



水热炭化技术及其在废水处理中的应用研究进展

王 森^{1,2}, 袁娇娇¹, 易 佩¹, 李海龙³, 马明华⁴

- (1. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 陕西西安 710021;
2. 轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学), 陕西西安 710021;
3. 西安市环境监测站, 陕西西安 710119;
4. 西安市第五再生水厂, 陕西西安 710021)

[摘要] 以重金属、有机物、阴离子等为代表的水体主要污染物的脱除已成为水污染治理研究的重点。吸附法由于具有操作简单、成本效益高等优势,在废水处理领域应用广泛。其中,吸附剂是吸附法得以推广应用的关键。生物质废弃物是一种可再生资源,采用传统的焚烧方式对其进行处理,不仅会污染环境,还会浪费能源。水热炭化是一种新兴的热化学转化方法,其可直接将高含水率、低能量密度的废弃生物质原料制备成炭材料,具有反应温和、成本低廉、工艺操作过程简单等优点。根据水热炭化技术的工艺特点,系统阐释了固液比、水热温度、水热时间 3 个主要工艺参数对制备水热炭的影响;结合最新研究报道,在吸附性能和机理方面归纳汇总了水热炭材料对水体重金属、有机污染物和阴离子污染物的吸附研究进展,并就水热炭再生与资源化利用进行了概述;最后在此基础上对水热炭去除水中污染物的未来研究方向进行了展望。

[关键词] 吸附;废水处理;生物质;水热炭化

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0001-08

Hydrothermal carbonization technology and its application research progress in wastewater treatment

WANG Sen^{1,2}, YUAN Jiaojiao¹, YI Pei¹, LI Hailong³, MA Minghua⁴

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Light Chemical Engineering National Experimental Teaching Demonstration Center(Shaanxi University of Science & Technology), Xi'an 710021, China; 3. Xi'an Environmental Monitoring Station, Xi'an 710119, China; 4. Xi'an Fifth Reclaimed Water Plant, Xi'an 710021, China)

Abstract: The removal of major water pollutants represented by heavy metals, organics, and anions has become the focus of water pollution control research. The adsorption method is widely used in wastewater treatment due to its advantages of simple operation and high cost-effectiveness. Among them, the adsorbent is the key to the promotion and application of the adsorption method. Biomass waste is a kind of renewable resource. Using traditional incineration methods to treat it will not only pollute the environment, but also waste energy. Hydrothermal carbonization is an emerging thermochemical conversion method, which can directly prepare waste biomass materials with high moisture content and low energy density into carbon materials. It has the advantages of mild reaction, low cost, and simple process operation. According to the process characteristics of hydrothermal carbonization technology, the influence of three main process parameters of solid-liquid ratio, hydrothermal temperature, and hydrothermal time on the preparation of hydrothermal carbon were explained systematically. Combined with the latest research reports, the adsorption performance and mechanism of hydrothermal carbon materials on the heavy metals, organic pollutants and anionic pollutants in water were summarized, and the regeneration and resource utilization of hydrothermal

[基金项目] 陕西省技术创新引导专项(2019CGXNG039)

carbon were summarized. Finally, on this basis, the future research direction of hydrothermal carbon to remove pollutants in water was prospected.

Key words: adsorption; wastewater treatment; biomass; hydrothermal carbonization

生物质作为一种可再生资源,不仅来源比较广泛而且产量巨大,可以有效缓解目前面临的能源枯竭危机。同时,合理地资源化利用废弃生物质还能减少焚烧、填埋等传统处理方式对环境带来的污染。其中,采用废弃生物质制备生物炭是其资源化利用的有效方法之一。但传统的生物质炭化方法,需要对含水率高的生物质进行干燥处理,能耗较高,为此越来越多的学者将注意力转移到以水热炭化的方法制备碳质材料。水热炭化是按照一定的比例将生物质与水混合后置于反应器内,在一定的温度、时间和压力条件下,以产生固体产物为目标的水热反应^[1]。它是经过一系列复杂的热化学反应,最终将有机物质转化为高含碳产物的过程^[2],产物被称为水热炭。

随着社会经济的发展,以重金属离子、有机物、氮磷氟阴离子为代表的污染物不断随废水进入水体环境,对水生环境和人类健康构成严重威胁。采矿、皮革等行业产生的废水中含有汞、铬、镉、锌、铅、铜、镍等重金属离子,其会在水体中长期存在,并会通过食物链在生物体内富集^[3];水体中含有的多环芳烃、卤代烃、有机农药等有机污染物成分复杂且具有一定的毒性^[4];氮磷污染物会造成水体富营养化,同时矿物冶炼加工、肥料的生产都会对水体产生氟污染,这些污染物的存在均会严重危害生态环境。因此,对以重金属、有机物、阴离子等为代表的水体主要污染物的脱除已成为水污染治理研究的重点。吸附法由于具有操作简单、成本效益高等优势,在废水处理领域应用广泛。其中,吸附剂是吸附法得以推广应用的關鍵。研究发现,可以将农业秸秆、生活垃圾、污泥、动物粪便等废弃生物质经过不同的热化学方法制成生物炭^[5-7],且所得的生物炭具有孔隙发达、理化性质稳定和官能团丰富等优点,是良好的吸附材料。其中,水热炭又被认为是具有发展潜力的碳质材料,并被作为绿色吸附材料广泛应用于废水处理领域。笔者对水热炭的制备工艺和主要工艺参数对水热炭制备的影响进行了介绍,着重总结了水热炭对水体重金属、有机污染物和阴离子污染物的吸

