

分级处理秸秆的热解过程

杨昌炎^{1,2}, 杨学民¹, 吕雪松¹, 姚建中¹, 林伟刚¹

(1. 中国科学院过程工程研究所多相反应室, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 利用热重-傅立叶红外联用分析仪(TG-FTIR)研究了麦秸、汽爆麦秸、发酵麦秸的热失重特性及其气体析出行为. 实验表明, 热失重过程主要分4个阶段: 干燥阶段(30~150℃)、过渡阶段(150~200℃)、热解阶段(200~600℃)、炭化阶段(600~900℃); 析出挥发分的机理过程分为2步: 热解初始阶段发生脱羟基、脱羧基、脱烷基和解聚反应, 析出含C—O—C基团、醇、醛、酸、酮和CO₂, CO, H₂O, CH₄等气体化合物, 炭化阶段发生脱烷基、羰基等反应, 先后依次析出CH₄, CO₂, CO等气体. 汽爆、固态发酵分级处理麦秸不仅使热解干气的产率降低约20%~30%, 热解液的产率增加, 而且热解液中羧酸类产量分别减少了30%和50%左右.

关键词: 秸秆; 分级处理; 汽爆; 固态发酵; 热解机理; TG-FTIR

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2005)04-0379-05

1 前言

随着当前化石能源的日益紧缺和温室效应的明显增加, 生物质能利用越来越多地受到关注, 生物质热解制液体燃料成为当前能源转化领域的一个研究热点^[1]. 国内外相继开发出了多种生物质热解工艺^[2], 但制备的热解液含水(25%~40%)、含酸(主要为乙酸, 10%~15%)、含氧量高, 因此热解油的品质低, 稳定性较差. 除反应设备、热解条件等因素影响热解液的品质外, 生物质的化学组成, 如纤维素、半纤维素、木质素等也对其有极大影响, 但关于这方面的研究报道较少. 本实验从生物质组成出发, 经过水蒸汽汽爆脱除半纤维素得到汽爆物料, 再经过固态发酵脱除部分纤维素得到发酵物料, 最后将发酵物料热解以期制备高品质、高收率的液体燃料, 并实现生物质的综合高效利用.

麦秸等生物质分级处理工艺流程如图1所示. 将麦秸装入汽爆罐中, 在压力1.0~1.8 MPa、温度150~190

℃的水蒸汽条件下蒸煮2~6 min, 渗透在物料空隙内的高压蒸汽使半纤维素降解成可溶性糖, 通过瞬间减压, 释放出水蒸汽并携带可溶性糖一同抽提出来, 除去半纤维素, 得残渣为汽爆麦秸^[3]. 再于一定条件下利用纤维素酶对汽爆麦秸进行固态发酵, 脱除纤维素, 同时可获得液体燃料乙醇副产品, 残渣为发酵麦秸^[4].

热重-傅立叶红外光谱联用技术(TG-FTIR)不仅能准确地测量物质质量与温度的变化关系, 而且能实时快速定性定量分析物质受热过程中释放出的挥发性气体组分, 因而广泛应用于化工、能源、材料等领域, 并在研究物质的热稳定性、热分解机理等方面发挥着越来越大的作用^[5]. 为了获得汽爆、固态发酵分级处理对麦秸热解的影响规律及有益于热解制液体燃料的相关信息, 本实验利用TG-FTIR研究了麦秸、汽爆麦秸、发酵麦秸3种物料的热失重特性、气体析出规律和相应的热分解机理.

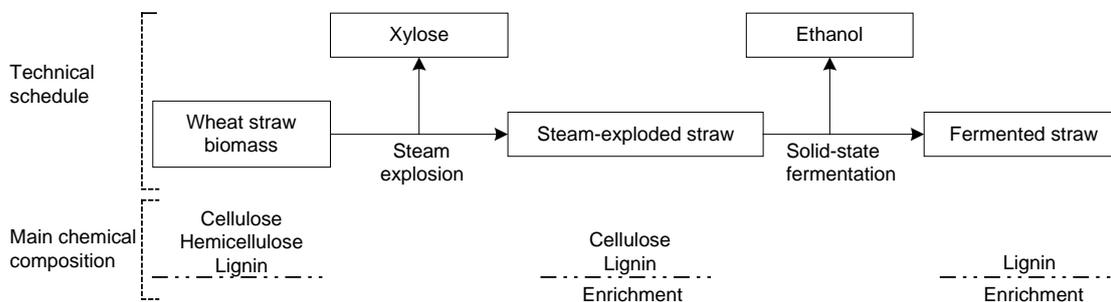


图1 麦秸生物质的汽爆、发酵分级处理工艺流程图

Fig.1 Technical schedule of wheat straw stagewise pretreatment with steam-explosion and solid-fermentation

