

污水污泥水热炭化处理研究进展

陈伟¹, 郑晓园¹, 纪莎莎², 张守玉¹

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093; 2. 上海市城市建设设计研究总院(集团)有限公司, 上海 200125)

摘要:高含水率是制约污水污泥处理处置的关键因素之一。水热炭化(Hydrothermal carbonization, HTC)是处理高含水物料的有效手段。本文综述了污泥水热炭化机理, 对水热炭化固体产物——水热焦(Hydrochar)的脱水干燥特性、燃料及燃烧特性、气化特性、氮磷元素的迁移转化机理、重金属迁移转化机理和典型污水污泥水热炭化工艺能量进行分析。基于吉布斯自由能最小化原理, 研究了水热炭化温度和水热炭化时间对水热焦气化特性的影响, 发现在200℃和30 min时, 碳转化率和冷煤气效率分别达到93.9%和64.38%, 水热焦气化特性最佳。最后指出, 在污水污泥协同水热炭化、磷形态准确分析及定向转化、水热焦气化机理和耦合水热炭化的污泥气化/焚烧工艺能量、经济和环境评价等方面急待开展研究, 最终为实现污泥的减量化、能源化和清洁化高效利用提供科学指导。

关键词:污水污泥; 水热炭化; 水热焦; 氮; 磷; 能量分析

中图分类号: TK6

文献标识码: A

DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2020.02.001

[引用本文格式] 陈伟, 郑晓园, 纪莎莎, 等. 污水污泥水热炭化处理研究进展[J]. 热能动力工程, 2020, 35(2): 1-8. CHEN Wei, ZHENG Xiao-yuan, JI Sha-sha, et al. Research progress on hydrothermal carbonization of sewage sludge[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2020, 35(2): 1-8.

Research Progress on Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge

CHEN Wei¹, ZHENG Xiao-yuan¹, JI Sha-sha², ZHANG Shou-yu¹

(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, China, Post Code: 200093;
2. Shanghai Urban Construction Design and Research Institute (Group) Company, Shanghai, China, Post Code: 200125)

Abstract: High moisture content in sewage sludge is one of the obstacles for its disposal. Hydrothermal carbonization (HTC) is an effective and promising approach for the disposal of high moisture content materials, which has attracted more and more researchers' attentions. In this paper, the formation mechanism of hydrochar derived from sewage sludge is summarized. The key issues concerning the hydrochar are discussed in detail, such as dewatering and drying characteristics, hydrochar properties, combustion characteristics, hydrochar gasification characteristics, and transformation and migration of nitrogen, phosphorus and heavy metal during HTC. The energy analysis of typical HTC process is summarized. Based on the theory of Gibbs free energy minimization, the effects of hydrothermal carbonization temperature and time on the gasification performance of hydrochar were studied. It is found that the optimum gasification performance can be achieved at 200℃ and 30min with carbon conversion rate 93.9% and cold gas efficiency of 64.38%. Finally, the future research directions are summarized such as synergistic hydrother-

收稿日期: 2019-03-01; 修订日期: 2019-03-28

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51706144, 51606128); 上海市自然科学基金(17ZR1419500, 16ZR1422900); 上海市优秀技术带头人计划(18XD1422700); 能源清洁利用国家重点实验室开放基金(ZJUCEU2017021)

Fund-supported Project: National Natural Science Foundation of China(51706144, 51606128), Natural Science Foundation of Shanghai(17ZR1419500, 16ZR1422900), Program of Shanghai Technology Research Leader(18XD1422700), Open Project Program of State Key Laboratory of Clean Energy Utilization(ZJUCEU2017021)

作者简介: 陈伟(1992-), 男, 江苏盐城人, 上海理工大学硕士研究生, E-mail: chenweidlgc@163.com.

通讯作者: 郑晓园(1986-), 男, 浙江建德人, 上海理工大学副教授, E-mail: xzyzheng@usst.edu.cn.

mal carbonation, accurate analysis and directional regulation of phosphorus forms, hydrochar gasification mechanism, and energy, economic and environmental assessment of HTC process coupling with gasification/incineration. This paper provides scientific guidance for efficient disposal of sewage sludge with the purpose of volume reduction, energy utilization, and clean utilization.

