%、2.76%、0.25%,灰分质量分数为 6.90%,O 质量分数用差减法算得为 34.01%。

### 1.2 实验和分析方法

水热碳化实验均在自动升温反应釜中进行,反应釜参数和操作步骤详见文献<sup>[18]</sup>。为深入研究豆腐废水溶剂添加量对芦苇秆水热碳化行为的影

响,将豆腐废水与 30 g 芦苇秆按质量比 5、10、15、20 和 30 充分混合,结合前期和文献<sup>[2-3]</sup>研究结果,选择反应温度为 250℃,停留时间为 240 min,并以纯水环境为参照,进行实验研究,文中豆腐废水环境记为 DLW,纯水环境为 LW。

样品的有机元素含量采用 Vario Micro 型元素分析仪进行分析;工业分析依据 GB/T 28731—2012 进行测试;燃烧特性采用热重分析仪进行测试,具体操作步骤为:取样品约 5 mg,在 10℃/min 升温速率下从室温(20℃)加热至 900℃,空气流量 80 mL/min,综合燃烧特性指数计算见文献<sup>[6]</sup>。

水热焦高位热值(Higher heating value, HHV)计算方法参照文献<sup>[2]</sup>;两种环境下的水热焦能量密度  $D$  为水热焦 HHV 与芦苇秆原料 HHV 之比,燃料比  $F$  为水热焦固定碳质量分数(FC)与挥发分质量分数(VM)之比。

豆腐废水中虽含丰富的有机物,但常温下均呈可溶物形态,难以分离,因此本研究用其作为反应溶剂时,为与纯水溶剂相对比,水热焦产率  $Y$ 、能量回收率  $E$  和 C、N 质量回收率( $R_C$  和  $R_N$ ) 计算时均以芦苇秆原料干基为基准,公式为

$$Y = G_{\text{HC}}/G_{\text{L}} \times 100\% \quad (1)$$

$$E = DY \quad (2)$$

$$R_C = YM_{\text{C,HC}}/M_{\text{C,L}} \times 100\% \quad (3)$$

$$R_N = YM_{\text{N,HC}}/M_{\text{N,L}} \times 100\% \quad (4)$$

式中  $G$ ——干基质量, g

$M$ ——质量分数, %

下标 HC 表示水热焦;L 表示芦苇秆。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 水热碳化产物分布

随液固比(豆腐废水与芦苇秆质量比)增加,豆腐废水和纯水溶剂中芦苇秆水热焦产率变化趋势完全相反,如图 1 所示。

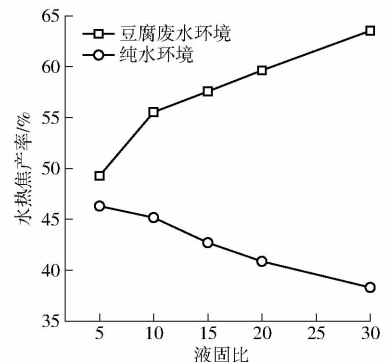


图 1 不同液固比下水热焦产率分布  
Fig. 1 Hydrochar yield distribution at various liquid-solid ratios

豆腐废水溶剂中,液固比从5增至30时,水热焦产率从49.27%增加至63.53%;而纯水溶剂中,水热焦产率从46.30%下降至38.30%。这主要是由于豆腐废水中含有丰富的可溶有机物,随豆腐废水添加量增加,可溶性有机物总质量增加,其在本研究选用的250℃和240 min水热碳化条件下,发生缩聚碳化,并与芦苇秆组分相互作用生成水热焦,从而导致以芦苇秆原料为基准的水热焦产率明显增加。而纯水在250℃时,水分子间氢键作用减弱、极性降低,对有机物的溶解度增加,且随水添加量的增加,有机溶剂作用增强<sup>[14]</sup>,芦苇秆在水热碳化过程中,半纤维素、纤维素和木质素在

水分子及水自电离生成的 $H^+$ 作用下,生成部分可溶性有机物溶于水中,从而使得纯水中芦苇秆水热焦产率有所降低。与纯水相比,豆腐废水本身呈酸性,pH值为4.84,含有丰富的 $H^+$ ,有更高的有机溶解能力,但同时也具备更强的催化能力,在豆腐废水中水的作用下,豆腐废水中有机物和芦苇秆交联反应,随液固比增加,水热焦的生成速率高于芦苇秆组分的溶解速率,因此两种溶剂中水热焦产率变化趋势相反。

