

## HYDROTHERMÁLNA KARBONIZÁCIA AKO PERSPEKTÍVNY PROCES PRE SPRACOVANIE MOKREJ BIOMASY – MINIREVIEW


Kristína ŠEFCOVIČOVÁ<sup>1</sup> - Maroš SIROTIK<sup>2</sup>


## HYDROTHERMAL CARBONIZATION AS A PERSPECTIVE PROCESS FOR WET BIOMASS PROCESSING – MINIREVIEW



<sup>1</sup> Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika ✉ Email: [kristina.sefcovicova@stuba.sk](mailto:kristina.sefcovicova@stuba.sk)

<sup>2</sup> Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika ✉ Email: [maros.sirotiak@stuba.sk](mailto:maros.sirotiak@stuba.sk)  ORCID iD: 0000-0003-1487-801X


 Competing interests : The author declare no competing interests.

 Publisher's Note: Slovak Society for Environment stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations. Copyright: © 2021 by the authors.



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

This license allows reusers to distribute, remix, adapt, and build upon the material in any medium or format, so long as attribution is given to the creator. The license allows for commercial use.

 Review text in the conference proceeding: Contributions published in proceedings were reviewed by members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.

### ABSTRAKT

Predložený článok poskytuje krátky pohľad do problematiky materiálov vytvorených vhodnými procesmi z odpadovej biomasy (odpady z poľnohospodárskej výroby, kaly z čistenia odpadových vôd, digestáty z bioplynových staníc a pod), v tomto kontexte nazývaných substrát, ktoré ako výsledok týchto procesov môžu ponúkať rôzne využitie, napríklad ako alternatívne palivo, adsorpčný materiál, materiály na zachytávanie CO<sub>2</sub> z atmosféry alebo na úpravu pôdy a pod. K takýmto materiálom patrí aj hydrochar, ktorý spolu s pyrochar sa označujú aj spoločným názvom biochar. Prioritne je článok zameraný na hydrochar a jeho porovnanie s pyrochar v podstatných aspektoch.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** biomasa, hydrochar, hydrotermálna karbonizácia HTC

### ABSTRACT

The present article provides brief insights into the issues of materials generated by suitable processes from waste biomass (agricultural waste, sewage sludge, digestate from biogas plants, etc.), in this context called substrate, which can in result of these processes offer various uses, for example as an alternative fuel, adsorbent material, materials for capturing CO<sub>2</sub> from the atmosphere or for soil amendment etc. Such materials also include hydrochar, which together with pyrochar are also collectively referred to biochar. The article focuses primarily on hydrochar and its comparison with pyrochar in essential aspects.

**KEY WORDS:** biomass, hydrochar, hydrothermal carbonization



## ÚVOD

Pôvod biochar je spojený s pôdou „Terra-Preta“ v Amazonskom regióne, ktorá zaujala vedcov kvôli jej tmavej farbe a vysokému obsahu uhlíka. Ďalšou zaujímavosťou bolo, že poľnohospodárstvo bolo počas storočí riadené bez hnojív a s významne lepšou produktivitou plodín v porovnaní s okolitými neúrodnými tropickými pôdami. Výskum ukázal, že starovekí Amazončania mohli používať biochar ako kľúčový komponent, ktorý by čiastočne vysvetlil unikátne vlastnosti pôdy Terra-Preta. A tak biochar začal byť považovaný za významný nástroj pre rozvoj udržateľnej výroby energie a environmentálneho manažmentu. (Ok a kol., 2015)

Biomasa je jediný obnoviteľný zdroj energie, ktorý môže byť zmenený na hocikakú formu paliva – tuhú, kvapalnú či plynú (Ozbay a kol., 2001), no nie je považovaná za ideálne palivo vzhľadom na vláknitú povahu, nízku objemovú hmotnosť a nízku výhrevnosť, vysoký obsah vlhkosti, vysoký obsah prchavých látok a alkalických kovov a kovov alkalických zemín. (Demirbas, 2004) Na prekonanie týchto limitácií je nutná predúprava biomasy pred samotným použitím ako efektívneho zdroja energie napríklad termochemickými procesmi ako torefikácia, pyrolýza, splyňovanie, anaeróbna fermentácia (Goyal a kol., 2008), ktoré oproti biologickým procesom ponúkajú výhody v krátkom reakčnom čase a vysokej účinnosti konverzie (Liu a kol., 2013).

