

低温等离子体生物质炼制技术

付小果, 陈洪章

中国科学院过程工程研究所 生物质炼制工程北京市重点实验室, 北京 100190

付小果, 陈洪章. 低温等离子体生物质炼制技术. 生物工程学报, 2014, 30(5): 743-752.

Fu XG, Chen HZ. Low temperature plasma technology for biomass refinery. Chin J Biotech, 2014, 30(5): 743-752.

摘要: 生物质炼制是世界各国的战略性研究方向。目前, 主要有汽爆、酸、碱等炼制技术, 而低温等离子体因具有独特的化学活性和高能量等优势而倍受青睐。本论文系统阐述了基于低温等离子体技术的生物质预处理、降解制糖、选择性功能改性、液化、气化等炼制技术的研究进展, 并探讨了低温等离子体生物质炼制的机理及其今后研究发展方向。

关键词: 生物质, 低温等离子体, 炼制技术

Low temperature plasma technology for biomass refinery

Xiaoguo Fu, and Hongzhang Chen

Beijing Key Laboratory of Biomass Refining Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: Biorefinery that utilizes renewable biomass for production of fuels, chemicals and bio-materials has become more and more important in chemical industry. Recently, steam explosion technology, acid and alkali treatment are the main biorefinery treatment technologies. Meanwhile, low temperature plasma technology has attracted extensive attention in biomass refining process due to its unique chemical activity and high energy. We systemically summarize the research progress of low temperature plasma technology for pretreatment, sugar platflow, selective modification, liquefaction and gasification in biomass refinery. Moreover, the mechanism of low temperature plasma in biorefinery and its further

Received: January 25, 2014; **Accepted:** March 31, 2014

Supported by: Special Funds of the Science and Technology Innovation Base for Beijing Key Laboratory of Biomass Refining Engineering (No. Z13111000280000), National Natural Science Foundation of China (No. 21206176), National Basic Research Program of China (973 Program) (No. 2011CB707401).

Corresponding author: Hongzhang Chen. Tel: +86-10-82544982; Fax: +86-10-82627071; E-mail: hzchen@ipe.ac.cn

生物质炼制工程北京市重点实验室 2013 年度科技创新基地培育与发展工程专项项目 (No. Z13111000280000), 国家自然科学基金 (No. 21206176), 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (No. 2011CB707401) 资助。

网络出版时间: 2014-04-09

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13345/j.cjb.140055.html>

development were also discussed.

Keywords: biomass, low temperature plasma, biomass refinery

进入 21 世纪,随着能源、资源、环境问题的日趋严峻,生物质炼制已经在全球被广泛接受并迅速发展,成为世界各国的战略性研究方向。相对于石油炼制而言,生物质炼制是以可再生生物质资源为原料,生产各种化学品、燃料和生物基材料等的新型工业模式。虽然生物质炼制有很多的积极因素,但真正全面的生物基经济时代还没有到来。实现生物基产品取代石油基产品产业化的关键是生物质炼制技术的突破^[1]。目前,主要的生物质炼制技术有汽爆处理、酸处理、碱处理等,在解除生物质抗降解屏障、提高酶解可及性等方面取得了进展,但仍存在环境、经济性等问题。随着全世界对生物质炼制的深入研究,新的生物炼制技术不断涌现,低温等离子体技术以其独特的化学活性和高能量成为具有前景的生物质炼制技术之一^[2]。

等离子体通常与固态、液态、气态并列,被称为物质的第四态,根据其体系的能量、温度和离子密度的不同,通常分为高温等离子体和低温等离子体。高温等离子体主要应用于能源领域的可控核聚变,而低温等离子体与现代工业关系更加密切^[3]。低温等离子体是指电子温度高而体系温度低的等离子体,其中电子温度可达 10 000 K 以上,而离子和原子之类重粒子温度可低到 300–500 K^[4]。电子与重粒子之间巨大的温度差异,具有两方面的作用,一方面,电子具有足够的能量使反应物分子激发、电离和解离,另一方面,体系得以保持低温乃至接近室温。在电极间高压电场的作用下,产生大量的高能粒子如电子、离子、分子、中性原子、

激发态原子、光子和自由基等,而粒子的总正负电荷数相等,宏观上呈电中性。低温等离子体空间富集的高活性粒子,具有如下特性^[2]: 1) 活性的气氛,高活性粒子在电场的作用下具有很高的动能以及内能,为化学反应提供了活化能,具备了化学反应的可能性; 2) 各向异性的高能流分布,本质上,等离子体是一种高温物质,电子温度可达数万度,但其受磁场作用,一方面可将其约束于局部区域,另一方面可控制其能流方向。基于上述特性,低温等离子体作为一项具有极强潜在优势的高新技术,受到了国内外相关学科界的高度关注^[5-8]。