收稿日期: 2004-08-17, 修回日期: 2004-09-29

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(编号: 2004CB719700); 国家863计划资助项目(编号: 2003AA514023); 国家自然科学基金专项基金资助项目(编号: 20221603)

作者简介: 杨昌炎(1969-), 男, 湖北省鄂州市人, 博士研究生, 化学工艺及能源化工专业; 姚建中, 通讯联系人, Tel: 010-82627075, E-mail: yaojzh@163.com.

2 实验

2.1 原料及仪器

2.1.1 原料样品

麦秸来自北京郊县, 汽爆麦秸、发酵麦秸来自中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室^[3,4]. 3种麦秸的化学组成及工业分析如表1所示.

表1 麦秸、汽爆麦秸、发酵麦秸的化学组成及工业分析

Table 1 Chemical composition and proximate analysis of wheat straw, steam-exploded wheat straw and fermented wheat straw (% dry matter)

Sample	Wheat straw	Steam-exploded wheat straw	Fermented wheat straw
Cellulose	40.4	45.6	26.3
Hemicellulose	20.7	11.3	8.5
Lignin	19.8	23.2	44.2
Moisture ¹⁾	4.1	4.0	4.0
Ash	11.9	11.8	13.6
Volatility	71.0	68.9	67.7
Fixed carbon	17.2	19.3	18.8

Note: 1) Based on moist matter.

2.1.2 仪器

TG 为德国 Netzsch 公司 STA449C 型, FTIR 为德国 Bruker 公司 Equinox55 型.

2.2 实验方法

2.2.1 TG-FTIR 分析

采用 TG-FTIR 联用分析仪, TG 的出口气体通过传输线引入到 FTIR 的气体池中, 实时跟踪检测, 并获得

失重时间(与温度对应)-析出气体的红外光谱分析结果, 以期同时获得样品的热失重特性和析出特性. 每次实验取样品(8.714±0.020) mg, 粒径均小于 0.154 mm; 高纯氮气作载气, 流量 60 mL/min; 热分析温度范围 30~900 °C, 升温速率 40 °C/min; TG 与 FTIR 气体池的接口传输线及气体池保温于 190 °C; 红外检测器的测定范围 4000~400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32 次.

3 结果与讨论

3.1 麦秸、汽爆麦秸、发酵麦秸的 TG 分析

麦秸、汽爆麦秸、发酵麦秸的热失重特性如图2所示. 按温度划分, 3种麦秸的热失重过程均可分为4个阶段: 第1阶段为干燥阶段, 为物料吸附水的脱附, 温度范围 30~150 °C, 失重量约为 4%; 第2阶段为过渡阶段, 温度范围 150~200 °C, 几乎没有失重; 第3阶段为热解阶段; 第4阶段为炭化(石墨化)阶段. 麦秸热裂解开始于 200 °C, 主要失重在 305~376 °C, 为 59.7%, 347.4 °C 时失重速率最大; 汽爆麦秸热裂解开始于 180 °C, 主要失重在 307.2~376 °C, 为 55.3%, 349.3 °C 时失重速率最大; 发酵麦秸热裂解开始于 200 °C, 主要失重在 308.5~399 °C, 为 53.6%, 364 °C 时失重速率最大. 至终温 900 °C 时, 麦秸、汽爆麦秸、发酵麦秸的残余半焦量分别为 27.9%, 31.5%, 34.1%.