Výber metódy úpravy substrátu a jej uskutočniteľnosť významne závisí od typu substrátu (mokrý/suchý), pričom o ktorý typ ide je určené obsahom vlhkosti. Čerstvá biomasa ako zeleninový odpad, splaškový kal, živočíšne odpady a pod. majú všeobecne vysoký obsah vlhkosti (viac ako 30%) a patria k mokrej biomase, kým poľnohospodárske zvyšky a dreviny majú nízky obsah vlhkosti (menej ako 30%) a sú definované ako suchá biomasa. (Kneževič a kol., 2009)

V porovnaní s pyrochar, ktorý je tuhým vedľajším produktom v suchých karbonizačných procesoch ako napr. pyrolýza, hydrochar sa vyrába ako kal (dvojfázová zmes tuhej a kvapalnej fázy) hydrotermálnou karbonizáciou HTC (Libra a kol., 2011, Brewer a kol., 2009). Preto výhodou HTC oproti mnohým procesom premeny suchej biomasy je, že heterogénne mokré organické zvyšky a odpadové toky je možné spracovať bez predbežných krokov úpravy, ako sú separácia a sušenie (Libra a kol., 2011), ktoré sú ekonomicky náročné a preto je HTC lepšou voľbou pre mokrú biomasu. Charakterizácia biochar zohráva kľúčovú úlohu v určení jeho dôležitosti a aplikácie v priemysle a v životnom prostredí. Možné aplikácie biochar sú sekvestrácia uhlíka, meliorácia pôdy, produkcia bioenergie a čistenie znečistených odpadových vôd (Kambo a Dutta, 2015).

Proces HTC bol prvýkrát navrhnutý Friedrichom Bergiusom v roku 1913 na opis prirodzeného procesu koalifikácie (geologický proces premeny rašeliny na uhlie) (Bergius a kol., 1931). Neskôr proces získal pozornosť ako metóda hydrotermálnej degradácie organického materiálu pre syntézu dôležitých chemikálií spolu so získaním kvapalných a plyných palív (Bobleter a kol., 1994). V súčasnosti sa záujem upriamil na hydrochar ako výsledok procesu HTC s výťažkom 40-78%, ktorý má o 20-40% vyšší energetický obsah ako surová biomasa (Hoekman et al., 2011; Reza et al., 2014).

## PRIEBEH A PODMIENKY PROCESU HTC

Premena odpadu/biomasy za mokra hydrotermálnou karbonizáciou (HTC) je proces tepelného spracovania organických látok z biomasy v horúcej vode pod tlakom (175-295 °C a tlak 2-5 MPa) (Libra et al., 2011; Hoekman et al., 2011). Reakčný tlak zvyčajne nie je kontrolovaný, ale je zodpovedajúci tlaku nasýtených pár vody pri danej reakčnej teplote (Kambo a Dutta, 2015). Proces teda prebieha vo vode v subkritickom stave, v ktorom je voda stále v kvapalnej fáze a správa sa ako nepolárne rozpúšťadlo posilňujúce rozpustnosť organických zložiek biomasy. Voda pri vysokej teplote a vysokom tlaku má vysoký stupeň ionizácie a disociuje na  $H_3O^+$  a  $OH^-$ , čím vykazuje kyslé aj zásadité charakteristiky (Marcus a kol., 1999). Ióny  $H_3O^+$  a  $OH^-$  zároveň katalyzujú hydrolýzu, ktorá je prvým reakčným mechanizmom HTC, pretože vyžaduje najnižšiu aktivačnú energiu (Kumar a kol., 2020). Primárnym cieľom termochemických úprav je rozložiť tuhú štruktúru polymérov biomasy na malé reťazce s nízkou molekulovou hmotnosťou (Kambo a Dutta, 2015), pričom už počas hydrolýzy



