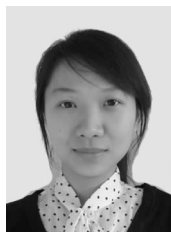


木质素对 H_3PO_4 法活性炭孔隙结构的影响



WANG Yang

王 洋, 刘守新*

(东北林业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要: 以杨木、落叶松木、麻秆屑为原料,采用乙酸-亚氯酸钠法对原料进行脱木质素处理,研究木质素对 H_3PO_4 法活性炭孔隙结构的影响。通过物理吸附仪测定活性炭的比表面积和孔结构,利用碘值和亚甲基蓝吸附分析其吸附性能;采用 TG/DTG 分析原料去除木质素前后热解过程。结果表明,除去木质素后活性炭的比表面积、总孔容、外表面积变小;微孔孔容、微孔比表面积增加,木质素的去除有利于微孔的形成;碘吸附量增加,亚甲基蓝吸附量下降。除去木质素后的原料耐热性和热稳定性均下降。

关键词: 木质素;磷酸;活性炭;孔结构

中图分类号:TQ351;TQ 424

文献标识码:A

文章编号:0253 - 2417(2011)03 - 0033 - 06

Influence of Lignin on the Pore Structure of Activated Carbon by H_3PO_4 Activation

WANG Yang, LIU Shou-xin

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Effect of lignin on the porous properties of activated carbon produced by H_3PO_4 activation has been investigated using sawdusts of poplar, larch and flax as starting materials. Lignin was removed by acetic acid-sodium chlorite method. The surface area and pore structure of obtained activated carbon were analyzed by H_2 -TPD. The adsorption properties were identified by iodine and methylene blue adsorption. Thermal behavior of the raw material was compared with the product after lignin removal by TG/DTG analysis. The results showed that with removal of lignin, the BET surface area, total pore volume and external surface area of activated carbon were decreased. Removal of lignin from wood materials was beneficial for the increment of micropore volume and surface area of micropore in activated carbon. The results of iodine and methylene blue adsorption were also demonstrated. Thermogravimetric results showed that the thermostability of raw material was decreased after removal of lignin.

Key words: lignin; phosphoric acid; activated carbon; pore structure

活性炭(AC)是一种具有特殊微晶结构、发达孔隙结构、巨大比表面积和较强吸附能力的含碳材料^[1]。由于受环境和原料来源的制约使非化石资源为原料制备 AC 成为研究的热点。而农林废弃物的再利用具有环境友好及资源合理化的优势,因此其开发利用具有显著趋势。以农林废弃物为原料制备 AC 受到了国内外学者的广泛关注^[2]。农林废弃物主要是以木质纤维素原料为主,主要成分是纤维素、半纤维素和木质素^[2-3]。以木质纤维素原料为基础的 AC,在炭化过程中,纤维素、半纤维素、木质素分别在不同的温度下热解,并且热解速率也不尽相同;在炭化的最终阶段,它们各自的得率及热解程度引起的炭结构重排也对 AC 的孔结构和吸附性能起了重要作用。有研究表明 AC 的孔结构不仅与炭化、活化过程有关,而且与原料的组成结构有关^[1-4]。Wan 等^[5]分别以棕榈壳和椰壳为原料在相同的活化条件下制备活性炭,结果表明,棕榈壳活性炭的比表面积、总孔容比椰壳活性炭的大,Wan 认为这是由于原料中的木质素、纤维素和半纤维素含量组成不同,进而产生的影响。Khezami 等^[6]分别以木质素、纤维素、半纤维素为原料制备 AC,经分析,AC 的孔隙结构差别极大。关于木质纤维素原料中各组分对 AC

收稿日期:2010 - 12 - 23

基金项目:高等学校博士点科研基金(20100062110003);中央高校基本科研业务费专项基金资助(DL09DB01)

