

生物质材料的制备及其资源化利用进展

马晓宇, 刘婷婷, 崔素萍, 王亚丽, 郭红霞, 秦楠楠
(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘要: 煤炭、石油等化石燃料属于不可再生的资源,并且日趋枯竭. 面对不可再生资源短缺问题和环境污染问题,人们急切希望寻求环境友好、成本低廉的可再生材料替代化石燃料. 生物质主要成分是纤维素、半纤维素、木质素和少量的二氧化硅,是碳和硅含量丰富的可再生资源. 因此,以生物质为原料制备高性能化学品的研究具有重要意义. 结合本课题组前期在生物质综合利用方面的研究成果,介绍了生物质材料的化学组成,综述了以生物质为原料制备碳材料、硅材料和复合材料及其在工业脱硝、污水处理等领域的应用,并展望了未来生物质材料的发展前景.

关键词: 生物质; 化学组成; 制备方法; 电极材料; 脱硝; 污水处理

中图分类号: X 712

文献标志码: A

文章编号: 0254 - 0037(2020)10 - 1204 - 09

doi: 10.11936/bjutxb2020050008

Research Progress on Preparation and Resource Utilization of Biomass Materials

MA Xiaoyu, LIU Tingting, CUI Suping, WANG Yali, GUO Hongxia, QIN Nannan
(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Fossil fuels such as coal and petroleum are non-renewable resources and are becoming increasingly depleted. Faced with the shortage of non-renewable resources and environmental pollution, people are eager to seek environmentally friendly and low-cost renewable materials to replace fossil fuels. The main components of biomass are cellulose, hemicellulose, lignin and a small amount of silica, which is a renewable resource rich in carbon and silicon. Therefore, the research on the preparation of high-performance chemicals with biomass as raw materials is of great significance. Combined with the research results of biomass comprehensive utilization in the early days of our research group, the chemical composition of biomass was mainly introduced, the preparation of carbon materials, silicon materials and composite materials using biomass as raw materials and their applications in industrial denitration and wastewater treatment were summarized. Finally, the future development prospects of biomass materials were presented.

Key words: biomass; chemical composition; preparation method; electrode material; denitration; wastewater treatment

收稿日期: 2020-05-18

基金项目: 北京市教育委员会科技计划资助项目(KM201910005011)

作者简介: 马晓宇(1982—), 男, 讲师, 主要从事 SCR 脱硝催化材料及生物质基纳米复合材料方面的研究, E-mail: maxiaoyu@bjut.edu.cn

通信作者: 崔素萍(1964—), 女, 教授, 主要从事高性能水泥、生态建材、材料 LCA 方面的研究, E-mail: cuisuping@bjut.edu.cn

近年来,全球化进程不断加快,工业发展迅猛,人们的生活水平不断提高,但是随之而来的是煤炭、石油等化石燃料日益枯竭,化石燃料大量消耗不仅加剧了全球变暖而且使环境污染问题变得越来越严重. 面对不可再生资源短缺问题、环境污染问题以及日益增长的物质需求,人们迫切希望寻找储量丰富、绿色环保、环境友好的可再生原料替代化石燃料以减少化石燃料的消耗,保护生态环境.

生物质是指农业副产物(玉米芯、稻壳、米糠等),以及林业木材废料和城市垃圾等^[1]. 其具有成本低廉、来源广泛、可再生、环境友好等优点,还可以生产生物乙醇^[2]. 以前,人们对生物质的利用率很低,大多是将其丢弃或者焚烧,不仅浪费资源还污染环境. 利用生物质为原料制备化学品不仅成本低廉、环境友好、可再生,而且可以“以废治废”实现资源的最大化利用,因此,随着科技水平的不断发展,近些年来利用生物质制备高性能材料正在引起科研工作者的高度重视.

本文主要介绍了生物质的化学组成,对生物质材料的应用研究现状进行了综述,并展望了未来生物质材料的发展前景.

1 生物质的化学组成

生物质的组分主要是纤维素、半纤维素和木质素,有些还含有少量的二氧化硅,如图1所示. 如何充分利用生物质的各个组分,实现资源最大化转化为高性能产品是生物质综合利用的关键所在.

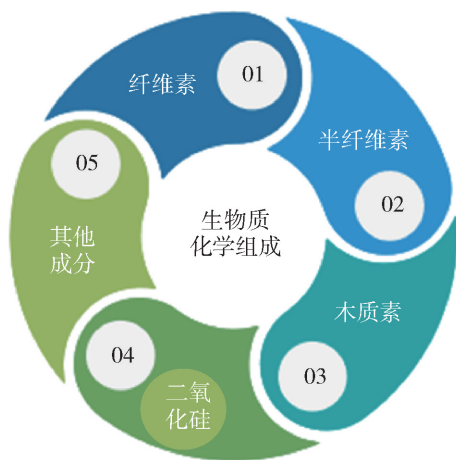


图1 生物质的化学组成

Fig. 1 Chemical composition of biomass

1.1 纤维素

纤维素是由葡萄糖组成的大分子多糖,微观形貌如图2所示,分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,其中 n 为聚合

度,不溶于水及一般有机溶剂,是植物细胞壁的主要成分. 纤维素也是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖,其在自然界的质量分数占50%以上. 棉花中纤维素质量分数约为100%,而一般的木材中纤维素质量分数为40%~50%. 在酸作为催化剂的条件下,纤维素可以发生水解,反应过程中,桥氧断裂,水分子加入,纤维素由长链变为短链,直到桥氧全部断裂,最终水解为葡萄糖^[4].

