

DOI:10.3969/j.issn.1000-1298.2010.12.023

# 玉米芯水解残渣木质素的热解特性实验\*

邱泽晶<sup>1,2</sup> 阴秀丽<sup>1</sup> 马隆龙<sup>1</sup> 张斌<sup>1,2</sup> 吴创之<sup>1</sup> 武书彬<sup>3</sup>

(1. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;  
3. 华南理工大学制浆造纸国家重点实验室, 广州 510640)

**【摘要】** 采用改进的酶解/温和酸解木质素(EMAL)法,从玉米芯水解残渣中提取出残渣木质素。借助热重分析仪对残渣木质素的热解过程进行了分析,结果表明,残渣木质素的热裂解主要发生在200~500℃,在270℃和400℃出现2个明显的热解峰;残渣木质素在主要热解区间遵循二级反应模型。借助傅里叶红外变换仪对残渣木质素的主要官能团进行了研究,结果表明木质素的主要官能团在分离过程中未被破坏。残渣木质素及其热解焦炭的扫描电镜结果表明,木质素分子为多边形贝壳状结构,热解过程中发生了脆性和塑性变形,且随着热解终温的升高,热解焦表面形态趋于有序化。

**关键词:** 玉米芯 水解残渣 木质素 热解

**中图分类号:** TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)12-0111-05

## Pyrolytic Characteristics of Lignin Derived from Corncob Hydrolysis Residues

Qiu Zejing<sup>1,2</sup> Yin Xiuli<sup>1</sup> Ma Longlong<sup>1</sup> Zhang Bin<sup>1,2</sup> Wu Chuangzhi<sup>1</sup> Wu Shubin<sup>3</sup>

(1. *The Renewable Energy and Gas Hydrate Key Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*  
2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*  
3. *State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

### Abstract

Residual lignin was extracted from corncob hydrolysis residues using modified enzymatic mild acidolysis lignin (EMAL) method. The pyrolytic characteristics of the extracted lignin was investigated by thermal analyzer (TA), and its kinetic model was studied as well. It was shown that the pyrolysis of residual lignin mainly occurred at the temperature range of 200~500℃, with two loss peaks at 270℃ and 400℃ respectively. Kinetic study indicated that pyrolysis of residual lignin belongs to two-order reaction. The main functional groups in residual lignin was characterized by fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, which showed that main functional groups were not destructed during isolation. The surface morphology of residual lignin and its pyrolysis char was studied by scanning electronic microscopy (SEM). The analyses showed that the individual particles of lignin were polygonal in shape with multiple conchoidal fracture surfaces, which undergone brittle and plastic deformation during pyrolysis. When pyrolysis temperature increased, the char was more uniformed.

**Key words** Corncob, Hydrolysis, Residual lignin, Pyrolysis

### 引言

玉米芯稀酸水解工艺,是制取木糖和木糖醇的常用工艺。在这一过程中,产生了大量水解残渣。

目前,对于水解残渣的回收利用,国内技术普遍集中在对残渣及残液的回收和制备活性炭<sup>[1~3]</sup>上,而对提取残渣木质素的研究较少。

传统的工业木质素在分离得到木质素的同时,

收稿日期:2010-01-10 修回日期:2010-03-02

\* 国家自然科学基金资助项目(50876109)和国家“973”重点基础研究计划资助项目(2007CB210201)

作者简介:邱泽晶,硕士生,主要从事生物质热化学转化研究,E-mail: qiuzej@ms.giec.ac.cn

通讯作者:阴秀丽,研究员,博士,主要从事生物质能源利用研究,E-mail: xlyin@ms.giec.ac.cn

也破坏了原木质素的结构,因此很难进行木质素化学结构分析。在改进木质素的分离方法方面,许多学者做了大量工作<sup>[4~7]</sup>。Björkman 开发了一种被广泛接受的分离磨木木素的方法<sup>[8~9]</sup>。经过多次实验,Wu 等提出了一种有效分离木素的 EMAL 法<sup>[10]</sup>。许多学者<sup>[11~14]</sup>已经报道利用此方法从制浆和造纸废液中提取出高产率高纯度的木质素,但利用此方法提取残渣木质素的报道很少。