## 2.2 水热焦的元素组成

表1给出了不同液固比下的两种溶剂处理的芦苇秆水热焦的元素组成及其质量分数。

表1 水热焦元素组成(干基)

Tab.1 Elemental composition of hydrochars at various liquid-solid ratios (dry basis)

液固比	豆腐废水环境							纯水环境						
	C质量分数/%	O质量分数/%	H质量分数/%	N质量分数/%	S质量分数/%	H/C原子比	O/C原子比	C质量分数/%	O质量分数/%	H质量分数/%	N质量分数/%	S质量分数/%	H/C原子比	O/C原子比
5	68.35	22.59	5.39	1.48	0.12	0.95	0.25	65.39	27.85	4.65	0.49	0.03	0.85	0.32
10	70.28	19.19	5.83	2.12	0.25	1.00	0.20	67.26	24.27	5.25	0.79	0.04	0.94	0.27
15	68.46	21.41	5.45	2.41	0.16	0.96	0.23	67.22	25.69	4.83	0.55	0.02	0.86	0.29
20	69.03	20.42	5.74	2.81	0.16	1.00	0.22	67.88	24.65	4.95	0.61	0.02	0.88	0.27
30	70.30	18.94	5.90	3.26	0.20	1.01	0.20	67.97	24.62	4.85	0.46	0.01	0.86	0.27

纯水溶剂中,液固比超过10以后,水热焦的C和O质量分数变化较小,C质量分数最高为67.97%,O质量分数最低为24.27%,在液固比5~30范围内,H、N和S质量分数变化幅度均较小,分别在4.85%、0.61%和0.02%左右浮动。与纯水溶剂相比,豆腐废水溶剂中水热焦各元素质量分数有明显差异,其C质量分数变化范围为68.35%~70.30%,O质量分数从22.59%降至18.94%,H质量分数变化范围为5.39%~5.90%,N质量分数随液固比增加从1.48%增至3.26%,S质量分数变化范围为0.12%~0.25%,C、H、N和S质量分数均高于纯水中芦苇秆水热焦的相应参数。

豆腐废水溶剂中,水热焦的H/C原子比在0.95~1.01范围内变化,均高于纯水溶剂中水热焦的H/C原子比;而O/C原子比最低为0.20,均低于纯水溶剂中水热焦的O/C原子比。可见,两种溶剂液固比的增加均未明显改变芦苇秆的水热碳化脱水、脱羧反应路径,但与纯水溶剂相比,豆腐废水溶剂促进了水热焦的脱羧反应,且两种溶剂中水热焦H/C和O/C原子比均与褐煤相关参数相近<sup>[18]</sup>。

随液固比增加,豆腐废水溶剂带入的有机物总质量增加,其均来源于黄豆中可溶性的蛋白质、氨基酸、脂类等,含丰富的C和N元素,在水热碳化条件下,这些有机物发生脱水缩聚和芳香化反应,协

同芦苇秆组分交联碳化,因此与纯水溶剂相比,固存了豆腐废水中有机物的水热焦C和N质量分数有所增加,从而导致豆腐废水中生成的水热焦的C和N质量回收率升高(图2)。豆腐废水溶剂液固比从5增至30时,水热焦C质量回收率从78.85%增至104.59%,明显高于纯水溶剂,且至液固比为30时,水热焦C质量回收率超过了100%;N质量回收率从137.11%增至390.19%,在液固比5~30范围内,水热焦中N质量均高于芦苇秆原料。可见,豆腐废水同芦苇秆共水热过程中,可以有效固存豆腐废水中有机物,并有效提高了水热焦的C和N质量回收率。根据水热焦的用途,豆腐废水的添加量应

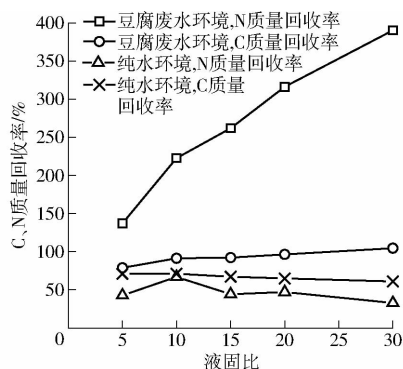


图2 水热焦C、N质量回收率

Fig.2 Carbon and nitrogen recovery efficiency of hydrochars at various liquid-solid ratios