molekuly vody rozkladajú esterové a éterové chemické väzby a celulóza a hemicelulóza priamo hydrolyzujú na rôzne oligoméry a monoméry (celobióza, celohexóza, celopentóza, celotetróza, celotrióza a fruktóza) a lignín čiastočne hydrolyzuje na fenoly (Kumar a kol., 2020). Produkty hydrolyzy môžu ďalej degradovať na kyseliny (kyselina levulínová, kyselina mravčia, atď.), aldehydy (hydroxymetylfurfural, glycerldehyd, atď.) a fenoly. Tieto vyprodukované kyseliny katalyzujú uvoľňovanie anorganických prvkov z biomasy. Iný mechanizmus je založený na tom, že produkty hydrolyzy podliehajú itramolekulárnej dehydratácii a aldolovej kondenzácii, ktoré vedú k polymerizácii. (Kumar a kol., 2020) Okrem týchto reakcií počas HTC môžu prebiehať aj iné mechanizmy ako dekarboxylácia a aromatizácia, ktoré spolu s vyššie spomenutými majú za následok stratu uhlíka, vodíka a kyslíka a zmenu tepelných, chemických a štruktúrnych vlastností (Funke a Ziegler, 2010), pričom reakčná teplota významne riadi, ktorá reakcia dominuje. Veľa reakčných mechanizmov však prebieha simultánne (Libra a kol., 2011), najmä dehydratácia a dekarboxylácia (Kumar a kol., 2020). Počas HTC je celulóza a hemicelulóza čiastočne alebo úplne eliminovaná, zanechávajúc produkt s vysokým obsahom lignínu (Kambo a Dutta, 2015). Vzhľadom na reakčné podmienky je hydrochar vlastne výsledok hydrolyzy a iónových reakcií, kým pyrochar je výsledok radikálových reakcií (Kumar a kol., 2020).

Pre produkciu hydrochar so spaľovacími vlastnosťami podobnými uhlíu vo full-scale prevádzke by bolo potrebné masívne množstvo vody. K suchej biomase je všeobecne voda do systému pridávaná v trojnásobnom množstve (Liu a kol., 2013), čo znamená, že použitie HTC na suchú biomasu zvyšuje nároky na množstvo použitej vody. Celkovú efektívnosť by v tomto prípade zvýšila recirkulácia procesnej vody (Kambo a Dutta, 2014). Navyše tvorba kyseliny octovej v procesnej vode môže katalyzovať proces a tak znížiť požiadavky na teplotu a tlak (Wirth a kol., 2013).

Niektorí výskumníci odporúčajú prídavok solí (napríklad chloridových) a kyselín na zlepšenie fyzikálno-chemických vlastností hydrochar a zníženie reakčného tlaku a teploty, pričom ide o katalýzu degradácie hemicelulózy a celulózy (Lynam a kol., 2011, Lynam a kol., 2012). Napriek tomu treba byť pri voľbe katalyzátora opatrný, nakoľko môžu spôsobiť jamkovanie reaktora (Kambo a Dutta, 2015).

Výsledkom procesu HTC sú teda 3 hlavné produkty – tuhý hydrochar, kvapalná zmes bio-oleja s vodou a malá frakcia plynov (hlavne CO<sub>2</sub>), pričom vlastnosti a percentuálna distribúcia výsledných produktov závisí od podmienok procesu, najmä reakčného času a reakčnej teploty (Yan a kol., 2010). Hydrochar na výstupe z HTC je vo forme kalu a musí prejsť sériou krokov ako sú mechanické odvodnenie, filtrácia a solárne/termálne sušenie, ak by bol použitý ako palivo (Kambo a Dutta, 2015)

Pre ekonomickú stanicu HTC je okrem recirkulácie vody dôležité, aby proces prebiehal pri efektívnej rekuperácii tepla a regenerácii kvapalného medziproduktu. (Kambo a Dutta, 2015)

## SUBSTRÁT DO HTC PROCESU A JEHO PREMENA

Pomocou HTC je možné spracovať celý rad východiskových surovín vrátane drevnatých a bylenných surovín (Hoekman et al., 2013), biomasy rias, (Broch et al., 2013), fekálnej biomasy (Danso-Boateng a kol., 2013), poľnohospodárskych odpadov (Román a kol., 2012; Oliveira a kol., 2013), tuhých odpadov z obcí a odpadov zo spracovania potravín (Berge a kol., 2011), ako aj vyhnitých kalov z anaeróbného spracovania poľnohospodárskych odpadov a kalov z čistenia odpadových vôd (Mumme et al., 2011), vzhľadom na to, že proces nie je ovplyvnený vysokou vlhkosťou substrátu (Benavente a kol., 2014).