生物基产品的生产过程即为物理化学作用下,生物质基质中化学键的断裂-解聚与新化学键的形成-聚合过程。由于低温等离子体中的绝大多数的活性粒子能量高于生物质原料中常见的化学键的键能(表 1)^[9],因此低温等离子体具有足够的能量断开生物质原料中的化学键,具备了与生物质基质发生聚合与解聚反应的可能性,在生物质炼制领域具有广阔的应用前景。以下将系统阐述基于低温等离子体技术的生物质的低温等离子体预处理、降解制糖、选择性功能改性、液化、气化等技术研究现状及存在的问题,并探讨低温等离子体生物质炼制机理,为生物质高效、清洁炼制提供一种新途径。

1 低温等离子体生物质炼制技术

1.1 生物质的低温等离子体预处理

生物质资源成分丰富、结构复杂,在进化过程中,形成了一系列抗降解的天然屏障^[10]。

表 1 等离子体活性粒子能量及生物质代表性化学键键能表

Table 1 Plasma particle energy and chemical bond energy of biomass

Particle	Energy (eV)	Chemical bond	Energy (eV)	Chemical bond	Energy (eV)
Free radicals, excited atoms/ molecules	$K_f=0.01-0.1$ $E=5-10$	C-H	3.2-4.7	C-O	0.95-3.0
Ion	1-100	C-N	2.9	C-C	2.6-5.2
Electronics	1-100	H-O	3.4-5.2	C=C	3.3-7.5
Ultraviolet rays	5-20	H-N	2.1-4.7	C≡C	8.4
		C=O	5.5	O-O	1.6-2.5

采用生物、物理和化学等方法改变或去除其结构和组成的屏障，是生物质资源高效炼制研究的重点^[11]。

采用氧气或空气低温等离子体产生的高能粒子撞击纺织棉纤维，取代常规的化学湿法加工工序。通过对纺织纤维或织物表面蜡质的刻蚀和基团的引入，使纤维表面附着物分子发生氧化分解反应(图 1)，分子链被切断并生成碳酸气和水而被去除，另有部分低分子被氧化，形成含有-OH、-COOH 等易溶于水的基团物质而被去除，解除纺织纤维角质层、果胶等形成的天然屏障^[12-13]。同样，可通过低温等离子体解除秸秆表面的角质、果胶等天然抗降解屏障，使其渗透性提高 10-100 倍，这将有助于秸秆等生物质资源的酶解转化。

笔者采用介质阻挡低温等离子处理玉米秸秆，处理条件为：常压， N_2 流量 0.5 L/min，处理功率为 200 W，处理时间为 30 s，处理后的玉米秸秆酶解率较未处理物料提高了 10.7%。Nadja 等^[14]采用 O_2 等离子体处理玉米秸秆酶解生产燃料乙醇，发现预处理物料中木质素的去除率达到 95%，纤维素酶解率达到 78%，乙醇产率可达理论产率的 52%，且预处理水洗物料对乙醇发酵不产生抑制。

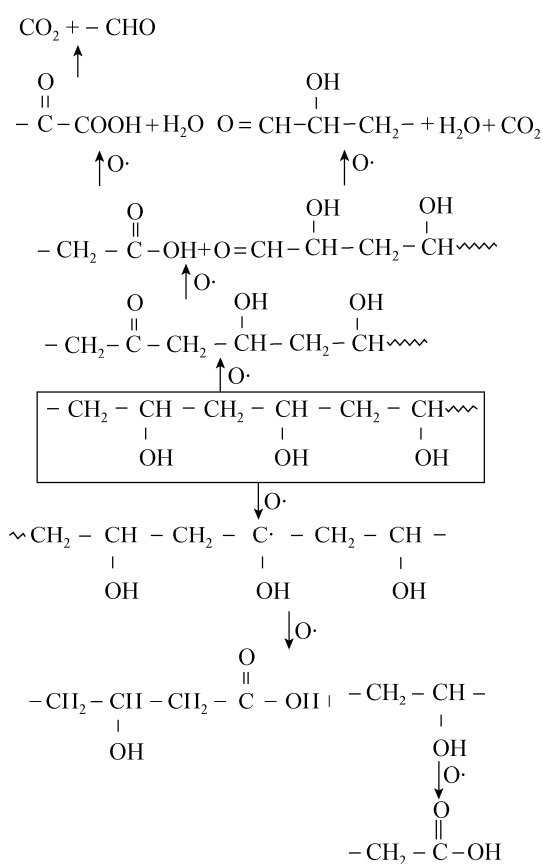
图 1 O_2 等离子体与纤维质原料氧化反应^[15]

Fig. 1 Oxidation reaction between O_2 plasma and biomass^[15].

