

水热炭化废弃生物质的研究进展*

吴倩芳 张付申[#]

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 针对近年来水热炭化技术在废弃生物质处理及资源化利用方面的研究进展,着重讨论水热炭化技术处理废弃生物质的种类、实施方法、炭化物改性及应用,并分析了当前研究需要解决的问题,展望了水热炭化废弃生物质的研究动向。

关键词 废弃生物质 水热炭化 多孔材料 官能团

Progress on hydrothermal carbonization of waste biomass WU Qianfang, ZHANG Fushen. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract: This paper summarized recent progress of waste biomass treatment and recycling by hydrothermal carbonizing technology. The suitable waste biomass that could be treated by hydrothermal carbonization, treatment methods, chemical functionalization and application of the carbonous materials were emphasis discussed. Meanwhile, the key issues that restrict this technology, current knowledge gaps and research trend on this issue were discussed as well.

Keywords: waste biomass; hydrothermal carbonization; porous material; functional group

生物质是指利用太阳能经光合作用将 H_2O 和 CO_2 转变成有机物的统称,是地球上唯一的、可再生的有机石油的替代品。废弃生物质包括农业秸秆、林业废料、牲畜粪便、水生生物及有机固体垃圾等^[1]。生物质是地球上最大的碳元素转换器,能有效地固定大气中的 CO_2 。粗略估算,陆地生物质产量高达每年 $1.18 \times 10^{11} t$ ^[2]。将废弃生物质中约 40%(质量分数)的碳元素通过炭化的方式转变成难以生物降解的炭化物,被认为是一种有效地固定 CO_2 和废弃生物质资源化的方法^[3,4]。炭产品可作为燃料、土壤调节剂,也可用作土壤、水体中重金属和有机农药的吸附材料^[5,6]。裂解与水热技术是废弃生物质转化的 2 种主要热化学方法,两者均能降低废弃生物质中氢、氧含量,并将废弃生物质转化成富含碳元素的炭化物。裂解炭化是指在惰性气氛下,将废弃生物质慢速(1~20 $^{\circ}C/min$)加热到 350~700 $^{\circ}C$ 并停留几小时到几天的一种典型的炭化方法;水热炭化是将废弃生物质在 150~350 $^{\circ}C$ 密闭的水溶液中停留 1 h 以上,是一种脱水脱羧的加速煤化过程^[7,8]。与传统裂解炭化技术相比,水热炭化具有显著的优势:(1)在处理含水量高的废弃生物质时无需干燥,节约了大量的预处理费用;(2)化学反应主要为脱水过程,废弃生物质中碳元素固定效率高;(3)反应条件温和,同时脱水脱羧

的放热过程为反应提供了一部分能量,因此该技术能耗低;(4)水热炭化保留了大量废弃生物质中的氧、氮元素,炭化物表面含有丰富的含氧、含氮官能团,可应用于多种领域;(5)处理设备简单、操作方便、应用规模可调节性强^[9]。

尽管水热炭化早在 1913 年就被 BERGIUS 等开发出来,但该技术并没有在废弃生物质转化研究上得到广泛关注。直到 20 世纪初水热炭化技术开始在材料合成领域被逐渐关注^[10,11]。糖类经水热炭化后形成的微米球颗粒具有一系列的优点,如结构均匀,并且容易通过调节反应条件(温度、反应时间、原料浓度和前驱体类型)来改变微米球颗粒的大小^[12];同时,水热炭化物表面具有丰富的含氧官能团,因而亲水性及金属吸附性强。以上这些特殊的物理和化学性质使水热炭化物广泛应用于合成金属空心球材料或金属/炭复合材料、纳米功能材料等^[13-17]。随着研究的继续,以德国马克思普兰克胶体界面研究所为主的科研人员对水热炭化技术的反应机制及炭化产品的改性和应用方面进行了深入研究。水热炭化研究采用的原料逐渐由纯碳水化合物及其衍生物(单糖、二糖、多糖、呋喃等)到生物质原料(蛋清、大米),最后逐步扩展到废弃生物质(果皮、树叶、虾壳、猪粪)。近年来,国内的研究人员也开始利用水热炭化技术处理废弃生物质(稻壳、木屑、餐

