

玉米秸秆水热炭化产物特性演变分析

郭淑青 董向元 范晓伟 于海龙 吴婷婷 韩洋洋

(中原工学院能源与环境学院, 郑州 450007)

摘要: 为了研究玉米秸秆水热炭化过程及固体目标产物特性的演变规律,在高温高压反应釜中,进行反应温度为180~290℃、停留时间为8 h的水热炭化实验研究。研究发现,随反应温度的升高,玉米秸秆固体水热焦产率从180℃时的71%逐渐下降至290℃时的36%,而C质量分数从玉米秸秆原料中的44.86%增加至72.36%,O质量分数从原料中的44.2%下降至15.36%,明显提高了其能量密度。至290℃时,水热焦的H/C和O/C原子比分别为0.88和0.16,接近于煤的H/C和O/C原子比,高位热值高达29.79 MJ/kg。水热焦中特征官能团随温度升高而减少,而C=C、C=O和芳香特征峰红外吸收逐渐增强,同时热重分析表明水热焦热稳定性逐渐提高。元素组成和傅里叶红外光谱分析表明玉米秸秆经水热炭化处理,低于230℃时主要经历脱水 and 脱羧反应,而高于230℃以后,以缩聚反应和芳香化为主。

关键词: 玉米秸秆; 水热炭化; 傅里叶红外光谱; 热重分析

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)04-0180-06

Characteristics of Products from Hydrothermal Carbonization of Corn Stover

Guo Shuqing Dong Xiangyuan Fan Xiaowei Yu Hailong Wu Tingting Han Yangyang

(Department of Energy & Environment, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Corn stover is a major agricultural waste, it is abundantly available across China, and its annual production was about 200 million tons in recent years. However, there were limited reports on hydrothermal carbonization of corn stover in the past few years. Thus, corn stover was chosen as the precursor for hydrothermal conversation of the present work. To explore the hydrothermal carbonization process of corn stover and chemical, energetic properties of hydrochar, corn stover was hydrothermally treated at different reaction temperatures from 180℃ to 290℃ for 8h. The results showed that with the increase of reaction temperature, the hydrochar yield was reduced from 71% at 180℃ to 36% at 290℃, and the carbon content of hydrochars was increased from 44.86% of feedstock to 72.36% at 290℃. Simultaneously, when the reaction temperature was increased, the oxygen content of hydrochars was obviously decreased, which was reduced from 44.2% of feedstock to 15.36% at 290℃, thus energy density of hydrochars was clearly increased. When the reaction temperature was up to 290℃, the hydrochar exhibited coal-like oxygen/carbon and hydrogen/carbon atomic ratios, and the higher heating value reached 29.79 MJ/kg. Compared with the feedstock, functional group of hydrochars was decreased when the reaction temperature was enhanced. However, the characteristic peaks of C=C, C=O and aromatic functional group in Fourier transform infrared (FTIR) spectra were strengthened. The thermal stability of hydrochars was also increased in thermogravimetry (TG) analysis. Elemental components and FTIR analyses suggested that corn stover during hydrothermal carbonization mainly underwent dehydration

收稿日期: 2015-10-26 修回日期: 2015-11-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(51206194)、河南省高等学校青年骨干教师项目(2013GGJS-115)和郑州市科技攻关计划项目(153PKJGG130)

作者简介: 郭淑青(1975—),女,副教授,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

and decarboxylation reactions when the operating temperature was below 230℃, however, the process was governed primarily by condensation polymerization and aromatization when the temperature was above 230℃.

Key words: corn stover; hydrothermal carbonization; Fourier transform infrared spectra; thermogravimetry analysis

引言

水热炭化是生物质在一定温度下的饱和水为反应介质的环境中,发生复杂的化学反应,从而提高生物质中碳质量分数和热值的有效处理方法^[1-2]。因其工艺简单、反应条件温和、处理成本相对较低、给料不需额外干燥,目标固体产物可作为燃料、土壤改良剂以及污染物吸附材料等,近年来,受到越来越多的关注。