另外，低温等离子体温度低，不会对菌种造成热损伤，而活性粒子浓度高，可以产生明

显的诱变效果，因此，低温等离子体也应用于生物质预处理/炼制过程微生物的选育、改造^[16]。李倩等^[17]比较了紫外、低温等离子体以及人工转录因子共 3 种方法对工业酿酒酵母 Sc4126 进行的改造效果，发现介质阻挡等离子体诱变，具有正突变率高且回复突变率低的优点。

1.2 生物质的低温等离子体直接降解制糖

采用水蒸汽等离子体处理秸秆等生物质^[18]，水蒸汽电离和解离形成 H^+ 等离子体鞘层，糖苷键上的氧原子受 H^+ 进攻，迅速发生质子化，糖苷键上的正电荷迅速转移，同时打开 C-O 键，形成碳正离子 C^+ ，并形成 -OH；在水分子作用下 C^+ 离子得到一个羟基-OH 后形成游离的葡萄糖残基。另外秸秆中的纤维素、半纤维素等可以与鞘层中的 H^+ 发生反应，生成原子氢自由基 H、纤维素自由基 Cell-O、Cell 和羟基自由基 OH，由此纤维素自由基在 H_2O 以及由其电离产生的自由基作用下，生成单糖产物。

生物质本身是一个超分子功能体，水蒸汽等离子体与秸秆等生物质反应生成单糖产物的过程，实现了生物质原料由高聚物到向低聚物的转化^[19-20]。与常规的酸处理相比，目前低温等离子体直接制糖技术得率还较低，处理 2 h，糖得率约为 50%，且单位质量产物糖的能耗达到 759.4 kJ/g^[2]。但该技术不使用酸、碱等强腐蚀性化学物质，反应过程无污染，对人体无伤害，对设备无腐蚀，整个工艺过程及其产物对环境友好。

1.3 生物质的等离子体改性

生物质的低温等离子体改性技术具有污染少、不损伤基体性能、高效、精确、所需能量

远比热化学反应低等诸多优点，广泛应用于生物质改性领域，如木材改性^[21]、纺织纤维改性^[15]、淀粉改性^[22]、木塑制备^[23]、生物质原料酶分子接触通道的改性等。生物质原料如木材、纺织纤维等离子体改性后，表面的化学组分和结构发生变化，产生大量的自由基，引入许多极性基团，从而使表面性能获得优化，如材料表面粗糙度增加、表面积增加、摩擦性能改变、亲水性变化、黏结性变化、表面化学成分变化、形成活化基团和新基团、表面能的变化、与外界物质的结合能增强、引入具有生物活性的分子或生物酶，提高其生物相容性等^[24-28](图 2)。

组分分离炼制技术是一种生物质行之有效的多组分综合炼制技术^[29]。不同于组分分离炼制技术，生物质的低温等离子体改性技术，发挥生物质原料基体功能的同时，赋予其特有的功能，是一种实现生物质原料功能的选择性炼制技术。组分分离是将原料中的各种功能分子先拆分，然后再进行转化的炼制技术，炼制过程可能造成不必要的能耗；而选择性炼制技术是利用原料中的一种或几种功能分子，在保持原料中功能性分子的活性同时改进与产品不适

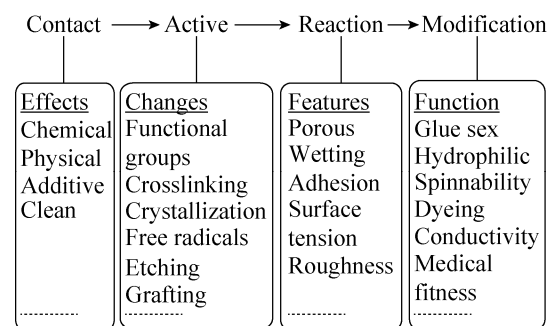


图 2 生物质基体的低温等离子体改性

Fig. 2 Modification of biomass with low temperature plasma.

