

麦秆酶解残渣热解特性及动力学分析*

赖喜锐^{1,2}, 黄艳琴^{1†}, 周肇秋¹, 阴秀丽¹, 吴创之¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 对比分析了麦秆及其酶解残渣的基础物化特性, 利用热重-红外联用技术研究了酶解残渣的热解反应过程及其主要气体产物的析出特性, 并用混合反应模型计算了酶解残渣热解过程的表观动力学参数。结果表明, 麦秆酶解残渣是一种富含木质素的高灰分、低热值的生物质原料, 与麦秆原料相比, 其热解过程相对平缓, 主要失重温度区间为 200℃ ~ 800℃, 最大失重峰为 350℃, 与木质素的热解特性相近; 提高升温速率可以使酶解残渣热解反应剩余产物质量明显减少, 最大失重速率提高; 热解主要气体产物中 CH₄ 析出的温度区间为 400℃ ~ 700℃, CO 和 CO₂ 在 380℃、450℃和 650℃都存在析出峰。动力学分析结果表明, 酶解残渣热解过程在低温区 (200℃ ~ 350℃) 和高温区 (350℃ ~ 800℃) 分别遵循一级和二级反应动力学规律。

关键词: 麦秆; 酶解残渣; 热解; 热重-红外联用

中图分类号: TK6

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2015.02.002

Pyrolysis and Kinetics Analysis of Wheat Straw Enzymolysis Residue

LAI Xi-rui^{1,2}, HUANG Yan-qin¹, ZHOU Zhao-qiu¹, YIN Xiu-li¹, WU Chuang-zhi¹

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The physicochemical characteristics of wheat straw and its enzymolysis residue were analyzed, and then the pyrolysis behavior of the residue was investigated with TG-FTIR. Kinetic parameters were calculated based on a mixed reaction model. Analyses illustrated that the wheat straw residue was a kind of low heating value biomass fuel which was rich in inorganic compounds, and the main organic component was lignin. TG curves showed most weight-losing of the residue occurred during the temperature range of 200°C ~ 800°C. The rate of weight-losing reached the maximum at 350°C. The pyrolysis process of the residue was similar to that of lignin and slower than that of wheat straw. It was also found that increase of heating rate resulted at higher reactivity and less remaining solid products. FTIR results showed that CH₄ released during 400°C ~ 700°C, and releasing peaks of CO and CO₂ occurred at temperature of 380°C, 450°C and 650°C. It was first order reaction at the lower temperature range of 200°C ~ 350°C and second order reaction at the higher range of 350°C ~ 800°C.

Key words: wheat straw; enzymolysis residue; pyrolysis; TG-FTIR

0 引言

2010年,中国的生物乙醇产量已达21.5亿L^[1]。生物乙醇生产过程中,木质纤维素水解会产生大量残渣废弃物,这些水解残渣富含有机物,易腐烂变质造成污染,目前其主要处理方式直接焚烧^[2],能量利用率低,通过热解气化工工艺处理可提高其经济和环境效益。

按水解工艺不同,水解残渣可以分为酸解残渣

和酶解残渣,由于水解反应过程不同,残渣的成分和热解特性有一定的差别。水解残渣的热解特性有别于普通生物质,对其热解特性的研究有助于实现其在热解气化方面的有效利用。黄艳琴、邱泽晶、魏志国等^[3-6]研究了玉米芯酸解残渣及其木质素热解特性,认为残渣木质素热解反应机理可以由两段一阶反应模型描述;张斌^[7]对木粉酸水解残渣的热解特性进行了系统研究,从物料构成特点的角度解释了其热解特性;目前对酶水解残渣热解特性的研

* 收稿日期: 2014-11-29 修订日期: 2015-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(51176194); “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAA09B03); 广东省战略新兴产业项目(2012A032300019)

† 通信作者: 黄艳琴, E-mail: huangyq@ms.giec.ac.cn

究未见报道。

本文在分析麦秆及其酶解残渣基础物性的基础上, 利用热重-红外联用 (TG-FTIR) 技术对比研究了麦秆和其酶解残渣的热解过程及主要产物析出的特性, 并对其热解特性进行了动力学分析, 为酶解残渣的热解利用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 原料