对于木质素热解特性的研究,采用的实验原料主要为工业碱木素。武书彬等<sup>[15]</sup>用热重分析法和热解色谱质谱联用技术(Py-GC-MS)对工业碱木素热解行为进行了初步研究。目前,采用残渣木质素

作为实验原料进行热解实验的研究很少。本文采用改进的 EMAL 法,从玉米芯稀酸水解残渣中提取出高纯度的残渣木质素。利用热重分析技术对残渣木质素的热解特性进行研究,并采用傅里叶变换红外光谱仪和扫描电镜对其结构进行表征。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验所用原料由山东东明县木糖厂提供,系玉米芯经稀硫酸水解制木糖所得固体残渣。水解残渣及其提取木质素的工业分析和元素分析如表 1 所示。

表 1 玉米芯水解残渣及其提取木质素的工业分析和元素分析(质量分数)

Tab.1 Proximate and ultimate analysis of corncob hydrolysis residue and residual lignin

原料	工业分析				元素分析				
	水分	灰分	挥发分	固定炭	C	H	O	N	S
残渣	5.78	10.21	75.49	8.52	45.14	6.16	35.05	3.08	0.36
木质素	8.75	1.09	71.74	18.42	58.20	5.09	33.59	1.96	0.07

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 水解残渣木质素的分离和提纯

实验在 EMAL 法<sup>[10]</sup>的基础上,稍加改进,从水解残渣中提取出了高纯度木质素。

#### 1.2.2 热重分析

压片法热重实验在 STA409C/PC 型热天平(德国 NETZSCH 公司)上进行,以高纯氮气(99.9995%)为载气,流量为 60 mL/min。实验分别采用 10、20、30°C/min 的升温速率,从 40°C 升到 1 000°C。

#### 1.2.3 傅里叶变换红外光谱分析

实验仪器为德国 BRUKER 公司生产的 VERTEX70 型傅里叶变换红外光谱仪。实验采用 KBr 压片法,通过对残渣木质素的红外光谱图可以分析其主要官能团。

#### 1.2.4 扫描电镜分析

残渣木质素及其热解焦炭的表面形态分析借助于扫描电镜(XL-30ESEM, FEI, Holland),该扫描电镜的点分辨率为 2.5 nm,加速电压 1~30 kV,放大倍数 25~300 000。

## 2 结果和讨论

### 2.1 残渣热解动力学

水解残渣提取木质素的热重曲线如图 1 所示。从图 1 看出,残渣木质素热裂解发生在一个很宽泛的范围内,直到 800°C 以后才趋于稳定,失重主要发生在 200~500°C,并且在 270°C 和 400°C 出现 2 个明显的热解峰。在 270°C 时主要是木质素支链上的

脂肪族羟基断裂生成了水及其他小分子挥发性物质<sup>[16~17]</sup>,而此后在 400°C 出现的较为剧烈的失重为木质素结构当中处于主导地位的醚键发生断裂,产物主要为各类酚类物质<sup>[17~18]</sup>。

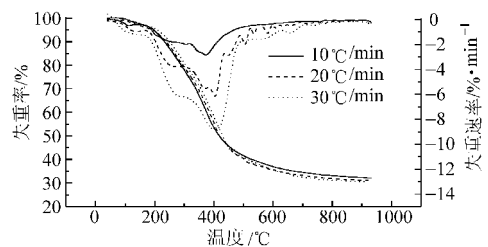


图 1 残渣木质素在不同升温速率下的 TG-DTG 曲线

Fig.1 TG-DTG curves of lignin

表 2 为残渣木质素在不同升温速率下的热解特征参数。由表 2 可以看出,随着升温速率的提高,最大失重速率  $D_m$  升高,相应的热解峰值温度  $T_m$  向高温侧移动,且升温速率为 20 和 30°C/min 情况下  $T_m$  基本相同,升温速率对  $T_m$  的影响变弱。低升温速率固相残余物产率高,是因为较低的升温速率下,热解时间较长,热解较充分,有利于焦炭的形成。