应的一些功能,从而生产符合目标的生物基产品^[29]。上述生物质选择性炼制的过程从产品工程的角度出发,目的不仅在于获得几种产品,而是要以最少能耗、最佳效率、最大价值、清洁转化为目标,实现生物质作为新一代生物和化工产业主体原料的通用性^[30]。

1.4 生物质的等离子体液化

生物质液化制备液体燃料是生物质炼制的重要研究方向。目前的生物质液化工艺,主要是采取高温高压的方式,存在耗能高、成本高等缺点^[31]。而生物质的等离子体液化技术,因其在低温、常压、无催化剂条件下,即可以获得快速液态转化,引起了国内外的广泛关注^[32-33]。

张春梅等^[34]利用等离子体射流技术进行快速热解液化玉米秸秆粉的初步试验,在出口温度为 400–430 °C 时得到生物油,收率为 50%。王秋颖等^[35-36]采用介质阻挡放电等离子体技术对木屑、秸秆、稻壳等为代表的生物质进行液化研究,认为液化反应主要是自由基反应,包括自由基引发、自由基反应和电子碰撞引发的离解反应,气相系统中活性粒子主要为 H_2^+ 、 H^+ 、 O 、 CH_3 、 C_2H_2 和 C_2H 基。

目前,生物质等离子体液化技术的产品转化率还比较低,处于研究阶段,但该技术所拥有的反应速度快、条件温和、设备简单、产物性质稳定、低腐蚀性等一系列优点,为探索生物质液化及开发石油产品技术开拓了新思路,提供了新方法。

1.5 生物质的等离子体气化

常规生物质气化是引入含氧物质作为气化剂,将生物质中的碳水化合物转化为可燃气体,但存在焦油产率较高、燃气热值较低和合成气

净化困难等问题^[37],而等离子体气化技术很好地解决了上述问题,成为工业规模生物质转化工厂制备合成气的一个有效技术^[38]。

等离子体热解气化是利用等离子体提供的高焓和高升温速率的反应环境使生物质发生裂解反应^[39]。与传统热解气化相比,等离子体热解气化利于高温吸热反应发生,而且多种反应气氛(惰性、氧化或还原气体)使等离子体不仅提供热源,还能以不同反应介质参与反应,研究表明等离子体热解产物为固体残渣和气体,没有焦油存在^[40]。吴昂山等^[41]进行了纤维素的等离子体气化实验,表明在进料速率为 0.11 g/s 时,热解气中 H_2 和 CO 体积分数之和可达 95%,氢元素气相转换效率可达 93%。赵增立等^[42]以杉木粉为原料进行等离子体热解气化实验,结果表明 H_2 和 CO 的含量之和最高达 98%,且 H_2/CO 体积比大于 0.85;当加入水蒸气气化时, H_2 和 CO 的含量之和均在 96% 以上,且 H_2/CO 体积比为 0.90–1.15;随着水蒸气流量的增大,碳的气相转化率可接近 100%。

等离子体气化也应用于城市生活垃圾的资源化利用^[43]。2009 年夏初,美国垃圾处理业巨头废物管理公司(Waste Management)开始与 InEnTec 公司展开合作,将 InEnTec 公司的等离子体气化设备投入商业使用,它们在美国的佛罗里达、路易斯安那和加利福尼亚 3 个州建设大型试验工厂,每个工厂日处理垃圾的能力超过 1 000 t。

电能是低温等离子体技术的主要的能耗来源,Gomez 等^[44]报道了采用等离子体处理固体废弃物总成本约为 100 欧元/t,而电能消耗占处理成本的 60% (60 欧元/t 固体废弃物)。

利用等离子体技术进行生物质热转化利

用,是一项完全不同于常规热解气化的新工艺。由于等离子体能够提供一个高温、高能量的反应环境,不仅可大幅度提高反应速率,而且产生常温下不可能发生的化学反应。生物质中的高挥发性组分含量和氧含量,非常利于进行快速高温热解反应和化学合成气($\text{CO}+\text{H}_2$)的生成。另外生物质原料中的低 N、S 含量和等离子体气化气体中低含量的 CO_2 、 CH_4 等杂质,也大大降低了气体精制费用。