作者简介:王 洋(1985 -),女,黑龙江七台河人,硕士,主要从事炭材料研究

* 通讯作者:刘守新,博士生导师,研究领域为炭材料;E-mail:liushouxin@126.com。

孔结构的影响尚存争议。本研究选取不同农林废弃物为原料进行去木质素处理,通过 H_3PO_4 活化制备 AC,以物理吸附仪测定活性炭的比表面积和孔结构,利用碘吸附值和亚甲基蓝吸附值分析其吸附性能;采用 TG/DTG 分析原料去除木质素前后热解过程。从原料方面来阐述木质素对 AC 孔隙结构的影响,将对选择合适原料制备具有特定孔隙结构的 AC 具有指导意义。

1 材料与方法

1.1 原料

实验选取:杨木、落叶松木、麻秆木屑为原料。将原料木屑粉碎至粒径小于 0.1 mm 的碎末。

1.2 乙酸-亚氯酸钠法除木质素

精确称取 5 g 试样,用滤纸包好,并用线扎住,置于索氏抽提器中,加入苯醇混合液,置沸水浴中抽提 6 h,将抽提次数控制为每小时 4 次。将已抽出树脂的试样移入锥形瓶中,加入 65 mL 蒸馏水,30 滴乙酸及 1.5 g 亚氯酸钠,放在 75 °C 恒温水浴中加热振荡 1 h。1 h 后不必等溶液冷却,重复上述操作,摇匀,继续在恒温水浴中振荡,如此反复直至试样变白^[7],再用蒸馏水洗涤不呈酸性为止,冷却。杨木、落叶松木、麻秆所制备的活性炭将用 AC_{PO} 、 AC_{LA} 、 AC_{FL} 标示;经过处理的原料制得的活性炭将采用 AC_{POH} 、 AC_{LAH} 、 AC_{FLH} 标示。

1.3 活性炭的制备

选取 H_3PO_4 为活化剂,浸渍比选取为 1:1。将已称量好的原料装入不锈钢水平管式反应器(直径 24.2 cm、长度 34.9 cm)中,以 30 mL/min 速度通入氮气,室温下升温速率控制在 8 °C/min 以内,升温至 500 °C 活化 90 min,待活化完全后,至试样冷却停通氮气,倒出产物转入蒸馏水中浸泡 2 h,加热煮沸 1 h,重复水洗,直至 pH 值 7 时,于 105 °C 干燥 12 h 得到产物。

1.4 表征

利用 ASAP2020 物理吸附仪测定活性炭的比表面积及孔容孔径,采用低温液氮(77 K)吸附法,相对压力(P/P_0)范围 0.01~1.00,所有样品测试前在 300 °C 脱气 10 h。活性炭吸附性能检测,碘吸附值、亚甲基蓝吸附值的测定方法依照国家标准《木制活性炭试验方法 GB/T 12496.2 - 12496.7 - 1999》进行^[8];利用德国 NETZSCH 公司生产的 TG209-F3-Tarsus 型热重分析仪对样品进行分析,将杨木、落叶松木、麻秆屑及除去木质素处理后的样品分别以浸渍比 1:1 与 H_3PO_4 浸渍 8 h 后进行热分析;热重分析温度范围为 50~700 °C。

2 结果与讨论

2.1 孔结构分析

图 1 是不同样品在处理前后的吸附-脱附等温线。从图 1(a)中可以看出,该等温线是典型的 IV 型等温线,AC 在 $P/P_0 < 0.1$ 时(P_0 是氮气的饱和蒸汽压; P 是吸附平衡时的压力),吸附等温线类似 Henry 吸附等温线,说明有微孔的存在;随着压力的增加又由多层吸附逐渐产生毛细凝聚,有一个典型的滞后环,表明有较小孔径的中孔存在,且分布较广^[9]。从图中可以看出, AC_{PO} 的吸附量比 AC_{POH} 的大,说明 AC_{PO} 的孔容比较大,与总孔容测试的结果符合;同时 AC_{PO} 在 $P/P_0 = 0.4$ 时出现滞后环,而 AC_{POH} 在 $P/P_0 = 0.18$ 就开始出现滞后环,说明 AC_{PO} 在处理后有更多的小孔径的孔结构形成。从图 1(b)中看出,该等温线是典型的 IV 型等温线,同 AC_{PO} 有类似的结果。在经过处理后, AC_{LAH} 的滞后环也发生相对于 AC_{LA} 的前移,表明有更多小孔径的孔结构,可能是因为木质素的去除有利于小孔径孔结构的形成^[10]。根据 IUPAC 对滞后环的形状分类,可知本实验中制备的 AC 都为口小腹大的“墨水瓶”孔。