利用热重过程的 TG-DTG 数据,根据 Coats-Redfern<sup>[19]</sup>积分法,可以确定热解过程的动力学参数。

跟普通生物质一样,残渣木质素的热解动力学方程为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \quad (1)$$

式中  $k$ ——Arrhenius 常数

$\beta$ ——升温速率  $\alpha$ ——转化百分率

表 2 残渣木质素在不同升温速率下的热解特征参数

Tab. 2 Pyrolysis characteristic parameters of lignin at different heating rates			
升温速率 $\beta$ /°C · min <sup>-1</sup>	热解峰值 温度 $T_m$ /°C	失重率 /%	最大失重速率 $D_m$ /% · min <sup>-1</sup>
10	372.5	67.93	2.84
20	403.8	68.85	6.15
30	403.5	69.54	8.84

$f(\alpha)$ ——动力学模型函数

其中,函数  $f(\alpha)$  取决于反应机理。对于简单的反应,  $f(\alpha)$  一般可表示为

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

式中  $n$ ——反应级数

初始质量为  $G_0$  的样品在程序升温下发生分解反应,在某一温度  $T$  时的质量变为  $G$ ,最终固体残余物质量为  $G_1$ ,则其转化百分率为

$$\alpha = \frac{G_0 - G}{G_0 - G_1} \times 100\%$$

Arrhenius 常数  $k$  可表示为

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

式中  $k_0$ ——频率因子  $E$ ——表观活化能

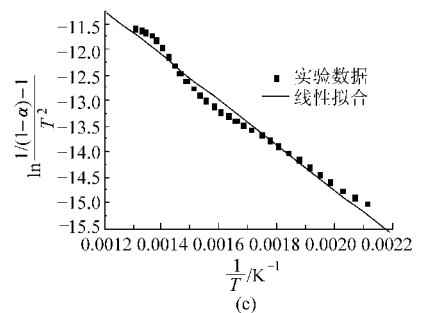
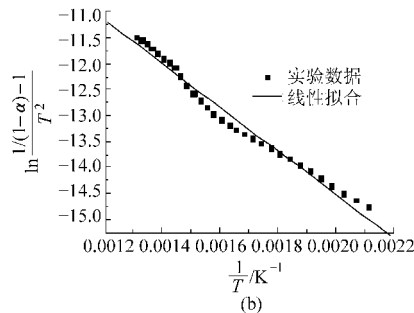
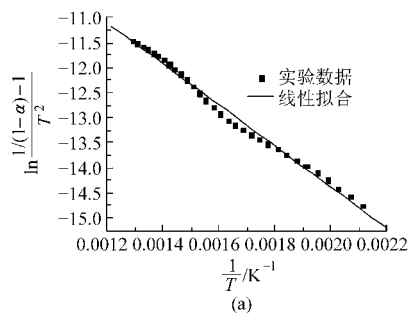


图 2 实验数据与线性拟合

Fig. 2 Comparison of experimental data and linear fit

(a) 10°C/min (b) 20°C/min (c) 30°C/min

表 3 动力学参数的计算结果

Tab. 3 Calculation results of kinetic parameters					
升温速率 /°C · min <sup>-1</sup>	温度区间 /°C	反应 级数	活化能 /kJ · mol <sup>-1</sup>	频率因子 /s <sup>-1</sup>	相关系数
10	200 ~ 500	2	33.830	1.37	0.995 55
20	200 ~ 500	2	34.850	2.75	0.990 62
30	200 ~ 500	2	36.570	4.12	0.990 40

由表 3 可以看出,在 3 种升温速率下,残渣木质素在主要热解区间均为二级反应。随着升温速率的升高,活化能和频率因子均有所升高。

## 2.2 傅里叶变换红外光谱分析

利用红外吸收光谱可以确定木质素中存在的各种功能基及各种化学键,例如羰基、羟基、甲氧基、C—H键和 C=C键等。根据木质素的化学结构,可

$R$ ——气体常数  $T$ ——反应温度, K

对式(1)进行积分得

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0 RT^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

变形得  $\ln \frac{G(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{k_0 R}{\beta E} - \frac{E}{RT}$  (2)