目前,国内外研究者针对生物质模型化合物(如木聚糖、纤维素和木质素)及复杂的生物质(如麦秆、酒糟等)的水热炭化过程进行了大量研究,发现由于生物质组成结构十分复杂,原料特性对水热炭化行为有着显著的影响^[3-8]。TITIRICI 等^[9-10]揭示了木质纤维类生物质(如橡树叶的主要组分)会显著改变降解路径;并比较了生物质从多糖到单糖、戊糖和己糖水热炭化后理化结构的变化;LU 等^[11]研究了纤维素水热炭化产物的形成和理化特性,发现纤维素溶解反应优于转化而先行发生。FALCO 等^[12]研究了葡萄糖、纤维素和木质纤维类生物质的水热炭化过程,揭示了富氧官能团聚呋喃类化合物转化为芳香聚合物碳网络的反应路径。KNEZEVIC 等^[13-14]也比较研究了葡萄糖、油和林业废物的水热转化,发现在反应开始阶段,固、液和气产物形成较快,而后逐渐减慢,葡萄糖水热会形成酮类不溶性水热焦,而木屑水热焦由未降解组分和聚合产物共同组成。BARBIER 等^[15]探索了木质素化合物的水热反应路径,解释了木质素复杂的断裂及缩聚反应竞争机制。文献[1,3,6,16]发现反应参数(反应温度、停留时间和液固比等)直接关联着水热炭化产物的特性与分布,其中,以反应温度的影响尤为明显。

我国是农业大国,年产玉米秸秆约 2 亿 t^[17]。其有效处理和利用对于应对能源短缺和环境污染有着重要的意义。然而,对于玉米秸秆的水热炭化研究相当有限^[18-19]。基于此,本文选择玉米秸秆作为原料,结合元素分析、傅里叶红外光谱(FTIR)、热重分析仪(TG-DTG)的表征结果,研究玉米秸秆在不同反应温度下水热炭化目标产物水热焦的理化特性演变规律,为玉米秸秆水热炭化转化利用提供参考。

1 实验

1.1 实验样品

研究选用郑州市郊区的典型玉米秸秆作为实验原料,经自然风干后破碎至长度小于 5 mm。实验前将物料反复冲洗,去除杂质,105℃干燥至质量恒定备用。以干燥基为基准,玉米秸秆的元素分析结果如下: C 质量分数为 44.86%, H 质量分数为 5.77%, N 质量分数为 0.73%, O 质量分数为 44.20%。玉米秸秆的工业分析中,干燥基灰分质量分数为 4.44%。

1.2 实验方法

玉米秸秆水热炭化实验在小型间歇式高压反应釜中进行,实验系统参照文献[8]。具体实验过程为:将 30 g 玉米秸秆样品置于釜中,并向釜内加入 300 g 水,以确保物料完全浸入水中,密闭釜体,开始加热,同时启动磁力搅拌装置使物料均匀受热,当温度达到设定温度时,停止搅拌,反应结束,迅速通入冷却水,当反应釜冷却至室温和环境压力时,取出物料,进行过滤分离。收集固体与液体样品,将固体目标产物于 105℃干燥至质量恒定,实验中物料质量恒定平衡误差小于 5%。

为深入研究反应温度对玉米秸秆水热炭化过程的影响,参照文献[1,16]和笔者对农业废弃物水热处理的研究结果^[8],选择反应温度范围 180 ~ 290℃,停留时间为 8 h。

原料和固体样品的元素组成分析采用 Vario Micro 型元素分析仪;并采用 Nicolet iS10 型傅里叶红外光谱仪表征样品特征官能团,扫描范围 4 000 ~ 500 cm⁻¹,分辨率为 0.4 cm⁻¹,用纯 KBr 粉末研磨压片作为背景;采用 TGA Q50 V6.4 Build 193 型热重分析仪分析样品热稳定性,操作过程为:将约 5 mg 样品置于样品盘中,在氮气氛围下,以 10℃/min 的升温速率从环境温度加热至 800℃。

固体目标产物和液体产物产率, C、H、O 固存率,高位热值及高位热值比计算公式分别为:

固体和液体产物产率

$$Y_s = \frac{M_s}{M_R} \times 100\%$$

$$Y_L = \frac{M_L}{M_R} \times 100\%$$

式中 Y_S 、 Y_L ——固体、液体产物产率
 M_S 、 M_L ——固体、液体产物质量
 M_R ——原料质量

C(或 H、O)固存率

$$G = \frac{S}{R} \times 100\%$$

式中 S ——固体产物中 C(或 H、O)干基质量
 R ——原料中 C(或 H、O)干基质量

高位热值

$$V = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0015N - 0.0211A$$

式中 V ——高位热值, MJ/kg

C 、 H 、 S 、 O 、 N 、 A ——C、H、S、O、N、灰分质量分数

高位热值比

$$B = \frac{V_S}{V_R}$$

式中 V_S 、 V_R ——固体产物、原料干基高位热值, MJ/kg

气体产物产率依据质量平衡算得。

2 实验结果与分析

2.1 水热炭化产物分布特性

玉米秸秆在不同反应温度下的水热炭化产物分布如图 1 所示。随温度的升高,固体水热焦产率从 180℃ 时的 71% 下降至 290℃ 时的 36%,而液体产物产率从 26% 增加至 58%,气体产物产率在实验温度范围内变化幅度较小,均未超过 10%。从固体水热焦和液体产物产率的变化趋势,明显可以看出:在 180~230℃ 的温度范围内,固体水热焦产率急剧下降而液体产物产率明显增加;而当反应温度超过 230℃ 以后,固体和液体产物产率变化相对缓慢。这主要是因为,玉米秸秆中相对比较活跃的半纤维素和纤维素组分在低于 230℃ 时大量降解进入液相,而当温度高于 230℃ 时,较难降解的木质素组分在水热条件作用下,开始缓慢降解。固体和液体产物产率两段的变化规律表明,反应温度 230℃ 是玉米秸秆水热炭化关键的操作参数,影响主要化学组分水热炭化反应的路径。

2.2 固体水热焦的化学特性

玉米秸秆水热炭化固体水热焦元素分析和灰分结果如图 2 所示。从图中明显可以看出,反应温度从 180℃ 升高至 290℃,水热焦中 C、O 质量分数变化最为明显, C 质量分数从 51.71% 增加至

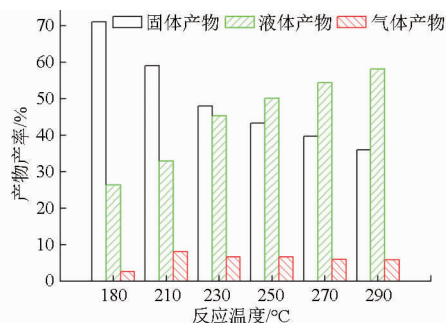


图 1 玉米秸秆水热炭化产物产率

Fig. 1 Product yield from hydrothermal carbonization of corn stover

72.36%, 而 O 质量分数从 38.28% 降低至 15.36%。与图 1 相吻合的是,当反应温度低于 230℃ 时,C、O 质量分数变化较为剧烈,而当温度高于 230℃ 后,两者变化较为平缓。

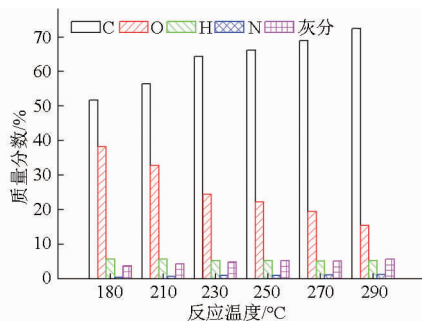


图 2 玉米秸秆水热焦元素分析和灰分

Fig. 2 Elemental analysis and ash of hydrochars from hydrothermal carbonization of corn stover

为进一步分析玉米秸秆水热炭化过程中有机元素组成的变化,图 3 给出了玉米秸秆固体水热焦中 C、H 和 O 固存率。在 230℃ 时,水热焦中 C、H 和 O 固存率分别下降至 69%、44% 和 27%。这意味着,玉米秸秆经过 230℃ 的水热炭化,由于部分组分的溶解和少量气化,使得原料中 73% 的 O 被脱除,约有 1/2 的 H 损失,但是大部分的 C 被保留在固体产物中。随反应温度的升高,C、H 和 O 固存率均呈下降趋势,但 C 固存率明显较 H 和 O 固存率下降缓慢,这说明,水热焦中 C 质量分数(如图 2)的增加主要是由于 H 和 O 质量分数的下降所致。至 290℃ 时,C、O 固存率分别为 58% 和 13%。