Key words: sewage sludge; hydrothermal carbonization; hydrochar; nitrogen; phosphorus; energy analysis

引 言

随着人口增加、经济发展和城市化率提高,城市污水处理规模逐渐增加,而城镇污水处理厂污染物排放标准日趋严格,污水污泥(以下简称“污泥”)产量逐年提高。根据住建部公报,2015 年我国湿污泥产量达 4000 万 t/a,预计到 2020 年将达到 6 000 ~ 9 000 万 t^[1]。

污泥常规处置技术包括填埋、土地利用和焚烧等。但高含水率是制约污泥处置的瓶颈之一。作为处理高含水物料的有效手段,污泥水热炭化处理是指以污泥为原料,水为媒介,在一定的温度(150 ~ 300 ℃)及自压力作用下,经过一系列反应生成固体燃料——水热焦、少量以 CO₂ 为主的气体和废水^[2]。本文将从水热焦的脱水干燥特性、燃料及燃烧特性、气化特性、氮磷元素迁移转化机理、重金属迁移转化机理和典型污泥水热炭化工艺能量分

析等角度总结污泥水热炭化处理研究进展,并指出污泥水热炭化处理方面急待开展的研究,为后续污泥水热炭化处理技术的应用提供科学指导。

1 污泥水热焦形成机理

污泥水热焦的形成过程如图 1 所示^[3-5],其主要由焦炭“char”和焦炭“coke”组成,形成途径包括:(1) 水热炭化条件下,污泥通过脱挥发分、脱羟基、脱羧基以及缩聚反应等“固-固转化”形成焦炭(Char);(2) 污泥中的碳水化合物通过水解反应生成葡萄糖或果糖等可溶性中间产物,葡萄糖或果糖经过脱水反应转化为 5-羟甲基糠醛(HMF),并进一步由聚合反应生成焦炭(Coke);(3) 蛋白质水解成氨基酸,并与糖类羟甲基糠醛经 Maillard(美拉德)反应形成含 N 杂环化合物,转变为焦炭(coke)。随着水热炭化反应程度的提高,羟甲基糠醛等产物聚合反应越充分,焦炭(coke)产率也随之增加,部分羟甲基糠醛会溶解在液相产物中。

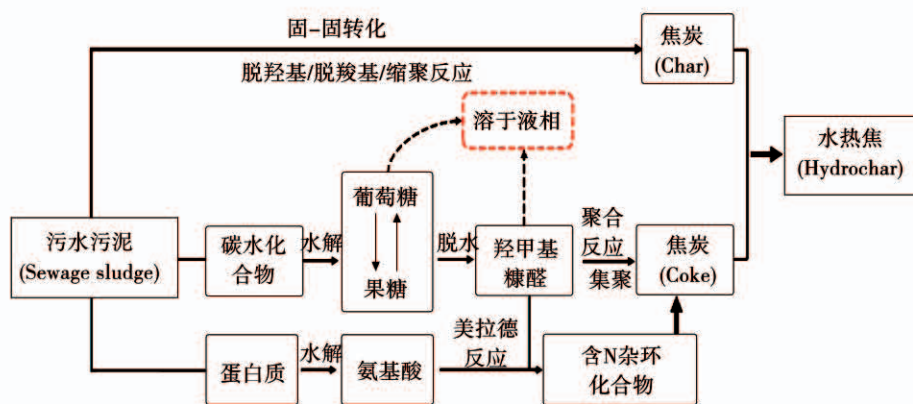


图 1 污泥水热焦形成机理^[3-5]

Fig. 1 Formation of hydrochar derived from sewage sludge^[3-5]

2 水热焦特性

2.1 脱水干燥特性

污泥中水分形态可分为自由水、间隙水、表面水和结合水^[6],其中表面水和结合水很难通过机械脱

水方式脱除,机械脱水后其含水率只能降至 80% 左右。但经水热炭化处理后,污泥含水率可降至 50% 以下。这是由于水热炭化过程中,微生物絮体解体及有机物水解降低了污泥黏度及黏性物质对水的束缚能力^[7]。结合水含量降低,并转化成自由水,使

污泥的脱水性能大幅度提高。

提高水热炭化温度或延长水热炭化时间均可改善污泥的脱水性能。图 2 为水热炭化温度对污泥毛细吸水时间的影响^[8]。随着水热炭化温度的升高,毛细吸水时间减少,表明污泥脱水性能得到改善。当温度升高到 200 ℃ 时,毛细吸水时间下降幅度减小,说明其脱水性能趋于稳定。Meng 等人^[9]对不同来源污泥进行水热炭化处理时发现延长水热炭化时间可以降低污泥含水率,达到一定时间后污泥含水率趋于稳定。

水热炭化处理还能显著影响污泥的干燥特性。Zhao 等人^[10]发现水热处理后,污泥的干燥速率提高和干燥时间缩短。Mäkelä 等人^[11]考察了水热处理时间、水热处理温度以及 NaOH 和 HCl 添加剂对污泥干燥特性的影响,发现水热处理可以提高污泥水热焦的干燥速率,降低内部传热传质限制及样品收缩对其干燥通量的影响;而且水热处理温度决定了水热焦的平均水分扩散率。但 Deng 等人^[12]发现污泥的平均干燥速率随着水热处理时间和水热处理温度的增加而降低,不同于已有研究结果,可能是由干燥过程加热方式和干燥速率计算方式不同导致。