合理选择,如用作燃料,过高的 N 含量会造成过高的燃烧污染物排放,因此不宜选择高的液固比。

### 2.3 水热焦的燃料比和高位热值

芦苇秆原料中挥发分质量分数较高,固定碳质量分数较低,燃料比约为 0.20,分别经两种溶剂水热碳化处理后,水热焦中挥发分和固定碳质量分数变化规律明显不同(表 2)。在豆腐废水溶剂中,随液固比增加,水热焦挥发分质量分数增至 55.27%,

固定碳质量分数下降至 43.33%,从而燃料比从 1.06 减小至 0.78。而纯水溶剂中,液固比增加时,水热焦挥发分质量分数从 48.25% 减小至 44.08%,固定碳质量分数有所增加,故燃料比从 1.04 增至 1.22。同时在豆腐废水溶剂中,当液固比超过 10 以后,水热焦燃料比明显减小,随后变化幅度不大,这说明豆腐废水为溶剂时,添加量不宜过多,否则会影响水热焦的燃料特性,降低燃烧的稳定性的。

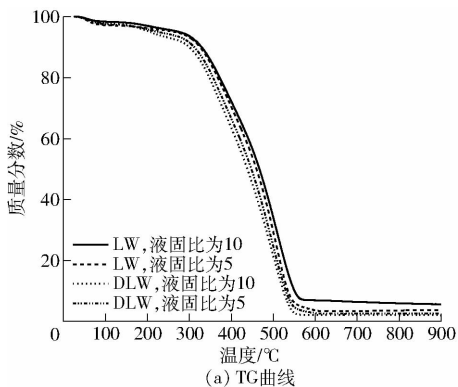
表 2 水热焦工业分析(干基)、燃料比、高位热值、能量密度和能量回收率

Tab.2 Proximate analysis (dry basis), fuel ratio, HHV, energy densification and energetic recovery efficiency of hydrochars at various liquid-solid ratios

液固比	豆腐废水环境							纯水环境						
	FC/%	VM/%	灰分质量 分数/%	F	HHV/ (MJ·kg <sup>-1</sup> )	D	E	FC/%	VM/%	灰分质量 分数/%	F	HHV/ (MJ·kg <sup>-1</sup> )	D	E
5	50.46	47.46	2.08	1.06	27.84	1.73	0.85	50.15	48.25	1.60	1.04	25.40	1.58	0.73
10	50.83	46.84	2.33	1.09	29.39	1.83	1.01	52.65	44.95	2.40	1.17	27.10	1.69	0.76
15	45.64	52.25	2.11	0.87	28.08	1.75	1.01	53.94	44.36	1.70	1.22	26.47	1.65	0.70
20	44.19	53.96	1.85	0.82	28.72	1.79	1.06	53.75	44.35	1.90	1.21	26.94	1.68	0.68
30	43.33	55.27	1.40	0.78	29.53	1.84	1.17	53.82	44.08	2.10	1.22	26.85	1.67	0.64

从表 2 也可看出,两种溶剂中,不同液固比下水热焦高位热值变化幅度均较小。纯水溶剂中,水热焦 HHV 最低为 25.40 MJ/kg,最高为 26.94 MJ/kg。豆腐废水溶剂中水热焦 HHV 为 27.84~29.53 MJ/kg,均高于纯水环境水热焦的 HHV。这说明与纯水溶剂相比,豆腐废水溶剂提高了水热焦的燃料特性。

因芦苇秆分别经两种溶剂水热碳化处理后,均有较高的 HHV,故水热焦有较高的能量密度。且因 HHV 随液固比增加变化幅度不大,故能量密度变化较小。豆腐废水溶剂中水热焦能量密度约为 1.80,而纯水溶剂中水热焦能量密度约为 1.60。当液固比从 5 增加至 30 时,豆腐废水溶剂中水热焦能量回收率从 0.85 增至 1.17,而纯水溶剂中其值从 0.73 下降至 0.64,这主要是随液固比增加,两种溶剂中,以芦苇秆原料为基准时,水热焦产率呈相反的变化趋势所致(图 1)。