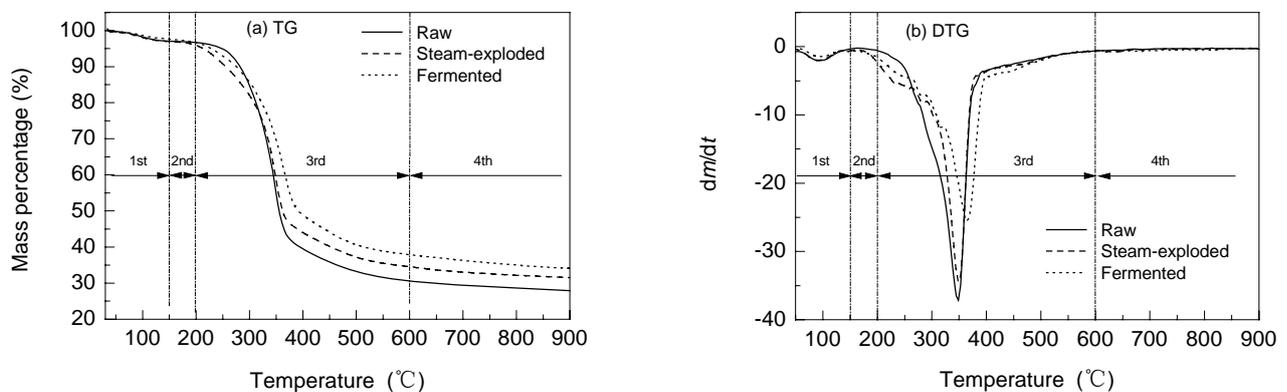


图2 麦秸、汽爆麦秸、发酵麦秸的热失重曲线

Fig.2 The thermogravimetric curves of wheat straw, steam-exploded wheat straw and fermented wheat straw

秸秆主要由半纤维素、纤维素、木质素和少量灰分组成. 汽爆处理使纤维组织疏松, 半纤维素分解和木质素分离, 产生一部分易于分解的低分子物质^[6-8], 导致汽爆麦秸初始热解温度降低. 表1数据表明, 汽爆处理降低了麦秸的半纤维素相对含量, 相对增加了木质素和纤维素含量, 而汽爆麦秸的固态发酵进一步降低了纤维素含量, 显著增加了木质素的相对含量, 使发酵麦秸呈现出木质素的热降解特性, DTG 峰形变宽, 最大失重

速率降低; 另外, 固态发酵中由于添加了无机盐, 也影响了麦秸的热解特性. 二者综合作用的结果使残余半焦增加^[9,10].

3.2 麦秸、汽爆麦秸、发酵麦秸热解逸出的 FTIR 分析

由于热解析出挥发性气体化合物的复杂性及其吸收峰的相互交叠, 除简单的有明显特征吸收峰的化合物, 如 CO, CO₂, CH₄ 等气体外, 要准确地定量分析其他气体组分较困难, 因此, 在实验中采用气体的吸收强度、

相应官能团的特征吸收位置来定性和半定量地分析样品热解气体的逸出特性. 气体红外特征吸收峰位的确定参照文献报道^[5,11,12], 并核实本实验的傅立叶红外变换光谱仪及其附带的气体红外标准谱库而确定. 简单气体如 CO, CO₂, CH₄, H₂O 及其他含氧官能团气体的具体特征吸收峰位如表 2 所示.

表 2 生物质热解时析出气体的红外吸收峰位置

Table 2 Infrared absorption band assignment for evolved gases from biomass pyrolysis

Band assignment	Wave number (cm ⁻¹)	Band assignment	Wave number (cm ⁻¹)
CH ₄	3014, 1306	H ₂ O	3745, 1508
CO	2181, 2116	C=O	1793, 1769
CO ₂	2359, 2342, 669	(Carboxylic acids)	

图 3 为麦秸、汽爆麦秸、发酵麦秸在升温速率 40 °C/min 条件下热解产生的 H₂O, CO, CO₂, CH₄ 和含 C=O 羧酸类化合物的析出特性. H₂O, CO, CO₂ 的析出均呈现双峰, 并均在 350 °C 附近形成最大析出峰, 对应于物料的最大失重速率处. H₂O 约在 120 °C 时形成第 1 个析出峰, 为物料湿分的脱除, CO 约在 800 °C 形成第 2 个析出峰, CO₂ 约在 650 °C 形成第 2 个析出峰, 而 CH₄ 的析出则不同, 呈现出 1 个较大的宽峰, 交叠于热解阶段和炭化阶段, 350 °C 处出现峰肩, 550 °C 达到最大峰值. 羧酸类化合物的析出在 350 °C 附近呈现 1 个单峰, 其他含氧化合物与羧酸类化合物一样, 在相同的温度处形成单峰.

