doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.11.026

葡萄糖水溶液环境对麦秆水热产物特性的影响*

郭淑青　吴婷婷　董向元　刘开拓
(中原工学院能源与环境学院, 郑州 450007)

摘要: 为了研究葡萄糖对水热炭化反应过程和水热焦形成的影响,以麦秆为原料,利用高温高压反应釜,对麦秆在葡萄糖水溶液环境中的炭化反应过程和水热焦理化结构演变及液相产物主要组分浓度分布的变化进行了分析。研究发现,在反应温度 220℃,停留时间 120 min 条件下,随着葡萄糖添加量的增加,水热焦产率和碳质量分数有所增加,而氢和氧质量分数未发生明显改变,当葡萄糖添加量为麦秆质量的 0.4 倍时,水热焦产率达 68.56%;葡萄糖分子阻碍了麦秆中主要化学组分的分解与炭化反应,使得水热焦炭聚合物的红外吸收特征峰减弱,同时 XRD 衍射峰强度降低,热稳定性下降,如选择水热炭化过程水循环利用,可进行可溶性糖分离;在麦秆与葡萄糖共同水热炭化过程中,葡萄糖以分解反应为主,同未添加葡萄糖的麦秆水热炭化液相产物相比,糠醛、5-HMF 和乙酸的质量浓度均有所增加,其中 5-HMF 增加最为显著,至葡萄糖添加量为 4 g 时,达 20.21 g/L。

关键词: 麦秆　葡萄糖　水热炭化　水热焦　水溶物
中图分类号: TK6　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-1298(2015)11-0195-06

Effects of Glucose Solution on Characteristics of Products from Hydrothermal Treated Wheat Straw

Guo Shuqing　Wu Tingting　Dong Xiangyuan　Liu Kaituo
(*School of Energy & Environment*, *Zhongyuan University of Technology*, *Zhengzhou* 450007, *China*)

Abstract: Glucose is one of main intermediate components and final aqueous product from biomass hydrothermal carbonization (HTC). To explore the effects of glucose on reaction processing and hydrochars formation, wheat straw was hydrothermally treated in different concentrations of glucose solution, and the process and products were analyzed. All the experiments were carried out in a 2 L autoclave at temperature of 220℃ for residence time of 120 min. The results show that with increasing concentration of glucose, the yields and carbon content of hydrochars increase slightly. However, the hydrogen and oxygen contents of hydrochars are not substantial. When the added glucose mass is 0.4 times as much as the wheat straw mass, the yield of hydrochars reaches 68.56%. Glucose could cause an increase of mass transfer resistance for sugar monomers produced from hemicelluloses and cellulose degradation to enter the liquid phase. The precipation of glucose could impede the degradation and carbonization reaction of biomass during the HTC process. Thus, the aromatic characteristic peaks of hydrochars in Fourier transform infrared (FTIR) spectra weaken, and the diffraction peak intensity of cellulose in X-ray diffraction (XRD) spectra decreases. Moreover, the thermal stability of hydrochars also decreases. During reutilization of the HTC processing water, the dissolvable sugars could be extracted. When the wheat straw is co-treated with glucose under hydrothermal conditions, degradation of glucose is possible the main pathway. When compared with liquid products from the wheat straw HTC using pure water, the concentrations of furfural, 5-hydroxymethyl-furfural (5-HMF) and acetic acid increase. The concentration of 5-HMF increases to 20.21 g/L when the ratio of glucose to wheat straw is 0.4.

Key words: Wheat straw　Glucose　Hydrothermal carbonization　Hydrochars　Aqueous products

收稿日期: 2015-03-23　修回日期: 2015-05-11
*国家自然科学基金资助项目(51206194)和河南省高等学校青年骨干教师资助项目(2013GGJS-115)
作者简介: 郭淑青,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

引言

水热炭化是生物质提质和资源化清洁利用的有效途径之一[1-2]。在水热炭化过程中,生物质在水自电离产生的 H^+ 和 OH^- 的作用下,会发生脱水和脱羧等一系列复杂的化学反应,生成固体目标产物水热焦,同时,生物质的部分组分也会以可溶物如糖类、酸类、醛类和酚类等形式进入水中[3-5],导致水热环境和水的特性不断发生改变,从而影响着水热炭化反应路径和进程。其中五碳糖和六碳糖是生物质化学组分半纤维素和纤维素水热炭化主要的中间产物,也是最终液相产物的重要组成部分[5],对水热炭化目标产物的形成和液相产物的回收利用都有着关键性的影响。