本实验所用原料为麦秆及其经酶水解发酵制取乙醇过程中的固体残余物 (以下简称“酶解残渣”), 由河南某燃料乙醇企业提供。

1.2 工业分析、元素分析和组分分析

工业分析方法参照 GB/T 28731-2012。元素 C、H、N、S 的含量通过元素分析仪 (德国 Elementar 公司, EL CHNS) 进行测量。依照 GB/T2677.10-1995、GB/T2677.8-1994 以及硝酸-乙醇法测定组分含量。

利用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, 荷兰 PANalytical 公司, AXIOSmAX- PETRO) 和 X 射线衍射仪 (XRD, 荷兰 PANalytical 公司, X'Pert Pro MPD) 分析灰分的组成。

1.3 热重红外分析

借助 TG-FTIR 技术对麦秆及其酶解残渣热解特性进行分析, 热解实验在德国 NETZSCH 公司生产的 STA449C/PC 热分析仪上进行, 样品质量约 10 mg, 以高纯 N₂ (99.999 5%, 流量为 40 mL/min) 为载气, 以保持炉内为惰性气氛, 同时能及时将热裂解生成的挥发性产物带离样品, 减少由于二次反应对试样瞬时重量带来的影响。升温速率分别设为 10°C/min、20°C/min、30°C/min, 热解终温为 950°C 并恒温 30 min。

表 1 麦秆及其酶解残渣的物性分析 (dry%)

Table 1 Properties of wheat straw and its residue (dry%)

	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Ultimate analysis					Proximate analysis			HHV (MJ/kg)	
				C	H	O	N	S	V	FC	A		M
Wheat straw	40.52	24.34	13.25	46.17	5.79	40.10	0.45	0.16	76.15	16.52	7.33	4.36	17.85
Residue	12.96	4.36	53.34	41.24	5.82	25.07	2.73	-	51.36	23.50	25.14	9.72	16.27

表 2 麦秆及其酶解残渣 XRF 分析 (wt%)

Table 2 XRF analysis of wheat straw and its residue (wt%)

	Element									
	Si	Al	K	Ca	Fe	Mg	P	S	Cl	
Wheat straw	2.49	0.09	1.75	0.39	0.03	0.60	0.25	0.16	0.43	
Residue	4.17	0.70	1.75	1.71	1.26	0.42	0.40	0.45	0.97	

热解气体经 N₂ 吹扫进入傅里叶红外光谱仪 (FTIR, 美国 Thermo Scientific 公司, Nicolet 6700), 扫描范围为 400 ~ 4 000 cm⁻¹, 分辨率为 0.4 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 酶解残渣的基础物性分析

表 1 列出了麦秆及其酶解残渣的组分、元素、工业分析结果及热值。从表 1 可以看出, 与麦秆原料相比, 酶解残渣中纤维素与半纤维素含量大大降低, 有机成分主要为木质素, 含量达 53.34%, 远高于麦秆原料的 13.25%。

表 2 为 XRF 分析结果, 与麦秆相比, 酶解残渣中 Al、Si、K、Ca、Fe 元素含量较高, 灰分含量高达 25.14%。有研究表明^[8,9], 灰渣在 1 000°C 以上有可能形成一些低温共熔化合物, 导致大量结渣, 这在酶解残渣热解气化利用中是一个值得关注的问题。从图 1 的 XRD 分析结果可以看出, 酶解残渣灰分中主要含有 SiO₂、K(AlSi₃O₈) 等化合物。

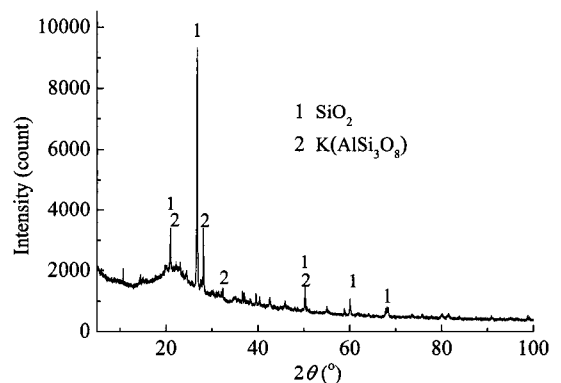


图 1 酶解残渣灰分的 XRD 分析

Fig. 1 XRD analysis of the residue

2.2 酶解残渣的热解特性

2.2.1 升温速率对酶解残渣热解过程的影响

图 2 给出了酶解残渣在 3 个不同升温速率下的 TG 及 DTG 曲线,可以看出,酶解残渣从 160℃开始失重,主要失重温度区间为 200℃~800℃,在 350℃附近出现最大失重峰,温度升高到 600℃后,DTG 趋近一条水平直线。其热解过程与木质素相似^[10-13]。随着升温速率的增大,反应最终的剩余产物减少,这可能是因为当升温速率增大时,样品进一步分解为小分子物质,使固体剩余物减少^[14,15]。