附研究进展,并对其未来研究方向进行了展望,以期水热炭今后的研究和推广应用提供借鉴。

1 水热炭化工艺

水热炭化是在亚临界水环境下进行的且需要一定的温度、压力和时间的反应^[8]。水热炭化中的水可以作为能量传递的介质,生物质在脱水脱羧过程中通过产生的能量降低生物质中的O和H的含量。生物质组分复杂,其水热炭化过程基本上都要经历大分子分解为小分子,然后小分子再重新聚合为大分子2个阶段,在这个过程中涉及水解、脱水、脱羧、缩聚及芳构化等步骤^[9]。但这些步骤并不是一个连续反应的过程,而是由不同反应途径组成的一个平行结构^[10]。宫磊等^[11]研究了瓜子皮、茶叶、树叶和核桃皮水热炭化过程的机理,结果发现,水热炭化过程使产物中氢、氧的含量明显降低,而碳含量提高了6%~10%,这主要是由于脱水以及去羧基作用所致。李海云等^[12]研究了以硫酸为催化剂对蔗糖碳源进行水热炭化的过程,结果表明,其成碳机理是通过蔗糖脱水、缩聚等反应实现的。水热炭化过程不仅是脱水、脱羧的过程,其还可以改变水热炭表面的官能团组成。水热炭表面的含氧官能团来源包括原料不完全炭化的保留和水热反应的重新形成^[13]。由于水热炭化的具体反应比较复杂,还需对其反应机理进行进一步研究。

2 工艺参数对水热炭化的影响

工艺参数会影响制备的水热炭性能,因此,为制备出性能优良的水热炭,对制备工艺参数进行研究非常必要。水热温度、水热时间和固液比是影响水热炭化的3个主要工艺参数。表1归纳了工艺参数对几种典型生物质制备水热炭影响的研究结果。

2.1 水热温度

温度是水热炭化过程中的主要影响参数,也是控制所有反应的核心参数^[20]。温度对水热炭的产率、比表面积、表面官能团都有很大的影响,从而影响制备的水热炭的吸附效果。Xiaojuan ZHANG等^[21]对桉树木屑在4种不同温度下进行水热炭化,

表1 工艺参数对几种典型生物质制备水热炭影响的研究结果

Table 1 Effects of process parameters on the preparation of hydrothermal carbon from several typical biomass

原料	固液比 (质量比)	水热温度/℃	水热时间/h	研究结果	参考文献
脱水污泥,含水率 (87±0.27)%	—	160、190、220、250	1、4、8、16	190℃和4h是制备水热炭的最佳条件,此条件下,炭产率为57.3%,产物的BET为11.916 m ² /g	[14]
脱水泥饼,含水率 86.35%	1:1	180、200、220、240	1、3、10	220℃、1h是制备水热炭的最优条件,此条件下制得的水热炭的BET为28.605 3 m ² /g,孔体积为0.219 9 cm ³ /g,平均孔径30.745 3 nm	[15]
竹粉	1:10	160、200	3、7、11、15	160℃、3h条件下制备的水热炭得率最佳,为71.53%,表面官能团丰富	[16]
稻壳	1:25	170~280	0.5、1、1.5、2	制备的最佳条件为240℃、1h,吸附能力较强	[17]
花生壳	1:10	200	1、5、10	随着水热炭化时间的增加,水热炭的吸附能力逐渐增强	[18]
花生壳	1:13	180~230	7、9、10、11、12	200℃、10h条件下制得的水热炭吸附性能最好	[19]

结果发现,在较高的温度下,生物炭的产量反而下降。陈丽媛等^[14]通过研究也证明了低温更有利于提高水热炭的产率;对污泥水热炭的表征结果表明,随着温度的增加(160~250℃),污泥水热炭的比表面积先增加后降低,在温度为190℃时,污泥水热炭的比表面积达到最大,这是因为高温会减少水热炭表面的纤维结构,导致水热炭的孔结构降低,表面变得更加平整。王晓峰等^[19]研究了炭化温度对花生壳水热炭性能的影响,结果表明,过高的温度可能会破坏水热炭的形成过程,使得吸附效果变差。李飞跃等^[22]在研究温度对猪粪、牛粪和鸡粪3种水热炭的影响时发现,温度对水热炭的性能有很大的影响,随着温度的升高其产率逐渐降低,并且在低温条件下更有利于碳的保留。另外,有研究以果壳废弃物为对象采用水热炭化和热解2种方式对其进行处理,结果发现,相比600℃条件下得到的热解炭产率,300℃下水热炭的产率明显更高,说明低温下更有利于水热炭的炭化过程^[23]。因此,适当的低温有利于提高制备的水热炭的理化性能。