国内外许多学者研究了葡萄糖在水热炭化过程中水热焦的形成机理和理化结构演变。Falco 等[6]研究了 D-葡萄糖在 120 ~ 280℃,停留时间 24 h 的反应条件下,葡萄糖水热炭化的反应路径和炭微球的化学特性及微观结构,发现当温度高于 160℃时,葡萄糖以脱水为主生成糠醛,随后糠醛等发生聚合或缩合、交联等反应,在温度不超过 180℃时,形成具有芳香特性的水热焦。Knezevic 等[7]研究了葡萄糖在 250 ~ 350℃,停留时间 10 s ~ 10 d 的水热反应动力学和水热炭化产物的主要组分分布,发现以时间为函数,葡萄糖水热反应主要分为 2 个区域,在开始的 5 ~ 10 min,反应非常迅速,产物主要以液相为主;而超过 10 min 后,反应速率较低,产物以水热焦和气体为主。然而,对于葡萄糖与生物质共同存在时的水热炭化反应过程尚未见系统的研究,尤其对于水热炭化过程水回收利用作为反应溶剂时[8-11],作为木质纤维类生物质组分纤维素水热炭化最终液相产物的主要成分,葡萄糖对生物质水热炭化反应过程和水热焦炭形成都有很重要的影响。目前,生物质水热炭化反应水溶液回收利用过程中,并未对循环利用的过程水做特别分离处理,而是直接全部回收利用,水热环境中可溶性糖类化合物对生物质水热炭化行为的影响也未见相关报道。

因此,本文以典型农业废弃物麦秆为原料,结合元素分析、傅里叶红外光谱(FTIR)、X 射线衍射仪(XRD)、热重分析仪(TGA)、高效液相色谱与质谱联用(HPLC - MS)和离子色谱等的表征结果,系统研究葡萄糖水溶液环境对麦秆水热炭化目标产物水热焦的形成机制和理化结构演变的影响,为过程水回收利用组分调控提供参考。

1 实验

1.1 实验样品

研究所用的实验原料为麦秆,选自郑州市郊区,自然风干,并粉碎至 1 ~ 2 mm,元素分析和工业分析见文献[1]。另选用 α-D-葡萄糖为分析纯,将其溶解在水中作为本实验水热反应溶剂。

1.2 实验方法

麦秆水热处理实验在小型自动升温高压反应釜中进行,反应釜材质为 316 不锈钢,最高可承受 22 MPa 的压力和 350℃ 的温度,釜内有效容积为 2 L。具体实验过程为:将 10 g 麦秆样品置于釜中,并在釜中分别加入含有 0.5、1.0、2.0、4.0 g 葡萄糖的水溶液,同时为确保物料完全浸入溶剂中,并使麦秆均匀充分发生水热反应,水与麦秆的质量比为 30。密闭釜体,开始加热,并在反应温度达到设定温度时,开始搅拌以确保物料均匀受热,反应结束时,停止搅拌,通入冷却水,将反应釜快速冷却至室温和环境压力,取出物料,进行过滤分离。收集固体和液体样品,液体样品保存于冰箱中待送样分析,固体样品于 105℃干燥至恒质量,实验中物料质量平衡误差小于 5%。水热炭化目标产物是固体产物,根据前期的研究结果[1,11],所有实验均选择反应温度为 220℃,停留时间为 120 min,并以使用纯水的水热实验作为参考工况。

固体样品的元素组成分析采用 EA3000 型元素分析仪;特征官能团分析采用傅里叶红外光谱仪(Bruker Tensor 27 FTIR 型),分辨率为 4 cm^{-1},扫描范围为 4 000 ~ 500 cm^{-1};微晶结构采用 X 射线衍射分析仪测得(X'Pert PRO 型,PANalytical),实验条件:Cu 靶,kα 辐射,X 射线管电压为 40 kV,X 射线管电流为 40 mA,扫描范围 2θ 为 5° ~ 80°,扫描速度为 2°/min,采样间隔 0.03°;热稳定性分析采用热重分析仪(STA 409 C 型,德国耐驰),操作过程如下:将约 10 mg 样品置于分析仪样品盘中,温度从环境温度升到 800℃,升温速率为 10℃/min,在氩气气氛下执行,流量为 60 mL/min。