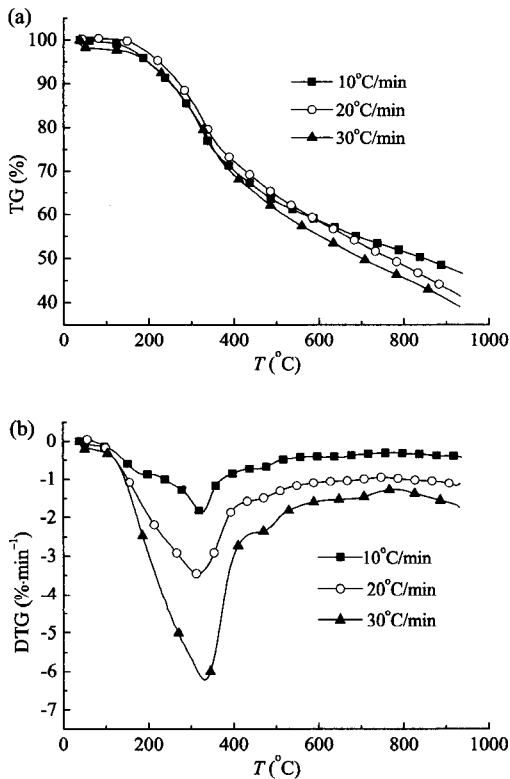


图 2 酶解残渣的 TG (a) 及 DTG (b) 分析
Fig. 2 TG and DTG curves of the residue

2.2.2 麦秆及其酶解残渣的 TG 及 DTG 比较

图 3 为 20°C/min 升温速率下麦秆及其酶解残渣的 TG 及 DTG 曲线。有研究表明,生物质的热解失重速率曲线可以分解成 4 个相互叠加的拟合峰,分别对应水分析出、半纤维素分解、纤维素分解和木质素分解^[14]。由图 3a 可以看出,麦秆热解温度区间主要为 200℃~600℃,在 300℃~400℃区间纤维素大量分解,样品迅速失重,在 335℃左右形成一个明显的失重峰;酶解残渣的主要成分为木质素,热解过程相对平缓,有 20%的失重发生在 600℃以后。

图 3b 中麦秆的 DTG 曲线在 290℃处有一个肩峰,而酶解残渣的肩峰发生在 230℃附近,由于该肩峰是由生物质三组分各自热解的峰叠加形成^[16,17],酶解残渣的肩峰前移与其木质素含量高、纤维素含量低的测试结果相符。由图 3b 可以看出,酶解残渣最大失重速率约为 4%/min,麦秆最大失重速率约为 16%/min。升温至 950℃时麦秆的热解剩余产物为 25%,酶解残渣热解剩余产物为 40%,与酶解残渣高灰分高木质素含量的特点相符。

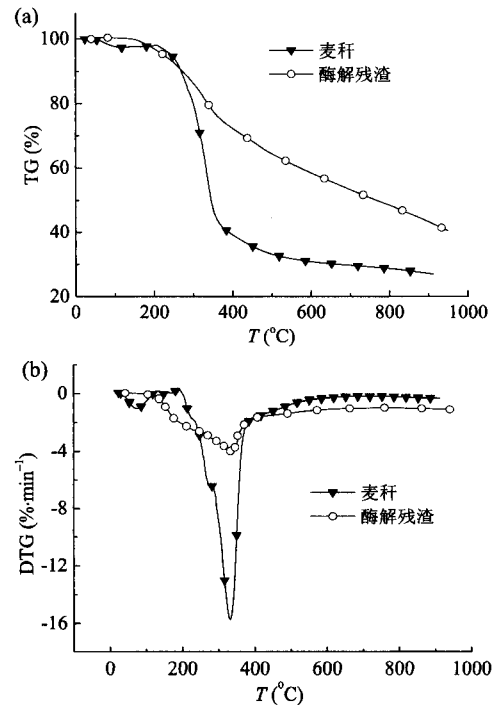


图 3 麦秆及其酶解残渣的 TG 及 DTG 分析 (20°C/min)
Fig. 3 TG and DTG curves of wheat straw and the residue