2 低温等离子体生物质炼制原理

对于大多数等离子体使用者而言,低温等离子体是一个“黑匣子”,其内部反应过程较难了解,因此就只能考虑“黑匣子”的输入-输出之间的关系。另外,在线的等离子体诊断技术的缺乏,导致一些非线性变化及不稳定性造成的重复性差的问题,也导致等离子体在生物质炼制过程作用规律研究的片面性,至今未形成一套系统的理论体系。因此,对低温等离子体生物质炼制机理研究处于百家争鸣的状态,不同的研究者提出了不同的见解。等离子体对生物质炼制规律的研究,属于等离子体与生物质领域的交叉学科,现有的研究往往将二者割裂,仅仅套用等离子体物理与化学的相关规律,如分子链降解理论、氧化理论、氢键理论、交联理论、臭氧化理论以及介电体理论等^[36,45-47]。

基于低温等离子体特性,结合多年生物质炼制研究基础,笔者简单总结低温等离子体生物质炼制原理见图 3,可概括为 3 步:1) 在低温等离子体的反应器电场中,高能电子作用于气体分子,气体分子在高电压电场中被加速而获得较高动能,在运动时必然会撞击到空间中的其他分子。被撞击的分子同时接收到部分能

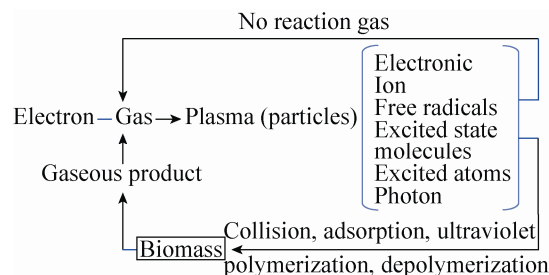


图 3 低温等离子体生物质炼制原理

Fig. 3 Mechanism of bio-refinery with low temperature Plasma.

量,成为激发态分子而具有活性;2) 激发态分子不稳定,又分解成自由基消耗吸收的能量,也可能离解成离子或保留其能量而停留于亚稳态;3) 在生物质原料炼制转化体系中,高能活性粒子通过辐射、离子流、中性粒子流作用于生物质原料,并在其上吸附、渗透,与生物质原料中相应的基团充分接触,发生交联、氧化等反应,完成生物质炼制过程。

低温等离子体生物质炼制过程中,高能电子仅在反应初始阶段起到了激发、离解作用,放电增强了自由基碎片的活性,引发了弹性碰撞及非弹性碰撞等一系列反应,形成终产物。因其电离后产生的电子平均能量在 1-10 eV,控制反应条件可以实现一般情况下难以实现的反应,或使速度很慢的化学反应变得快速。

3 结语

低温等离子体可提供一个高密度活性粒子、高能量的反应环境,在生物质炼制过程中体现了优于常规技术的一些特点,成为国内外研究的热点。2009 年,等离子体裂解煤制乙炔等项目列入国家 863 计划,虽然在高压电源能效、气固高效混合以及反应器的放大等关键技术方面还有待突破^[48],但在新疆天业集团建立

的 2 MW 反应装置上,充分证实了等离子体液化过程的经济可行性,生产每吨乙炔比电石水解法综合能耗降低 30%,原煤消耗降低 50%,能量和物料的综合利用是该过程经济性的保证。

随着等离子体技术的进一步发展,它与生物质工程科学的交叉融合必将更加深入,今后低温等离子体生物质炼制研究可从以下几方面入手:

1) 加强低温等离子体生物质炼制机理的研究,解析低温等离子体对生物质原料物理、化学变化的原因和机理,同时控制好外界条件,保证低温等离子体技术稳定有效地实施。

2) 基于生物质原料的特性,开展低温等离子体生物质炼制过程的诊断和在线监测技术,深入了解低温等离子体生物质炼制的全过程。

3) 以连续性、稳定性、经济性为目标,研制适用于生物质炼制的常压低温等离子体反应器,提高高压电源能效,强化气固高效混合效率,促进低温等离子体技术生物质炼制的工业化应用。