为探索玉米秸秆的水热炭化转化路径,将水热焦的 H/C 和 O/C 原子比用文献[20]中 VAN KREVELEN 图来阐述,如图 4 所示。玉米秸秆在水热炭化过程中,随温度的升高,H/C 和 O/C 原子比分别从原料的 1.54、0.74 下降至 290℃ 时的 0.88、0.16。当反应温度从 180℃ 升高至 230℃,H/C 和 O/C 原子比从泥煤区逐渐进入了褐煤区;当反应温度从 250℃ 升高至 290℃,H/C 和 O/C 原子比开始

进入煤区,这说明随温度的升高,玉米秸秆水热焦逐渐具有接近于煤的燃料特性。而从图4中也可以清晰看出,随反应温度的升高,玉米秸秆在水热炭化过程中,主要经历了脱水和脱羧反应,使固体产物不断发生芳香化和炭化,导致水热焦中H、O质量分数下降,而C质量分数升高。并且,原料中的H/C和O/C原子比下降至接近于泥煤、褐煤的H/C和O/C原子比时较为迅速,而下降至接近于煤区的H/C和O/C原子比时较为缓慢,再一次证实了反应温度低于230℃时,玉米秸秆中元素组成的变化主要是由于较为活跃的化学组分的分解所致,而当温度高于230℃时,较为稳定的组分之间发生复杂的缩合、交联炭化反应,使得水热焦产率、C、H、O质量分数变化较为缓慢。

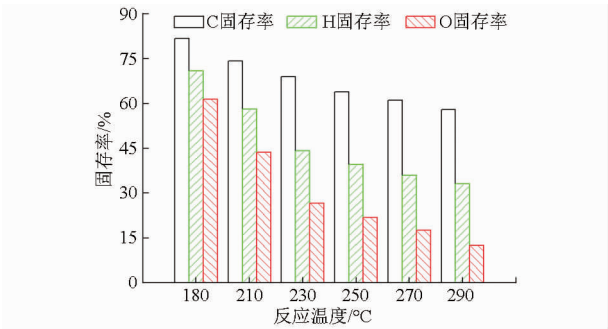


图3 玉米秸秆水热焦碳、氢、氧固存率
Fig. 3 C, H, O retention rates of hydrochars from hydrothermal carbonization of corn stover

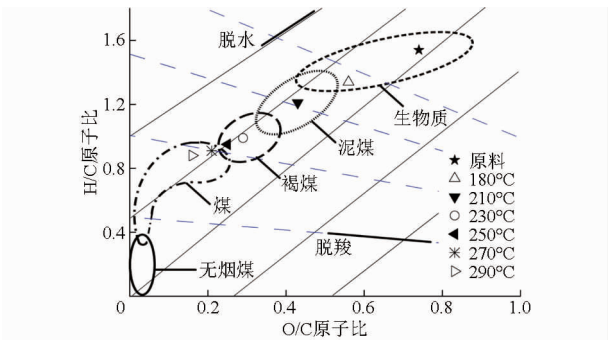


图4 玉米秸秆原料与水热焦 VAN KREVELEN 图
Fig. 4 VAN KREVELEN diagram of feedstock and hydrochars of corn stover

2.3 固体水热焦的能量特性

随反应温度的升高,玉米秸秆水热焦的高位热值和高位热值比如图5所示。180℃时,玉米秸秆水热焦的高位热值为20.8 MJ/kg,当温度升高至290℃时,水热焦高位热值达29.79 MJ/kg。这是因为在水热炭化过程中,玉米秸秆原料中高位热值较低的组分如小分子的芳香化合物、轻油类化合物逐渐溶解进入液相,同时半纤维素和纤维素组分不断发生降解和转化所致^[1]。这与水热焦中C、H、O质量分数的变化分析结果相吻合。

水热焦高位热值比,随温度的升高,从180℃时的1.17增加至290℃时的1.67。可见,经过水热炭化处理,明显提高了玉米秸秆的能量密度。从图5中可见,高位热值和高位热值比的变化规律与水热焦产物和元素组成变化规律一致,同样呈现了两段的变化趋势,当温度高于230℃以后,两者变化均趋于平缓。

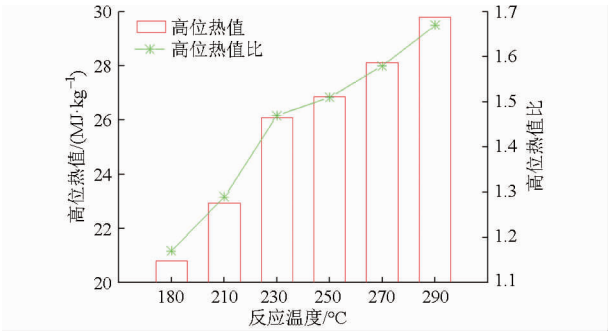


图5 玉米秸秆水热焦高位热值与高位热值比
Fig. 5 HHV and HHV ratio of hydrochars from hydrothermal carbonization of corn stover