2.2 水热时间

水热时间也是影响水热炭化的重要参数之一。M. SEVILLA等^[24]在用糖类水热炭化制备碳质产物的研究中发现,170℃下对葡萄糖进行水热炭化,4.5h和15h水热时间下得到的碳质产物具有不同的平均微粒子直径,分别为0.40、1.0 μm。水热炭化的过程就是C富集和H、O减少的过程,常用H/C和O/C的比值作为炭化指标。张进红等^[25]研究了水热条件对鸡粪生物炭性质的影响,结果发现,延长反应时间能够提高鸡粪的炭化程度,但是其对水热炭性质的影响没有反应温度明显。张曾等^[26]在研究炭化条件对猪粪水热炭性能的影响时也发现,炭化时

间对水热炭的性质影响较小。同样,王航等^[15]在以污泥为原料探究水热条件对污泥水热炭的影响时发现,当反应时间从1h增加到10h以上时,不同时间下得到的各水热炭的产率、比表面积相差不大。因此,在选用畜禽粪便、污泥为原料制备水热炭时,从经济角度出发,可以选择在短时间内进行水热炭化处理。然而对于花生壳这种生物质,炭化时间越长,水热炭中的碳含量越多,材料的吸附性能越好^[18-19]。

2.3 固液比

相比于水热温度和水热时间,固液比对水热炭性质的影响较小。但需要考虑的是,在水热炭化过程中使用的水量应当满足生物质在反应介质中完全分散,这样才能使炭化反应更加高效。E. SERMYAGINA等^[27]研究了工艺参数对针叶树水热炭产物的影响,结果发现,使用的水量越多,产炭率越高。但是,并不是在所有条件下使用的水量越高越好,某些反应中较低的水量能促进生物质较早地发生炭化反应,从而产生高含碳量的水热炭。由表1也可以看出,农林生物质这类生物质原料水热炭化所需的水量较多,这也许与原料的生长条件有关。因此,添加多少水量更多的是取决于生物质原料,密度高的生物质就需要较多的水来保证足够的热量和质量传递;结构多孔性强的生物质因为水容易渗透到孔隙中,所需的水就较少^[28]。

3 水热炭在废水处理中的应用

3.1 重金属废水处理

吸附剂对重金属离子的吸附效果不仅与吸附剂的比表面积和孔隙结构有关,其表面负载的官能团也具有重要作用^[29]。水热炭相比于热解炭而言,虽然没有热解炭的孔隙发达,但是水热炭化制备的生

木炭表面会形成光滑的碳球^[30],该碳球类似于核-壳型结构,核和壳分别由醚、醌等疏水性的含氧官能团和羟基、羧基等亲水性的含氧官能团组成^[31-32]。表面具有丰富的活性含氧官能团是水热炭区别于其他生物炭的一个显著特征,同时也是吸附重金属离

子的一个关键因素。另外,对水热炭以不同方式进行改性也能进一步提高表面官能团的种类和数量,从而提供丰富的吸附位点。笔者归纳了近几年有关典型水热炭对水中重金属离子的吸附研究成果,见表2。

表2 有关水热炭对水中重金属离子的吸附研究成果

Table 2 Research results on adsorption of heavy metal ions in water by hydrothermal carbon

生物质原料	改性方法	污染物	动力学拟合模型	等温线拟合模型	吸附性能	吸附机理	参考文献
秸秆	—	Pb ²⁺	拟二级动力学模型	Langmuir模型	理论最大吸附量可达214.16 mg/g	络合反应为主的化学吸附	[33]
活性污泥	—	Cd ²⁺ 、Pb ²⁺	拟二级动力学模型	Langmuir模型	吸附剂适当投加量下的Cd ²⁺ 和Pb ²⁺ 去除率均接近100%	还原和离子配位的化学吸附,同时还存在物理吸附	[34]
脱水泥饼	KOH活化改性	Cu ²⁺ 、Cd ²⁺	Lagergren伪二级动力学模型	Langmuir/Freundlich模型	饱和和吸附量分别为49.89、2.04 mg/g	污泥水热炭表面含有以羧基为代表的含氧官能团,对Cu ²⁺ 和Cd ²⁺ 的吸附主要以化学吸附为主	[15]
桉树木屑	低浓度KOH改性	Cr ⁶⁺	拟二级动力学模型	Freundlich模型	Cr ⁶⁺ 的最高吸附量为45.88 mg/g	静电吸引、络合	[21]
橘子皮	磁性纳米材料改性	Pb ²⁺	拟二级动力学模型	Langmuir模型	吸附去除率可达到93.88%,吸附量可达到46.94 mg/g	化学吸附	[35]
松木屑	不同浓度磷酸二氢铵	Cr ⁶⁺	拟二级动力学模型	Langmuir模型	5%磷酸二氢铵改性水热炭单位吸附量最高	表面含有更多的含氮官能团,吸附过程为化学吸附	[36]
麦秆	微生物陈化	Cd ²⁺	拟二级动力学模型	Langmuir模型	微生物陈化的水热炭显著提升了对Cd ²⁺ 的吸附	π 键配位	[37]
甘蔗渣	以磷酸为水热溶剂	Cr ⁶⁺	拟二级动力学模型	Langmuir模型	去除率为95.3%,最大吸附量为5.171 mg/g	新增了官能团,以化学吸附为主	[38]
甘蔗渣	分别以草酸和硫酸为介质水热炭化	Cr ⁶⁺	—	Langmuir模型	硫酸条件下的蔗渣基水热炭对Cr ⁶⁺ 去除效果较好,最高去除率达到99.8%	吸附过程主要为化学吸附	[39]
柚子皮	磷酸和醋酸为反应介质	Pb ²⁺ 、Cr ⁶⁺ 、Cd ²⁺ 、Cu ²⁺	—	—	对Pb ²⁺ 、Cr ⁶⁺ 的吸附效果最好,最高吸附量分别为20.11、19.38 mg/g	化学吸附	[40]
稻壳	生物炭与Fe ³⁺ 、Fe ²⁺ 溶液浸渍后水热合成	Pb ²⁺ 、U ⁶⁺	拟二级动力学模型	Langmuir模型	吸附量分别可达到129、118 mg/g	对Pb ²⁺ 的吸附主要是物理吸附,而对U ⁶⁺ 的吸附主要是化学吸附	[41]