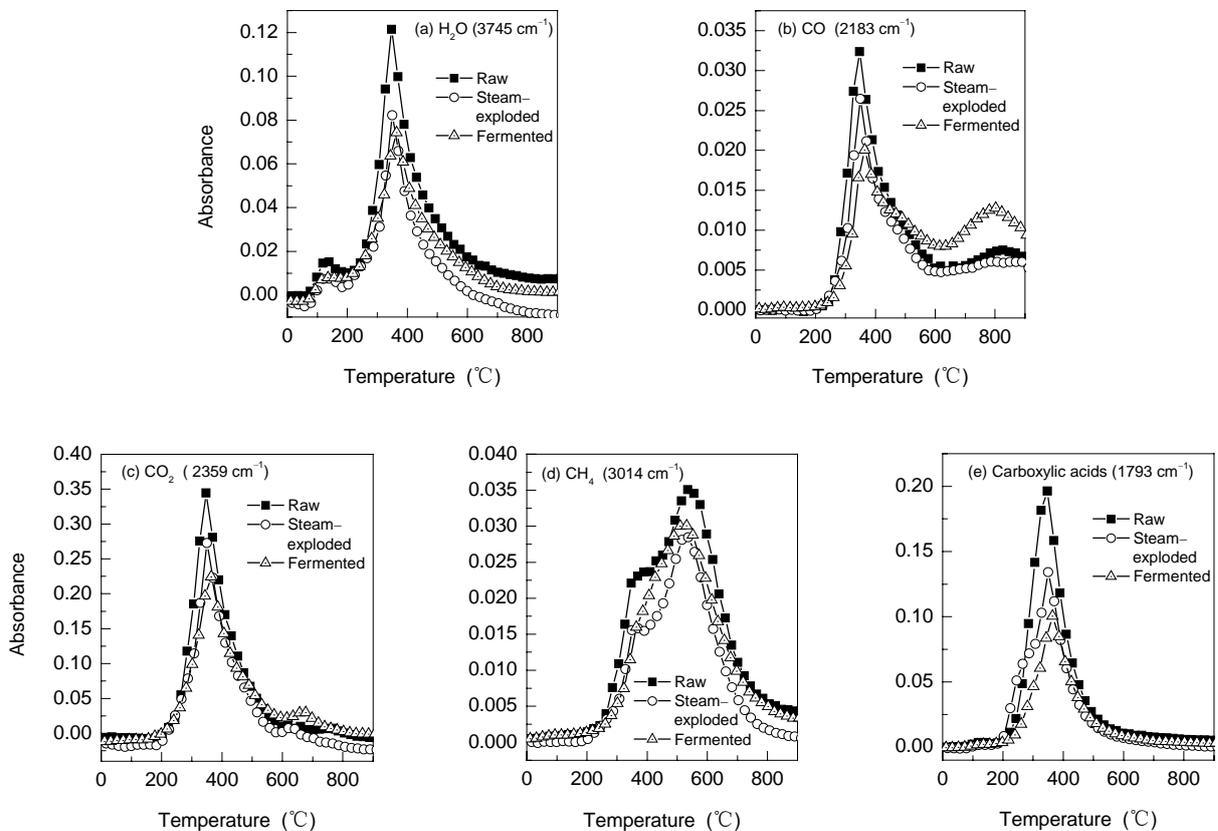


图 3 麦秸、汽爆麦秸、发酵麦秸于 40 °C/min 条件下热解时 H₂O, CO, CO₂, CH₄ 和羧酸类化合物的析出特性
Fig.3 Evolution of H₂O, CO, CO₂, CH₄ and Carboxylic acids with temperature at the heating rate of 40 °C/min

在热解阶段, 物料的羟基易于脱除生成 H₂O, 同时形成羰基^[13,14]. CO 的形成主要来源于脱 C=O 等反应, 因此它的析出稍滞后于 H₂O, 约开始于 250 °C; 在炭化阶段, 半焦进一步重整石墨化, 并脱除 C—O 和 C=O 生成 CO, 形成第 2 峰, 体现出深度炭化的过程^[13,14]. 在热解阶段生成的 CO₂ 来源于半纤维素、纤维素等的脱羧、吡喃环及糖苷链断裂, 炭化阶段析出的 CO₂ 来自于半焦炭化过程中少量参与炭化聚合的 C=O 和 C—O,

通过自由基反应产生^[13]. CH₄ 析出主要来源于生物质热解中烷基断裂和自由基反应^[13,14], 纤维素、半纤维素的烷基断裂较木质素的苯丙烷基断裂容易. 生物质热解时纤维素、半纤维素的烷基断裂形成 CH₄ 析出峰肩, 木质素的苯丙烷基、甲氧基断裂及半焦炭化中芳化缩聚脱烷基则形成 CH₄ 析出的最高峰^[13,14]. 因此, CH₄ 的析出是碳水化合物和木质素热解炭化脱烷基自由基反应的综合结果.