将  $\ln \frac{G(\alpha)}{T^2}$  对  $\frac{1}{T}$  作图,可得到一条直线,斜率为  $-\frac{E}{R}$ ,纵截距为  $\ln \frac{k_0 R}{\beta E}$ 。

动力学的主要目的就是确定因子  $E$ 、 $k_0$  和  $f(\alpha)$ ,而这 3 个因子的确定,依赖于反应级数  $n$  的选取。将不同  $n$  值代入式(2)比较计算发现, $n$  取 2 时,即

$$\ln \frac{1/(1-\alpha)-1}{T^2} = \ln \frac{k_0 R}{\beta E} - \frac{E}{RT}$$

时,在木质素的主要热解区间(200 ~ 500°C),  $\ln \frac{1/(1-\alpha)-1}{T^2}$  与  $\frac{1}{T}$  表现出良好的线性关系,如图 2 所示。由图 2 的斜率和纵截距数据,可以计算得出残渣木质素主要热解过程的活化能及频率因子,结果如表 3 所示。

以知道木质素的羰基主要存在于结构单元的侧链上,其中一部分为醛基,大多数位于结构单元的  $\gamma$ -碳原子上;另一部分为酮基,多位于侧链的  $\beta$ -碳原子上。采用溴化钾压片法测得水解残渣提取木质素的红外光谱图,如图 3 所示。

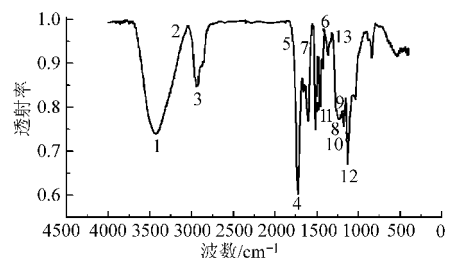


图 3 残渣木质素的 FT-IR 图

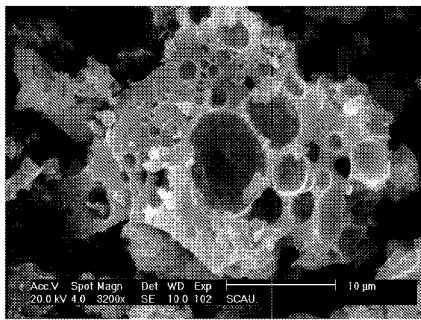
Fig. 3 FT-IR spectrum of lignin

根据文献[20],对吸收峰归属的划分结果如

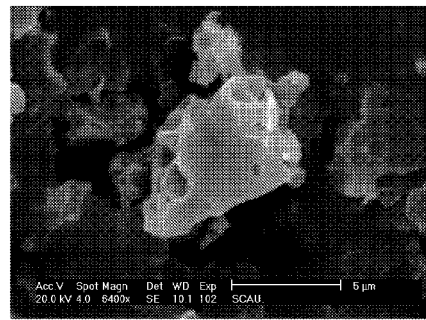
表4所示。由表4可看出,残渣木质素红外光谱表现出典型的木质素结构<sup>[21~22]</sup>,这说明残渣木质素纯度很高,且典型的木质素结构在分离过程中未被破坏。与愈创木基有关的吸收峰在 $1\ 236\ \text{cm}^{-1}$ 表现出较强的吸收,与紫丁香基有关的吸收峰在 $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ 表现出较强的吸收。木质素另一典型官能团酚羟基也表现出了较强的吸收峰,在 $3\ 422\ \text{cm}^{-1}$ 处表现出了伸缩振动峰,在 $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 198\ \text{cm}^{-1}$ 处表现出了弯曲振动峰。表征苯环骨架伸缩振动的 $1\ 547\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰显示出较强的吸收,这是木质素苯环骨架的最特征吸收峰,说明苯环骨架结构没有被破坏,得到了很好的保护。另外,与苯环有关的C—H吸收峰和C=C吸收峰,与羰基有关的C—O吸收峰都表现出较强的吸收。