从图 1(c)中看出, AC_{FL} 在 $P/P_0 < 0.1$ 时,表现出微孔的特征;而 $P/P_0 = 0.15$ 时就开始出现滞后环,说明中孔孔径分布范围较广;且在较高的相对压力下($P > 0.96$),氮气吸附量有阶跃增加,意味着孔的尺寸较大,有大孔存在且分布较窄^[11]。经过去除木质素处理,在较低的相对压力下,其斜率增大,说明微孔数量增加,且中孔区比较平缓,中孔数量减小,说明去除木质素有利于小孔径的形成。

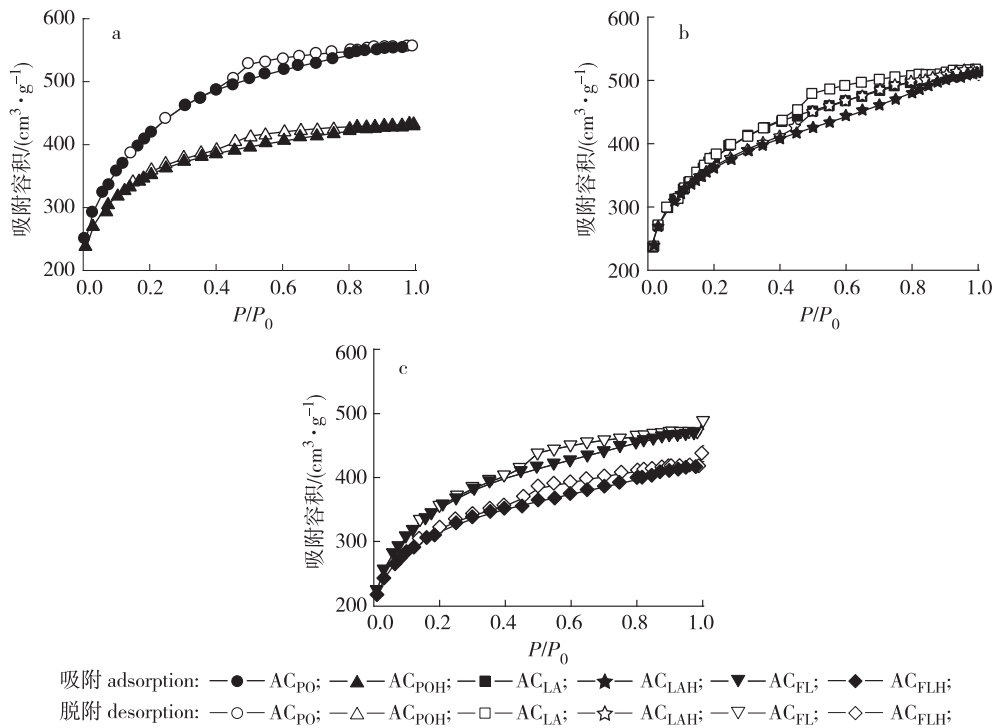


图 1 样品的吸附-脱附等温线

Fig. 1 Adsorption-desorption isotherms of samples

3 种木材的组分见表 1,由表中数据可知杨木、落叶松、麻秆的木质素质量分数分别为 20.24 %、28.13 %、15.42 %,占有较大的比例。木质素的结构十分复杂,是由多个苯丙烷结构单元组成,通过 C—O 或 C—C 化学键连接而成的交联网状的一种异质多晶天然高分子聚合物。研究发现,木质素与纤维素结构单元之间的联接方式较多^[12]。本实验通过乙酸-亚氯酸钠法使木质素分子中的醚键发生断裂与纤维素和半纤维素结构分离,并以盐的形式溶解在水中。在 AC 成孔过程中,纤维素和半纤维素结构经过炭活化后最终成为支撑活性炭的炭骨架结构,而木质素穿插在炭骨架结构中^[13],通过除去木质素后,使未经过活化的原料具有很多小孔隙,经过 H₃PO₄ 活化后产生了更发达的微孔孔隙结构。而未经处理的原料中含有木质素,木质素中含有大量的含氧官能团,含氧官能团在不同的温度下发生断裂,反应活性高;在活化初期,较低温度时木质素中低相对分子质量的官能团发生断裂;随着活化温度的升高,复杂的炭结构发生活化反应并会产生炭骨架的重排,过程中大量有机组分以气体的形式逸出^[6]。木质素的热解过程是在一个宽广的温度区域内,在活化过程完成时,木质素并没有完全热解,原料天然的微小孔隙没有形成,导致未经处理的原料微孔比表面积和微孔孔容比处理后的样品小^[6]。

表 1 原料组分分析

Table 1 Analysis of component of raw materials

原料 raw materials	木质素/% lignin	综纤维素/% holocellulose	纤维素/% cellulose	半纤维素/% hemicellulose
杨木 poplar	20.24	78.94	43.67	35.27
落叶松 larch	28.13	68.77	42.93	25.84
麻秆 flax	15.42	67.84	49.05	18.79