Lignocelulózoá biomasa má tiež v štruktúre špecifické množstvo a rôzne typy anorganických prvkov spomedzi alkalických kovov a kovov alkalických zemín vo forme oxidov (CaO, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ktoré vykazujú nežiaduce a notoricky známe správanie ako spekanie, zanášanie, korodovanie a pod. počas spaľovania biomasy (Baxter a kol., 1998). Percentuálny podiel týchto kovov je priamo spojený s percentom popola v pôvodnom substráte. Ich zníženie v zložení popola je veľmi žiaduce, ak má byť biochar použitý na produkciu energie. (Kambo a Dutta, 2015) V procese HTC v dôsledku tvorby kyseliny octovej v kvapalnom prúde sa tieto anorganické zlúčeniny budú rozpúšťať a vyplavovať (Lynam a kol., 2011). Navyše HTC umožňuje premeniť organický chlór na anorganický



(Zhao a kol., 2014). Ďalšou výhodou HTC je jeho schopnosť oddeliť anorganický obsah v biomase do vodnej fázy. (Seshadri a kol., 2016)

## VLASTNOSTI HYDROCHAR

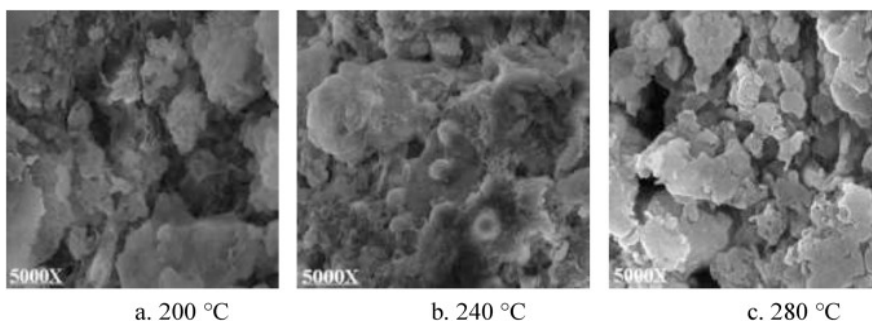
Finálny produkt je vždy kompromis medzi kvalitou (percento uhlíka a výhrevnosť) a kvantitou (hmotnostný výťažok). Proces prebiehajúci pri nízkej teplote poskytuje vysoké výťažky a nízku konverziu uhlíka, kým pri vysokej teplote je priebeh opačný. Vo všeobecnosti substrát s vysokým pomerom hemicelulózy k lignínu vykazuje vo výťažku nízky tuhý podiel a vysoký prchavý podiel. Hmotnostný úbytok tuhého produktu tiež spôsobuje to, že polyméry biomasy, najmä hemicelulóza sú čiastočne transportované do vodnej fázy prítomnosťou subkritickéj vody (Kambo a Dutta, 2015), pričom polymérna štruktúra substrátu biomasy má priamy vplyv na fyzikálno-chemické vlastnosti biochar (Libra a kol., 2011).

V základnej elementárnej kompozícii je biochar tvorený uhlíkom, vodíkom a kyslíkom, s nízkym množstvom prchavého uhlíka a vysokým množstvom viazaného uhlíka, pričom hydrochar má nižší obsah uhlíka ako pyrochar. Ďalej biochar obsahujú nízke množstvo dusíka, kremíka, fosforu, síry a železa, ktorých hydrochar obsahuje menej ako pyrochar v dôsledku spomínanej rozpustnosti a vyplavovania anorganických látok v prítomnosti subkritickéj vody. (Kumar a kol., 2020)

Biochar preukazujú nízke pomery H/C a O/C oproti surovému substrátu. Pre hydrochar sa pozorovali vyššie pomery H/C a O/C a podobné tým v prírodnom uhlí ako pre pyrochar získaný z pomalej pyrolýzy. (Libra a kol., 2011) Hydrochar je mierne kyslejší a obsahuje významne menej popola ako pyrochar (Kambo a Dutta, 2015).