第一作者:吴倩芳,女,1984年生,博士,主要从事固体废弃物处理处置与资源化研究。[#] 通讯作者。

* 国家科技支撑计划重点项目(No. 2008BAC32B03);国家水体污染控制与治理科技重大专项(No. 2009ZX07212-002)。

厨垃圾等),并在产物的性能及在环境治理方面的应用进行了深入的研究^[18-20]。作为一种节能、清洁、简便的炭化技术,水热炭化最大的优点是其在处理废弃生物质方面的应用前景。废弃生物质具有经济、数量巨大、可再生的优点。与纯化学物质相比,具有可以从自然界直接获取,无需处理及提取的步骤和费用。水热炭化技术不仅解决了废弃生物质的处理问题,还可以通过设计不同的炭化条件改变水热炭化材料的形貌结构和表面化学性质,将低价值的废弃生物质通过环境友好的方法转变成有用的炭功能材料,使这些廉价的炭功能材料应用在分离、能量转换、催化等重要领域。

本研究回顾了近年来废弃生物质水热炭化的研究进展,着重讨论水热炭化技术处理废弃生物质的种类、实施方法、炭化物改性及应用,并对存在的问题和今后关注的焦点进行了总结和展望。

1 水热炭化废弃生物质的种类

废弃生物质来源广泛,成分复杂。按照其来源,可以分为农业秸秆、林业废弃物、牲畜粪便、固体垃圾及水生生物等。废弃生物质中主要组分有结构性大分子有机物(纤维素、半纤维素及木质素),可提取小分子有机物(淀粉、低聚糖、蛋白质、油脂等)及各种无机盐类^[21]。不同废弃生物质中各组分含量及化学组成都不尽相同,且各组分间相互作用,对水热炭化物的物理、化学性质影响显著。因此,针对不同废弃生物质的水热炭化研究具有重要的应用价值。表1列举了近年来水热炭化技术所处理的废物生物质的种类、用途及制备条件。由于水热炭化无需脱水干燥的前处理,因此对原料的要求低,将传统裂解炭化物的原料范围由低含水量的木质纤维素类废弃物开拓到各种含水率高的有机废物,如粪便、餐厨、藻类和污泥等。所得炭化物的含水率显著降低,碳密度及能量密度得以提高,可直接用作固体燃料或其他生物质燃料的前驱体,且便于储存、运输和进一步处理。

表1 水热炭化废弃生物质的种类、用途及制备条件

Table 1 Types of the waste biomass treated by hydrothermal carbonization, experimental parameters and application of the products

种类	组成	用途	制备条件	文献
生活垃圾	纸类、塑料、餐厨、无机物、木料	固体燃料	220~250 ℃, 0.5~20.0 h	[22,23]
林业废弃物	柳枝稷、松木屑、杉树	地下水处理屏障、吸附材料(六价铬、Cu ²⁺)	300 ℃, 20~30 min	[20,24,25]
牲畜粪便	家禽粪便、猪粪	有机物吸附剂(双酚 A、非、乙烯雌二醇)	250 ℃, 20 h	[26,27]
农业废弃物	小麦秸秆、果壳	有机物吸附剂(双酚 A、非、乙烯雌二醇、燃料)	250~300 ℃, 20 h	[26,28]
食品废物	餐厨垃圾、虾壳、甜菜根	土壤改良剂、电池和超级电容器材料的前驱体、用于 CO ₂ 赋存和生物检测	180~200 ℃, 18~24 h	[29,30]
泥炭	热带泥炭	脱水、提升热值	250~380 ℃, 30 min	[31,32]