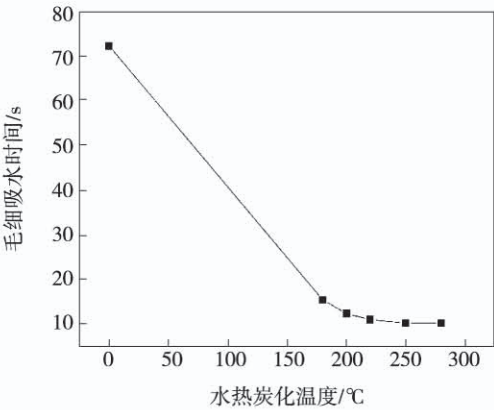


图 2 水热炭化温度对污泥毛细吸水时间的影响^[8]
Fig.2 Effect of hydrothermal temperature on
CST of sewage sludge^[8]

2.2 燃料及燃烧特性

相比原始污泥,水热焦的能量密度有所提升。水热炭化程度越高,污泥中 C 含量不断增加,原低能量的 H - C 和 O - C 键转变为高能量的 C - C 键,导致其能量密度大幅度提高^[3]。水热炭化处理后,

污泥水热焦的挥发分含量明显下降,而固定碳和灰分含量有所增加。固定碳含量的增加对其高位热值有较大的影响,合适的水热炭化条件可以改善其高位热值。一般地,水热焦的高位热值在 11 ~ 20 MJ/kg 范围之内,与褐煤热值相当^[13]。由于脱羟基和脱羧基反应,污泥中 H 和 O 以 H₂O 和 CO₂ 的形式脱除,使得 H/C 和 O/C 原子比明显降低。图 3 为污泥、水热焦和生物质的范氏图^[5,14-18],水热焦中 H/C 原子比和 O/C 原子比值区间分别为 0.8 ~ 1.6 和 0.2 ~ 0.5,接近褐煤区,表明水热炭化处理对污泥有提质作用。

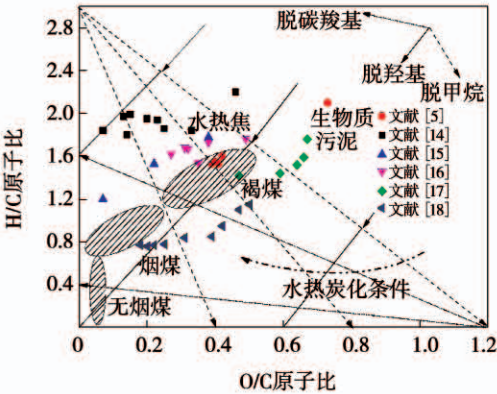


图 3 污泥及其水热焦等物质范氏图^[5,14-18]

Fig.3 Van Krevelen diagram of sewage sludge
and its derived hydrochar^[5,14-18]

水热炭化处理对污泥的燃烧特性有一定影响。水热焦可以单独燃烧,也可以和煤等进行混合燃烧。根据热重分析,水热焦的燃烧过程可分为三个阶段:(1) 脱水阶段,水热焦脱水温度低于干污泥,因为水热炭化能改善污泥的脱水干燥特性;(2) 脱挥发分和燃烧阶段,干污泥在燃烧过程中存在属于轻质和重质挥发分的两个主要失重峰,而水热焦燃烧过程中只存在单一的失重峰,说明水热炭化处理可以脱除轻质挥发分,从而改善着火点和燃尽点等燃烧特性;如表 1 所示。相比干污泥,水热焦的着火点(T_i)、最高燃烧速率温度(T_m)和燃尽点(T_b)都有所提高,并随着水热炭化温度升高和水热炭化时间延长而提高;(3) 碳燃烧阶段,该阶段主要是挥发分进一步分解和焦炭燃烧。根据水热焦的燃烧特性,其不仅在安全处理、储存和运输方面具有更好的性能,

而且会延长燃烧时间和增强火焰稳定性,能以现有锅炉设备进行焚烧处理^[19]。

水热焦具有低挥发分含量、高固定碳含量和高能量密度的特点,与低阶煤混合燃烧时具有协同作用,可提高最大失重率,获得较高的燃烧效率。相比煤单独燃烧,混合燃烧可降低着火温度(T_i)和燃尽点(T_b),提高燃尽率。如表 1 所示,Liu 等人^[20]对褐煤、水热焦和褐煤-水热焦分别开展了燃烧特性分析,水热焦混合比例增加至 25% 和 50% 时,着火温度从 368 ℃ 分别降至 351 和 355 ℃,燃尽温度分别下降至 692 和 625 ℃,而燃尽率从 91.3% 分别提高到 92.0% 和 95.2%。Parshetti 等人^[21]研究了水热焦与低阶煤混合比例为 10%、20% 和 30% 时的交互作用,发现水热焦和煤的协同作用能提高煤的燃烧效率。这主要是由于水热焦能提高煤中碳的反应活性,混合燃烧可使煤中更多的碳参与燃烧,而且与低品质煤的混合燃烧效果要好于高品质煤。