液体样品中 5-羟甲基糠醛(5-HMF)、糠醛含量采用高效液相色谱与质谱联用(LC - MS)进行定量分析,仪器为 Agilent 1100 LC/MSD Trap XCT 检测系统,以 5-HMF 和糠醛标准品制作标准混合溶液对样品进行定性,采用峰面积外标法定量,液相色谱工作条件为:色谱柱 Ultimate XB - C18(5 μm,4.6 × 250 mm),柱温 30℃,流动相为乙腈与水(体积比 10∶90),流速为 1.0 mL/min,紫外检测器测定波长 284 nm,定量环 20 μL,质谱工作条件为:喷雾器压力 275.8 kPa,干燥气流速 9 L/min,温度 350℃,m/z 扫描 50 ~ 2 200;乙酸采用离子色谱法进行定量分析,用乙酸标准品定性和外标法定量,仪器:DIONEX ICS - 3000 型,工作条件为:分离柱 AS19

(4×250 mm)，预柱 AG19(4×50 mm)，柱温 930℃，电导检测器，电导池温 35℃，流速 1.0 mL/min，定量环20 μL，淋洗液为 20 mmol/L NaOH 与水(体积比 4∶6)，抑制电流 32 mA，背景电导 2.9 μS；还原糖采用碘量法进行定量分析。

固、液和气体产物产率定义为各自质量占原料干基质量的百分比，固体产物干基质量为实验所得固体目标产物干燥后的质量，液体产物质量根据所有液相物质实验前后质量差测定，气体产物质量采用原料干基质量同固体干基质量和液体产物质量的差减法算得。

2　实验结果与分析

2.1　对产物分布特性的影响

麦秆在不同葡萄糖添加量的水溶液中水热炭化所得产物分布如图 1 所示。当葡萄糖添加量增加时，固体产物产率有所增加，葡萄糖添加量为 4 g 时，达 68.56%；较未添加葡萄糖的实验工况相比，液体产物产率稍有减少而气体产物产率有增加趋势。这可能是因为在水热过程中，溶解于水中的葡萄糖分子部分会附着在麦秆表面，从而增加了麦秆中半纤维素和纤维素水热炭化过程中所形成的单糖和低聚糖的扩散阻力，使得麦秆溶解度降低；同时当温度超过 160℃ 以后(本文的反应温度为 220℃)，部分葡萄糖分子的糖苷键断裂，发生脱水、凝结聚合并伴随分解等反应[6]，形成固体水热焦、液体可溶物和 CO_2 等气体产物。

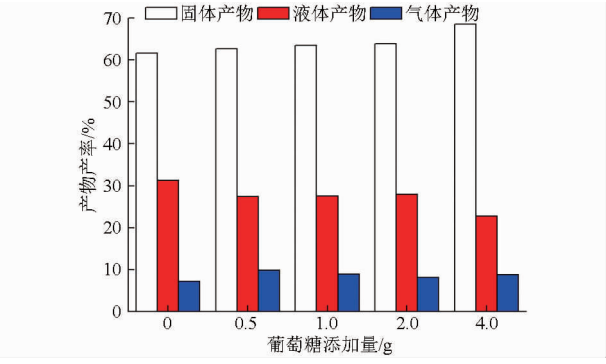

图 1　不同葡萄糖添加量时麦秆水热炭化产物产率

Fig. 1　Mass yields of hydrochars varied with mass of glucose in solution

2.2　对固体水热焦化学结构特性的影响

葡萄糖添加量不同时，麦秆水热炭化固体水热焦炭元素分析结果如图 2 所示。水热焦炭中除了少量水分、灰分和 N 元素外，主要由 C、H 和 O 元素组成。实验表明，同未添加葡萄糖的参考工况相比，C 质量分数从 47.86% 增加到葡萄糖添加量为 4 g 时的 52.54%；H 质量分数基本未变，而 O 质量分数稍有减小。可见，葡萄糖水溶液环境并未明显改变水热焦炭的元素组成，在相同反应条件下，C 质量分数的增加是葡萄糖分子间相互脱水聚合的结果，但由于葡萄糖分子对生物质组分与热水的接触有阻碍作用，使得生物质组分水热炭化反应程度减弱，因此，H 和 O 质量分数未明显减小。