由表1可知,相对于传统的裂解炭化(400~700 ℃),水热炭化具有反应温度低(<380 ℃)、炭化产率高的特点。YU等^[28]对比了以不同炭化方式处理果壳废弃物所得产物的热值及产率,结果发现,300 ℃水热炭化物的产率(31.4%)及热值(25.8 MJ/kg)高于600 ℃裂解炭化物的产率(27.8%)及热值(22.0 MJ/kg),因此推测低温水热炭化促进了废弃生物质的炭化过程;另外,炭化物在高温、高压下杀菌消毒,芳香度提高,表面官能团丰富,通常可直接应用到土壤改良、CO₂固定及水质净化等领域。ZHANG等对比了水热、裂解炭化物的物理和化学性质,结果显示,木屑在300 ℃水热炭化与700 ℃裂解炭化所得炭化物的比表面积相似(分别为21、29 m²/g),但水热法使炭化物表面含氧官能团增加了95%,而裂解法则使之减少了56%,丰富的含氧官能团导致水热炭化物对重金属离子(Cu²⁺)的吸附能力远高于裂解炭化物。SUN等^[26]研究了在不同炭化条件下猪粪的炭化物对极性以及非极性有机污染物的吸附能力,结果显示,250 ℃水热炭化物比400 ℃裂解炭化物具有更多的含氧官能团,对极性有机污染物吸附能力更强,同时由于其表面丰富的脂肪族结构使其对非极性的有机污染物(菲)也有很强的吸附能力。然而以废弃生物质为原料的水热炭化物由于受原料复杂的化学成分和物理结构的影响,一般没有规则的形貌、比表面积低、化学成分复杂。相对于纯化学物质(糖类)制备的炭化物,在应用价值更高的催化、电池、电容及储能等领域需要进一步的改性处理。

2 水热炭化废弃生物质的研究进展

2.1 多步水热炭化

废弃生物质组分复杂,除了纤维素、半纤维素、木质素类,还含有低分子的糖类、脂肪、蛋白质及无机盐等。各种废弃生物质的水热炭化路径都经历了水解、脱水、脱羧、芳香化、缩聚等步骤。由于水解是

水热降解生物质的起始反应,水解的活化能比大部分的裂解活化能低,因此在水热条件下,生物质的降解温度更低,如表2所示。由表2可知,对废弃生物质在水热及裂解条件下各组分的降解主要受温度的影响^[24,33,34],如可提取低分子有机物在150~180℃发生水热炭化;半纤维素在150~190℃发生醚键断裂生成低聚糖和单糖^[35];而纤维素是由D-吡喃葡萄糖酐以1,4糖苷键连接而成的线型巨分子,是由结晶区和无定形区交错连接而成的二相体系,结晶部分葡萄糖分子排列规则致密,反应活性点密度低,小分子物质不容易接近并发生反应,因此纤维素的水解炭化温度较高,一般在220℃以上^[36];而木质素中的芳醚键需要在300℃才能断裂和进一步聚合与裂解^[25]。因此,要使废弃生物质中的结晶纤维素和木质素完全降解转化,化学处理强度过大,往往造成易水解产物过度分解,生成小分子有机酸及气体产物,从而降低炭产率。由此表明,通过控制反应温度、停留时间等,可以使各组分反应完全,或做到产物的分离与提纯。KUMAR等利用两步水热法,先通过控制pH并在添加碳酸钾加热到150~190℃时停留20 min,将大部分的木质素与全部的半纤维素从纤维素中分离出来;然后将溶解的液体产物进一步在200℃炭化,制备炭产品。半纤维素及木质素的转移,增加了纤维素表面积及反应活性,提高了水解速率及糖化率。HOEKMAN等研究了木质素类生物质(美国松木、冷杉)在215~295℃水热条件下,气、液、固三相产物的分布和性质,指出液相中糖类的最高回收率发生在相对低的温度(225℃)下,而固体炭的最高能量密度发生在更高温度(255℃)下,因此通过低温-高温两步水热法可以回收到高产量的糖类并得到能量密度较高的炭产品。