4) 将低温等离子体技术与其他生物质炼制技术相结合,设计合理的工艺流程,发挥低温等离子体清洁、高能量反应优势。

5) 拓展低温等离子体技术在生物质原料预处理、生物基材料、生物基燃料、生物基化学品等领域的研究,实现低温等离子体在生物质炼制的全过程应用。

REFERENCES

- [1] Chen HZ, Ma LT. Breakthroughs in key technologies and prospects of the biomass industry. *J Eng Stu*, 2012, 4(3): 237-244 (in Chinese).
陈洪章, 马力通. 生物质产业关键技术突破与产业前景. *工程研究-跨学科视野中的工程*, 2012, 4(3): 237-244.
- [2] Song CL. Method of hydrolyzing corn stalk into sugars with micro-stream discharge plasma [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2010 (in Chinese).
宋春莲. 微流注放电玉米秸秆水解制备糖类化合物[D]. 大连: 大连海事大学, 2010.
- [3] Jiang N. Low temperature plasma research in China (I). *Physics*, 2006, 35(2): 130-139 (in Chinese).
江南. 我国低温等离子体研究进展 (I). *物理*, 2006, 35(2): 130-139.
- [4] Boyd TJM, Sanderson JJ. *The Physics of Plasmas*. UK: Cambridge University Press, 2004: 7-10.
- [5] Hyun-Ha Kim. Nonthermal Plasma Processing for air-pollution control: a historical review, current issues, and future prospects. *Plasma Process Polym*, 2004, 1(2): 91-110.
- [6] Zhang LH, Xu CB, Champagne P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energ Convers Manage*, 2010, 51(5): 969-982.
- [7] Yang Y, Huang BC, Ye DQ. Surface modification of porous materials by non-thermal plasma. *Chem Ind Engin Prog*, 2008, 27(11): 1760-1763 (in Chinese).
杨岳, 黄碧纯, 叶代启. 低温等离子体对多孔材料的表面改性研究进展. *化工进展*, 2008, 27(11): 1760-1763.
- [8] Chen HZ. *Process Engineering in Plant-based Products*. New York: Science Publishers, 2009: 67-107.
- [9] Meng YD, Zhong SF, Xiong XY. Advances in applied low-temperature plasma technology. *Physics*, 2006, 35(2): 140-146 (in Chinese).
孟月东, 钟少锋, 熊新阳. 低温等离子体技术应用研究进展. *物理*, 2006, 35(2): 140-146.
- [10] Qu YB, Wang LS. Recalcitrance of biomass and the scientific aspects of bio-refining. *Chin Basi Sci*, 2009, 11(5): 55-58 (in Chinese).
曲音波, 王禄山. 生物质的抗降解性及其生物炼制中的科学问题. *中国基础科学*, 2009, 11(5): 55-58.

- [11] Chen HZ. Gas Explosion Technology and Biorefinery. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 8–9 (in Chinese).
陈洪章. 气相爆破技术与生物质炼制. 北京: 化学工业出版社, 2013: 8–9.
- [12] Tian LQ, Lou SF, Shi YJ, et al. Pectinase scouring of cotton fabric combined with atmospheric pressure plasma pretreatment. Dyeing & Finish, 2012, 38(16): 1–5 (in Chinese).
田利强, 娄少峰, 史溢君, 等. 棉织物的常压等离子体预处理-果胶酶精练. 印染, 2012, 38(16): 1–5.
- [13] Tian LQ, Nie HL, Chatterton NP, et al. Helium/oxygen atmospheric pressure plasma jet treatment for hydrophilicity improvement of grey cotton knitted fabric. Appl Surf Sci, 2011, 257(16): 7113–7118.
- [14] Nadja SJ, Zsófia K, Anna BT, et al. Plasma-assisted pretreatment of wheat straw for ethanol production. Appl Biochem Biotech, 2011, 165(3/4):1010–1023.
- [15] Chen JR. Application in Textile Printing and Dyeing of Plasma Cleaning Technology. Beijing: Chinese Textile Press, 2005: 57–69 (in Chinese).
陈杰榕. 等离子体清洁技术在纺织印染中的应用. 北京: 中国纺织出版社, 2005: 57–69.
- [16] Li HP, Li G, Bao CY, et al. The breeding device using atmospheric pressure low temperature plasma: China, ZL200820079382.1. 2009-01-28 (in Chinese).
李和平, 李果, 包成玉, 等. 大气压低温等离子体育种装置: 中国, ZL200820079382.1. 2009-01-28.
- [17] Li Q, Zhao XQ, Kim JS, et al. Comparison of three approaches to breed industrial *Saccharomyces cerevisiae* strains with improved ethanol tolerance. Chin J Biotech, 2013, 29(11): 1672–1675 (in Chinese).
李倩, 赵心清, Kim JS, 等. 三种选育高乙醇耐受性工业酿酒酵母方法的比较. 生物工程学报, 2013, 29(11): 1672–1675.
- [18] Song CL, Zhang ZT, Chen WY, et al. Converting cornstalk into simple sugars with high-pressure nonequilibrium plasma. IEEE T Plasma Sci, 2009, 37(9): 1817–1824.
- [19] Song CL, Zhang ZT, Chen WY, et al. Splitting reaction of corn stalk powder in discharged plasma. J Chem Ind Eng. 2009, 60(8): 2046–2053 (in Chinese).
宋春莲, 张芝涛, 陈文艳, 等. 玉米秸秆粉料在放电等离子体中的裂解反应. 化工学报, 2009, 60(8): 2046–2053.
- [20] Song CL, Zhang ZT, Bai MD, et al. Technology of producing sugar from solid corn stalk powder by tiny disembovement discharge under environmental-friendly conditions. Mod Chem Ind, 2008, 28(7): 39–42 (in Chinese).
宋春莲, 张芝涛, 白敏冬, 等. 绿色友好条件下微流注放电固态玉米秸秆制糖技术研究. 现代化工, 2008, 28(7): 39–42.
- [21] Cui HW, Du GB. Advances in plasma modification of wood. World Forest Res. 2008, 21(1): 51–55 (in Chinese).
崔会旺, 杜官本. 木材等离子体改性研究进展. 世界林业研究, 2008, 21(1): 51–55.
- [22] Zeng XM, Xiong JY, Zhou L, et al. Research progress of low temperature plasma on preparation of modified starches. Sci Technol Food Ind, 2012, 33(10): 442–444 (in Chinese).
曾晓漫, 熊家艳, 周璐, 等. 低温等离子体制备变性淀粉的研究进展. 食品工业科技, 2012, 33(10): 442–444.
- [23] Mei CT, Zhou XB, Zhu KA, et al. Interfacial modification of rice straw-HDPE composite with plasma treatment. J Nanjing Forest Univ: Natl Sci Ed, 2009, 33(6): 1–5 (in Chinese).
梅长彤, 周绪斌, 朱坤安, 等. 等离子体处理对稻秸/聚乙烯复合材料界面的改性. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2009, 33(6): 1–5.
- [24] Yang XH, Tang LJ, Zhang R, et al. Review on progress of crop straws surface modification. J Nanjing Forest Univ: Natl Sci Ed, 2013, 37(3): 45–50 (in Chinese).
杨雪慧, 汤丽娟, 章蓉, 等. 农作物秸秆表面改性处理的研究进展. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2013, 37(3): 45–50.