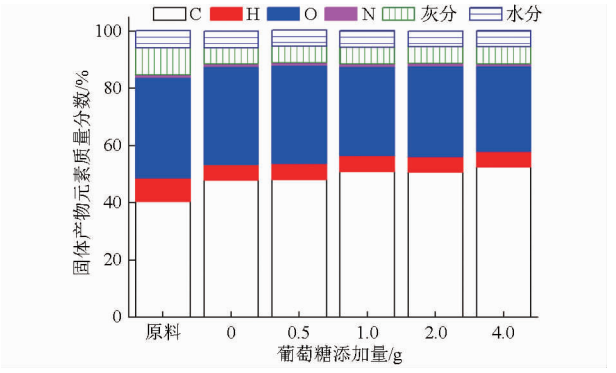

图 2　不同葡萄糖添加量时麦秆水热焦炭的元素分析

Fig. 2　Elemental analysis of hydrochars varied with mass of glucose in solution

麦秆水热焦炭的红外光谱如图 3 所示。其中，位于 3 380 cm^{-1} 处的强特征峰为 O—H 弯曲振动；2 920 cm^{-1} 处的特征峰为脂肪族 C—H 伸缩振动；1 702 cm^{-1} 处的特征峰为芳香族 C═O 振动，同原料相比，麦秆经过水热处理所得固体水热焦炭此处的吸收峰有所增强，然而，同未加葡萄糖的参考工况相比，经葡萄糖水溶液环境水热处理后所得水热焦炭此处的吸收峰稍有减弱，水热焦炭中 C═O 可能是羰基或羧基官能团，其主要是由麦秆中纤维素和半纤维素中的羟基脱氢而形成，这意味着葡萄糖分子的存在阻碍了这两种组分的脱氢反应；1 605 cm^{-1} 和 1 510 cm^{-1} 处的特征峰为芳香族 C═C 伸缩振动，麦秆中木质素组分在实验所选温度条件下相对比较稳定[12-13]，而半纤维素和纤维素组分经过脱氢、脱氧和聚合反应形成了水热焦炭中的芳香结构，葡萄糖是纤维素的单体，在水热环境下同样也会发生炭化和分解的一系列反应，从 FTIR 谱图中可见，水溶液中的葡萄糖以分解反应为主，且阻碍了麦秆中主要组分的炭化反应，使得葡萄糖水溶液环境下，水热焦炭中 C═C 吸收峰稍有减弱；1 427 cm^{-1} 处的特征峰为木质素中 C—H 变形弯曲振动；1 060 cm^{-1} 处的特征峰是水热焦炭中醚键或甲氧基中的 C—O 振动。综上所述，从 FTIR 谱图可以看出，葡萄糖的添加使得部分有机官能团吸收减弱，阻碍了麦秆中纤维素和半纤维素组分的炭化与分解，图 3 与元素分析和产物分布结果相一致。

图 4 给出了麦秆水热焦炭的 XRD 谱图。从图 4 中可见，同原料相比，使用纯水处理后所得水热

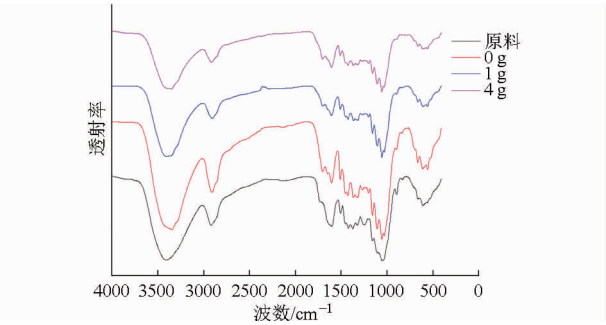

图 3 不同葡萄糖添加量时麦秆水热焦炭的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of hydrochars varied with mass of glucose in solution

焦炭在衍射角 2θ 为 15°～20°和约 22°处的衍射峰明显增强,而水溶液中有葡萄糖存在时,这 2 处的衍射峰强度减弱。此 2 处吸收峰是麦秆中纤维素微晶结构的特征峰[14-15]。在水热过程中,麦秆中半纤维素组分由于其无定形的支链结构,容易发生分解反应,随其含量的逐渐减少,使得纤维素组分在水热焦炭中的质量分数逐渐增加,因此 XRD 衍射峰逐渐增强。但在葡萄糖水溶液环境下,由于麦秆的吸附和葡萄糖分子的沉积,阻碍了水分子的润张与扩散,同时也阻碍了生物质中半纤维素和纤维素在水热过程中降解的糖单体向水中的运动与迁移,使得半纤维素和纤维素的分解与扩散速率降低,导致这 2 处的衍射峰强度降低,图 4 与 FTIR 谱图分析结果相吻合。