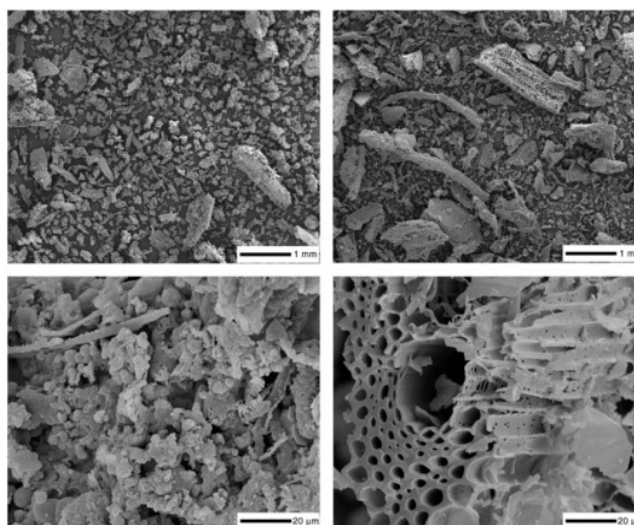
Základná molekulárna štruktúra biochar ukazuje zlepšenú plochu povrchu, pórovitosť a rozsiahle aromatické vlastnosti, avšak povrchové funkcie a štruktúry hydrochar a pyrochar sú výrazne odlišné (Kambo a Dutta, 2015). Typicky hydrochar z procesu HTC má veľmi slabú plochu povrchu a pórovitosť (Sevilla a kol., 2011) Hydrochar vyhnitých splaškových kalov sa vyznačuje vyššou pórovitosťou a zlepšeným povrchom, čo naznačuje, že by mohlo ísť o lepšie horľavý materiál. (Seshadri a kol., 2016)

Ako primárny faktor určujúci tvar, priemer, distribúciu častíc, stupeň aromatizácie bola identifikovaná reakčná teplota procesu (Titirici a kol., 2012). Na obrázku 1 môžeme vidieť vplyv teploty procesu na povrch hydrochar vzniknutého z organického odpadu z mliekarny zobrazený skenovacím elektrónovým mikroskopom.



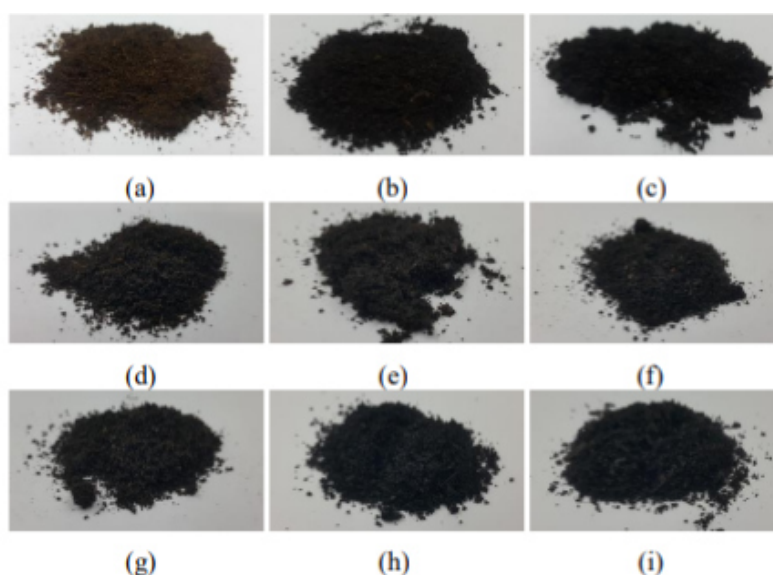
Obr. 1. SEM (Scanning Electron Microscopy - Skenovacia elektrónová mikroskopia) hydrochar pri rôznych teplotách. a) 200 °C, b) 240 °C, c) 280 °C (Ke Wu a kol. 2017).

Príklad rozdielnych štruktúrnych a povrchových vlastností pyrochar a hydrochar sú zobrazené na príklade obrázku 2 a vznikajú najmä v dôsledku rôznych reakčných médií použitých v pomalej pyrolýze a HTC procese, čo vedie k rôznym reakčným cestám a formovaniu rôznych intermediátov. Povrch hydrocharu vykazuje vysoký stupeň aromatizácie s vysokým počtom skupín obsahujúcich kyslík, čo vysvetľuje jeho afinitu k vode a môže tak byť použitý na zvýšenie schopnosti pôdy zadržiavať vodu. (Kambo a Dutta, 2015)



Obr. 2. Porovnanie pyrochar a hydrochar pod elektrónovým mikroskopom, vľavo - hydrochar (substrát – kukuričná siláž); vpravo - pyrochar (substrát – kukurica); horné obrázky 20× zväčšené, dolné obrázky 1000× zväčšené (June Fang a kol., 2018).