水热炭常被用来吸附处理水中的Cd²⁺、Pb²⁺、Cr⁶⁺、Cu²⁺、As³⁺等重金属离子。根据已有的研究结果,水热炭对重金属离子的吸附主要以化学吸附且单分子层吸附为主,并且前期吸附速率较快。但是也有实验证明,KOH会使水热炭的非均相表面发生改性,因此KOH活化的水热炭更多以多分子层对重金属离子进行吸附^[21]。水热炭对不同的重金属离子有不同的吸附机理^[42],主要为静电作用、离子交换、络合作用、阳离子- π 作用等化学吸附,同时还会伴随着物理吸附。采用活化剂对水热炭进行改性,并不是活化剂越多,得到的改性水热炭的吸附性能越好,这是因为过多的活化剂会使水热炭的孔塌陷,使水热炭的孔数量减少,比表面积下降^[21,36]。使用化学试剂对水热炭进行改性,除了对制备好的水热

炭进行改性处理外,还可以在水热过程中直接将试剂与原料混合进行改性处理。刘雪梅等^[43]研究了草酸和磷酸制备的甘蔗渣水热炭对重金属Cr(VI)的去除效果,结果发现,酸改性的水热炭表面的含氧官能团数量和种类均有很程度的提高,磷酸条件下制备的水热炭的吸附性能最好。一般以强酸为介质制备的水热炭的造孔能力要比弱酸强^[39],且酸的种类和浓度对水热炭的表面性质也具有重要影响,进而影响对不同重金属的吸附性能^[40]。目前,除了采用常见的化学试剂活化水热炭外,还可以通过微生物的作用改善水热炭的吸附性能,如生物陈化可以改善水热炭的孔隙度并使表面的负电荷增多,从而提高对重金属的去除效果^[37]。

3.2 有机废水处理

日常的生产生活以及化工产品、农药的使用等都会对水体造成严重的有机污染,水热炭也是污水中有机污染物的良好吸附剂。水热炭对有机污染物的吸附既有物理吸附,又有化学吸附(氢键、静电、络合作用),且以化学吸附为主要控制步骤。Sirong TIAN等^[44]采用蒙脱土和稻壳水热炭化制备出水热炭,研究了经KOH改性或未经KOH改性的水热炭对水中雌激素的吸附效果。结果表明,蒙脱土成功地附着在碳材料表面,从而提高了吸附材料的稳定性。其中,1%KOH改性的水热炭表现出优异的吸附性能,并能在较宽的pH范围(pH为2~8)内保持较高的吸附容量。改性水热炭对17 β -雌二醇和17 α -乙炔雌二醇的吸附较好地符合拟二级动力学模型和Freundlich模型,吸附机理可以通过疏水性、 π - π 键、静电和氢键相互作用来解释。对水热炭进行改性处理和制备,会改变水热炭的物理化学性质,提高其对有机物的吸附效果。Yin LI等^[45]通过酸辅助/两步水热反应制备了竹屑水热炭,并用其去除水溶液中的刚果红、2-萘酚2种有机物。研究表明,添加剂对水热炭的物理化学特性具有关键性的影响;通过对水热炭的表征可以看到,水热炭表面粗糙并且负载了丰富的含氧官能团;制备的水热炭可以有效地吸附2种有机物,在298 K和投加量为0.1 g/L的条件下,其对刚果红和2-萘酚的最高吸附量分别为90.51、72.93 mg/g。Yin LI等^[46]还通过微波辅助水热处理制备了稻草水热炭,并用其吸附去除水中的刚果红、盐酸小檗碱和2-萘酚。研究表明,微波环境下可以使原料受热均匀,快速达到水热炭化反应平衡;在298 K和投加量为0.5 g/L的条件下,其对刚果红、盐酸小檗碱和2-萘酚的最大吸附容量分别为222.1、174.0、48.7 mg/g。薛罡等^[47]以纳米钴为改性剂,采用水热法制备了污泥吸附剂,并用其吸附处理废水中的刚果红。结果表明,纳米钴可以催化炭化过程,减少碳颗粒的空间团聚,提高吸附材料的比表面积;吸附剂是以纳米钴为核心,碳层为外壳的磁性碳质材料,具有良好的吸附性能;当添加剂纳米钴质量浓度为8 g/L时,制备的吸附剂对刚果红的去除率高达97.3%,比未添加纳米钴的污泥水热炭对刚果红的去除率提高了54.3%。