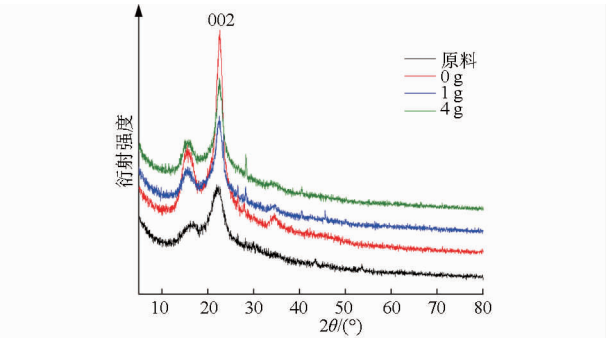

图 4 不同葡萄糖添加量时麦秆水热焦炭的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of hydrochars varied with mass of glucose in solution

采用 Segal 等[16]提出的天然纤维素结晶指数 I 的计算方法来表示纤维素的结晶程度,计算结果如表 1 所示。计算公式为

$$I = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 I_{002}——002 面的最大衍射强度

I_{am}——2θ 约 18°时无定形区的衍射强度

麦秆经未添加葡萄糖的水热环境水热炭化处理后,水热焦炭中纤维素结晶指数为 68.5%,高于在葡萄糖水溶液环境中水热炭化后所得水热焦中纤维素的结晶指数。葡萄糖添加量为 4 g 时,水热焦中纤维素结晶指数为 59.2%。麦秆在水热炭化过程中,因 1 g 葡萄糖量的添加,使得水热焦中纤维素结晶指数明显降低,随后,在实验范围内并未因葡萄糖添加量的增加,结晶指数明显降低。这可能是 1 g 葡萄糖的加入,已经使得麦秆在 220℃、120 min 条件下,纤维素和半纤维素的降解反应达到了一定的平衡,葡萄糖对麦秆炭化反应的阻碍在实验选用条件下未因葡萄糖添加量的增加而增加,反而是过多的葡萄糖,在水热处理过程中可能会发生脱水、脱羧、聚合等化学反应,生成水溶产物和水热焦炭,但葡萄糖水热炭化生成的水热焦以无定形结构为主,故图 4 中 XRD 谱图未见其结晶结构的衍射峰。

表 1 水热焦炭中纤维素的结晶指数

Tab. 1 Crystallization index of cellulose in hydrochars

葡萄糖添加量/g	I_{002}	I_{am}	I/%
麦秆原料	1 308	658	49.7
0	3 902	974	68.5
1	1 661	674	59.4
4	1 854	757	59.2

2.3 对固体水热焦炭热稳定性的影响

麦秆水热焦炭的 TG－DTG 分析如图 5 所示。从图中可以看出,同未加葡萄糖的参考工况相比,经葡萄糖水溶液环境水热处理后的固体焦炭失重 TG 和失重速率 DTG 与之有着相同的变化规律。但未加葡萄糖处理的水热焦炭在 254℃开始迅速失重,直至 375℃,失重量达 63%,最大失重速率为 1.05%/℃,至热解终温 800℃时,固体残余 25.47%。在葡萄糖水溶液环境中水热处理后的固体焦炭,在 215℃开始迅速失重,至约 370℃时,失重量达 60%,最大失重速率为 0.9%/℃,至热解终温 800℃时,固体残余 26.52%。可见,经葡萄糖水溶液环境处理所得的水热焦炭在较低温度下开始迅速失重,说明其热稳定性低于参考工况所得焦炭的热稳定性,从 215℃开始,固体水热焦