2.4 固体水热焦的结构特性

玉米秸秆原料和水热焦的傅里叶红外光谱如图6所示。从FTIR谱图上可以看出,原料特征官能团的红外吸收峰主要位于1 032 cm⁻¹处C—O振动,1 160 cm⁻¹处C—O—C伸缩振动,1 240 cm⁻¹处C—O伸缩振动,1 452 cm⁻¹处C—H弯曲振动,1 515 cm⁻¹处C=C伸缩振动,1 605 cm⁻¹处C=C伸缩振动,1 725 cm⁻¹处C=O伸缩振动,2 800 ~ 3 000 cm⁻¹处C—H伸缩振动和3 200 ~ 3 700 cm⁻¹处O—H伸缩振动。与原料相比,180℃水热焦的红外吸收峰形变化不大,但由于半纤维素的降解,位于1 240 cm⁻¹和1 725 cm⁻¹处的红外吸收峰消失,而在1 205 cm⁻¹和1 700 cm⁻¹处出现分别代表C—O和C=O伸缩振动的吸收峰。随反应温度的进一步升高,由于纤维素组分逐渐被降解,位于1 060 cm⁻¹和1 160 cm⁻¹处分别代表C—O和C—O—C伸缩振动的吸收峰逐渐消失。此外,位于1 605 cm⁻¹处C=C和1 700 cm⁻¹处C=O伸缩振动吸收峰强度随温度升高逐渐增强并且变宽。同时,在875 ~ 750 cm⁻¹处,出现了芳香族特征峰C—H的弯曲振动,这意味着,水热焦的芳香特性逐渐增强。当水热炭化温度达290℃时,位于1 205 cm⁻¹和1 515 cm⁻¹处的红外吸收峰消失,表明玉米秸秆中的木质素组分开始降解。而位于3 200 ~ 3 700 cm⁻¹处O—H伸缩振动的红外吸收峰强度在实验范围内随反应温度的升高而减弱,进一步证实了水热炭化过程中脱水反应的发生。从FTIR谱图上整体来看,虽然不同反应温度下,玉米秸秆水热焦特征峰的红外吸收强度有所不

同,但位于 $3\,200\sim3\,700\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,032\sim1\,460\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 官能团的红外吸收峰依然存在于各温度下的水热焦中,这表明玉米秸秆经历水热炭化处理,虽然发生了复杂的脱羧反应,依然富含含氧官能团。

综合水热焦产物产率、化学组成特性和能量特性及 FTIR 特征峰红外吸收的变化规律,表明玉米秸秆水热炭化过程在低于 230°C 时,主要以脱水和脱羧反应为主;而高于 230°C 时,以缩聚反应和芳香化为主。

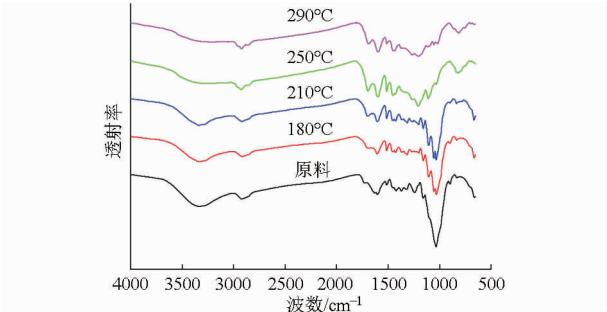


图 6 原料和水热焦的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR patterns of feedstock and hydrochars from hydrothermal carbonization of corn stover

2.5 固体水热焦的热稳定性

玉米秸秆原料和水热焦炭的失重 (TG) 和失重速率 (DTG) 曲线如图 7 所示。从图中可以看出,原料及 3 种温度下的水热焦 TG 和 DTG 曲线变化规律相似,但又有明显不同。相似之处在于,原料和 3 种温度下的水热焦均经历了 3 个阶段的失重,第 1 阶段,从 30°C 到 200°C ,由于固体中存在微量水分和少