麦秸等生物质在热解时,热解过程机理可分为两步:在热解阶段,分子间及分子内易形成氢键的羟基脱落,形成水,羰基形成,同时发生脱羧基、糖苷键断裂、环内 C—O 基团断裂、C—C 键断裂,并形成一系列的酸、醇、醛、醚类等焦油物质,及 CO, CO₂ 和 CH₄ 等气体化合物;在炭化阶段,半焦炭化时羟基已基本脱除,脱烷基、芳化缩聚反应则继续进行,产生 CH₄ 等烃类气体,继而是少量参与芳化缩聚的 C—O, C=O 基团发生重整等自由基反应而析出 CO₂, 最后半焦进一步芳化缩聚炭化(石墨化),裂解脱去 C—O, C=O 基团而析出 CO^[14-16]. 因此,炭化阶段反映出了半焦芳化缩聚、重整而石墨化,深度脱 H 和 O, 依次析出 CH₄, CO₂, CO 的过程.

3.3 麦秸的汽爆、发酵处理对热解产品的影响

由前可知,麦秸的汽爆、发酵处理增加了单位质量的木质素含量,即 H/C 增加, O/C 减少,改变了秸秆的化学组成、热降解特性和热解产品的分布.

由图 3 可知,麦秸的汽爆、发酵分级处理使热解阶段产生的 CO₂, CO, CH₄ 逐级减少,热解析出的 CO₂, CO, CH₄ 逐渐降低(CH₄ 例外,发酵麦秸略高于汽爆麦秸). 将热解阶段产生的 CO₂, CO, CH₄ 分别进行积分可知,与麦秸热解相比,汽爆麦秸热解产生的 CH₄ 减少近 30%, CO 和 CO₂ 减少近 20%;发酵麦秸热解产生的 CH₄ 减少近 30%, CO 和 CO₂ 减少近 35%. 据秸秆在热解阶段析出不可凝气体(即干气,主要为 CH₄, CO, CO₂)、羧酸类化合物的积分值和相应的 TG 数据,以麦秸作参照,给出了 3 种麦秸热解产品的相对产率分布,如图 4 所示. 汽爆、发酵分级处理,热解干气分别减少约 20%~30%和 30%~35%,羧酸类化合物的产出分别减少近 30%和 50%,热解液产率则有所增加.

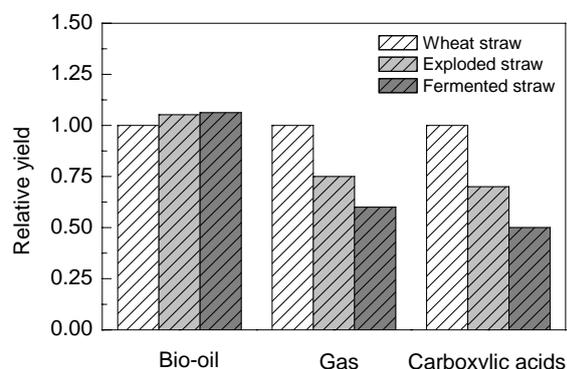


图 4 汽爆、发酵处理对麦秸热解油、干气及羧酸类化合物产率的影响

Fig.4 Influence of steam-explosion and fermentation on the yields of bio-oil, gas and carboxylic acids from wheat straw pyrolysis

羧酸类化合物的析出主要来源于生物质含有羧基的半纤维素热分解,包括乙酸、甲酸、丙酸等化合物^[17]. 麦秸的汽爆、发酵处理脱除大部分半纤维素、部分纤维素后,增加了 H/O 较高的木质素含量,以及脱除半纤维素导致羧基减少,使热解产生的羧酸量降低,加之热解液的产出增加,使热解液中羧酸含量明显降低.

4 结论

(1) TG-FTIR 的分析结果对比表明, FTIR 和 TG 检测结果是相对应的, FTIR 能较快且准确地分析 TG 过程的气体析出行为.

(2) 秸秆的分级处理降低了半纤维素含量,增加了木质素含量,使热解干气产率降低,热解液产率增加,同时降低了热解液的羧酸含量,改善了热解液的品质. 因此,汽爆、发酵分级处理工艺不仅可实现生物质全利用,而且也有利于提高液体产品产率及质量.