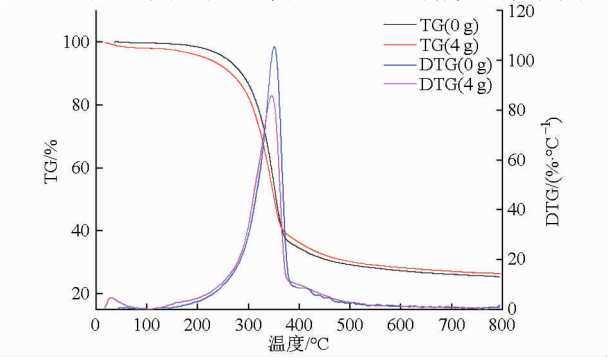

图 5 不同葡萄糖添加量时麦秆水热焦炭的 TG－DTG 曲线

Fig. 5 TG－DTG curves of hydrochars varied with mass of glucose in solution

中的聚合物如醛类、酯类和醚类等组分快速分解并且一步完成。

2.4　对水溶有机物质量浓度分布的影响

麦秆在不同葡萄糖添加量的水溶液中水热炭化所得水溶有机物组分质量浓度变化如图 6 所示。麦秆中半纤维素主要成分是聚阿拉伯糖、葡萄糖醛酸和木糖，并含有乙酰基支链，因此，水热过程中，会形成乙酸、葡萄糖、木糖、阿拉伯糖等水溶有机物。而纤维素是由葡萄糖单元组成的大分子多糖，分子间和分子内有许多氢键和较高的结晶度，较为稳定，在半纤维素乙酰基和热水的共同作用下部分会发生水解生成葡萄糖。同时，可溶性单糖和低聚糖在水热过程中部分会发生分解，进一步生成糠醛和 5-羟甲基糠醛(5-HMF)等小分子有机物，而糠醛和 5-HMF 极其不稳定，部分会继续分解为甲酸、乙酰丙酸和水热焦[2,17]。木质素经水热处理少量发生降解形成酚类化合物。因此，生物质水热炭化液相产物是非常复杂的混合物，本研究工作着重定量分析中间产物还原糖(包括葡萄糖、果糖、半乳糖、乳糖和麦芽糖等含有游离醛基或酮基的单糖和含有游离醛基的二糖等具有还原性的糖类化合物)、乙酸、糠醛和 5-HMF 的浓度变化。

从图 6 可以看出，随葡萄糖添加量的增加，液相产物中乙酸质量浓度从使用纯水的参考工况下的 2.43 g/L 逐渐增加至葡萄糖添加量为 4 g 时的 3.71 g/L，糠醛和 5-HMF 质量浓度则分别从参考工况下的 0.012 g/L 和 0.21 g/L 上升至葡萄糖添加量为 4 g 时的 0.854 g/L 和 20.21 g/L，而还原糖质量浓度的变化不太明显，基本在 10.34 ~ 12.59 g/L 范围内波动。可见，葡萄糖的添加使得液相产物中所测有机组分除了还原糖以外，质量浓度都有所增加，其中以 5-HMF 最为显著，这再次验证了水溶液中葡萄糖分子主要以分解反应为主，在水热处理过程中，葡萄糖脱水生成糠醛和 5-HMF 等有机物，而这两种有机组分在水热环境中会进一步发生缩合或同生物质组分木质素等发生聚合生成固体水热焦炭，葡萄糖分子在生物质表面的附着与沉积，导致阻碍了聚合反应的发生，从而使得其浓度随葡萄糖添加量的增加明显增加。而当水热反应达到动态平衡后，液相产物中还原糖质量浓度处于相对稳定状态，因此，产物中还原糖质量浓度未因葡萄糖的添加而发生明显变化。

2.5　分析与讨论

综上分析，水热环境中添加葡萄糖，对麦秆水热炭化反应所形成水热焦炭的炭化特性和热稳定性并未起到积极的影响，反而因为葡萄糖的沉积与吸附，阻碍了麦秆化学组分的降解和炭化反应。葡萄糖存在于生物质水热炭化循环利用的过程水中，文献[8]已经证实了循环利用过程水可以提高水热焦产率、固碳率和炭化程度，但起积极作用的主要是循环过程水中的有机酸和一些化学性质活泼的中间产物。本研究结果，证实了水热环境中葡萄糖对生物质水热炭化行为的消极影响。为了提高能源利用率和充分发挥循环利用过程水中有机酸的催化作用，可以考虑在生物质水热炭化过程中，回收利用过程水时，有效分离可溶性糖，将分离得到的糖类化合物进一步发酵作为液体燃料的原料[18]，而分离后含有有机酸的过程水循环利用作为水热炭化反应溶剂。