表 1 污泥、褐煤和水热焦燃烧特性^[6,20]

Tab. 1 Combustion characteristics of sewage sludge, lignite and lignite-sewage sludge hydrochar^[6,20]

样品	着火点 T_i /K	燃尽点 T_b /K	最大失重速率/ $\% \cdot \text{min}^{-1}$	燃尽 率/%
污泥 ^[8]	540	737	—	—
褐煤	641	981	3.63	91.3
水热焦	631	831	8.41	94.0
25% 焦 + 75% 煤	624	965	3.60	92.0
50% 焦 + 50% 煤	628	898	5.07	95.2

2.3 气化特性

水热焦气化处理可以将污泥转化为以 H_2 和 CO 为主的高品位化学能。Moon 等人^[22]研究了水热炭化处理对污泥气化特性的影响,实验结果表明,水热炭化处理后,气化气产量和热值均提高,气化气中 CH_4 收率显著增加。Gai 等人^[23-24]对比了污泥及其水热焦的水蒸气气化特性,发现水热焦气化时 H_2 收率和气化效率均高于污泥气化;与热解焦(Pyrochar)气化相比,相同条件下,水热焦气化时 H_2 浓度和收率、气化气热值以及气化效率均高于热解焦。影响水热焦特性的主要因素包括温度、时间、加热速率和 pH 值等,其中温度和时间对其影响最为显

著^[25]。Feng 等人^[26-27]研究了水热温度对水热焦气化特性的影响,发现最佳水热炭化温度是 200 ℃,对应的气化气品质最好(H_2 体积分数可达 56.2%, 气化气高位热值为 12.6 MJ/m^3)和焦油产率(25 mg/g)最低,同时水热炭化处理可以降低半焦气化的活化能。Shen 等人^[28]发现水热炭化处理污泥 CO_2 气化时 NH_3 排放可以降低 57%。Gai 等人^[24]还通过傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 分析了表面官能团的变化以及碱金属和碱土金属含量的变化对水热焦和热解焦气化特性的影响。

Zheng 等人^[29]利用吉布自由能最小化模型研究了水热炭化时间和水热炭化温度对水热焦气化过程的影响,利用碳转化率和冷煤气效率两项指标评价了水热焦气化特性,发现在 200 ℃ 和 30 min 时,炭转化率达到 93.9%,冷煤气效率达到 64.38%,水热焦的气化特性最佳,与 Feng 等人^[26]实验结果相同。

3 氮、磷元素及重金属的迁移转化机理

3.1 氮元素的迁移转化

污泥中氮元素含量(干燥无灰基)较高,一般在 2.4% ~ 9% 之间^[30-32]。污泥热解、气化或燃烧时均会生成 NO_x 的前驱物 NH_3 和 HCN 。研究发现,水热焦焚烧时 NO_x 排放量比污泥直接焚烧时低 50% 以上^[33]。与污泥直接气化相比,水热焦气化时 NH_3 和 HCN 的释放均有效减少^[34-35],这与水热炭化处理时污泥中氮元素的迁移转化特性相关。

如图 4 所示,He 等人^[34]研究了污泥水热炭化过程中氮的转化路径。污泥中的氮元素可分为无机氮和有机氮,主要以蛋白质-氮、吡啶-氮和铵盐-氮等形式存在,其中蛋白质-氮又可分为稳态蛋白质-氮和活性蛋白质-氮。水热炭化温度和压力对污泥中氮的迁移转化有重要影响。污泥中无机氮(铵和硝酸盐)通过水解形成 NH_4^+ 和 NO_3^- ;而蛋白质-氮不直接分解,而是通过肽键断裂,水解成稳态酰胺和活性酰胺;当水热条件低于 340 ℃/15.5 MPa 时,活性酰胺通过脱氨作用生成 NH_4^+ ;而稳态酰胺需在水热条件高于 380 ℃/22.0 MPa 时通过开环反应转化成 NH_4^+ ;同时,来源于稳态蛋白质热裂解的

酰胺中间产物($R-CH=NH$ 和 $R-CH_2-NH_2$) 通过环化反应形成杂环氮化合物。因此,吡啶-氮含量随着温度和压力的提高而增加。在水热条件为 $340\text{ }^{\circ}\text{C}/15.5\text{ MPa}$ 时,主要发生吡啶-氮的脱氮反应;由于酰胺中间产物的脱氢反应及随后的环化反应,在水热条件为 $380\text{ }^{\circ}\text{C}/22.0\text{ MPa}$ 时吡咯-氮形成。而且,吡啶-氮中间产物的聚合或缩合反应使得形成更为稳定的季-氮。最终可脱除污泥中大约 76.9% 的氮元素,并以 NH_4^+ 形式进入液相。He 等人还发现添加 CaO 通过水解和裂解反应可促进脱氮作用的发生^[34]。