表 2 是处理前后不同原料制得活性炭的孔结构数据。从表中可看出 AC_{POH}、AC_{LAH}、AC_{FLH} 的 BET 比表面积、总孔容与 AC_{PO}、AC_{LA}、AC_{FL} 相比均有不同程度下降。AC_{PO} 的 BET 比表面积和总孔容最大,分别可达 1 510.4 m²/g 和 0.85 cm³/g,而 AC_{POH} 的 BET 比表面积和总孔容分别为 1 236.3 m²/g 和 0.67 cm³/g。AC_{FLH} 的 BET 比表面积和总孔容最小,分别为 1 106.1 m²/g 和 0.64 cm³/g。外表面积也呈下降趋势,经过处理后的外表面积有 200~500 m²/g 的降低。这可能与木质素的去除可导致木材的热稳

定性下降有关^[12]。

与 BET 比表面积、外表面积、总孔容下降趋势相反的是,去除木质素后原料所得 AC 的微孔面积、微孔孔容都有上升。 AC_{PO} 、 AC_{LA} 、 AC_{FL} 的微孔面积在 $220.8\sim 334.7\text{ m}^2/\text{g}$ 之间,经过处理后,其微孔面积上升到 $406.2\sim 494.5\text{ m}^2/\text{g}$ 。 AC_{PO} 微孔孔容变化最大,由 $0.08\text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到 $0.22\text{ cm}^3/\text{g}$ 。在 AC 制备过程中,原料组成影响 AC 孔隙结构^[2]。由此表明:木质素的去除有利于微孔的形成。

由表 2 中可看出,经过除木质素后平均孔径都有略微的下降,以 AC_{PO} 下降的最为显著。分析认为,通过除去木质素使得原料中天然的小孔隙形成,经过 H_3PO_4 活化后更易形成发达的微孔孔隙结构。微孔孔隙结构发达,导致平均孔径变小,说明去除木质素有利于小孔径的形成。

2.2 吸附性能

不同种木材及其脱除木质素后原料制得活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值亦见表 2。碘的分子运动直径为 $0.56\sim 1.01\text{ nm}$ ^[14],碘吸附值的大小可以直接反映出活性炭微孔数量。原料未经处理制得的 3 种活性炭的碘吸附值集中在 $700\text{ mg}/\text{g}$ 左右, AC_{FL} 的碘吸附值最低为 $712.34\text{ mg}/\text{g}$, AC_{PO} 碘吸附值最高为 $723.12\text{ mg}/\text{g}$ 。由表可发现,原料脱除木质素后制得的 AC 碘值明显增大,说明经过处理后的 AC 微孔数量增加,趋势与前面孔结构中的微孔比表面积的变化一致。亚甲基蓝的分子运动直径为 $1.09\sim 2.02\text{ nm}$,亚甲基蓝吸附值是评价活性炭中孔结构的有效手段^[14]。经过除木质素处理后的 AC 亚甲基蓝吸附值有一定的降低,表明活性炭的中孔数量下降^[15]。结合碘吸附值的变化,表明经过木质素去除后的样品的微孔数量增加,中孔数量下降。