- 学版, 2013, 37(3): 45–50.
- [25] Yu HY, Liu LQ, Zhao QT, et al. Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SMBR: air plasma treatment. *J Membr Sci*, 2008, 311(1/2): 216–224.
- [26] Arpanaei A, Winther Jensen B, Theodosiou E. et al. Surface modification of chromatography adsorbents by low temperature low pressure plasma. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(44): 6905–6916.
- [27] Fernández A, Thompson A. The inactivation of *Salmonella* by cold atmospheric plasma treatment. *Food Res Int*, 2012, 45(2): 678–684.
- [28] Yu HY, Xie YJ, Hu MX, et al. Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling property in MBR: CO₂ plasma treatment. *J Membrane Sci*, 2005, 254(1/2): 219–227.
- [29] Chen HZ, Fu XG. Material refining technology system for fermentation industry. *Biotechnol Business*, 2013, 1: 1–5 (in Chinese).
陈洪章, 付小果. 发酵工业原料炼制技术体系. *生物产业技术*, 2013, 1: 1–5.
- [30] Chen HZ, Qiu WH, Xing XH, et al. Development of the biomass material refining process for the next generation biological and chemical industries. *Chin Basi Sci*, 2009, 11(5): 32–37 (in Chinese).
陈洪章, 邱卫华, 邢新会, 等. 面向新一代生物及化工产业的生物质原料炼制关键过程. *中国基础科学*, 2009, 11(5): 32–37.
- [31] Lu RR, Shang H, Li J. Research progress on biomass pyrolysis technology for liquid oil production. *Biomass Chem Eng*, 2010, 44(3): 54–59 (in Chinese).
路冉冉, 商辉, 李军. 生物质热解液化制备生物油技术研究进展. *生物质化学工程*, 2010, 44(3): 54–59.
- [32] Lupa CJ, Wylie SR, Shaw A, et al. Experimental analysis of biomass pyrolysis using microwave-induced plasma. *Fuel Process Technol*, 2012, 97: 79–84.
- [33] Denes FS, Manolache S. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. *Prog Polym Sci*, 2004, 29(8): 815–885.
- [34] Zhang CM, Liu RH, Yi WM, et al. Experiment on plasma pyrolysis of corn stalk for liquid fuel. *Trans Chin Soc Agri Machine*, 2009, 40(8): 96–99 (in Chinese).
张春梅, 刘荣厚, 易维明, 等. 玉米秸秆等离子体热裂解液化实验. *农业机械学报*, 2009, 40(8): 96–99.
- [35] Wang QY, Gu F. Biomass liquefaction by dielectric barrier discharge plasma. *Trans Chin Soc Agri Eng*, 2010, 26(2): 290–294 (in Chinese).
王秋颖, 顾璠. 介质阻挡放电等离子体生物质的液化. *农业工程学报*, 2010, 26(2): 290–294.
- [36] Wang QY, Gu F. Mechanism analysis of multiphase mediums interaction of solid fuels liquefaction by dielectric barrier discharge plasma. *J Southeast Univ: Natl Sci Ed*, 2010, 40(4): 800–804 (in Chinese).
王秋颖, 顾璠. DBD 固体燃料液化多相介质作用机理分析. *东南大学学报: 自然科学版*, 2010, 40(4): 800–804.
- [37] Gao NB, Li AM, Qu Y. Review on biomass gasification and its influencing factors. *Chem Ind Eng Prog*, 2010, 29: 52–57 (in Chinese).
高宁博, 李爱民, 曲毅. 生物质气化及其影响因素研究进展. *化工进展*, 2010, 29: 52–57.
- [38] Tang L, Huang H. Biomass gasification using capacitively coupled RF plasma technology. *Fuel*, 2005, 84(16): 2055–2063.
- [39] Steinberg M. Conversion of fossil and biomass fuels to electric power and transportation fuels by high efficiency integrated plasma fuel cell (IPFC) energy cycle. *Hydrogen Energy*, 2006, 31(3): 405–411.
- [40] Wang Q, Yan BH, Jin Y, et al. Investigation of dry reforming of methane in a dielectric barrier discharge reactor. *Plasma Chem Plasma Process*, 2009, 29(3): 217–228.
- [41] Wu AS, Nie Y, Sun YP, et al. Gasification performance of cellulose in horizontal plasma jet reactor. *Chem Eng*, 2010, 38(12): 80–84 (in