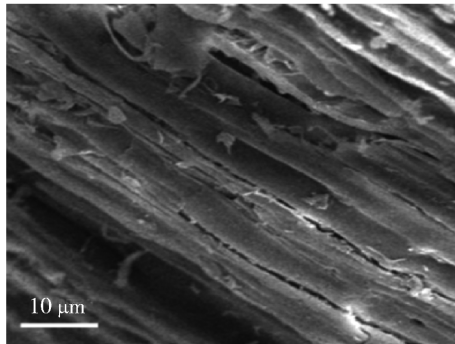


图2 生物质中纤维素的SEM图^[3]

Fig. 2 SEM diagram of cellulose in biomass^[3]

1.2 半纤维素

半纤维素是由五碳糖和六碳糖等不同的单糖构成的异质多聚体,微观形貌如图3所示,其中五碳糖包括木糖和阿拉伯糖,分子式为 $C_5H_{10}O_5$,六碳糖包括葡萄糖、半乳糖和甘露糖,分子式为 $C_6H_{12}O_6$,单糖聚合体之间通过共价键、氢键、醚键和酯键相连接,半纤维素也是组成植物细胞壁的成分之一. 在木质组织中,半纤维素木聚糖质量分数约占50%. 在酸作为催化剂的条件下,半纤维素也可以发生水解,最终水解成以五碳糖为主的糖酸溶液.

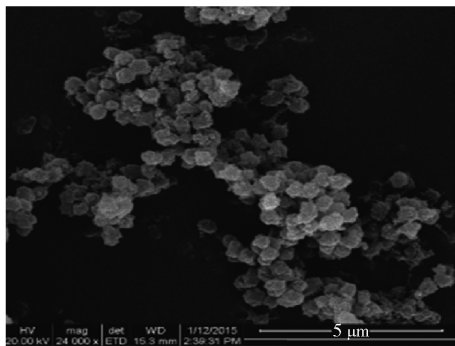


图3 生物质中半纤维素的SEM图^[5]

Fig. 3 SEM diagram of hemicellulose in biomass^[5]

1.3 木质素

木质素是一类复杂的有机聚合物,是由3种苯丙烷单元通过碳碳双键和醚键相互连接而形成的

三维网状结构的生物高分子聚合物,微观形貌如图4所示,主要存在于植物的木质部,它在植物细胞壁形成过程中起着非常重要的作用.木质素具有非晶态无序结构,苯丙烷是基本结构单元,其源自3种芳香醇前体,分别是 β -香豆醇、松柏醇和芥子醇,相对应3种类型的木质素,即对-羟基苯基木质素(H-木质素)、紫丁香基木质素(S-木质素)和愈创木基木质素(G-木质素)^[7-8].木质素是在植物界中储量仅次于纤维素的第二大生物质资源,在木本植物中,木质素质量分数约占25%.木质素一般无法通过水解转化为糖酸溶液,但是其可以溶解于强碱溶液.

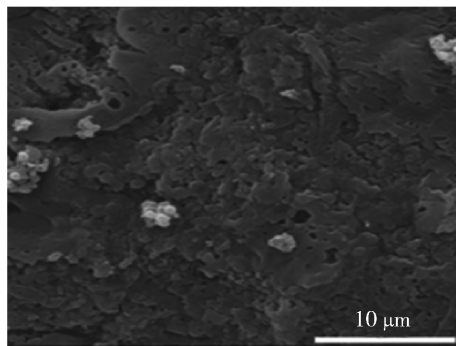


图4 生物质中木质素的SEM图^[6]

Fig. 4 SEM diagram of lignin in biomass^[6]

1.4 二氧化硅

大部分生物质资源的主要成分仅为纤维素、半纤维素和木质素,但是少量的生物质资源(如稻壳)中还含有二氧化硅,图5即为稻壳中二氧化硅的微观形貌图.生物质中的二氧化硅一般以水合物的形式广泛存在于植物的细胞和细胞壁中,并且生物质中的二氧化硅和木质素通常都是紧密结合在一起的,所以生物质中二氧化硅和木质素的分离比较困难.

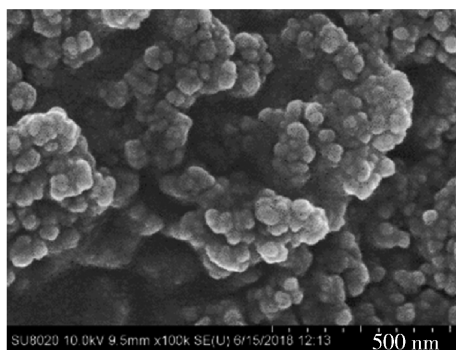


图5 生物质中二氧化硅的SEM图^[9]

Fig. 5 SEM diagram of silica in biomass^[9]

2 生物质材料的应用

针对生物质以上各组分的特性,通过相应技术方法可以制备木糖^[10]、葡萄糖^[11]、木质素磺酸盐^[12]、二氧化硅^[13]、木质素-二氧化硅微球^[14]、碳硅复合材料^[15]等高附加值产品,此种方法真正实现了充分利用生物质资源的目的,使生物质这种纯天然、绿色、可再生资源得到最大限度的利用.