2.2.3 TG-FTIR 分析

图 4 为麦秆及其酶解残渣在 20°C/min 升温速率下逸出产物的红外谱图,由图 4a、4b 可以看出残渣产物析出分布时间较宽,与热重结果一致。

图 4c ~ 4e 分别给出了主要热解产物 CO (2 180 cm⁻¹)、CO₂ (2 360 cm⁻¹) 和 CH₄ (3 016 cm⁻¹) 的变化曲线图。麦秆及其残渣在热解过程中产物 CH₄ 的释放比较相似,主要集中在 400℃~700℃,在 580℃附近达到峰值,主要是由热解产物的重整反应产生;麦秆的 CO 和 CO₂ 的析出峰在 380℃附近,与热重曲线的最大失重峰基本同步,主要是由纤维素、半纤维素中不稳定的小基团发生断裂生成;酶解残渣的 CO 和 CO₂ 除了在 380℃附近析出,还在

450℃和 650℃处出现峰值，其中在 250℃ ~ 500℃区间的析出主要由自纤维素、半纤维素热解产生，在

500℃ ~ 800℃区间的析出主要由木质素官能团上羰基、羰基的断裂和重整反应产生^[18,19]。

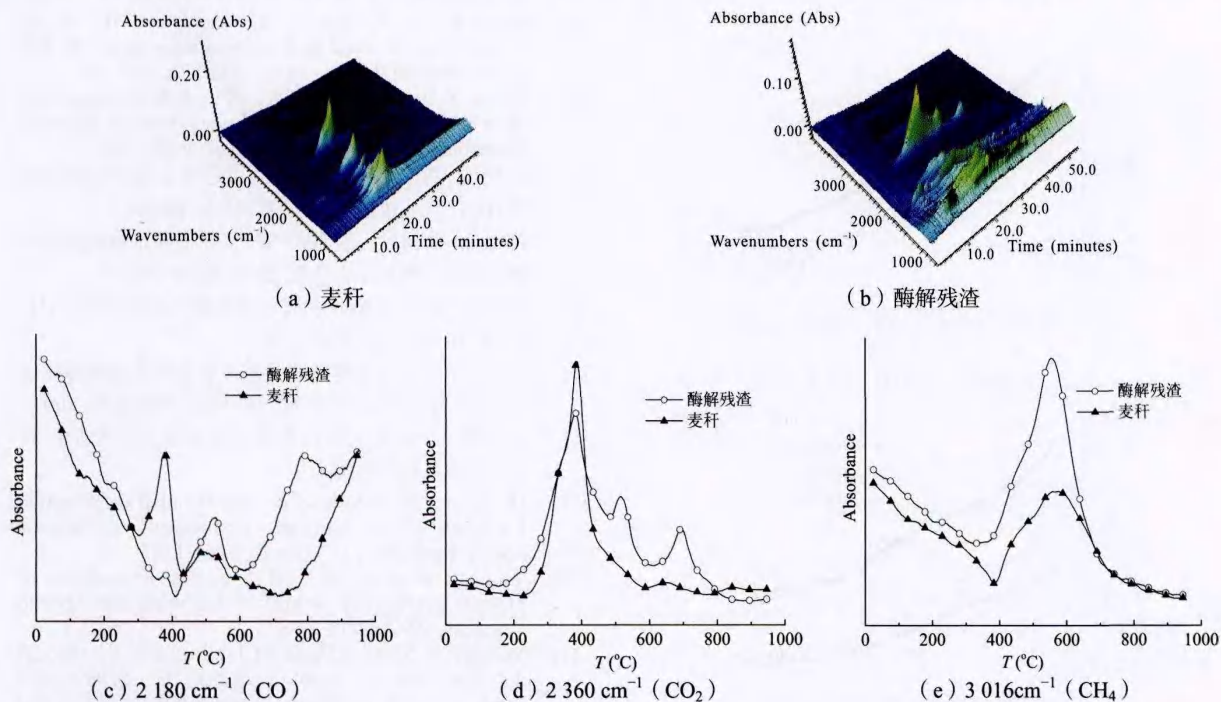


图 4 麦秆及酶解残渣热解红外谱图
Fig. 4 FTIR of wheat straw and the residue

表 3 酶解残渣热解动力学分析

Table 3 Kinetics analysis of the enzymolysis residue pyrolysis process

Heating rate	Weight remain (%)	200℃ ~ 350℃			350℃ ~ 800℃		
		A_0/min	$E_a/(\text{kJ/mol})$	Adj. R^2	A_0/min	$E_a/(\text{kJ/mol})$	Adj. R^2
10℃/min	43.23	4.65	22.90	0.969	4.78	27.81	0.974
20℃/min	32.99	5.77	22.03	0.988	3.53	24.53	0.960
30℃/min	27.16	6.69	21.17	0.997	2.02	18.59	0.980

2.2.4 酶解残渣热解动力学分析

本文采用混合反应模型^[18]计算酶解残渣的热解反应动力学参数：