量不稳定小分子有机物,导致此阶段有一个轻微的失重,失重量为 $2\%\sim5\%$;第 2 阶段,针对原料和 180°C 的水热焦样品,热解温度从 200°C 加热到 400°C ,而对于 250°C 和 290°C 的水热焦样品,热解温度从 200°C 加热到 600°C ,固体经历了快速的失重过程,DTG 曲线上存在明显的失重峰,原料失重量最大,高达 75% 左右,这主要是因为原料中的半纤维素和纤维素组分在这一阶段大量分解,而随水热炭化温度的升高,水热焦中的半纤维素在水热炭化过程中逐渐被降解完全,只含有部分纤维素和木质素及少量有机酸类、醛类、酚类等物质,相比于原料,水热焦的热稳定性总体有所增强,因此表现出了不同的失重温度区间及失重特性,同时使得固体原料和水热焦热解过程中最大失重速率发生温度也逐渐升高,从图 7 及表 2 中可以看出,原料最大失重速率 $0.96\%/^{\circ}\text{C}$ 发生在 339°C ,而 290°C 水热焦的最大失重速率 $0.171\%/^{\circ}\text{C}$ 发生在 447°C ;第 3 阶段,针对原料和 180°C 的水热焦样品,在 $400\sim800^{\circ}\text{C}$ 之间,对于 250°C 和 290°C 的水热焦样品,在 $600\sim800^{\circ}\text{C}$ 之间,失重变得缓慢,原料和 3 种温度下的水热焦失重量基本不超 10% 。当达热解终温 800°C 时,原料、 180°C 、 250°C 和 290°C 水热焦的残留量如表 2 所示,残留量从 17% (原料) 增加至 52% (290°C 水热焦),结合 TG-DTG 曲线,可以看出,随水热炭化温度的升高,水热焦的热稳定性也逐渐增强,玉米秸秆经 290°C 水热炭化处理,在热解过程至终温时,仍有约 $1/2$ 的固体残留,呈现了相对较好的热稳定性。

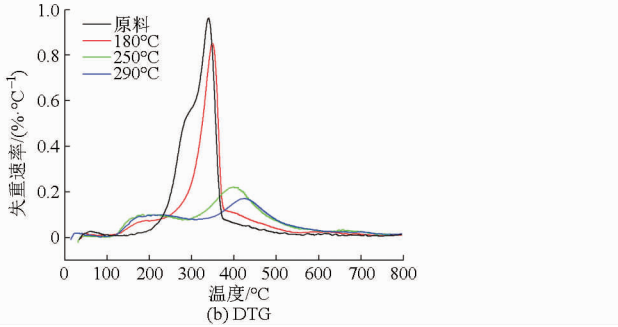
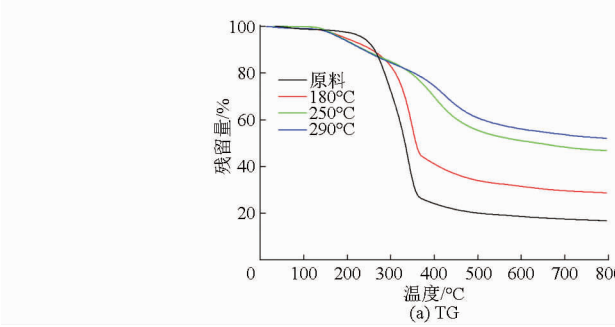


图 7 玉米秸秆水热焦的 TG-DTG 曲线

Fig. 7 TG-DTG curves of hydrochars from hydrothermal carbonization of corn stover

表 2 原料和玉米秸秆水热焦 TG-DTG 分析参数

Tab.2 TG-DTG analysis parameters of feedstock and hydrochar of corn stover

样品	开始迅速 热解温度/ $^{\circ}\text{C}$	最大失重 速率温度/ $^{\circ}\text{C}$	最大失重速 率/ $(\%\cdot^{\circ}\text{C}^{-1})$	残留 量/ $\%$
原料	281	339	0.96	17
180°C 水热焦	315	348	0.85	29
250°C 水热焦	348	405	0.22	47
290°C 水热焦	378	447	0.17	52