2.1 生物质中碳质成分的利用

2.1.1 生物质碳材料的制备

利用生物质作为碳源制备碳材料的优点是廉价易得、性价比高、可再生、环境友好等,目前生物质碳材料的制备方法主要有直接碳化法^[16]、水热合成法^[17-18]、电弧放电法^[19]、气相沉积法^[20-21](包括化学气相沉积法和物理气相沉积法)以及模板法^[22-23](包括硬模板法和软模板法)等多种方法,其中直接碳化法和水热合成法是制备生物质碳比较成熟的2种方法.

直接碳化法是指在惰性气体(一般用 N_2 或者He)的保护下,生物质材料隔绝空气在真空管式炉中直接进行高温热解碳化,得到生物质碳材料的方法^[24],通过直接碳化法制备的生物质碳的微观形貌如图6所示,热解温度通常不超过 $1\ 000\ ^\circ C$.直接碳化法的碳化过程分为3个阶段:1) $400\ ^\circ C$ 以下;2) $400\sim 700\ ^\circ C$;3) $700\sim 1\ 000\ ^\circ C$.当热解温度处在 $400\ ^\circ C$ 以下时,生物质原料主要发生脱酸、脱水等分解反应;当热解温度处在 $400\sim 700\ ^\circ C$ 时,生物质原料中的醚键断裂,氧元素以气态碳氧化物的形式释放,原料中的可挥发成分大量逸出;当热解温度处在 $700\sim 1\ 000\ ^\circ C$ 时,生物质原料主要发生脱氢反应.直接碳化法的原料来源广泛,比如稻壳、玉米秸秆、小麦秸秆等农业废弃物及各种城市废弃物等.李瑞月等^[25]以小麦秸秆、水稻秸秆和玉米秸秆为原料通过直接碳化法制备出生物质碳,并且研究了生物质碳对含铬污水中铬离子的去除效果,研究发现,生物质碳对铬离子的去除率最高可达91.40%.成功等^[26]使用脱水污泥和松木的混合物为原料,通过直接热解碳化制备出生物质碳,当热解温度为 $750\ ^\circ C$ 、松木掺入率为60%时,该生物质碳的比表面积最大为 $213.4\ m^2/g$.

直接碳化法制备生物质碳的优点是操作简便,成本低,制备出的材料比表面积较大、孔结构发达,但是形貌不均且所含杂质较多.

水热合成法就是将原料放进密闭的水热反应釜

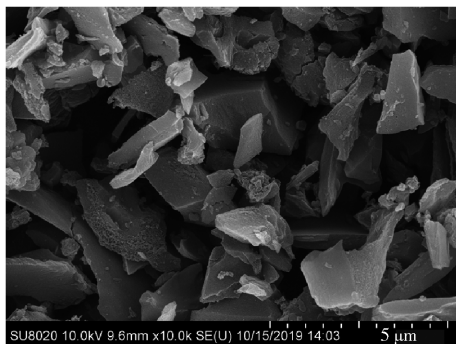


图6 直接碳化法制备稻壳基生物质碳的SEM图

Fig. 6 SEM diagram of rice husk-based biomass carbon prepared by direct carbonization

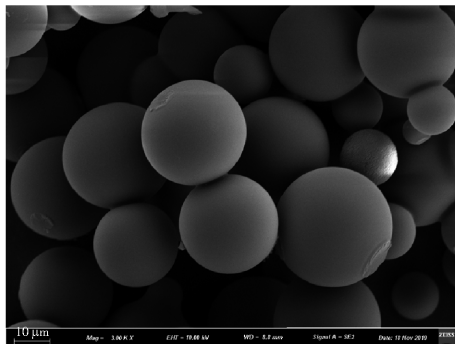


图7 水热合成法制备碳微球的SEM图

Fig. 7 SEM diagram of carbon microspheres prepared by hydrothermal synthesis

中,以水或弱酸为反应介质,在一定温度和压力下将水热反应釜中的原料转化为水热碳微球的方法^[27],通过水热合成法制备的碳微球的微观形貌如图7所示,该方法的水热温度通常为120~200℃.传统使用水热合成法制备碳材料的原料均为纯糖,例如葡萄糖、蔗糖和果糖等.反应原理如下:以果糖为例的五碳糖易于发生分子内脱水,首先形成许多小的碳微球,而小碳微球表面存在易于脱水和聚合的官能团,因此小碳微球相互聚集形成大的碳微球;以葡萄糖为例的六碳糖易于发生分子间脱水,许多的葡萄糖分子之间相互脱水并聚合,同时碳化成水热碳微球.随着研究的不断深入,人们发现生物质中的纤维素、半纤维素可以在催化剂作用下转化为糖酸溶液,而后经过脱水、聚合、碳化过程转化为生物质碳微球.水热合成法的生物质原料大多为稻壳、玉米芯和油茶籽壳等农业废弃物.杜亚雷^[28]以玉米芯为原料,以硫酸为催化剂,采用水热合成法成功制备出分散性好、形貌均一的五碳糖基碳微球和六碳糖基碳微球.李博等^[29]以油茶籽壳为原料,以间苯三酚为助剂,通过低温水热碳化制备出生物质碳微球,并研究了其在水溶液、乙醇和环己烷溶液中的分散性,研究表明,碳微球在乙醇中的分散性最好,在环己烷中的分散性最差.

水热合成法制备生物质碳具有能耗小、效率高、实验条件温和等优点,并且制备出的材料形貌均一、分散性好、表面活性官能团多,因此,近年来利用水热合成法制备生物质碳已成为研究的热点.