3.3 阴离子废水处理

水热炭对水中的无机阴离子常通过表面形成的化学键进行化学吸附。张凯等^[48]研究了微波加热制备的蚯蚓粪水热炭对三格化粪池出水中磷的吸附效果,结果表明,2.5 MPa条件下制备的水热炭对磷的吸附量较2.0 MPa条件下提高了14%,且吸附过程符合Freundlich等温方程和准二级动力学方程,形成的化学键是吸附的主要动力。为了提高水热炭对无机阴离子的吸附效果,常采用金属对其进行改性,从而增加水热炭表面的金属活性位点。Yaxin DENG等^[49]研究了镁改性的微藻水热炭对磷的吸附效果,结果发现,改性水热炭对磷表现出很强的亲和力,含镁的水热炭通过离子交换的方式吸附水中的磷,最大吸附量能达到89.61 mg/g。此外,采用水热法制备磁性水热炭吸附剂的报道也较多。付晶晶等^[50]利用Fe₃O₄纳米粉和海藻酸钠合成了磁性水热炭,并探究了其水体中砷、氟的吸附特性,结果表明,其对砷、氟的吸附量最大分别为20.42、13.62 mg/g,去除效果比较可观。宋小宝等^[51]以小麦秸秆制备的水热炭为原料,通过一步共沉淀法制备了载铜磁性水热炭,并研究了其对水中磷酸根的吸附效果。结果表明,当吸附剂质量浓度为0.1 g/L时,对磷酸盐的吸附量可达到100.25 mg/g;由于铜的负载使水热炭上亲磷活性位点显现出来,从而提高了对磷酸盐的吸附性能,并且吸附效果不受溶液中共存离子和溶液pH的影响;该吸附剂对磷酸盐的吸附过程与准二级动力学模型和Langmuir等温模型拟合较好,吸附机制涉及静电吸附和La(OH)₃与磷酸盐的配位体交换。

4 结论与展望

水热炭的制备不仅可以解决废弃生物质的处置问题,而且可以缓解废弃生物质传统处置方式如焚烧、填埋、堆肥等对环境带来的污染。水热炭制备成本低,且表面含有丰富的含氧官能团,对水中的污染物去除能力强;而且其在土壤的改良和修复、空气的净化方面都有广泛应用。近几年来,虽然科研人员在水热炭的制备和应用研究方面有了一定的进展,但仍停留在实验室阶段。为使水热炭得到更广泛的应用,今后应加强以下方面的研究:

(1)因实际的废水中含有多种污染物,故在实验室内应尽可能模拟实际废水中的复合污染物成分进

行研究,探究共存物质对水热炭吸附效果的影响,以提高水热炭对目标污染物的吸附性能,为水热炭的实际应用提供扎实的理论依据。

(2)水热炭经不同方法改性后,虽吸附性能有所提高,但若采用金属改性和有机改性制备水热炭,产物可能对水中的酸度比较敏感,会出现改性剂溶出或生成有害物质的现象。因此,在研究过程中需要对此类改性水热炭的安全性和稳定性进行分析评估。

(3)水热炭虽然可以低成本、高效率地去除水中重金属离子、有机污染物和其他污染物,但对于吸附后的水热炭的安全处置问题有待思考,这也是吸附材料普遍存在的一个问题。目前,有些吸附材料在吸附完氮磷后可以作为农业肥料应用于农业中,鉴于此,对于吸附完有害物质的材料,也应该寻找其资源化和稳定化的方法,避免对环境产生二次污染。