表2 废弃生物质在水热及裂解条件下各组分的降解温度
Table 2 Temperature for hydrothermal or pyrolysis degradation of components in waste biomass ℃

项目	可提取低分子有机物	半纤维素	木质素	纤维素
水热	150~180	150~190	180~300	>220
裂解	200	200~400	180~600	300~400

2.2 水热炭化物表面结构改性

由于水热炭化的第一步水解反应彻底瓦解了废弃生物质原有的物理结构,导致其炭化物的物理形态与裂解炭化物大不相同。废弃生物质水热炭化后一般形成海绵状或聚集的微米球结构,氮气吸附等温线测试表明,水热炭化物基本为中孔结构,推测由聚集微米球的间隙孔构成,比表面积较低,一般为每

克十几到几十平方米^[37]。近年来,为了提高水热炭化物的结构性能,使其能够应用在催化、吸附、色谱分离等领域,研究人员通过模板法、裂解法、物理活化法、化学活化法及催化水热法使水热炭化物的比表面积和孔容得到了显著提高^[38-41]。

2.2.1 模板法

模板法由于具有方法简单、重复率高、预见性好、产品形态均一和性能稳定等优点而被广泛应用于多孔材料的制备^[42]。利用碳水化合物在水热条件下浇注不同结构、极性的硬模板材料,然后通过酸洗、热处理等方法去除硬模板,生成有序的中孔、大孔、纳米线、纳米空心球等结构的炭化材料。常用的硬模板有二氧化硅颗粒^[43]、氧化铝膜、碲纳米线^[44]、硒纳米颗粒等。浇注硬模板的优点在于生成的炭化材料结构均一、表面含有大量的含氧官能团,可以通过后处理的方式达到修饰表面官能团的目的。利用模板法制备多孔炭化材料,能够实现对其尺寸、结构及组成的有效调控,从而得到具有不同性质的多孔炭化材料,以满足在各种领域的需要。但是模板的制备过程繁琐、去除困难及成本过高,不能适应大规模生产^[45]。

利用废弃生物质本身含有的有机及无机聚合物骨架,也可以作为水热炭化物形成多孔材料的模板结构。WHITE等^[20]选取含有无机碳酸钙组分及有机组分的虾壳作为原料,水热炭化生成复合物,进一步通过炭化和酸洗的方式去除无机结构,从而显著提高比表面积($>300\text{ m}^2/\text{g}$)及孔容($>0.6\text{ cm}^3/\text{g}$),形成富含中孔($>10\text{ nm}$)结构和氮素的炭化物,可以直接应用到生物感应器、电池、燃料电池和超级电容材料中。硬木植物中的生物骨架是由熔点较高的结晶纤维素构成的,在水热炭化条件下植物体保留了原有的碳骨架构造,而其中的可溶性碳水化合物从骨架中溶解,导致水热炭化后的硬木植物形成海绵状的二维连续的多孔结构^[46]。该操作具有简单、环保、原料廉价丰富、炭化物表面有大量含氧官能团等优点,同时该材料对水体中的重金属离子具有良好的吸附性能,但炭化物的比表面积一般较低($<100\text{ m}^2/\text{g}$),孔径在20~50 nm^[47]。

2.2.2 裂解及活化法

将水热炭化物进一步在惰性气体氛围下加热,高温裂解其中的C、H、O键形成 H_2O 、 CO 、 CO_2 气体,导致生成具有大量微孔结构、比表面积达到 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、可用作锂离子电池的电极材料。水热