电弧放电法是使碳阳极在高温下升华,当温度冷却下来后,可以在阴极或者反应器中收集到碳材料的方法.化学气相沉积法通常以易挥发气体(如乙炔)为碳源,在管式炉中通过高温分解转化为不易挥发的碳材料.模板法是以基质材料(包括二氧

化硅、胶束和金属络合物等)表面为模板,将碳源包覆在基质材料表面合成碳材料的方法,如果通过模板刻蚀技术或者高温加热将模板去除还可以得到中空碳材料.电弧放电法常用来制备碳纳米管,化学气相沉积法和模板法常用来制备核壳结构碳球,通过这几种方法制备碳材料时原料大多为纯物质,利用生物质制备碳材料的研究较少.

2.1.2 生物质碳材料的应用

碳材料具有良好的导电性和循环性,是较早应用于电池电极的材料.生物质碳作为碳材料的一种,不光具有优良的导电性,而且原料价格低廉、来源广泛,所以生物质碳在电池电极中的应用受到越来越多的关注. Fey等^[30]以稻壳为原料,通过高温热解碳化制备出生物质碳,对生物质碳材料及其组装电池进行测试,测试结果表明,生物质碳材料的比表面积为1597 m²/g,电池的可逆电容量高达1055 mA·h/g.李伏虎等^[31]分别以石油渣油和萘系中间相沥青为原料,通过乳液法制备出2种中间相沥青微球,然后经预氧化、碳化和石墨化得到中间相石墨微球.将其组装成电池后测试发现,制备得到的碳微球首次放电容量分别达到305、302 mA·h/g.

生物质碳材料由于拥有良好的导电性、电化学稳定性成为应用于超级电容器电极材料的研究热点. Cheng等^[32]以玉米蛋白粉废料为原料制备出生物质多孔碳材料,将其组装成超级电容器测试发现,在0.5 A/g时,特定电容高达488 F/g,并且循环稳定性良好.屈永浩等^[33]以玉米淀粉为原料,经醋酸镍处理后碳化,然后以氢氧化钾为活化剂活化制备玉米淀粉基碳微球,将其做成超级电容器后进行了循环伏安、恒流充放电等电化学性能测试.测试结果表明,在1 A/g的电流密度下,900℃碳化的碳微球的比容为116 F/g,经过500次充放电循环后,容

量保持率仍约为98%。

碳材料的多孔性使其可以作为吸附剂吸附各类杂质,杂质主要包括污水中的重金属离子、有机溶剂等。生物质碳材料作为吸附剂的优点是操作简单、原料价格低廉、来源广泛,并且材料表面富含亲水官能团,能够更好地对污水中的杂质离子进行吸附。付文秀等^[34]以棉纤维为原料,利用水热合成法制备生物质碳微球,并且测试了吸附性能。结果表明,随着碳化温度的升高,碳微球的吸附能力逐渐增强,当碳化温度到210℃时,碳微球对亚甲基蓝的吸附量最高可达145.420 mg/g。刘莹莹等^[35]分别以玉米秸秆、花生壳与小麦秸秆为原料,采用高温热解碳化制备生物质碳,并且研究生物质碳对含铬污水中铬离子的吸附效果,研究发现,以玉米秸秆为原料制备的生物质碳对铬离子的吸附效果最好,吸附量为26.32 mg/g,铬离子的去除率高于90%。

生物质碳材料不仅具备载体所应有的优异的性能,还具有耐酸碱腐蚀、耐高温以及组分易分离等优良的理化性质,而且碳材料表面富含官能团,因此,生物质碳材料在催化剂载体研究领域的应用也极其广泛。曲健林等^[36]以棉秆为原料,磷酸为活化剂制备棉秆基活性炭,并以其为载体负载催化活性组分Co-B,该催化剂用于催化硼氢化钠的水解产生氢气,测试结果表明,该催化剂具有较高的催化反应活性。唐瑜^[37]以稻壳为原料制备稻壳基活性炭,用硝酸对活性炭进行改性,然后将氢氧化钠均匀地负载在活性炭表面上,制备了用于生产生物柴油的催化剂,结果发现该催化剂可以有效地提高生物柴油的产率。束韞等^[38]以稻壳为原料,以磷酸为活化剂制备了稻壳基活性炭,并将其作为载体,采用等体积浸渍法在其表面负载锰、铈氧化物制备脱硝催化剂。测试结果表明,负载5%活性成分的催化剂具有最高的低温脱硝催化活性,在240℃时氮氧化物的去除率达到99%,并且还具有良好的抗硫中毒能力。北京工业大学研究团队将生物质竹炭掺入水泥生料中研究掺入质量对脱硝率的影响,测试结果发现,当掺入质量比为4%时脱硝率最高为98.906%,并且不会产生大量的一氧化碳,也没有二氧化碳生成。

2.2 生物质中硅质成分的利用

2.2.1 生物质硅材料的制备

大部分生物质材料中只含有木质素、纤维素和半纤维素,但是少数生物质材料(如稻壳)中含有硅元素。因此可以从其中提取硅制备二氧化硅、硅酸钠等化学品,既可以充分利用废弃物资源、降低材料