参考文献

- [1] 刘娟. 生物质废弃物的水热碳化试验研究[D]. 杭州:浙江大学, 2016.
LIU Juan. Hydrothermal carbonization of biomass wastes[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [2] 周亦圆, 孟方, 刘振鸿, 等. 废弃桉树皮水热碳化制备生物质基水热焦[J]. 材料导报, 2015, 29(S1): 344-347.
ZHOU Yiyuan, MENG Fang, LIU Zhenhong, et al. Preparation of hydrochars based on waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization[J]. Materials Reports, 2015, 29(S1): 344-347.
- [3] 马立群, 李爽, 王雅珍, 等. 污水中重金属离子吸附材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(10): 290-293.
MA Liqun, LI Shuang, WANG Yazhen, et al. Research progress on adsorption material of heavy metal ions in sewage[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(10): 290-293.
- [4] 孙怡, 于利亮, 黄浩斌, 等. 高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势及实用化进展[J]. 化工学报, 2017, 68(5): 1743-1756.
SUN Yi, YU Liliang, HUANG Haobin, et al. Research trend and practical development of advanced oxidation process on degradation of recalcitrant organic wastewater[J]. CIESC Journal, 2017, 68(5): 1743-1756.
- [5] 张又弛, 李会丹. 生物炭对土壤中微生物还原作用和重金属分布的影响[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(4): 377-381.
ZHANG Youchi, LI Huidan. Effects of biochar on biological iron reduction and metal distribution in soils[J]. Environmental Pollution & Control, 2019, 41(4): 377-381.
- [6] 王向前, 胡学玉, 陈窈君, 等. 生物炭及改性生物炭对水环境中重金属的吸附固定作用[J]. 环境工程, 2016, 34(12): 32-37.
WANG Xiangqian, HU Xueyu, CHEN Yaojun, et al. Effect of biochar and modified biochar on the adsorption and immobilization of heavy metals in water environment[J]. Environmental Engineering, 2016, 34(12): 32-37.
- [7] YOO J C, BEIYUAN J, WANG Lei, et al. A combination of ferric nitrate/EDDS-enhanced washing and sludge-derived biochar stabilization of metal-contaminated soils[J]. Science of the Total Environment, 2018, 616: 572-582.
- [8] 陈洪一, 杜奇, 黎莉, 等. 厨余垃圾水热炭化处理技术研究进展[J]. 环境卫生工程, 2021, 29(4): 64-72.
CHEN Hongyi, DU Qi, LI Li, et al. Research progress on hydrothermal carbonization treatment technology of kitchen waste[J]. Environmental Sanitation Engineering, 2021, 29(4): 64-72.
- [9] 何选明, 王春霞, 付鹏睿, 等. 水热技术在生物质转换中的研究进展[J]. 现代化工, 2014, 34(1): 26-29.
HE Xuanming, WANG Chuanxia, FU Pengrui, et al. Research development of hydrothermal technology for biomass transform utilization[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(1): 26-29.
- [10] 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.
- [11] 宫磊, 贾通通, 王在钊, 等. 瓜子皮、茶叶、树叶和核桃壳的水热炭化产物及机理[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2018, 39(1): 22-28.
GONG Lei, JIA Tongtong, WANG Zaizhao, et al. Biomass product after hydrothermal carbonization and its mechanism of melon skin, tea, leaves and walnut shells[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2018, 39(1): 22-28.
- [12] 李海云, 王永垒, 许涛, 等. 水热炭化法合成蔗糖基碳材料的工艺研究[J]. 齐齐哈尔大学学报: 自然科学版, 2018, 34(5): 47-49.
LI Haiyun, WANG Yonglei, XU Tao, et al. Study on the process of synthesis of sucrose-based carbon materials by hydrothermal carbonization[J]. Journal of Qiqihar University: Natural Science Edition, 2018, 34(5): 47-49.
- [13] 向天勇, 单胜道, 张正红, 等. 水热、热裂解制备稻秸炭的表征与吸附特性[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(1): 72-76.
XIANG Tianyong, SHAN Shengdao, ZHANG Zhenghong, et al. Characterization and adsorption properties of rice straw carbon prepared by hydrothermal and pyrolytic treatment[J]. Environmental Pollution & Control, 2019, 41(1): 72-76.
- [14] 陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 等. 污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性[J]. 环境科学, 2020, 41(4): 1761-1769.
CHEN Liyuan, LI Dapeng, ZHU Wenjuan, et al. Adsorption properties of sludge-hydrochar for methylene blue[J]. Environmental Science, 2020, 41(4): 1761-1769.
- [15] 王航, 杨子健, 刘阳生. 改性城市污泥水热炭对铜和镉的吸附