炭化物经高温裂解形成稳定的石墨结构并且保持了微米球的均一形态,但在高温下官能团损失殆尽,同时能耗较高。

为了进一步提高水热炭化物的孔隙度,研究人员将传统制备活性炭的方法(物理活化法、化学活化法)应用在水热炭化物的后续处理中,并获得了良好的造孔效果。ZHANG 等通过水蒸气物理活化法处理水热炭化物,可以将其比表面积和孔容分别提高到 $2\,337\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $2.12\text{ cm}^3/\text{g}$ 。同时,由于水热形成的聚合物结构中含有广泛的孔径分布,因此炭化物对不同分子大小的有机染料显示出优良的吸附性能。ZHANG 等利用 CO_2 活化处理木屑和稻壳的水热炭化物,活化产物对有机酚和重金属离子(Cu^{2+})等污染物显示出良好的吸附性能。

同时,SEVILJA 等认为水热炭化物具有表面含氧量多、反应活性强等特点,因而更容易进行化学活化。实验证明,不同废弃生物质的水热炭化物(纤维素、木屑)被 KOH 进一步化学活化后,均显示为微孔丰富的多孔材料。多孔材料的比表面积高达 $2\,000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上,微孔比例高达 80% 以上,是一种优良的储氢和 CO_2 选择吸附材料。笔者认为原材料及水热炭化条件对活性炭的结构性能影响不大,活性炭的孔径分布、孔容和比表面积可以通过改变化学活化条件(如活化温度、化学试剂的用量)来调整。

利用化学活化法处理水热炭化物所形成的炭材料具有孔丰富、孔径分布窄、原料廉价易得等优点,因此有非常大的应用前景。但同时也存在以下的缺点:化学活化后水热炭化物的结构发生改变,水热形成的规则结构不复存在;此外,高温导致碳表面的含氧官能团减少;由于气化作用,炭的最终产率也显著降低。考虑到活化剂价格昂贵、活化能耗高、处理步骤复杂等,寻找简易活化方法和廉价可回收利用的活化剂,将是今后研究的一个方向。

2.2.3 催化水热法

WISNIEWSKI 等^[48]在碳水化合物的水热过程中添加磷酸催化剂,将有机/无机磷酸盐引入炭微米球结构中,在随后的炭化过程中,均匀分布在炭微米球中的磷酸盐充当了活化造孔剂。实验表明,炭化温度在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时活性炭的比表面积和孔容达到最高,分别为 $2\,130\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 。这种方法使产物中孔丰富,宏观形貌保留了水热时的规则球形结构,炭化温度适中,同时表面酸度高,对扑热息痛具有很高的吸附能力(220 mg/g)。通过调节反应

的温度可以控制产物的比表面积、孔径分布及酸度,并在药物传输中显示出很好的吸附和脱附性能。该方法在炭结构中引入的含磷化合物同时也加强了炭材料的阳离子交换能力。

3 废弃生物质水热炭化物表面化学性质

水热炭化过程的优点之一,即可以通过添加合适的原料、化学试剂或简单地后续处理能使水热炭化物表面有效地负载各种含氧、含氮官能团,在催化、选择吸附、电池、生物传感器等领域表现出优良的性能。

3.1 含氮官能团

含氮官能团在 pH 响应吸附剂、超级电容器、燃料电池电极、 CO_2 选择吸附剂及高导电材料中具有优越的性能。目前很多研究集中在通过水热炭化形成含氮官能团的炭化物,如 TITIRICI 等利用水热炭化后的材料表面化学反应性高,通过后续的修饰方法在炭化物表面负载各种含氮官能团。实验结果证明,水热炭化物在 3-氯-1 丙胺回流反应后,表面会负载含氨基的官能团达 4 mmol/g ,可应用于催化、层析、能量储存及药物传输领域。

同时,利用含氮的废弃生物质作为原料或添加剂,水热炭化后也可以直接形成含氮官能团的炭化物,如 WHITE 等利用含氮材料虾壳,水热转化成高含氮量($>5\%$,质量分数)、中等表面积和孔容的材料,其在生物传感器、电池、燃料电池及超级电容器等领域具有令人满意的性能。WU 等将厨余垃圾水热炭化,生成含有大量含氮官能团的炭化物。