表 2 样品的物理和化学性质
Table 2 Physical properties of AC samples

样品 samples	微孔面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) S_{mic}	外表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) S_{ext}	BET 比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) S_{BET}	微孔孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) V_{mic}	总孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) V_{t}	平均孔径/nm D_p	碘吸附值/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) iodine adsorption	亚甲基蓝吸附/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) methylene blue adsorption
AC_{PO}	220.8	1289.5	1510.4	0.0813	0.8539	2.27	723.12	180.04
AC_{POH}	494.5	741.8	1236.3	0.2191	0.6651	2.15	830.56	160.20
AC_{LA}	281.3	1070.5	1351.8	0.1134	0.7956	2.35	718.66	195.20
AC_{LAH}	419.3	858.9	1278.2	0.1815	0.7835	2.25	819.37	175.30
AC_{FL}	334.7	915.8	1250.4	0.1407	0.7236	2.32	712.34	187.20
AC_{FLH}	406.2	699.9	1106.1	0.1801	0.6399	2.31	821.68	173.10

2.3 热重分析

图 2 是不同样品在处理前后的热重分析曲线图,由图 2(a)可以看出,杨木(PO)在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,有 3.54% 的质量损失,这可能是由于样品中水分以及挥发性物质的去除^[16]。在 $150\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 时质量开始出现大量烧失, $177\text{ }^\circ\text{C}$ 时烧失速率达到最大值,烧失量达 11.4% ,DTG 曲线在此阶段有一强吸热效应峰;经过处理的杨木在 $150\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内其烧失量比未经处理的大,在 $177\text{ }^\circ\text{C}$ 时,烧失量可达 15% ,此阶段内 DTG 曲线的吸热效应峰更强。这可能是由于在这段温度内样品发生了热解反应,磷酸分子部分脱水聚合生成焦磷酸、偏磷酸等物质,并形成基于乱层石墨结构的初始孔隙^[17],而处理过的杨木由于木质素的去除导致耐热性下降,烧失的更多。杨木与经过处理的杨木在 $300\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 宽大的温度区间内均出现了大量质量损失,在 $587\text{ }^\circ\text{C}$ 时烧失速率达到最大值,烧失量分别达到了 40.2% 和 48.4% ;且在 DTG 曲线中均有一放热吸收峰,处理过的放热吸收峰强度要更高。此阶段内失重可能是在此温度区间内发生活化作用及缩合磷酸物质的挥发分解而造成。活化反应是由于在氧的参与下活化剂 H_3PO_4 有选择性的缓慢侵蚀炭体,造就发达的微细孔^[13]。随着温度的继续升高,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 之后,处理前后杨木再次出现质量烧失,失重原因可能是更多的挥发性物质分解以及孔隙结构的坍塌导致活化剂气化逸出后产生的损失,同时也有文献^[18]指出在活化区间内产生焦油等物质经气化反应损失掉;最大烧失量分别可达 45% 和 55% ,经过处理的杨木烧失量要高出 10% ,说明经过除木质素处理后热稳定性极大的下降,这与文献中^[13]所报道的结论是一致的。杨木的 DTG 曲线更趋于接近基线,而处理过

的杨木在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 附近又有一吸热反应峰,发生热解反应。分析可能是除去木质素后,AC 耐高温和热稳定能力的下降;原来可以保护炭结构的物质逐渐气化逸出,孔隙结构发生坍塌,炭物质就会更快的烧失^[19-21]。这与前面所得出经过除木质素处理后的 AC 比表面积和总孔容都发生降低的结论是符合的。