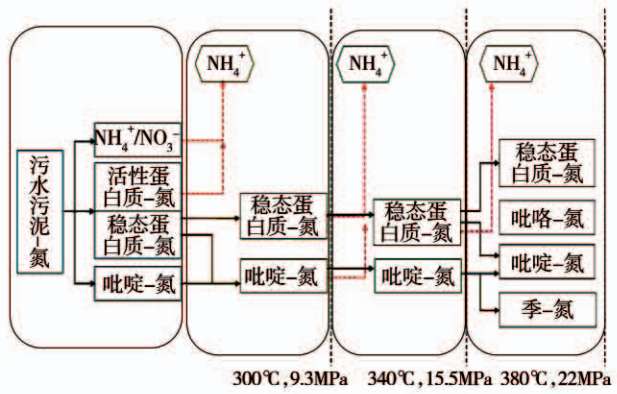


图 4 水热炭化时污泥中氮的转化路径^[34]

Fig. 4 Nitrogen conversion pathway during HTC of sewage sludge^[34]

3.2 磷元素的迁移转化

污泥中含有丰富的磷元素,含量一般在 1% ~ 10% 范围内^[35]。原始活性污泥中,磷可分为无机磷酸盐、各种有机磷和聚磷酸盐等。其含量主要受污水处理工艺和污泥处理工艺影响,在污泥脱水和厌氧消化过程中,有机磷酸盐和聚磷酸盐分解为正磷酸盐,并与污泥中 Ca 、 Fe 和 Al 等金属元素及其矿物质结合。

水热处理时,污泥中的磷主要转移到固相(水热焦)和液相(水热炭化废水)中。影响其迁移转化的因素有很多,主要包括:(1) 污泥的化学组成, Ca 和 Mg 等金属元素含量高的原料通常会形成不溶性的磷酸盐沉淀,使磷滞留在水热焦中;而 Al 和 Fe 矿物质对磷具有很强的吸附亲和力;(2) 水热炭化条件(水热炭化温度和时间、固液比及添加剂等)影响有机磷的分解和无机磷酸盐的溶解和沉淀,最终影

响磷的形态^[36]。

水热炭化处理使污泥中所有形态的磷均转化为正磷酸盐^[37]。图 5 为水热炭化时污泥中磷的可能转变机制。通常,高温高压条件下,从有机磷酸盐解离的正磷酸盐将会形成磷酸盐沉淀或者吸附于矿物质表面;不稳定的无机磷可能经历溶解和重结晶或重组,最终形成更稳定的不溶磷酸盐。易与磷结合的金属存在(决定磷的络合态和矿物态)和水热条件(决定不同磷形态的稳定性)最终将决定水热焦中磷的形态。

通过化学连续提取可以分析水热焦中磷的流动性和生物可获取性,该结果与磷形态分析结果一致。污泥水热焦中可溶性磷和闭蓄态磷含量明显降低而 $NaOH$ 和 HCl 可提取磷含量增加。水热焦中 $NaOH$ 可提取磷含量增加与污泥中 Fe 和 Al 化合物含量较高相关。

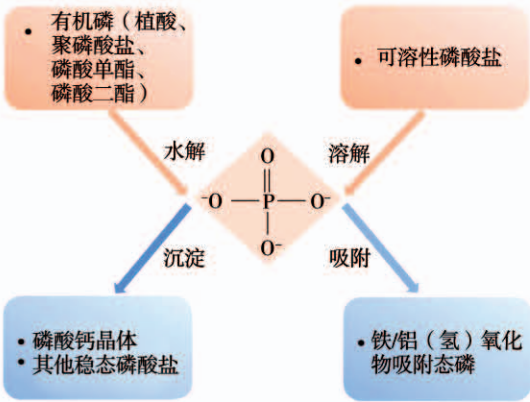


图 5 污泥水热炭化时磷的可能转变机制^[37]

Fig. 5 Possible mechanisms involved in the phosphorus transformation during HTC^[37]

Wang 等人^[38]研究了给水 pH 值对污泥水热炭化过程中磷转化路径的影响。如图 6 所示,酸性条件下,有机磷向无机磷转化,磷灰石磷向非磷灰石无机磷转化,而磷碱性条件下的转化路径恰好与酸性条件下相反。Feng 等人^[39]发现水热处理时污泥中大部分有机磷被分解,而大部分无机磷可得到回收。在水热温度 $220\sim240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,部分有机磷转化为无机磷;在 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,分解的有机磷形成气态的氧化磷。随着 pH 值升高,与 Fe 、 Al 和 Mn 化合物结合的无机磷转化成磷灰石磷,添加 CaO 能促进该转化。