成本,又能减少污染、净化环境。利用生物质生产硅材料最常用的方法是碱溶酸沉法,生物质材料经过碱溶→水玻璃→与酸反应→沉淀物→过滤→水洗→干燥→硅材料的过程,可以生产二氧化硅、白炭黑等产品,图8、9即为通过碱溶酸沉法制备的稻壳基二氧化硅的XRD图和FT-IR图。郑典模等^[39]研究发现稻壳在1.3 mol/L的HCl中浸泡24 h后,洗涤至中性,在650℃的温度下燃烧5 h,燃烧后产物经溶剂处理后可得白度为90.6、平均粒径为0.96 μm的超细二氧化硅。Zhang等^[40]以稻壳为原料成功制备出直径为30~200 nm、比表面积为287.86 m²/g、纯度为99.87%的超细二氧化硅。

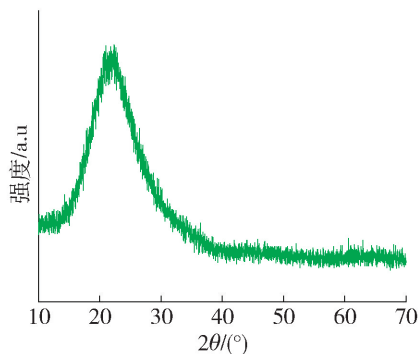


图8 生物质二氧化硅的XRD图^[9]

Fig. 8 XRD pattern of biomass silica^[9]

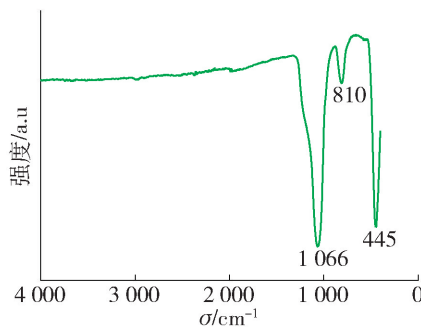


图9 生物质二氧化硅的FT-IR图^[9]

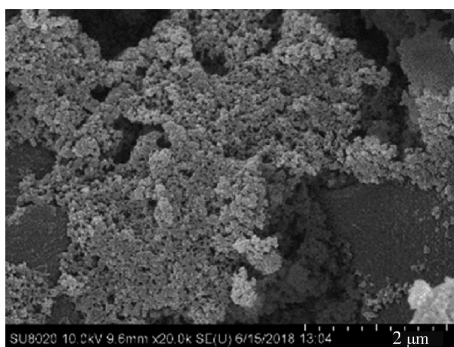
Fig. 9 FT-IR pattern of biomass silica^[9]

2.2.2 生物质硅材料的应用

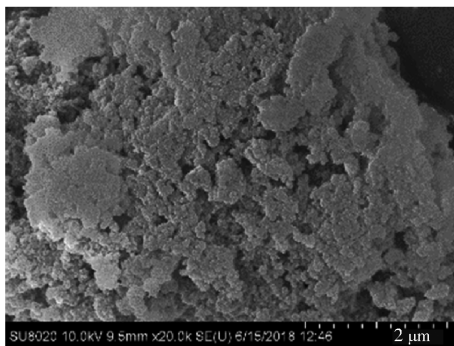
生物质二氧化硅由于具有良好的表面活性、较小的直径、较大的比表面积以及较高的机械强度所以常作为助剂加入橡胶及各种建材中。朱永康^[41]发现可以用稻壳灰制备的白炭黑生产环保轮胎,测试结果表明该轮胎的湿地抓着性能得到有效提高。梁世庆等^[42]发现,稻壳灰中的二氧化硅掺入水泥中会使水泥浆的初凝时间缩短,终凝时间延长,这样不仅缩短了工作时间,而且提高了生产混凝土的效率。

二氧化硅具有较大的比表面积、良好的疏水性

能和热稳定性,所以能够作为催化剂载体.陈俊等^[43]将稻壳经燃烧、焙烧和水热酸浸处理后得到二氧化硅粉末,采用沉淀法负载磷酸银后制备出光催化剂,测试结果表明,该催化剂具有较高的光催化活性,对罗丹明B、亚甲基蓝和橙黄II的降解率均高于80%.北京工业大学生态建材课题组将热解稻壳经过碱溶酸沉法制备出的二氧化硅,负载锰、钪活性组分后制备出脱硝催化剂,如图10所示,结果表明,脱硝效率最高为88%.通过原位制备法实现二氧化硅与二氧化钛的分子间键合制备出钛硅复合材料并研究了其脱硝性能.研究结果发现,当二氧化硅摩尔分数为80%时,该复合材料的脱硝率最高可达93%,有效提高了脱硝效率,并且抗碱中毒性良好.



(a) Mn-Ce/SiO₂催化材料



(b) Mn-Ce/SiO₂-TiO₂催化材料

图10 Mn-Ce/SiO₂和Mn-Ce/SiO₂-TiO₂催化材料的SEM图^[9]

Fig. 10 SEM diagrams of Mn-Ce/SiO₂ and Mn-Ce/SiO₂-TiO₂ catalytic materials^[9]

2.3 生物质复合材料的制备及应用

利用生物质制备单纯碳材料和硅材料的研究已经非常成熟.近年来,为了充分利用生物质中的各种成分,实现资源的最大化利用,科研工作者开始转向对生物质复合材料的研究,主要集中在2个方面:一是生物质碳硅复合材料的研究,二是木质素-二氧化硅复合微球的研究.