3 结论

- (1)玉米秸秆经反应温度为 $180\sim290^{\circ}\text{C}$ 、停留时间为 8 h 的水热炭化处理,固体水热焦产率从 71% 下降至 36% 。
- (2)随反应温度的升高,固体水热焦 C 质量分数逐渐增加,而 O 和 H 质量分数逐渐减少,其中 O 质量分数减少极为明显。至 290°C 时,C 质量分数

高达 72.36%，而 O 质量分数下降至 15.36%，C、O 固存率分别为 58% 和 13%，H/C 和 O/C 原子比分别为 0.88 和 0.16，接近于煤的 H/C 和 O/C 原子比。

(3) 玉米秸秆经水热炭化处理后明显提高了其能量密度，水热焦的高位热值随反应温度升高而增加，在实验温度范围内，高位热值从 20.8 MJ/kg 升高至 29.79 MJ/kg，高位热值比从 1.17 增加至 1.67，可用作固体燃料，或者和煤混合燃烧。

(4) 玉米秸秆水热焦特征官能团随温度升高而减少，而 C=C、C=O 和芳香特征峰，随温度的升高，红外吸收增强。热重分析表明，玉米秸秆水热焦的热稳定性随反应温度的升高而增强。

(5) 水热焦元素组成、能量特性和特征官能团变化表明，在水热炭化过程中，玉米秸秆在低于 230℃ 时主要经历了脱水和脱羧反应，而高于 230℃ 时，以缩聚反应和芳香化为主。

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, LIU K T, et al. Chemical, energetic and structural characteristics of hydrothermal carbonization solid products for lawn grass[J]. *BioResources*, 2015, 10(3): 4613 – 4625.
- 3 GAO Y, WANG X H, YANG H P, et al. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose[J]. *Energy*, 2012, 42(1): 457 – 465.
- 4 HASHAIKEH R, FANG Z, BUTLER I S, et al. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion[J]. *Fuel*, 2007, 86(10 – 11): 1614 – 1622.
- 5 KANG S M, LI X L, FAN J, et al. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose and wood meal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 2012, 51(26): 9023 – 9031.
- 6 REZA M T, LYNAM J G, VASQUEZ V R, et al. Hydrothermal carbonization: fate of inorganics[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 49: 86 – 94.
- 7 POERSCHMANN J, WEINER B, WEDWITSCHKA H, et al. Characterization of biocoals and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of brewer's spent grain[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 164: 162 – 169.
- 8 郭淑青, 董向元, 刘开拓. 麦秆湿解固体产物腐殖化与炭化特性分析[J]. *农业机械学报*, 2015, 46(1): 202 – 207.
GUO Shuqing, DONG Xiangyuan, LIU Kaituo. Analysis on humification and carbonization characteristic of solid products from hydrothermal treated wheat straw[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(1): 202 – 207. (in Chinese)
- 9 TITIRICI M M, THOMAS A, YU S H, et al. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(17): 4205 – 4212.
- 10 TITIRICI M M, ANTONIETTI M, BACCILE N. Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses[J]. *Green Chemistry*, 2008, 10: 1204 – 1212.
- 11 LU X W, PELLECHIA P J, FLORA J R V, et al. Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 138: 180 – 190.
- 12 FALCO C, BACCILE N, TITIRICI M M. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13: 3273 – 3281.
- 13 KNEZEVICM D, VAN SWAAIJ W P M, KERSTEN S R A. Hydrothermal conversion of biomass: I. Glucose conversion in hot compressed water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(10): 4731 – 4743.
- 14 KNEZEVICM D, VAN SWAAIJ W P M, KERSTEN S R A. Hydrothermal conversion of biomass. II. Conversion of wood, pyrolysis oil, and glucose in hot compressed water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(1): 104 – 112.
- 15 BARBIER J, CHARON N, DUPASSIEUX N, et al. Hydrothermal conversion of lignin compounds. A detailed study of fragmentation and condensation reaction pathways[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 46: 479 – 491.
- 16 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.
- 17 中华人民共和国农业部. 农业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2014.
- 18 FUERTES A B, CAMPS ARBESTAIN M, SEVILLA M, et al. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover[J]. *Soil Research*, 2010, 48(7): 618 – 626.
- 19 XIAO L P, SHI Z J, XU F, et al. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 619 – 623.
- 20 SCHUHMACHER J P, HUNTJENS F J, VAN KREVELEN D W. Chemical structure and properties of coal XXVI studies on artificial coalification[J]. *Fuel*, 1960, 39: 223 – 234.