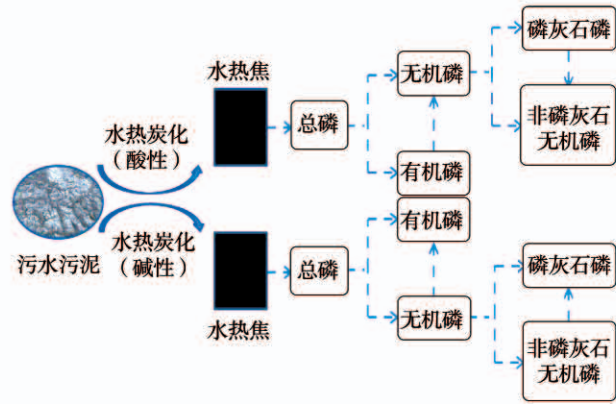


图6 水热焦中磷的转化路径^[38]

Fig.6 Conversion of phosphorus in hydrochar during HTC

3.3 重金属的迁移转化

通常污泥中含有一定量的 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 和 As 等重金属，具有一定的危害，影响其后续利用。污泥水热炭化过程中重金属转移的研究工作包括三方面^[40]：(1) 固液产物中重金属的分布；(2) 重金属化学形态的转化；(3) 重金属的生物有效性和生态毒性的变化。

图7为污泥水热炭化过程中重金属的迁移与转化^[41-42]。由于水热炭化温度较低，因此只有很少的重金属被转移到气相产物中。在污泥水热炭化过程中，同时存在重金属的提取与稳定化，使其在液相和固相中重新分配，并主要集中在水热焦中，而且很大程度上被稳定化，降低了环境风险。虽然只有少数重金属被迁移到液相产物中，但其风险仍然很高，理想的目标是使尽可能多的重金属浓缩和固定在水热焦中。Shi 等人^[43-44]在 170、200 和 280 °C 下对污泥进行水热炭化处理，随着水热炭化温度升高，Zn、Cd 和 Cu 向液相中的释放量增加，Cr、Ni 和 Cu 在 200 °C 时释放量最大。同时，随着反应温度的升高，水热焦中重金属的总量也随之增加。

为了降低并固定水热焦和液相中重金属，可以添加重金属含量较低的生物质（木质纤维素/微藻）^[45]，因为水热炭化条件下，酸溶性/交换性组分容易被萃取和释放到液相中，然后通过络合、沉淀、吸附或其他步骤转化成更稳定的组分。所释放的重金属可进一步被生物质的放大结构所截留或与一些官能团结合，被固定在水热炭化形成的稳定的污泥基质中，从而实现重金属稳定化。

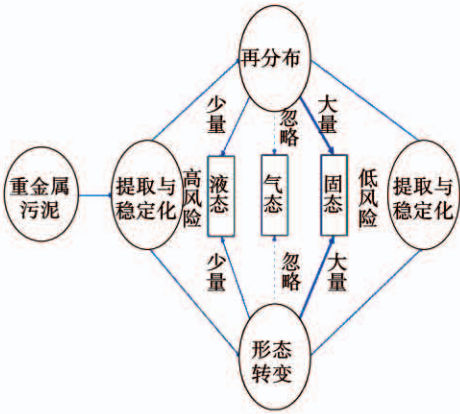


图7 重金属在污泥水热过程中的迁移与转化^[42-43]

Fig.7 Migration and transformation of heavy metals during HTC

4 典型污泥水热炭化工艺能量分析

图8为包括水热炭化处理、机械脱水、热干化和水热焦燃烧的污泥水热炭化工艺。

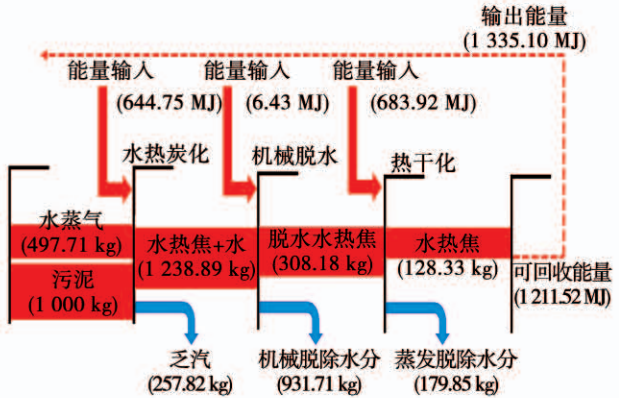


图8 污泥水热炭化过程能量分析^[15,46-47]

Fig.8 Typical energy analysis of hydrochar production during HTC

Zhao 等人^[46]分析了水热炭化温度和时间对能量回收率的影响，发现在 200 °C 和 30 min 时，水热焦能量回收率高达 47.6%，剩余能量足以维持水热炭化、机械脱水和热干化等过程进行。而传统的热干化预处理则需额外补充能量，每干化 1 t 含水率为 85.94% 的湿污泥需额外添加 5.3 MJ 的能量。Zhai 等人^[15]分析了木质纤维素类生物质与污泥共同水热炭化处理时的能量平衡，纤维类生物质的能量回收率依次为玉米芯 > 玉米秸秆 > 锯末 > 油菜秸秆，300 °C 和 60 min 时，玉米芯 - 污泥混合时其水热