- Chinese).
- 吴昂山, 聂勇, 孙艳朋, 等. 纤维素在等离子体射流水平床内热解气化特性. 化学工程, 2010, 38(12): 80–84.
- [42] Zhao ZL, Li HB, Wu CZ, et al. The study on the plasma gasification of biomass. *Acta Eng Solaris Sin*, 2005, 26(4): 468–472 (in Chinese).
- 赵增立, 李海滨, 吴创之, 等. 生物质等离子体气化研究. 太阳能学报, 2005, 26(4): 468–472.
- [43] Ed Dodge, Tan YJ. Plasma gasification and its application in municipal solid waste treatment. *Chin Environ Protection Ind*, 2010, 10: 59–61 (in Chinese).
- Ed Dodge, 谭亚军. 等离子气化技术在垃圾处理中的应用. 中国环保产业, 2010, 10: 59–61.
- [44] Gomez E, Amutha Rani D, Cheeseman CR, et al. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: a critical review. *J Hazard Mater*, 2009, 161(2/3): 614–626.
- [45] Bai XY, Zhang ZT, Bai MD, et al. Non-equilibrium plasma chemistry at high pressure and its application. *Physics*, 2000, 29(7): 404–410 (in Chinese).
- 白希尧, 张芝涛, 白敏冬, 等. 高压非平衡等离子体化学及应用基础研究. 物理, 2000, 29(7): 404–410.
- [46] Chen JR. *Low Temperature Plasma Chemistry and Its Application*. Beijing: Science Press, 2001: 7–14 (in Chinese).
- 陈杰璐. 低温等离子体化学及其应用. 北京: 科学出版社, 2001: 7–14.
- [47] Itikawa Y. *Molecular processes in plasmas: collisions of charged particles with molecules*. Springer Berlin Heidelberg, 2007: 155–185.
- [48] Wu CN, Yan BH, Zhang L, et al. Analysis of key techniques and economic feasibility for one-step production of acetylene by coal pyrolysis in thermal plasma reactor. *CIESC J*, 2010, 61(7): 1636–1644 (in Chinese).
- 吴昌宁, 颜彬航, 章莉, 等. 热等离子体裂解煤一步法制乙炔关键技术及过程经济性分析. 化工学报, 2010, 61(7): 1636–1644.

(本文责编 陈宏宇)