- 实验[J]. 环境工程, 2019, 37(5): 4-11.
- WANG Hang, YANG Zijian, LIU Yangsheng. Study on absorption of modified hydrothermal carbon generated from municipal sludge for copper and cadmium [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(5): 4-11.
- [16] 李音, 单胜道, 杨瑞芹, 等. 低温水热法制备竹生物炭及其对有机物的吸附性能[J]. 农业工程学报, 2016, 32(24): 240-247.
- LI Yin, SHAN Shengdao, YANG Ruiqin, et al. Preparation of bamboo biochars by low-temperature hydrothermal method and its adsorption of organics [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(24): 240-247.
- [17] DING Dahu, MA Xin, SHI Wansheng, et al. Insights into mechanisms of hexavalent chromium removal from aqueous solution by using rice husk pretreated using hydrothermal carbonization technology [J]. RSC Advances, 2016, 6(78): 74675-74682.
- [18] 刘雨嫣, 周景尧, 马少强, 等. 水热炭吸附 Cr(VI) 热-动力学行为及水热裂解时间的影响[J]. 现代地质, 2017, 31(5): 1039-1045.
- LIU Yuyan, ZHOU Jingyao, MA Shaoqiang, et al. Thermodynamic and kinetic adsorption of Cr(VI) on hydrochars and the effect of hydrothermal time [J]. Geoscience, 2017, 31(5): 1039-1045.
- [19] 王晓峰, 周艳军, 潘丹, 等. 花生壳水热炭制备及对 Cr(VI) 吸附性能的研究[J]. 辽宁化工, 2019, 48(6): 504-506.
- WANG Xiaofeng, ZHOU Yanjun, PAN Dan, et al. Preparation of peanut shell hydrothermal charcoal and study on its adsorption performance for Cr(VI) [J]. Liaoning Chemical Industry, 2019, 48(6): 504-506.
- [20] NAKASON K, PANYAPINYOPOL B, KANOKKANTAPONG V, et al. Characteristics of hydrochar and liquid fraction from hydrothermal carbonization of cassava rhizome [J]. Journal of the Energy Institute, 2018, 91(2): 184-193.
- [21] ZHANG Xiaojuan, ZHANG Lei, LI Aimin. Eucalyptus sawdust derived biochar generated by combining the hydrothermal carbonization and low concentration KOH modification for hexavalent chromium removal [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 206: 989-998.
- [22] 李飞跃, 吴旋, 李俊锁, 等. 温度对畜禽粪便水热炭产率及特性的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(9): 2270-2277.
- LI Feiyue, WU Xuan, LI Junsuo, et al. Effects of temperature on hydrothermal carbonization yield and characteristics of livestock manure [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(9): 2270-2277.
- [23] 张英锋, 赵琳, 赵婷婷, 等. 水热炭的制备及其吸附应用的研究进展[J]. 化学教育, 2019, 40(15): 11-15.
- ZHANG Yingfeng, ZHAO Lin, ZHAO Tingting, et al. Progress in preparation and adsorption of hydrothermal carbon [J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2019, 40(15): 11-15.
- [24] SEVILLA M, FUERTES A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides [J]. Chemistry-A European Journal, 2009, 15(16): 4195-4203.
- [25] 张进红, 林启美, 赵小蓉, 等. 水热炭化温度和时间对鸡粪生物炭性质的影响[J]. 农业工程学报, 2015, 31(24): 239-244.
- ZHANG Jinhong, LIN Qimei, ZHAO Xiaorong, et al. Effect of hydrothermal carbonization temperature and time on characteristics of bio-chars from chicken manure [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(24): 239-244.
- [26] 张曾, 单胜道, 吴胜春, 等. 炭化条件对猪粪水热炭主要营养成分的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2018, 35(3): 398-404.
- ZHANG Zeng, SHAN Shengdao, WU Shengchun, et al. Effects of carbonization conditions on main nutrients of pig manure hydrothermal carbon [J]. Journal of Zhejiang A & F University, 2018, 35(3): 398-404.
- [27] SERMYAGINA E, SAARI J, KAIKKO J, et al. Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 113: 551-556.
- [28] HEIDARI M, DUTTA A, ACHARYA B, et al. A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion [J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(6): 1779-1799.
- [29] UCHIMIYA M, LIMA I M, THOMAS KLASSON K, et al. Immobilization of heavy metal ions (Cu II, Cd II, Ni II, and Pb II) by broiler litter-derived biochars in water and soil [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(9): 5538-5544.
- [30] 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 Kejing, ZHANG Hairong, TANG Jingchun. Properties of hydrochars from different sources of biomass feedstock [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(11): 2260-2265.
- [31] CHHEDA J N, HUBER G W, DUMESIC J A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(38): 7164-7183.
- [32] SEVILLA M, FUERTES A B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose [J]. Carbon, 2009, 47(9): 2281-2289.
- [33] 刘冬冬, 李金铭, 赵博骏, 等. 秸秆水热炭与热裂解炭的结构表征及铅吸附机制研究[J]. 农业机械学报, 2020, 51(12): 304-314.
- LIU Dongdong, LI Jinming, ZHAO Bojun, et al. Pb²⁺ absorption mechanism and structure characterization of hydrochar and pyrochar from straw [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(12): 304-314.
- [34] 袁健, 钱雅洁, 薛罡, 等. 活性污泥水热炭化法制备磁性炭及对水体 Cd²⁺ 及 Pb²⁺ 的去除[J]. 环境工程, 2020, 38(2): 55-62.
- YUAN Jian, QIAN Yajie, XUE Gang, et al. Removal of cadmium and lead in water by magnetic carbon prepared from activated