焦能量回收率约为 71.60%。Danso-boateng 等人^[47]在考虑回收水热炭化废水厌氧消化产甲烷的基础上,研究了处理量和原料固含率对水热炭化过程中能量平衡的影响,其能量回收率在 20% 左右。由此可以发现,污泥水热炭化处理节能优势明显。

5 结语与展望

作为处理高含水率物料的有效手段,水热炭化处理可以显著改善污泥的脱水干燥性能、燃料特性和气化特性,获得相对高品质固体燃料;同时,揭示污泥水热炭化过程中氮、磷元素的迁移转化机制,可为从污泥中回收氮磷元素提供新思路;水热炭化还可固定污泥中的重金属,降低其后续利用时的环境风险;污泥水热炭化处理具有较高的能量回收率,节能优势明显。

因此,为实现污泥的减量化、清洁化和能源化高效利用,还需从以下方面进一步开展研究工作:

(1) 污泥与其它生物质协同水热炭化及其水热焦特性研究,以获得更高品质的水热焦燃料。

(2) 为了实现污泥中磷资源的回收,深入研究污泥水热炭化过程中磷元素的迁移转化机制是关键,而如何全面而精确分析该过程中磷元素的存在形态至为关键;在此基础上,通过添加 CaO 等手段实现该过程中磷形态转化的定向调控,促进其向有利于生物利用的形态转化。