碳硅复合材料按硅或碳在母体中的分布主要分为2种类型,一种是包覆型,一种是嵌入型.包覆型结构即核-壳结构,硅颗粒外包覆碳层或者碳颗粒外包覆硅层.嵌入型结构是最常见的碳硅复合结构,一般是将硅粉均匀分散在裂解碳、石墨等分散载体中,形成稳定均匀的两相或多相体系.程俊华等^[44]以稻壳为原料,通过干馏炭化后得到比表面积为308 m²/g的碳硅复合微粉.刘树和等^[15]以稻壳为原料,通过空气氧化、镁热还原和酸浸得到含碳8%的硅碳复合负极材料,首次充电比容量为758.5 mA·h/g,30次循环后充电容量保持率约为79%.

目前对生物质的研究大多围绕纤维素、半纤维素和二氧化硅的利用,但是生物质中还有一种含量很高的成分,那就是木质素,它通常会通过碱溶法和二氧化硅一起溶解在制浆黑液中被排放出去,这不仅会污染环境,还会造成资源浪费.随着科技的进步,近年来以木质素为基体制备木质素-二氧化硅复合微球取得了一些进展.徐永建等^[45]以竹浆造纸黑液为原料,采用二氧化碳沉淀法制备了木质素-二氧化硅复合微球,并且得到最佳制备条件是在pH为7时,60℃保温0.5h.张晓君^[46]以稻草制浆黑液为原料,采用酸沉淀法原位制备了木质素-二氧化硅复合材料,当pH为3、反应温度为50℃时产率最高.目前木质素-二氧化硅复合微球主要应用于吸附领域.王晓等^[47]发现该复合微球对银离子的吸附性能良好,吸附量最高可达55.6 mg/g.

3 结论与展望

在资源逐渐匮乏、环境污染日益严重的今天,生物质具有可再生、价格低廉、绿色环保等优点受到越来越多的科研工作者的关注.利用可再生的生物质资源制备高性价比的生物质材料不仅可以减轻环境污染,还可以促进资源的循环利用,减轻资源供给不足的压力.现如今,虽然生物质材料的制备方法相对来说已经比较成熟,但是人们对生物质材料的深层研究(如反应机理)还处在初级阶段,仍然有许多问题需要研究和解决,主要有以下几个方面:

通过高温热解碳化制备的生物质碳虽然比表面积较大,但是形貌不均匀,孔结构不发达,还需要对其进行各种活化处理,并且制备的生物质碳所含杂质元素较多,无法实现精细化生产;通过水热合成法制备的生物质碳微球虽然形貌均一,表面含有大量的活性官能团,但是其比表面积远远小于活性炭的

比表面积,导致吸附能力较弱.因此,必须优化现有的制备工艺,寻找更多的生物质原材料制备出性能更好的生物质碳替代活性炭.

现阶段生物质复合材料的研究,尤其是应用研究才刚刚起步,并且复合材料的产率较低.因此必须加大对生物质各组分的研究,深入研究各组分的反应机理,在提高复合材料产率的同时扩大其应用范围.

同时,无论是单一组分的生物质材料还是生物质复合材料的制备都还停留在实验室阶段,距离在工业生产中大规模应用还有很长的路要走.因此,需要继续深入研究,争取早日实现工业化大规模、高效率、低成本生产.

参考文献:

- [1] 孙振钧. 中国生物质产业及发展取向[J]. 农业工程学报, 2004, 20(5): 1-5.
SUN Z J. China's biomass industry and development orientation[J]. Journal of Agricultural Engineering, 2004, 20(5): 1-5. (in Chinese)
- [2] GOH C S, TAN K T, LEE K T, et al. Bio-ethanol from lignocellulose: status, perspectives and challenges in Malaysia[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(13): 4834-4841.
- [3] RODRIGUEZ A, MORAL A, SANCHEZ R, et al. Influence of variables in the hydrothermal treatment of rice straw on the composition of the resulting fractions[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(20): 4863-4866.
- [4] NSIMBA R Y, MULLEN C A, WEST N M, et al. Structure-property characteristics of pyrolytic lignins derived from fast pyrolysis of a lignin rich biomass extract[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(2): 260-267.
- [5] 邓丛静, 马欢欢, 王亮才, 等. 杏壳半纤维素的结构表征与热解产物特性[J]. 林业科学, 2019, 55(1): 74-80.
DENG C J, MA H H, WANG L C, et al. Structural characterization and characteristics of pyrolysis products of apricot shell hemicellulose[J]. Forestry Science, 2019, 55(1): 74-80. (in Chinese)
- [6] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1-11.
- [7] 中野准三. 木质素的化学——基础与应用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1988: 15-29.
- [8] MOXLEY G, ZHU Z G, ZHANG Y H P. Efficient sugar release by the cellulose solvent-based lignocellulose fractionation technology and enzymatic cellulose hydrolysis[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2008, 56(17): 7885-7890.
- [9] 梁雨. 稻壳灰制备 TiO₂-SiO₂ 复合载体脱硝催化材料的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2019.
LIANG Y. Study on the preparation of denitrification catalytic materials using TiO₂-SiO₂ composites as carrier from rice husk ash[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2019. (in Chinese)
- [10] CONTRERAS L M, SCHELLE H, SEBRANGO C R, et al. Methane potential and biodegradability of rice straw, rice husk and rice residues from the drying process[J]. Water Science and Technology, 2012, 65(6): 1142-1149.
- [11] CHOWDHURY S, SAHA P D. Scale-up of a dye adsorption process using chemically modified rice husk: optimization using response surface methodology[J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 37(1/2/3): 331-336.
- [12] KUMAGAI S, SASAKI J. Carbon/silica composite fabricated from rice husk by means of binderless hot-pressing[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(13): 3308-3315.
- [13] AYSWARYA E P, ABRAHAM B T, THACHIL E T, et al. HDPE-ash nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(2): 1659-1667.
- [14] 王晓. 稻壳组分制备 SiO₂-lignin 复合微球及其吸附性能研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2015.
WANG X. Preparation of SiO₂-lignin composite microspheres from rice husk components and their adsorption properties[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015. (in Chinese)
- [15] 刘树和, 董鹏, 姚耀春, 等. 稻壳制备硅/碳复合材料及储锂性能[J]. 材料导报, 2015, 29(22): 47-51.
LIU S H, DONG P, YAO Y C, et al. Preparation of silicon/carbon composite materials and lithium storage properties from rice husks[J]. Materials Review, 2015, 29(22): 47-51. (in Chinese)
- [16] YUAN J H, XU R K, ZHANG H, et al. The forms of alkali in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 3488-3497.
- [17] MARTA S, JUAN A M A, ANTONIO B, et al. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: chemical and structural properties of the carbonized products[J]. Biomass and Bioenergy, 2011(35): 3152-3159.
- [18] 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(1): 78-83.
- [19] SHEN J M, LI J Y, CHEN Q, et al. Synthesis of multi-shell carbon micro spheres [J]. *Carbon*, 2006, 44(1): 190-193.
- [20] WANG P, WEI J Y, HUANG B B, et al. Synthesis and characterization of carbon spheres prepared by chemical vapour deposition [J]. *Materials Letters*, 2007, 61(26): 4854-4856.
- [21] 马艾丽, 许并社. CVD 法制备不同炭材料产物的 FESEM 研究 [J]. *广东化工*, 2008, 35(5): 7-9.
MA A L, XU B S. FESEM study of different carbon materials produced by CVD method [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2008, 35(5): 7-9. (in Chinese)
- [22] YOON S B, SOHN K, KIM J Y, et al. Fabrication of carbon capsules with hollow macro porous core/mesoporous shell structures [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(1): 19-21.
- [23] SU F B, ZHAO X S, WANG Y, et al. Hollow carbon spheres with a controllable shell structure [J]. *Journal Materials Chemistry*, 2006, 16(45): 4413-4419.
- [24] 赵力剑, 廖黎明, 卢宇翔, 等. 生物质炭在环境治理领域中的研究应用进展 [J]. *工业用水与废水*, 2018, 49(4): 1-7.
ZHAO L J, LIAO L M, LU Y X, et al. Research and application progress of biomass charcoal in the field of environmental governance [J]. *Industrial Water and Wastewater*, 2018, 49(4): 1-7. (in Chinese)
- [25] 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb^{2+} , Cd^{2+} 的吸附 [J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(5): 1001-1008.
LI R Y, CHEN D, LI L Q, et al. Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} in solution by biochar of different crop straws [J]. *Journal of Agricultural Environmental Sciences*, 2015, 34(5): 1001-1008. (in Chinese)
- [26] 成功, 孙蕾, 焦李, 等. 脱水污泥-松木共热解生物炭的制备及吸附性能 [J]. *工业用水与废水*, 2013, 44(3): 55-59.
CHENG G, SUN L, JIAO L, et al. Preparation and adsorption properties of dehydrated sludge-pine wood copyrolysis biochar [J]. *Industrial Water and Wastewater*, 2013, 44(3): 55-59. (in Chinese)
- [27] 黄维, 范同祥. 水热炭化法的研究进展 [J]. *材料导报*, 2014, 28(23): 131-135.
HUANG W, FAN T X. Research progress of hydrothermal carbonization [J]. *Materials Review*, 2014, 28(23): 131-135. (in Chinese)
- [28] 杜亚雷. 玉米芯制备碳微球的基础研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2012.
DU Y L. Basic research on preparation of carbon microspheres from corncobs [D]. Changchun: Jilin University, 2012. (in Chinese)
- [29] 李博, 田凌溪, 马文天, 等. 油茶籽壳水热碳微球在不同溶液中的分散性研究 [J]. *南昌航空大学学报*, 2019, 33(2): 71-75.
LI B, TIAN L X, MA W T, et al. Dispersion study of camellia oleifera hydrothermal carbon microspheres in different solutions [J]. *Journal of Nanchang Hangkong University*, 2019, 33(2): 71-75. (in Chinese)
- [30] FEY G T K, CHEN C L. High-capacity carbon for lithium-ion batteries prepared from rice husk [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97: 47-51.
- [31] 李伏虎, 沈曾民, 迟伟东, 等. 乳液法制备中间相炭微球的微观结构及其电化学性能 [J]. *化工进展*, 2010, 29(3): 511-520.
LI F H, SHEN Z M, CHI W D, et al. Microstructure and electrochemical properties of mesophase carbon microspheres prepared by emulsion method [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(3): 511-520. (in Chinese)
- [32] CHENG B H, TIAN K, ZENG R J, et al. Preparation of high performance super capacitor materials by fast pyrolysis of corn gluten meal waste [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2017(1): 891-898.
- [33] 屈永浩, 张志杰, 陈菲菲, 等. 玉米淀粉基碳微球的制备及电化学性能的研究 [J]. *化工新型材料*, 2019, 47(3): 84-87.
QU Y H, ZHANG Z J, CHEN F F, et al. Preparation and electrochemical properties of corn starch-based carbon microspheres [J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(3): 84-87. (in Chinese)
- [34] 付文秀, 魏菊. 棉纤维制得的碳微球结构及吸附性能研究 [J]. *棉纺织技术*, 2017, 45(11): 10-13.
FU W X, WEI J. Study on the structure and adsorption properties of carbon microspheres made from cotton fiber [J]. *Cotton Textile Technology*, 2017, 45(11): 10-13. (in Chinese)
- [35] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 不同作物原料热裂解生物质炭对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性 [J]. *生态环境学报*, 2012, 21(1): 146-152.
LIU Y Y, QIN H Z, LI L Q, et al. Adsorption characteristics of pyrolysis biomass carbon from different crop materials for Cd^{2+} and Pb^{2+} in solution [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(1): 146-152. (in Chinese)
- [36] 曲健林, 韩敏, 张秀丽, 等. 棉秆活性炭负载 Co-B 催