- sludge with hydrothermal carbonization[J]. Environmental Engineering, 2020, 38(2): 55-62.
- [35] 吴凡, 何宗文, 刘雪梅, 等. 磁性水热炭对重金属离子铅的吸附性能研究[J]. 应用化工, 2020, 49(8): 1892-1898.
- WU Fan, HE Zongwen, LIU Xuemei, et al. Study on the adsorption performance of magnetic hydrothermal carbon on heavy metal ion lead[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(8): 1892-1898.
- [36] 王曦, 何苑静, 许威, 等. 氨基化水热炭对溶液中Cr(VI)吸附性能研究[J]. 应用化工, 2021, 50(2): 290-294.
- WANG Xi, HE Yuanjing, XU Wei, et al. Adsorption of Cr(VI) by amino hydrothermal carbon[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(2): 290-294.
- [37] 花响, 刘杨, 冯彦房, 等. 微生物陈化可提升麦秆水热炭对Cd²⁺吸附性能[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(7): 1613-1622.
- HUA Yun, LIU Yang, FENG Yanfang, et al. Microbial aging can improve the Cd²⁺ adsorption performance of wheat straw hydrochar in aqueous solution[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(7): 1613-1622.
- [38] 刘雪梅, 马闯, 吴凡, 等. 磷酸条件下甘蔗渣基水热炭对Cr(VI)的吸附[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(12): 226-232.
- LIU Xuemei, MA Chuang, WU Fan, et al. Adsorption of Cr(VI) from wastewater using bagasse base hydrothermal carbon under phosphoric acid condition[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(12): 226-232.
- [39] 刘雪梅, 马闯, 吴凡, 等. 异介质甘蔗渣基水热炭对Cr(VI)的吸附特性[J]. 化工新型材料, 2019, 47(9): 215-219.
- LIU Xuemei, MA Chuang, WU Fan, et al. Adsorption characteristics of different medium bagasse-based hydrothermal charcoal on Cr(VI)[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(9): 215-219.
- [40] 刘德明, 赵伟林, 邹克彬, 等. 酸反应介质对柚子皮水热炭表面性质及吸附性能的影响[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2921-2928.
- LIU Deming, ZHAO Weilin, WU Kebin, et al. Effect of acid reaction medium on the surface characteristics and adsorption properties of hydrochar from pomelo peel[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(10): 2921-2928.
- [41] WANG Shujuan, GUO Wei, GAO Fan, et al. Lead and uranium sorptive removal from aqueous solution using magnetic and non-magnetic fast pyrolysis rice husk biochars[J]. RSC Advances, 2018, 8(24): 13205-13217.
- [42] 鲁秀国, 过依婷, 奉向东. 生物炭对土壤中重金属作用及影响研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(4): 775-779.
- LU Xiuguo, GUO Yiting, FENG Xiangdong. Research progress of the effects and impacts of biochar on heavy metals in soil[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(4): 775-779.
- [43] 刘雪梅, 赵蓓. 不同条件甘蔗渣基水热炭对Cr(VI)的吸附特性[J]. 应用化工, 2019, 48(7): 1639-1643.
- LIU Xuemei, ZHAO Bei. Adsorption of Cr(VI) on bagasse-based hydrothermal charcoal under different conditions[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(7): 1639-1643.
- [44] TIAN Sirong, LIU Yunguo, LIU Shaobo, et al. Hydrothermal synthesis of montmorillonite/hydrochar nanocomposites and application for 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol removal[J]. RSC Advances, 2018, 8(8): 4273-4283.
- [45] LI Yin, MEAS A, SHAN Shengdao, et al. Hydrochars from bamboo sawdust through acid assisted and two-stage hydrothermal carbonization for removal of two organics from aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2018, 261: 257-264.
- [46] LI Yin, TSEND N, LI Tikai, et al. Microwave assisted hydrothermal preparation of rice straw hydrochars for adsorption of organics and heavy metals[J]. Bioresource Technology, 2019, 273: 136-143.
- [47] 薛罡, 韩闯, 李响, 等. 污泥生物炭-纳米钴复合材料的水热法制备及应用[J]. 水处理技术, 2017, 43(2): 29-33.
- XUE Gang, HAN Chuang, LI Xiang, et al. Synthesis and application of sludge biochar/Co nanoparticles produced by a hydrothermal reaction[J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(2): 29-33.
- [48] 张凯, 韦秀丽, 王冰, 等. 不同压强下微波水热炭的制备及其磷吸附性能[J]. 应用化工, 2020, 49(6): 1399-1403.
- ZHANG Kai, WEI Xiuli, WANG Bing, et al. Preparation of microwave hydrochar and phosphorus adsorption properties under different pressure conditions[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(6): 1399-1403.
- [49] DENG Yaxin, ZHANG Tao, SHARMA B K, et al. Optimization and mechanism studies on cell disruption and phosphorus recovery from microalgae with magnesium modified hydrochar in assisted hydrothermal system[J]. Science of the Total Environment, 2019, 646: 1140-1154.
- [50] 付晶晶, 金杰, 吉华顺, 等. 磁性水热炭对水体中砷、氟的吸附特性[J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2019, 40(4): 423-430.
- FU Jingjing, JIN Jie, JI Huashun, et al. Adsorption characteristics of arsenic and fluoride in water by magnetic hydrothermal carbon[J]. Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition, 2019, 40(4): 423-430.
- [51] 宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 等. 载钼磁性水热生物炭的制备及其除磷性能[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 773-783.
- SONG Xiaobao, HE Shiyong, FENG Yanfang, et al. Fabrication of La-MHTC composites for phosphate removal: Adsorption behavior and mechanism[J]. Environmental Science, 2020, 41(2): 773-783.

[作者简介] 王森(1979—), 博士研究生, 副教授。E-mail: 964820806@qq.com。通讯作者: 袁娇娇, 硕士研究生。E-mail: 1004256636@qq.com。

[收稿日期] 2021-12-22(修改稿)