(3) 需深入开展温度、时间、pH 值和添加剂等水热条件对水热焦气化的作用机制及其气化机理的实验研究,并开展耦合水热炭化的污泥气化/焚烧工艺能量、环境和经济评价,为其后续的推广利用提供理论依据。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 城乡建设统计公报[M]. 北京:住房和城乡建设部,2015.
Ministry of Housing and Urban-Rural Construction of the People's Republic of China. Statistical bulletin of urban and rural construction[M]. Beijing: Ministry of Housing and Urban-Rural Development,2015.
- [2] BERGE N D, RO K S, MAO Jing-dong, et al. Hydrothermal carbonization of municipal waste stream[J]. Environmental Science & Technology,2011,459(13): 5696-5703.
- [3] 庄修政,黄艳琴,阴秀丽,等. 污泥水热处理制备清洁燃料的研究进展[J]. 化工进展,2018,37(1):311-318.
- [4] ZHUANG Xiu-zheng, HUANG Yan-qin, YIN Xiu-li, et al. Research on clean solid fuel derived from sludge employing hydrothermal treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018,37(1):311-318.
- [5] HU Bo, WANG Kan, WU Li-heng, et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass[J]. Advanced Materials,2010,22(7): 813-828.
- [6] HE Chao, GIANNIS A, WANG Jing-yuan. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior[J]. Applied Energy,2013,111: 257-266.
- [7] 符成龙. 机械脱水污泥热水解预处理及深度脱水的试验研究[D]. 杭州:浙江大学,2013.
FU Cheng-long. Experimental Study on thermal hydrolysis pretreatment and dewatering of mechanically dewatered sewage sludge[D]. Hangzhou: Zhejiang University,2013.
- [8] 荀锐,王伟,乔玮,等. 水热改性污泥的水分布特征与脱水性能研究[J]. 环境科学,2009,30(3):851-856.
XUN Rui, WANG Wei, QIAO Wei, et al. Water distribution and dewatering performance of the hydrothermal conditioned sludge[J]. Environmental Science,2009,30(3): 851-856.
- [9] KIM D, LEE K, PARK Ki-yong. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery[J]. Fuel,2014,130: 121-122.
- [10] MENGA Da-wei, JIANG Zi-li, KUNIO Y, et al. The effect of operation parameters on the hydrothermal drying treatment[J]. Renewable Energy,2012,42: 91-92.
- [11] ZHAO Pei-tao, GE Shi-fu, MA Da-chao, et al. Effect of hydrothermal pretreatment on convective drying characteristics of paper sludge[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2014,2(4): 665-671.
- [12] MIKKO M, FRAIKIN L, ANGÉLIQUE L, et al. Predicting the drying properties of sludge based on hydrothermal treatment under subcritical conditions[J]. Water Research,2016,91: 11-18.
- [13] DENG Wen-yi, MA Jin-chen, XIAO Jia-min, et al. Orthogonal experimental study on hydrothermal treatment of municipal sewage sludge for mechanical dewatering followed by thermal drying[J]. Journal of Cleaner Production,2018,209: 236-249.
- [14] FUNKE A, ZIEGLER F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering[J]. Biofuels, Bioproducts & Biorefining,2010,4(2): 160-177.
- [15] PENG Chuan, ZHAI Yun-bo, ZHU Yun, 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] ZHAI Yun-bo, PENG Chuan, XU Bi-bo, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for char production with different waste biomass: effects of reaction temperature and energy recycling[J]. *Energy*, 2017, 127: 167–74.
- [16] LEE J, LEE K, SOHN D, et al. Hydrothermal carbonization of lipid extracted algae for hydrochar production and feasibility of using hydrochar as a solid fuel[J]. *Energy*, 2018(153): 913–920.
- [17] AREEPRASERT C, ZHAO Pei-tao, MA Da-chao, et al. Alternative solid fuel production from paper sludge employing hydrothermal treatment[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(2): 1198–1206.
- [18] MURSI TO A T, HIRAJMA T, SASAKI K. Upgrading and dewatering of raw tropical peat by hydrothermal treatment[J]. *Fuel*, 2010, 89(3): 635–641.
- [19] YAO Zhong-liang, MA Xiao-qian. Characteristics of co-hydrothermal carbonization on polyvinyl chloride wastes with bamboo[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 302–309.
- [20] LIU Zheng-gang, QUEK A, HOEKMAN S K, et al. Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 123: 646–652.
- [21] PARSHETTI G K, LIU Zheng-gang, JAIN A. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal[J]. *Fuel*, 2013, 111: 201–210.
- [22] MOON Ji-hong, MUN Tae-young, YANG Won, et al. Effects of hydrothermal treatment of sewage sludge on pyrolysis and steam gasification[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 103: 401–407.
- [23] GAI Chao, GUO Yan-chuan, LIU Ting-ting, et al. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of hydrochar derived from sewage sludge[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(5): 3363–3372.
- [24] GAI Chao, CHEN Meng-jun, LIU Ting-ting, et al. Gasification characteristics of hydrochar and pyrochar derived from sewage sludge[J]. *Energy*, 2016, 113: 957–965.
- [25] WANG Teng-fei, ZHAI Yun-bo, Zhu Yun, et al. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: process conditions, fundamentals, and physicochemical properties[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 90: 223–247.
- [26] FENG Yu-heng, YU Tian-chi, MA Kun-yu, et al. Effect of hydrothermal treatment on the steam gasification behavior of sewage sludge: Syngas quality and tar formation[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(6): 6834–6838.
- [27] FENG Yu-heng, YU Tian-chi, CHEN De-zhen, et al. Effect of hydrothermal treatment on the steam gasification behavior of sewage sludge: Reactivity and nitrogen emission[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32: 581–587.
- [28] SHEN Ye, HE Chao, CHEN Xiao-ping, et al. Nitrogen removal and energy recovery from sewage sludge by combined hydrothermal pretreatment and CO₂ gasification[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018(6): 16629–16636.
- [29] ZHENG Xiao-yuan, CHEN Wei, YING Zhi, et al. Thermodynamic investigation on gasification performance of sewage sludge-derived hydrochar: Effect of hydrothermal carbonization[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(21): 10374–10383.
- [30] HE Chao, CHEN Chia-lung, GIANNIS A, et al. Hydrothermal gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 39: 1127–1142.
- [31] LIU Huan, ZHANG Qiang, HU Hong-yun, et al. Catalytic role of conditioner CaO in nitrogen transformation during sewage sludge pyrolysis[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35: 2759–2766.
- [32] ZHANG Jun, YU Tian, ZHU Jia, et al. Characterization of nitrogen transformation during microwave-induced pyrolysis of sewage sludge[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 105: 335–341.
- [33] ZHAO Pei-tao, CHEN Hong-fang, GE Shi-fu, et al. Effect of the hydrothermal pretreatment for the reduction of NO emission from sewage sludge combustion[J]. *Applied Energy*, 2013, 111(4): 199–205.
- [34] HE Chao, WNAG Ke, YANG Yan-hui, et al. Effective nitrogen removal and recovery from dewatered sewage sludge using a novel integrated system of accelerated hydrothermal deamination and air Sstripping[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 6872–6880.
- [35] EKPO U, ROSS A B, CAMERGO-VALERO A M, et al. A comparison of product yields and inorganic content in process streams following thermal hydrolysis and hydrothermal processing of microalgae, manure and digestate[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 951–960.
- [36] HUANG Ri-xiang, TANG Yuan-zhi. Speciation dynamics of phosphorus during (hydro)Thermal treatments of sewage sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 14466–14474.
- [37] HUANG Ri-xiang, FANG Ci, LU Xiao-wei, et al. Transformation of phosphorus during (hydro) thermal treatments of solid bio-wastes: reaction mechanisms and implications for P reclamation and recycling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51: 10284–10298.
- [38] WANG Tao, ZHAI Yun-bo, ZHU Yun, et al. Feedwater pH affects phosphorus transformation during hydrothermal carbonization of sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 182–187.