综合来看,豆腐废水溶剂添加量增加时,明显提高了水热焦的产率和能量回收率,但过高的液固比,也会降低水热焦的燃料比,因此作为燃料应用时,豆腐废水溶剂液固比不宜超过 10。

### 2.4 水热焦的燃烧特性

为进一步分析两种溶剂处理后的芦苇秆水热焦的燃烧特性,结合上述分析结果,对液固比为 5 和 10 的芦苇秆水热焦的燃烧特性进行了具体分析,如图 3 所示。豆腐废水和纯水溶剂中,4 种水热焦的燃烧过程大致分为 3 个阶段:低于 290°C 时,芦苇秆水热焦的水分蒸发和少量挥发分析出,质量损失率不到 10%;在 290~580°C,芦苇秆水热焦的挥发分和固定碳燃烧并迅速失重,质量损失率超过了 80%,并在 500°C 左右出现了最大失重速率峰,4 种水热焦最大失重速率稍有不同(表 3);580~900°C,水热焦已燃尽,质量无明显变化,只残留少量灰分。

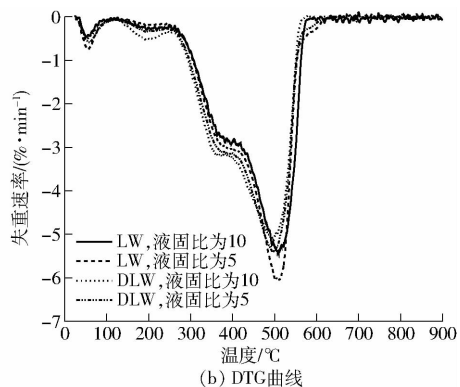


图 3 水热焦 TG 和 DTG 曲线

Fig.3 TG and DTG curves of hydrochars obtained at liquid-solid ratios of 5 and 10

4种水热焦燃烧过程中,挥发分析出和燃烧在整个过程中比较平稳,在400℃左右出现较小的失重,而在第2阶段有一个明显的失重峰,说明固定碳在水

热焦的燃烧中起着决定性作用,而生物质原料燃烧时挥发分会引起大的失重<sup>[21]</sup>,与原料相比,水热焦燃烧控制相对容易。

表3 两种溶剂环境下水热焦的燃烧特性参数

Tab.3 Combustion characteristics parameters of hydrochars under different solvent environments

条件	$T_i/$ ℃	$T_f/$ ℃	第1失重速率/ (%·min <sup>-1</sup> )	$T_1/$ ℃	第2失重速率/ (%·min <sup>-1</sup> )	$T_2/$ ℃	平均失重速率/ (%·min <sup>-1</sup> )	$S/$ (min <sup>-2</sup> ·℃ <sup>-3</sup> )
LW,液固比为5	304.70	553.30	-3.11	409.50	-6.06	510.10	-1.11	$1.31 \times 10^{-7}$
LW,液固比为10	307.00	562.80	-2.92	396.00	-5.41	510.70	-1.09	$1.11 \times 10^{-7}$
DLW,液固比为5	297.00	552.20	-3.15	392.50	-5.03	506.90	-1.13	$1.17 \times 10^{-7}$
DLW,液固比为10	294.30	550.90	-3.20	374.50	-5.40	500.70	-1.13	$1.28 \times 10^{-7}$

注: $T_i$ 表示着火温度; $T_f$ 表示燃尽温度; $T_1$ 表示第1失重速率对应温度; $T_2$ 表示第2失重速率对应温度; $S$ 表示燃烧指数。