Naopak príliš vysoká teplota a vysoká rýchlosť zohrievania môžu zničiť jemnú pórovitú štruktúru hydrochar, spôsobiť stratu vláknitej štruktúry povrchu, čo sa prejaví na jednej strane upchatím pórov a znížením v celkovej ploche povrchu hydrochar a na druhej strane sformovaním hladkého povrchu plochy (Kambo a Dutta, 2015). Naopak zvýšenie doby zdržania v HTC procese sa na ploche povrchu a pórovitosti prejaví pozitívne formovaním mikrosféricky tvarovaných častíc (Gao a kol., 2013). S rastúcim reakčným časom a teplotou rastie hydrofóbnosť biochar (Kambo a Dutta, 2015). Pre priemyselné aplikácie ako nízkonákladového adsorbčného materiálu sú potrebné ďalšie aktivačné kroky pre rozvoj a otvorenie internej pórovitej štruktúry (Gratiso a kol., 2008), kedy je hydrochar vystavený zvolenej teplote v prítomnosti aktivačného média (Zhang a kol., 2004). Z obrázku 3 môžeme vidieť, že reakčná teplota a reakčný čas mierne vplyvajú aj na celkový vzhľad hydrocharu.



Obr. 3. Fyzický vzhľad hydrochar pri rôznych teplotách a reakčných časoch: (a) 180°C 1h, (b) 180°C 3h, (c) 180°C 6h, (d) 215°C 1h, (e) 180°C 3h, (f) 180°C 6h, (g) 250°C 1h, (h) 250°C 3h a (i) 250°C 6h (Kantakanit a kol., 2018)



## ZÁVER

Hydrochar je veľmi perspektívny materiál, keďže môže slúžiť napríklad ako obnoviteľný zdroj energie alebo adsorpčný materiál priateľský k životnému prostrediu. Možnosti spôsobu použitia hydrochar sú významne limitované výslednými vlastnosťami hydrochar ako sú výťažok, výhrevnosť, plocha povrchu či pórovitosť. Tieto vlastnosti sú silne ovplyvnené voľbou zdroja mokrej biomasy a podmienkami procesu, v prvom rade reakčnou teplotou, ktorú možno zvoliť nižšiu použitím vhodného katalyzátora, a ďalej reakčným časom. V každej z týchto oblastí definovania hydrochar sú potrebné ďalšie výskumy.

## ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- Baxter, L.L., Miles, T.R., Miles Jr., T.R., Jenkins, B.M., Milne, T., Dayton, D., et al., 1998. The behaviour of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. *Fuel Process Technol*, 54:47-78
- Benavente, V., Calabuig, E., Fullana, A., 2015. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 113, 89 - 98
- Berge, N.D., Ro, K.S., Mao, J., Flora, J.R., Chappell, M.A., Bae, S., 2011. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environ. Sci. Technol.* 45 (13), 5696–5703.
- Bergius, F., 1931. Chemical reactions under high pressure. Nobel Foundation (Lecture Note), s. 1-33
- Bobleter, O., 1994. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Prog Polym Sci*, 19:797-841
- Brewer, C.E., Schmidt-Rohr, K., Satrio, J.A., Brown, R.C., 2009. Charakterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environ Prog Sustain Energy*, 28:386–96
- Broch, A., Hoekman, S.K., Unnasch, S., 2013. A review of variability in indirect land use change assessment and modeling in biofuel policy. *Environ. Sci. Policy* 29, 147–157
- Danso-Boateng, E., Holdich, R.G., Martin, S.J., Shama, G., Wheatley, A.D., 2015. Process energetics for the hydrothermal carbonisation of human faecal wastes. *Energy Convers. Manag.* 105, 1115-1124
- Demirbas, A., Combustion characteristics of different biomass fuels, 2004. *Prog Energy Combust Sci*, 30:219-30
- Fang, J., Zhan, L., SikOk, Y., 2018. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57, s. 15-21
- Funke, A., Ziegler, F., 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioprod Biorefining*, 4:160-77
- Gao, Y., Wang, X., Wang, J., Li, X., Cheng, J., Yang, H., et al., Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. *Energy* 2013, 58:376 - 83
- Goyal, H., Seal, D., Saxena, R., 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 12 (2), 504–517
- Gratuito MKB, Panyathanmaport T, Chumnanklang RA, Sirinuntawittaya N, Dutta A., 2008. Production of activated carbon from coconut shell: optimization using response surface methodology. *Bioresour Technol*, 99:4887-95
- Hoekman, S.K., Broch, A., Robbins, C., Zielinska, B., Felix, L., 2012 Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass Convers. Bioref.* 3 (2), 113–126.
- Hoekman, S.K., Broch, A., Robbins, C., Zielinska, B., Felix, L., 2013. Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass Convers Biorefinery*, 3:113-26
- Kambo, H., Dutta, A., 2014. Hydrothermal carbonization (HTC): an innovative process for the conversion of low quality lignocellulosis biomass to hydrochar for replacing coal. In:



- Kambo, H.S., Dutta, A., 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renew. Sustain. Energy rev.* 45, 359-378
- Kantakanit, P., Tippayawong, N., Koonaphapdeelert, S., Pattiya, A., 2018. Hydrochar Generation from Hydrothermal Carbonization of Organic Wastes, in: IOP Conference Series:Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 159, 12001
- Knežević, D., 2009. Hydrothermal conversion biomass, MS thesis University of Twente
- Kumar, A., Saini, K., Bhaskar, T., 2020. Hydrochar and pyrochar: Production, physicochemical properties and technoeconomic analysis. *Bioresource Technology* 310, 123442
- Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., et al., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, process and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2:71-106
- Liu, Z., Quek, A., Kent Hoekman, S., Balasubramanian, R., 2013. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103:943-9
- Lynam, J.G., Coronella, C.J., Yan, W., Reza, M.T., Vasquez, V.R., 2011. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol*, 102:6192-9
- Lynam, J.G., Toufig Reza, M., Vasquez, V.R., Coronella, C.J., 2012. Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Fuel*, 99:271-3
- Marcus Y. 1999. On transport properties of hot liquid and supercritical water and their relationship to the hydrogen bonding. *Fluid Phase Equilibria*, 164:131-42
- Wirth, B., Mumme, J., 2013. Anaerobic digestion of waste water from hydrothermal carbonization of corn silage. *Appl Bioenergy*: 1-10
- Mumme, J., Eckervogh, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F., Kern, J., 2011. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresour. Technol.* 102, 9255 – 9260
- Ok, Y.S., Uchimiya, S.M., Chang, S.X., Bolan, N., 2015. *Biochar: Production, Characterization, and Applications*. CRC Press.
- Oliveira, I., Blöhse, D., Ramke, H.-G., 2013. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresour. Technol.* 142, 138–146
- Özbay N., Pütün A.E., Uzun B.B., Pütün E, 2001. Biocrude from biomass: pyrolysis of cottonseed cake. *Renew Energy*, 24:615-25
- Reza, M.T., Borrego, A.G., Wirth, B., 2014. Optical texture of hydrochar from maize silage and maize silage digestate. *Int J Coal Geol*, 134:74-9
- Román, S., Nabais, J., Laginhas, C., Ledesma, B., González, J., 2012. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Process. Technol.* 103, 78–83
- Seshadri, B., Bolan, N.S., Thangarajan, R., Jena, U., Das, K.C., Wang, H., Naidu, R., 2016. Chapter 5 - Biomass Energy from Revegetation of Landfill Sites. *Bioremediation and Bioeconomy*. s. 99-109
- Titirici, M-M., White, R.J., Falco, C., Sevilla, M., 2012. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy Environ Sci*, 5:6796-822
- Wu, K., Gao, Y., Zhu, G., Zhu, J., Yuan, Q., Chen, Y., Cai, M., 2017. Characterization of dairy manure hydrochar and aqueous phase products generated by hydrothermal carbonization at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 127,s. 335-342
- Yan, W., Acharjee, T.C., Coronella, C.J., Vásquez, V.R., 2009. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environ Prog Sustain Energy*, 28:435-40
- Zhao, P., Shen, Y., Ge, S., Chen, Z., Yoshikawa, K., 2014. Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment. *Apply Energy*, 131:345-67
- Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L., Fan, M., Dugaard, D., Brown, R., 2004. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO<sub>2</sub> activation. *Chem Eng*, 105:53-9