图 2(b)为落叶松木(LA)未经处理和处理后样品的热重曲线对比图。在 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内,落叶松与处理过的落叶松都有热损失,可能是由于样品中水分及挥发物受热分解^[22]。随着温度的升高,发生热解反应,在 $250\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 时烧失加剧。 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以后再次发生热损失,落叶松的 DTG 曲线趋于基线。落叶松的 TG 与 DTG 曲线与杨木有相似的结果,处理过的落叶松的烧失率和总烧失量都要比落叶松原料的大。

图 2(c)为麻秆(FL)未经处理和处理后样品的热重曲线对比图。麻秆与处理过的麻秆原料其热解过程基本是一致的。与上述样品类似的是处理过的麻秆的烧失率和总烧失量都要比麻秆的大。分析可能由于木质素的去除,AC 耐高温和热稳定性下降,可以保护炭结构的物质逐渐气化逸出,孔隙结构发生坍塌,炭物质就会更快的被烧失。

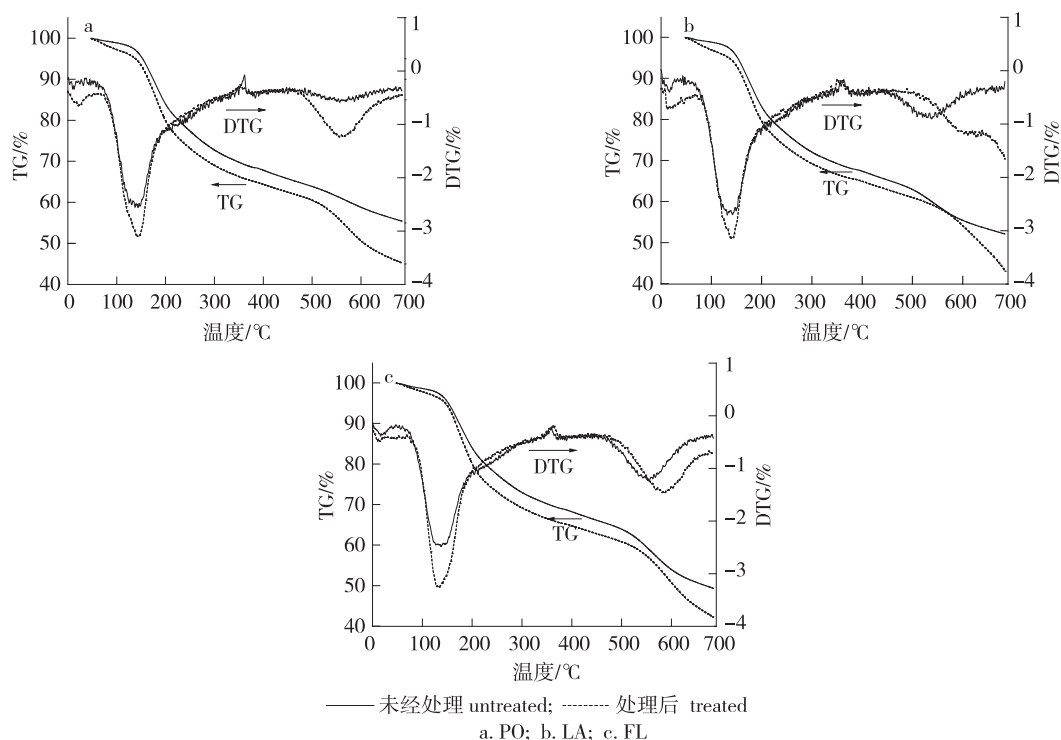


图 2 不同样品在处理前后的热重分析曲线图
Fig. 2 TG and DTG thermograms of samples

3 结论

3.1 研究选取杨木、落叶松木、麻秆屑为原料,采用乙酸-亚氯酸钠法对活性炭原料进行脱木质素处理,通过 H_3PO_4 活化法制备活性炭,讨论木质素对 H_3PO_4 法活性炭孔隙结构的影响。除木质素后活性炭微孔孔径、微孔比表面积增加,碘吸附量增加,亚甲基蓝吸附量下降。木质素的去除有利于微孔的形成。同时,也证明木质素可能是中大孔形成的主要原因。

3.2 木质素在活性炭成孔过程中,能起到稳定作用,除去木质素后原料热稳定性下降。

参考文献:

- [1] 邢伟,张明杰,阎子峰. 超级活性炭的合成及活化反应机理[J]. 物理化学学报,2002,8(4):340-345.
[2] GERGOVA K, PETROV N. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by products by steam

- pyrolysis[J]. Carbon, 1994, 32: 693-02.
- [3] 王玉新, 刘聪敏, 周亚平. 竹质中孔活性炭的制备及其吸附性能研究[J]. 功能材料, 2008, 39(3): 420-423.
- [4] 解强, 张香兰, 李兰廷, 等. 活性炭孔结构调节: 理论方法与实践[J]. 新型炭材料, 2005, 20(2): 183-187.
- [5] WAN MOLD A, WAN D. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell[J]. Bioresource Technology, 2004, 93: 63-69.
- [6] KHEZAMI L, CHETOUANI B. Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan[J]. Powder Technology, 2005, 157: 48-56.
- [7] 杨淑蕙. 植物纤维化学[M]. 3版. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 6-10.
- [8] 中华人民共和国商务部. GB/T 12496.2-7, 1999, 活性炭测试标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [9] TSENG R L. Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 303: 494-502.
- [10] JUN I H, ATSUO K, KATSUHIKO M. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation[J]. Carbon, 2000, 38: 1873-1878.
- [11] SILVESTRE A. Ethanol removal using activated carbon: Effect of porous structure and surface chemistry[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 120: 62-68.
- [12] RAMESH K S, JAN B W. Characterization of chars from pyrolysis of lignin[J]. Fuel, 2004, 83: 1469-1482.
- [13] BENO C, XAVIER. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors[J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 292-298.
- [14] HUI D, LE Y, GUANGHUI T. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation. Application in methylene blue adsorption from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166: 1514-1521.
- [15] 王玉新, 苏伟, 周亚平. 不同磷酸活化工艺过程对活性炭孔结构的影响[J]. 炭素技术, 2009, 28(1): 17-21.
- [16] 杨绍斌, 胡浩权. 大比表面积炭质吸附剂的表面及孔隙发展[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(5): 473-477.
- [17] TZONG-HORNG L, SHAO-JUNG W. Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base-and acid-treated conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171: 693-703.
- [18] 胡淑宜, 黄碧中, 林启模. 热分析法研究磷酸活化法的热解过程[J]. 林产化学与工业, 1998, 18(2): 53-58.
- [19] SUHAS, P J M. Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review[J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 2301-2312.
- [20] ZUO S L, YANG J X, LIN J L. Effects of the heating history of impregnated lignocellulosic material on pore development during phosphoric acid activation[J]. Carbon, 2010, 48(11): 3293-3295.
- [21] ZUO S L, LIU J L, YANG J X. Effects of the crystallinity of lignocellulosic material on the porosity of phosphoric acid-activated carbon[J]. Carbon, 2009, 47(15): 3578-3580.
- [22] 刘守新, 方桂珍, 孙承林. 以浸提兴安落叶松锯末为原料制备高比表面积活性炭[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(增刊): 73-76.

《林产化学与工业》、《生物质化学工程》双双被评为“RCCSE 中国核心学术期刊”和“中国农业核心期刊”

武汉大学中国科学评价研究中心(RCCSE)和中国科教评价网于2011年4月联合发布了最新的“中国学术期刊评价研究报告”即“第二届中国学术期刊评价结果”。在被评价的6400种学术期刊中,共有1273种学术期刊进入核心区,占总数的19.9%,《林产化学与工业》、《生物质化学工程》均被评为核心期刊,分别位列林学类73种期刊的第5和第8,较第一届的排名(《林产化学与工业》第7、《生物质化学工程》第22)上升了2位和14位。尤其是《生物质化学工程》首次被评为RCCSE中国核心学术期刊A(A为核心期刊,占各学科期刊总数的15%)。

另:《中国农业核心期刊概览2010》统计结果显示,《林产化学与工业》、《生物质化学工程》双双再次被评为“中国农业核心期刊”。

《林产化学与工业》
《生物质化学工程》编辑部