与纯水溶剂相比,豆腐废水溶剂下,液固比为5和10时,芦苇秆水热焦的着火温度和燃尽温度均稍低(表3)。在液固比为10时,相较于纯水溶剂,豆腐废水溶剂中水热焦的着火温度约低12.70℃,而燃尽温度约低11.90℃,这主要是其挥发分质量分数稍高而固定碳质量分数略低所致。同时,也造成其第1失重速率绝对值为3.20%/min,第2失重速率即最大失重速率绝对值为5.40%/min。液固比为5和10时,豆腐废水溶剂中水热焦燃烧指数分别为 $1.17 \times 10^{-7}/(\text{min}^2 \cdot \text{C}^3)$ 和 $1.28 \times 10^{-7}/(\text{min}^2 \cdot \text{C}^3)$ ,而对应纯水溶剂中水热焦燃烧指数分别为 $1.31 \times 10^{-7}/(\text{min}^2 \cdot \text{C}^3)$ 和 $1.11 \times 10^{-7}/(\text{min}^2 \cdot \text{C}^3)$ 。纯水溶剂中,在液固比为5时,尽管芦苇秆水热焦燃烧指数略高,但液固比较低时,芦苇秆得不到充分润胀,水热碳化反应进行不够充分,导致芦苇秆水热焦的C和固定碳质量分数均较低,其碳化程度稍弱于液固比为10时的芦苇秆水热焦,从而在燃烧过程中,其热稳定性略差,最大失重速率绝对值为6.06%/min,故对于纯水溶剂而言,液固比为10时,芦苇秆水热焦的燃烧稳定性更好。豆腐废水溶剂因其呈酸性,在水热碳化条件下,有更强的有机溶剂能力和催化作用,因此液固比为5时,与纯水溶剂相比,豆腐废水溶剂中芦苇秆水热焦的碳化程度更高,燃烧稳定性有所改善;液固比为10时,豆腐废水溶剂中的水热焦燃烧指数增加至 $1.28 \times 10^{-7}/(\text{min}^2 \cdot \text{C}^3)$ 。从热重分析结果来看,

水热焦作为燃料应用时,液固比不大于10时,豆腐废水溶剂水热焦有与纯水溶剂水热焦相近的燃烧特性,燃烧性能良好。

### 3 结论

(1)以豆腐废水为溶剂,以芦苇秆为原料,在反应温度250℃、停留时间240min和液固比为5~30的水热碳化条件下进行实验,水热焦产率从49.27%增至63.53%,而纯水溶剂中水热焦产率从46.30%下降至38.30%。随着液固比增加,豆腐废水中有机物的协同固存量增加。

(2)与纯水溶剂相比,豆腐废水溶剂中,液固比为5~30时,芦苇秆水热焦的C和N质量分数较高,分别为68.35%~70.30%和1.48%~3.26%,而O质量分数从22.59%降至18.94%;水热焦的C和N质量回收率均随液固比的增加而增加,且其H/C原子比、O/C原子比均与褐煤相近,豆腐废水溶剂促进了芦苇秆的脱羧反应。

(3)液固比从5增至30时,豆腐废水溶剂中,芦苇秆水热焦的HHV为27.84~29.53MJ/kg,能量密度约为1.80,能量回收率从0.85增至1.17,但燃料比从1.06减小至0.78。液固比不大于10时,豆腐废水溶剂中的芦苇秆水热焦有与纯水溶剂水热焦相近的燃烧特性,燃烧性能良好。如以豆腐废水为溶剂的水热焦作为燃料应用时,液固比不宜超过10。

### 参 考 文 献

- [1] ROMAN S, NABAIS J M V, LAGINHAS C, et al. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass[J]. Fuel Processing Technology, 2012, 103: 78-83.
- [2] GUO S Q, DONG X Y, WU T T, et al. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties [J]. Energy Conversion and Management, 2016, 123: 95-103.
- [3] TITIRICI M M, WHITE R J, FALCO C, et al. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(5): 6796-6822.
- [4] BASSO D, PATUZZI F, CASTELLO D, et al. Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization[J]. Waste Management, 2016, 47(1): 114-121.
- [5] DÜDDER H, WÜTSCHER A, STOLL R, et al. Synthesis and characterization of lignite-like fuels obtained by hydrothermal