参考文献:

- [1] Garrett C W. On Global Climate Change, Carbon Dioxide, and Fossil Fuel Combustion [J]. Prog. Energy Combust. Sci., 1992, 18: 369-407.
- [2] 杨昌炎, 姚建中, 杨学民, 等. 生物质热解过程中灰分对热解油的影响 [A]. 中国生物质能专业技术委员会. 中国生物质能技术研讨会 [C]. 2002. 136-143.
- [3] 陈洪章, 李佐虎. 无污染秸秆汽爆新技术及其应用 [J]. 纤维素科学与技术, 2002, 10(3): 47-52.
- [4] 周晓宏, 陈洪章, 李佐虎. 固态发酵中纤维素基质降解过程初步研究 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(5): 447-452.
- [5] 陈作如, 罗蕴华, 王俊德. 热重分析中逸出气体的傅立叶变换红外光谱测量 [J]. 分析仪器, 1989, 4: 1-4.
- [6] 陈洪章, 李佐虎. 麦草蒸汽爆破处理的研究—II. 麦草蒸汽爆破处理作用机制分析 [J]. 纤维素科学与技术, 1999, 7(4): 14-22.
- [7] 陈洪章, 陈继贞, 刘健, 等. 麦草蒸汽爆破处理的研究—I. 影响麦草蒸汽爆破处理因素及其过程分析 [J]. 纤维素科学与技术, 1999, 7(2): 60-67.
- [8] 陈育如, 夏黎明, 岑沛霖, 等. 蒸汽爆破预处理对植物纤维素质质的影响 [J]. 高校化学工程学报, 1999, 13(3): 234-239.
- [9] Caballero J A, Font R, Marcilla A. Comparative Study of the Pyrolysis of Almond Shells and Their Fractions, Holocellulose and Lignin, Product Yields and Kinetics [J]. Thermochim. Acta, 1996, 276: 57-77.
- [10] Jensen A, Johansen K D. TG-FTIR Study of the Influence of Potassium Chloride on Wheat Straw Pyrolysis [J]. Energy Fuels, 1998, 12: 929-938.
- [11] Soares S, Ricardo N M, Jones S, et al. High Temperature Thermal Degradation of Cellulose in Air Studied Using FTIR and ¹H and ¹³C Solid-state NMR [J]. Eur. Polym. J., 2001, 37: 737-745.
- [12] Bassilakis R, Carangelo R M, Wojtowicz M A. TG-FTIR Analysis of Biomass Pyrolysis [J]. Fuel, 2001, 80: 1765-1786.
- [13] Sharma R K, Wooten J B, Baliga V L, et al. Characterization of Chars from Pyrolysis of Lignin [J]. Fuel, 2004, 83: 1469-1482.
- [14] Tang M M, Bacon R. Carbonization of Cellulose Fibers—I. Low Temperature Pyrolysis [J]. Carbon, 1964, 2: 211-220.

[15] 郭义明. 植物纤维化学, 第 2 版 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1991. 204–209.

Sources, 2002, 24(5): 471–482.

[16] Ayhan D, Gonenc A. An Overview of Biomass Pyrolysis [J]. Energy

[17] Beaumont O. Flash Pyrolysis Products from Beech Wood [J]. Wood Fiber Sci., 1985, 17: 228–239.

Pyrolysis of Straw Obtained from Stagewise Treatment

YANG Chang-yan^{1,2}, YANG Xue-min¹, LU Xue-song¹, YAO Jian-zhong¹, LIN Wei-gang¹

(1. Multi-phase Reaction Lab., Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The pyrolysis characteristics of wheat straw with steam-explosion and solid fermentation treatment were investigated by the thermogravimetry coupled with the Fourier infrared spectroscopy to analyze the evolved gasses. The pyrolysis process with the increase of temperature from TG can be divided into four stages, including drying stage (30~150 °C), transitional stage (150~200 °C), pyrolysis stage (200~600 °C), and carbonization stage (600~900 °C). The results of pyrolysis from TG–FTIR show that the process can be divided into two steps: (1) splitting of hydroxide radicals, chain scissions and depolymerization, accompanied by evolution of water, acids, aldehydes, compounds containing C—O—C groups and CO, CO₂, CH₄, etc.; (2) aromatization and formation of graphite layers, accompanied in turn by evolution of CH₄, CO₂ and CO. The yields of uncondensable gases and carboxyl compounds decrease after steam explosion/solid fermentation treatment, but the yield of pyrolysis liquid increases by the stagewise treatment.

Key words: wheat straw; stagewise pretreatment; steam-explosion pretreatment; solid-fermentation pretreatment; pyrolysis mechanism; TG–FTIR