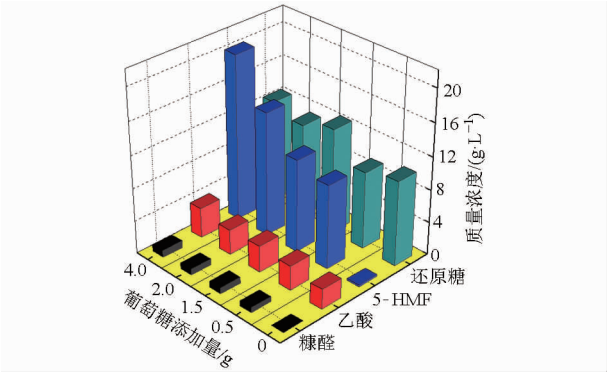

图 6　不同葡萄糖添加量时麦秆水热水溶有机物浓度分布

Fig. 6　Concentration of main components in aqueous products varied with mass of glucose in solution

3　结论

(1)在葡萄糖水溶液环境中，麦秆经水热炭化处理后，固体水热焦产率和碳质量分数随葡萄糖添加量的增加而有所增加，葡萄糖添加量为 4 g 时，水热焦产率达 68.56%。

(2)葡萄糖分子在生物质表面的附着与沉积，阻碍了麦秆中主要化学组分的分解与炭化反应，使得水热焦炭聚合物的红外吸收特征峰减弱，同时 XRD 衍射峰强度降低，热稳定性下降。如选择生物质水热炭化过程水循环利用，可进行可溶性糖分离。

(3)葡萄糖与生物质共同水热炭化过程中，葡萄糖以分解反应为主，部分炭化形成的水热焦主要是无定形结构，未增加最终目标产物水热焦的结晶程度和热稳定性。

(4)同未添加葡萄糖的麦秆水热炭化液相产物相比，糠醛、5-HMF 和乙酸质量浓度均有所增加，其中 5-HMF 增加最为显著，至葡萄糖添加量为 4 g 时，达 20.21 g/L。

参 考 文 献

1 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)

2 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.

3 Becher R, Dorgerloh U, Paulke E, et al. Hydrothermal carbonization of biomass: major organic components of the aqueous phase [J]. Chemical Engineering Technology, 2014, 37(3):511 – 518.

4 Gao Y, Wang X H, Yang H P, et al. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose[J]. Energy, 2012, 42: 457 – 465.

5 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.

6 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(11):3273 – 3281.

7 Knezevic D, Van Swaaij W P M, Kersten S R A. Hydrothermal conversion of biomass: Ⅰ, glucose conversion in hot compressed water[J]. Industry & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(10):4731 – 4743.

8 Stemann J, Putschew A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization: process water characterization and effects of water recirculation [J]. Bioresource Technology, 2013, 143:139 – 146.

9 Uddin M H, Reza M T, Joan G L, et al. Effects of water recycling in hydrothermal carbonization of loblolly pine [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2014,33(4):1309 – 1315.

10 Stemann J, Ziegler F. Hydrothermal carbonization (HTC): recycling of process water[C]// ETA-Florence Renewable Energies Proceedings of the 19th European Biomass Conference and Exhibition, 2012: 1894 – 1899.

11 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]. 农业机械学报,2015,46(5):185 – 189.
Guo Shuqing, Dong Xiangyuan, Liu Kaituo. Effects of water recirculation on characteristic of solid products from hydrothermal treated wheat straw[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015,46(5):185 – 189. (in Chinese)

12 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.

13 Reza M T, Yan W, Uddin M H, et al. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine[J]. Bioresourece Technology, 2013, 139: 161 – 169.

14 Zhao H B, Kwak J H, Zhang Z C, et al. Studing cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(2):235 – 241.

15 Kim S H, Lee C M, Kafle K. Characterization of crystalline cellulose in biomass: basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG[J]. Korean Journal Chemistry Engineering, 2013, 30(12):2127 – 2141.

16 Segal L, Creely J J, Martin Jr A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer[J]. Textile Research Journal, 1959, 29(10):786 – 794.

17 Garrote G, Dominguez H, Parajo J C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials[J]. Holz als Roh-und Werkstoff, 1999, 57(3): 191 – 202.

18 Peterson A A, Vogel F, Lachance R P, et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies[J]. Energy Enviroment Science, 2008(1):32 – 65.