### 2.3 扫描电镜图像分析

通过扫描电镜可以观察木质素及其热解焦炭的微观表面形态,结果如图4、5所示。



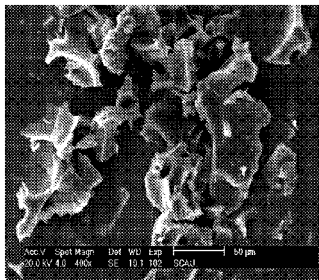
(a)



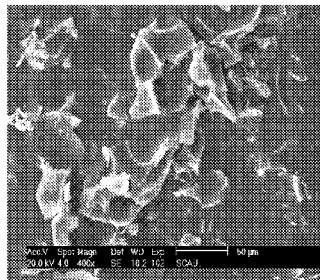
(b)

图4 残渣木质素的SEM图

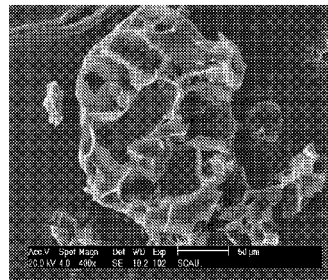
Fig. 4 SEM micrographs of lignin



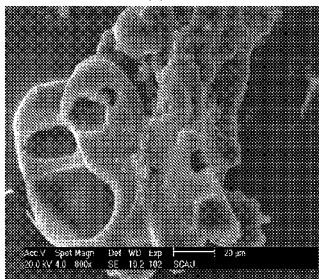
(a)



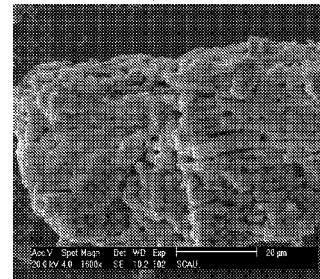
(b)



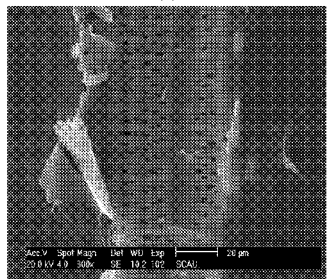
(c)



(d)



(e)



(f)

图5 不同温度下的残渣木质素热解焦炭的SEM图

Fig. 5 SEM micrographs of lignin chars prepared at different temperatures

(a) 550°C (b) 650°C (c) 750°C (d) 850°C (e) 850°C (f) 950°C

表4 残渣木质素的红外光谱分析

Tab. 4 FT-IR spectral data of lignin

序号	谱峰归属	波数/ $\text{cm}^{-1}$
1	酚羟基的O—H伸缩振动	3 422
2	苯环中C—H的伸缩振动	3 044
3	烷基中C—H的伸缩振动	2 938
4	羰基中C=O的伸缩振动	1 722
5	苯环骨架振动	1 547
6	苯环中C=C的伸缩振动	1 400
7,9	酚羟基的O—H弯曲振动	1 360, 1 198
8,11	愈创木基和紫丁香基中C—O—C的伸缩振动	1 236, 1 070
10,12	苯环中C—H平面内的弯曲振动	1 126, 1 034
13	苯环中C—H平面外的弯曲振动	791

由图4可以看出,单个木质素分子为多边形结构,在其表面有许多贝壳状碎片。这与Ramesh K Sharma等<sup>[23]</sup>的观察结果一致。

Ramesh K Sharma等<sup>[23]</sup>在观察木质素热解焦炭

的微观表面形态时发现,由于挥发分的析出,在软化的木质素分子内部,出现了明显的囊泡结构。但在本实验中,却没有观察到明显的囊泡结构(图5a、5b、5c),这可能与焦炭的制取温度较高(550℃以上)有关,在较高温度下,囊泡发生了破裂。随着热解终温的升高,热解焦炭表面呈现出脆性的贝壳状碎片结构,这说明木质素在热解过程中发生了脆性变形,导致了木质素原结构的破坏。

在850℃下制得的焦炭表面,观察到了较大的囊泡组织(图5d),根据Ramesh K Sharma等<sup>[23]</sup>的报道,这主要是因为木质素在较高温度下(高于750℃)发生了塑性变形,形成了新的囊泡结构。