3.2 含氧官能团

碳水化合物本身含有丰富的氧元素,直接水热炭化后表面即含有大量的含氧官能团。但为了提高酸度和离子交换能力,研究人员利用含有羧酸根、磷酸根、硫酸根^[49]的有机酸或磷酸等无机酸作为添加剂,一步水热合成含大量羧酸根、磷酸根的固体酸催化剂或阳离子交换剂。DEMIR CAKAN 等^[50]通过在水热炭化原料中添加丙烯酸成功制备了含羧基丰富的炭化微米球。ZHANG 等利用对甲苯磺酸、葡萄糖、间苯二酚在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 水热合成块状含磺酸根的炭材料,作为固体酸催化缩醛反应,显示很好的活性和重复利用性。XIAO 等^[51,52]通过同时添加含有羧酸根和磺酸根的有机质(柠檬酸和羟乙磺酸或对甲苯磺酸)与碳水化合物一步水热炭化合成具有多种磺酸根的炭化物,可以作为固体酸催化酯化和缩酮反

应。实验结果证明,固体酸的催化活性与硫酸相当。利用无机磷酸水热活化蔗糖形成含磷酸盐的微米球,表面显示酸度高,该方法在炭结构中引入的含磷化合物同时也加强了炭材料的阳离子交换能力。

通过添加有机或无机材料在水热中或水热后负载官能团,是一种有效的表面官能团修饰方法。但纯化学试剂的添加成本较高,同时有些添加剂具有毒性和腐蚀性,不利于回收和工业应用,因此从经济的角度考虑,应尽量使用天然或废弃的添加材料,从而降低生产成本。

4 结语与展望

作为一种节能、高效、简便的炭化技术,水热炭化法在废弃生物质处理/预处理和资源化利用方面具有非常大的应用潜力。近年来,国内外围绕废弃生物质的水热炭化处理、水热炭化物的修饰改性和应用方面开展了大量的研究工作,为废弃生物质的利用提供了重要的科学依据。但根据目前的资料,仍有一些问题有待探讨:(1)废弃生物质组分复杂,各组分水解炭化温度相差显著,若在低温水热炭化条件下促进木质素、纤维素的水解和炭化需要寻找有效的催化剂,如有机酸及铁盐已被证实对废弃生物质的水解和炭化过程有一定的催化作用^[53]。寻找经济、绿色的催化剂以及催化剂的回收利用是未来水热炭化研究的方向之一。(2)由于水热炭化在水溶液中进行,部分有机物及无机物在反应过程中溶解进入液相,因此对液相产物的资源化利用及无害化处理仍需进一步研究。(3)由于水热炭化物制备温度低,保留了大量的挥发份及含氧官能团,因此在酸性、碱性及高温条件下使用时,需考虑材料的稳定性。此外,从回收再生的角度考虑,水热炭化物的性能及应用前景仍需进一步的研究和探讨。

参考文献:

- [1] VASSILEV S V, BAXTER D, ANDERSEN L K, et al. An overview of the chemical composition of biomass[J]. *Fuel*, 2010, 89(5): 913-933.
- [2] TITIRICI M M, THOMAS A, ANTONIETTI M. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem? [J]. *New J. Chem.*, 2007, 31(6): 787-789.
- [3] ARBESTAIN M C, MACIAS F. Soil carbon sequestration in a changing global environment[J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2010, 15(6): 511-529.
- [4] 刘玉学, 刘薇, 钟哲科, 等. 土壤生物质炭环境行为与环境效应[J]. *应用生态学报*, 2009, 20(4): 977-982.
- [5] SOHI S P, KRULL E, LOPEZ CAPEL E, et al. A review of biochar and its use and function in soil[J]. *Advances in Agronomy*, 2010, 105(10): 47-82.
- [6] KOOKANA R S. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(6/7): 627-637.
- [7] FUNKE A, ZIEGLER F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering[J]. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofr*, 2010, 4(2): 160-177.
- [8] TITIRICI M M, ANTONIETTI M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 103-116.
- [9] KUBO S, DEMIR CAKAN R, ZHAO Li, et al. Porous carbohydrate-based materials via hard templating [J]. *Chemsuschem*, 2010, 3(2): 188-194.
- [10] WANG Qing, LI Hong, CHEN Liqun, et al. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores[J]. *Carbon*, 2001, 39(14): 2211-2214.
- [11] CUI Xianjin, ANTONIETTI M, YU Shuhong. Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates[J]. *Small*, 2006, 2(6): 756-759.
- [12] SEVILLA M, FUERTES A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides[J]. *Chemistry*, 2009, 15(16): 4195-4203.
- [13] YU Guobin, SUN Bo, PEI Yan, et al. Fe₃O₄@C spheres as an excellent catalyst for fischer-tropsch synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(3): 935-937.
- [14] NI Yonghong, JIN Lina, ZHANG Li, et al. Honeycomb-like Ni@C composite nanostructures: synthesis, properties and applications in the detection of glucose and the removal of heavy-metal ions[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(31): 6430-6436.
- [15] KANG Wenjun, LI Haibo, YAN Yan, et al. Worm-like palladium/carbon core-shell nanocomposites: one-step hydrothermal reduction-carbonization synthesis and electrocatalytic activity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(14): 6250-6256.
- [16] GAO Minrui, XU Weihong, LUO Linbo, et al. Coaxial metal nano-/microcables with isolating sheath: synthetic methodology and their application as interconnects[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(17): 1977-1981.
- [17] HU Bo, WANG Kan, WU Liheng, et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(7): 813-828.
- [18] ZHANG Fushen, LIU Zhengang. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 933-939.
- [19] LIU Zhengang, ZHANG Fushen. Removal of copper(II) and phenol from aqueous solution using porous carbons derived from hydrothermal chars[J]. *Desalination*, 2011, 267(1): 101-106.
- [20] ZHANG Fushen, LIU Zhengang, WU Jianzhi. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment[J]. *Fuel*, 2010, 89(2): 510-