- 化剂催化硼氢化钠水解制氢的性能[J]. 化工学报, 2015, 66(1): 105-113.
- QU J L, HAN M, ZHANG X L, et al. Performance of Co-B catalyst supported on cotton swab activated carbon to catalyze the hydrolysis of sodium borohydride to produce hydrogen[J]. CIESC Journal, 2015, 66(1): 105-113. (in Chinese)
- [37] 唐瑜. 稻壳制备活性炭及其在负载催化制备生物柴油中的研究[D]. 南京: 南京财经大学, 2016.
- TANG Y. Preparation of activated carbon from rice husk and its application in the preparation of biodiesel supported by catalysis[D]. Nanjing: Nanjing University of Finance and Economics, 2016. (in Chinese)
- [38] 束韞, 张凡, 王洪昌, 等. 稻壳基活性炭催化剂的低温 NH_3 -SCR 抗硫性能[J]. 中国环境科学, 2019, 39(11): 4620-4627.
- SHU Y, ZHANG F, WANG H C, et al. Low-temperature NH_3 -SCR sulfur resistance of rice husk-based activated carbon catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2019, 39(11): 4620-4627. (in Chinese)
- [39] 郑典模, 朱升干. 稻壳制备超细二氧化硅新工艺[J]. 南昌大学学报, 2009, 31(2): 117-200.
- ZHENG D M, ZHU S G. New technology for preparing ultrafine silica from rice husks[J]. Journal of Nanchang University, 2009, 31(2): 117-200. (in Chinese)
- [40] ZHANG H X, ZHAO X, DING X F, et al. A study on the consecutive preparation of D-xylose and pure superfine silica from rice husk[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(4): 1263-1267.
- [41] 朱永康. 固特异用稻壳灰生产节油环保轮胎[J]. 现代橡胶技术, 2014(6): 42.
- ZHU Y K. Goodyear uses rice hull ash to produce fuel-efficient and environmentally friendly tires[J]. Modern Rubber Technology, 2014(6): 42. (in Chinese)
- [42] 梁世庆, 孙波成. 稻壳灰混凝土性能研究[J]. 混凝土, 2009(2): 73-75.
- LIANG S Q, SUN B C. Research on properties of rice husk gray concrete[J]. Concrete, 2009(2): 73-75. (in Chinese)
- CHINESE)
- [43] 陈俊, 穆昌会, 黄诗琪, 等. 稻壳二氧化硅的制备及其负载磷酸银后光催化性能的研究[J]. 辽宁化工, 2019, 48(11): 1053-1055.
- CHEN J, MU C H, HUANG S Q, et al. Preparation of rice husk silica and its photocatalytic performance after loading silver phosphate[J]. Liaoning Chemical Industry, 2019, 48(11): 1053-1055. (in Chinese)
- [44] 程俊华, 吕文晏, 张健, 等. 稻壳制 C/SiO_2 微粉的特性及其增强环氧树脂[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(6): 862-866.
- CHENG J H, LÜ W Y, ZHANG J, et al. Characteristics of C/SiO_2 micropowder made from rice husk and its enhanced epoxy resin[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2012, 30(6): 862-866. (in Chinese)
- [45] 徐永建, 刘燕, 雷凤, 等. 竹浆黑液碳化法制备木质素-二氧化硅复合材料[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(5): 7-12.
- XU Y J, LIU Y, LEI F, et al. Preparation of lignin-silica composite material by bamboo pulp black liquor carbonization[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2019, 37(5): 7-12. (in Chinese)
- [46] 张晓君. 稻草制浆黑液中木质素/二氧化硅复合材料的制备[J]. 吉林大学学报(理学版), 2015, 53(2): 340-343.
- ZHANG X J. Preparation of lignin/silica composite material in straw pulp black liquor[J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2015, 53(2): 340-343. (in Chinese)
- [47] 王晓, 吕佳亮, 雷治民, 等. 二氧化硅-木质素微球的水热法处理及对银离子的吸附[J]. 大连工业大学学报, 2016, 35(1): 33-35.
- WANG X, LÜ J L, LEI Z M, et al. Hydrothermal treatment of silica-lignin microspheres and their adsorption of silver ions[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2016, 35(1): 33-35. (in Chinese)

(责任编辑 吕小红)