由图5e、5f看到,在较高的热解终温下,热解焦

炭呈现出规则结构。这说明随着热解终温的提高,热解焦炭表面结构趋向于有序化。

### 3 结论

(1)残渣木质素的热裂解主要发生在200~500℃,在270℃和400℃出现2个明显的热解峰,在主要热解区间遵循二级反应。

(2)残渣木质素的分离纯度很高,其典型的木质素结构在分离过程中未被破坏。

(3)残渣木质素分子为多边形贝壳状结构,热解过程中发生了脆性和塑性变形,且随着热解终温的升高,热解焦表面形态趋于有序化。

### 参 考 文 献

- 葛战勤,韩玲芹.木糖醇渣生产粉状活性炭的研究[J].化学世界,1999,40(12):658~661.  
Ge Zhanqin, Han Lingqin. Study on producing powdery activated charcoal from xylitol reidue[J]. Chemical World, 1999, 40(12):658~661. (in Chinese)
- 张来新,杨琼.木糖生产残液制取乙酰丙酸及活性炭[J].现代化工,2000,20(2):32~34.  
Zhang Laixin, Yang Qiong. Preparing levulinic acid and active carbon based on the waste residue from xylose production[J]. Modern Chemical Industry, 2000, 20(2):32~34. (in Chinese)
- 周建斌,张齐生,高尚愚.水解木质素制取药用活性炭的研究[J].南京林业大学学报:自然科学版,2003,27(5):40~42.  
Zhou Jianbin, Zhang Qisheng, Gao Shangyu. A study on preparation of activated carbon for refinement of pharmaceuticals from hydrolysis lignin[J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Science Edition, 2003, 27(5):40~42. (in Chinese)
- Brunow G, Lundquist K, Gellerstedt G. Analytical methods in wood chemistry, pulping and paper making[M]. Berlin: Springer, 1998.
- Gellerstedt G, Pranda J, Lindfors E L. Structural and molecular properties of birch kraft lignins[J]. Wood Chem. Technol., 1994, 14(4):467~482.
- Hortling B, Ranua M, Sundquist J. Investigation of the residual lignin in chemical pulps. part 1. enzymatic hydrolysis of the pulps and fractionation of the products[J]. Nordic Pulp Paper Res., 1990, 5(1):33~37.
- Wang J, Jiang Z H, Argyropoulos D S. Isolation and characterization of lignin extracted from softwood kraft pulp after xylanase treatment[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 1997, 23(2):47~51.
- Björkman A. Studies on finely divided wood. part 1. extraction of lignin with neutral solvents[J]. Svensk Papperstidn, 1956, 59(7):477~485.
- Brownell H H. Isolation of milled wood lignins and lignin carbohydrate complex[J]. TAPPI, 1965, 48(9):513~515.
- Wu S B, Argyropoulos D S. An improved method for isolating lignin in high yield and purity[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 2003, 29(7):235~240.
- Ibarra D, José C, Gutiérrez A, et al. Chemical characterization of residual lignins from eucalypt paper pulps[J]. Anal. Appl. Pyrolysis, 2005, 74(1~2):116~122.
- Ibarra D, José C, Gutiérrez A, et al. Isolation of high-purity residual lignins from eucalypt paper pulps by cellulase and proteinase treatments followed by solvent extraction[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2004, 35(2~3):173~181.
- Argyropoulos D S, Sun Y, Palus E. Isolation of residual kraft lignin in high yield and purity[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 2002, 28(2):50~53.
- Rencoret J, Marques G, Gutiérrez A, et al. Isolation and structural characterization of the milled-wood lignin from Paulownia fortunei wood[J]. Industrial Crops and Products, 2009, 30(1):137~143.
- 武书彬,向冰莲,刘江燕,等.工业碱木素热裂解特性研究[J].北京林业大学学报,2008,30(5):143~147.  
Wu Shubin, Xiang Binglian, Liu Jiangyan, et al. Pyrolysis characteristics of technical alkali lignin[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2008, 30(5):143~147. (in Chinese)