- carbonization of cellulose[J]. *Fuel*,2016,171:54-58.
- [6] LANG Q Q,ZHANG B,LIU Z G, et al. Co-hydrothermal carbonization of corn stalk and swine manure; combustion behavior of hydrochar by thermogravimetric analysis[J]. *Bioresource Technology*,2019,271(30):75-83.
- [7] 高英,余波,陈汉平,等. 生物质水热转化工艺优化与液体产物特性研究[J/OL]. *农业机械学报*,2015,46(8):169-177,205. GAO Ying, YU Bo, CHEN Hanping, et al. Optimization of hydrothermal treatment of biomass and characterization of liquid product[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2015,46(8):169-177,205. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20150823&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150823&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.08.023. (in Chinese)
- [8] YAO Z L, MA X Q. Effects of hydrothermal treatment on the pyrolysis behavior of Chinese fan palm[J]. *Bioresource Technology*,2018,247(11):504-512.
- [9] 张进红,林启美,赵小蓉,等. 不同炭化温度和时间下牛粪生物炭理化特性分析与评价[J/OL]. *农业机械学报*,2018,49(11):298-305. ZHANG Jinhong, LIN Qimei, ZHAO Xiaorong, et al. Physico-chemical characteristics and evaluation of cow manure hydrochar at different carbonization temperatures and durations[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2018,49(11):298-305. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20181135&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20181135&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.11.035. (in Chinese)
- [10] SHARMA H B, PANIGRAHI S, DUBEY B K. Hydrothermal carbonization of yard waste for solid bio-fuel production; study on combustion kinetic, energy properties, grindability and flowability of hydrochar[J]. *Waste Management*,2019,91:108-119.
- [11] MALGHANI S, JÜSCHKE 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(1):123-134.
- [12] BENAVENTE V, CALABUIG E, FULLANA A. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,2015,113(12):89-98.
- [13] 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.
- [14] FUNKE A, ZIEGLER F. Hydrothermal carbonization of biomass; a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*,2010,4(2):160-177.
- [15] 马腾,郝彦辉,姚宗路,等. 秸秆水热生物炭燃烧特性评价[J/OL]. *农业机械学报*,2018,49(12):340-346. MA Teng, HAO Yanhui, YAO Zonglu, et al. Evaluation on combustion characteristics of straw hydrothermal bio-char[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2018,49(12):340-346. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20181240&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20181240&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.12.040. (in Chinese)
- [16] KRUSE A, FUNKE A, TITIRICI M M. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*,2013,17(3):515-521.
- [17] 董向元,郭淑青,朱彩霞,等. 木聚糖对生物质组分水热碳化特性的影响[J/OL]. *农业机械学报*,2017,48(11):338-343,349. DONG Xiangyuan, GUO Shuqing, ZHU Caixia, et al. Hydrothermal carbonization (HTC) of xylose and its influence on HTC processing of biomass components[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2017,48(11):338-343,349. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20171141&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20171141&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.11.041. (in Chinese)
- [18] 郭淑青,董向元,范晓伟,等. 玉米秸秆水热炭化产物特性演变分析[J/OL]. *农业机械学报*,2016,47(4):180-185. GUO Shuqing, DONG Xiangyuan, FAN Xiaowei, et al. Characteristics of products from hydrothermal carbonization of corn stover[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2016,47(4):180-185. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20160424&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20160424&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.04.024. (in Chinese)
- [19] SHI Y J, ZHANG T, REN H Q, et al. Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium (VI) and nickel (II) removal from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*,2018,247:370-379.
- [20] KAMBO H S, DUTTA A. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization[J]. *Applied Energy*,2014,135(19):182-191.
- [21] GUO S Q, DONG X Y, ZHU C X, et al. Pyrolysis behaviors and thermodynamics properties of hydrochar from bamboo (*Phyllostachys heterocycla* cv. *pubescens*) shoot shell[J]. *Bioresource Technology*,2017,233:92-98.
- [22] STEMANN J, PUTSCHEW A, ZIEGLER F. Hydrothermal carbonization; process water characterization and effects of water recirculation[J]. *Bioresource Technology*,2013,143(1-4):139-146.
- [23] 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(4):1309-1315.
- [24] 郭淑青,董向元,刘开拓. 麦秆湿解反应水溶液循环对固形产物的影响[J/OL]. *农业机械学报*,2015,46(5):185-189. GUO Shuqing, DONG Xiangyuan, LIU Kaituo. Effects of water recirculation on characteristics of solid products from hydrothermal treated wheat straw[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2015,46(5):185-189. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20150525&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150525&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.05.025. (in Chinese)
- [25] SU H Y, ZHANG Y L, ZHANG C M, et al. Cultivation of *Chlorella pyrenoidosa* in soybean processing wastewater[J]. *Bioresource Technology*,2011,102(21):9884-9890.