- 514.
- [21] DEMIRBAS A. Biorefineries: current activities and future developments[J]. *Energy, Convers. Manage.*, 2009, 50(11): 2782-2801.
 - [22] LU Liang, NAMIOKA T, YOSHIKAWA K. Effects of hydrothermal treatment on characteristics and combustion behaviors of municipal solid wastes[J]. *Appl. Energy*, 2011, 88(11): 3659-3664.
 - [23] BERGE N D, RO K S, MAO J D, et al. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5696-5703.
 - [24] KUMAR S, LOGANATHAN V A, GUPTA R B, et al. An assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization[J]. *J. Environ. Manage.*, 2011, 92(10): 2504-2512.
 - [25] HOEKMAN S K, BROCH A, ROBBINS C. Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(4): 1802-1810.
 - [26] SUN Ke, RO K, GUO Mingxin, et al. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars[J]. *Bioresource Technol.*, 2011, 102(10): 5757-5763.
 - [27] RAMSURN H, KUMAR S, GUPTA R B. Enhancement of biochar gasification in alkali hydrothermal medium by passivation of inorganic components using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(5): 2389-2398.
 - [28] YU Guoq, YANO S, INOUE H, et al. Pretreatment of rice straw by a hot-compressed water process for enzymatic hydrolysis[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2010, 160(2): 539-551.
 - [29] WHITE R J, ANTONIETTI M, TITIRICI M M. Naturally inspired nitrogen doped porous carbon[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(45): 8645-8650.
 - [30] RILLIG M C, WAGNER M, SALEM M, et al. Material derived from hydrothermal carbonization: effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza[J]. *Applied Soil Ecology*, 2010, 45(3): 238-242.
 - [31] MURSI TO A T, HIRAJIMA T, SASAKI K, et al. The effect of hydrothermal dewatering of Pontianak tropical peat on organics in wastewater and gaseous products[J]. *Fuel*, 2010, 89(12): 3934-3942.
 - [32] MURSI TO A T, HIRAJIMA T, SASAKI K. Upgrading and dewatering of raw tropical peat by hydrothermal treatment[J]. *Fuel*, 2010, 89(3): 635-641.
 - [33] GROENL MG V G, DI BLASI C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41(17): 4201-4208.
 - [34] LIBRA J A, RO K S, KAMMANN C, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis[J]. *Biofuels*, 2011, 2(1): 71-106.
 - [35] KUMAR S, KOTHARI U, KONG L Z, et al. Hydrothermal pretreatment of switchgrass and corn stover for production of ethanol and carbon microspheres[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2011, 35(2): 956-968.
 - [36] SEVILLA M, FUERTES A B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose[J]. *Carbon*, 2009, 47(9): 2281-2289.
 - [37] TITIRICI M M, THOMAS A, YU Shuhong, 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.
 - [38] KUBO S, TAN I, WHITE R J, et al. Template synthesis of carbonaceous tubular nanostructures with tunable surface properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(24): 6590-6597.
 - [39] ZHANG Weili, TAO Haixiang, ZHANG Baohua, et al. One-pot synthesis of carbonaceous monolith with surface sulfonic groups and its carbonization/activation[J]. *Carbon*, 2011, 49(6): 1811-1820.
 - [40] SEVILLA M, FUERTES A B, MOKAYA R. High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1400-1410.
 - [41] SEVILLA M, FUERTES A B. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO_2 capture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1765-1771.
 - [42] 龚良玉, 孙露霞. 淀粉模板法辅助合成二氧化锰纳米棒及其电容特性研究[J]. *现代化工*, 2010, 20(4): 50-53.
 - [43] TITIRICI M M, THOMAS A, ANTONIETTI M. Aminated hydrophilic ordered mesoporous carbons[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(32): 3412-3418.
 - [44] WU Ping, DU Ning, ZHANG Hui, et al. Carbon-coated SnO_2 nanotubes: template-engaged synthesis and their application in lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(2): 746-750.
 - [45] AHMAD A L, LOH M M, AZIZ J A. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption[J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 75(2): 263-272.
 - [46] HUANG Yan, CAI Huaqiang, DAN Feng, et al. One-step hydrothermal synthesis of ordered mesostructured carbonaceous monoliths with hierarchical porosities[J]. *Chemical Communications*, 2008(23): 2641-2643.
 - [47] THOMAS A, KUHN P, WEBER J, et al. Porous polymers: enabling solutions for energy applications[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, 30(4-5): 221-236.
 - [48] WISNIEWSKI M, PACHOLCZYK A, TERZYK A P, et al. New phosphorus-containing spherical carbon adsorbents as promising materials in drug adsorption and release[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 354(2): 891-894.
 - [49] LIANG Xuezheng, XIAO Huiquan, SHEN Yongmiao, et al. One-step synthesis of novel sulfuric acid groups functionalized carbon via hydrothermal carbonization[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(8): 953-955.
 - [50] DEMIR CAKAN R, BACCILE N, ANTONIETTI M, et al. Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(3): 484-490.
 - [51] XIAO Huiquan, GUO Yingxue, LIANG Xuezheng, et al. One-step synthesis of novel biacidic carbon via hydrothermal carbonization[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, 183(7): 1721-1725.
 - [52] XIAO Huiquan, GUO Yingxue, LIANG Xuezheng, et al. One-step synthesis of a novel carbon-based strong acid catalyst through hydrothermal carbonization[J]. *Monatshefte Fur Chemie*, 2010, 141(8): 929-932.
 - [53] 李艳, 魏作君, 陈传杰, 等. 碳水化合物降解为 5-羟甲基糠醛的研究[J]. *化学进展*, 2010, 22(8): 1063-1069.

编辑: 贺锋萍 (修改稿收到日期: 2012-02-08)