## 参 考 文 献

- 1 郑素霞, 李远志, 罗树灿, 等. 微波对苹果脆片干燥特性的影响[J]. 华南农业大学学报, 2004, 25(3): 109~111.  
Zheng Suxia, Li Yuanzhi, Luo Shucan, et al. Effect of microwave on the dehydration feature of apple crispy chips [J]. Journal of South China Agricultural University, 2004, 25(3): 109~111. (in Chinese)
- 2 陈仪男, 杨学敏. 冻干香蕉预处理条件优化的研究[J]. 漳州职业技术学院学报, 2006, 8(1): 22~25.  
Chen Yi'nan, Yang Xuemin. Studies on optimization of the conditions for pre-processing frozen-dry bananas [J]. Journal of Zhangzhou Technical Institute, 2006, 8(1): 22~25. (in Chinese)
- 3 塔卡基, 杨方琪, 高福成. 广东芝麻香蕉加工中的酶变研究( I )—多酚氧化酶的提取、分离及其特性研究[J]. 无锡轻工业学院学报, 1994, 13(1): 10~20.  
Alex Koku M, Yang Fangqi, Gao Fucheng. Research on Guangdong zhima banana browning ( I )—study on the extraction, purification and characteristics of the PPO [J]. Journal of Wuxi University of Light Industry, 1994, 13(1): 10~20. (in Chinese)
- 4 谢绍萍, 欧阳学智. 香蕉加工过程酶促褐变控制的研究[J]. 电子科技大学学报, 2003, 32(6): 641~644.  
Xie Shaoping, Ouyang Xuezhi. A study on control of enzymatic browning in banana processing [J]. Journal of University of Electronic Science and Tehchnology of China, 2003, 32(6): 641~644. (in Chinese)
- 5 Song H B, Mao Z H, Lian G P. Effect of drying on the physical characteristics of black leaf tea [C] // ASABE Annual Meeting, Paper 036110, 2003.
- 6 Leite J B, Mancini M C, Borges S V. Effect of drying temperature on the quality of dried bananas cv. *prata and d'águs* [J]. LWT -Food Science and Technology, 2007, 40(2): 319~323.
- 7 韩清华, 李树君, 毛志怀, 等. 微波真空干燥条件对苹果脆片感官质量的影响[J]. 农业机械学报, 2009, 40(3): 130~134.  
Han Qinghua, Li Shujun, Mao Zhihui, et al. Effects of microwave vacuum drying technology on sensory quality of apple slices [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(3): 130~134. (in Chinese)
- 8 宋洪波, 安凤平. 胡萝卜过热蒸汽膨化干燥工艺优化[J]. 农业机械学报, 2010, 41(2): 127~131.  
Song Hongbo, An Fengping. Optimization of super heated steam puffing drying technology for carrot [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(2): 127~131. (in Chinese)

~~~~~

(上接第 115 页)

- 16 杨淑蕙. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- 17 Carlos A C, Hooshang P, Christian R. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review [J]. Bioresource Technology, 2001, 79(3): 277~299.
- 18 Nakamura T, Kawamoto H, Saka S. Pyrolysis behavior of Japanese cedar wood lignin studied with various model dimers [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 81(2): 173~182.
- 19 Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. Nature, 1964, 201(4): 68~69.
- 20 Argyropoulos D S, Bolker H I, Heitner C, et al. <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy in wood chemistry. part V. qualitative analysis of lignin functional groups [J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1993, 13(2): 187~212.
- 21 Lin S Y, Dence C W. Methods in lignin chemistry [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1992: 83~109.
- 22 Vázquez G, Antorrena G, González J, et al. FTIR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR characterization of acetosolv-solubilized pine and eucalyptus lignins [J]. Holzforschung, 1997, 51(2): 158~166.
- 23 Ramesh K Sharma, Jan B Wooten, Vicki L Baliga, et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin [J]. Fuel, 2004, 83(11~12): 1469~1482.
- 24 张斌, 阴秀丽, 吴创之, 等. 木粉水解残渣热解半焦结构及反应性研究[J]. 农业机械学报, 2010, 41(2): 87~92.  
Zhang Bin, Yin Xiuli, Wu Chuangzhi, et al. Study on structure and CO<sub>2</sub> gasification reactivity of acid hydrolysis residue char [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(2): 87~92. (in Chinese)