$$\ln \frac{dx}{(1-x)^n dT} = \ln k = \ln \frac{A_0}{\beta} + \left(-\frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T}$$

式中， x 为转化率； β 为升温速率，℃/min； n 为反应级数； k 为反应速率常数； A_0 为指前因子， min^{-1} ； E_a 为反应活化能， kJ/mol ； R 为通用气体常数， $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ； T 为反应温度， K 。

在一定温度范围内，指前因子 A_0 和活化能 E_a 为常数，选取合适的反应级数 n ，以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图

即可得一条直线，其斜率为 $-E_a/R$ ，截距为 $\ln A_0/\beta$ ，由此即可求出活化能 E_a 和指前因子 A_0 。

拟合结果如图 5，酶解残渣热解过程可以分为两段，在低温段 200℃ ~ 350℃为一级反应，活化能为 21 ~ 23 kJ/mol ；在高温段 350℃ ~ 800℃为二级反应，活化能为 18 ~ 28 kJ/mol 。可以看出酶解残渣活化能数值较低，与木质素相近^[10,11,16]。动力学分析计算结果如表 3。加热至 950℃并恒温 30 min 后，酶解残渣热解反应剩余质量基本恒定。在 10℃/min、20℃/min、30℃/min 升温速率下，剩余质量分别为 43.23%、32.99%、27.16%，可见提高升温速率能促进酶解残渣热解，反应剩余产物明显减少。Fushimi

等^[15]认为升温速率提高容易使残渣热解过程产生较多的孔隙结构,有利于热解反应的进行。

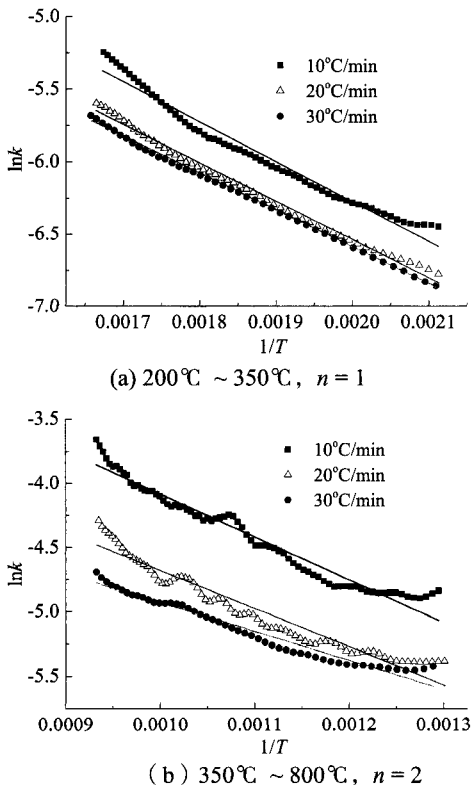


图 5 $\ln k \sim 1/T$ 拟合曲线

Fig. 5 Linear fitting curves of $\ln k \sim 1/T$

3 结 论

(1) 麦秆酶解残渣是一种富含木质素的高灰分、低热值的生物质原料,灰分中 Al、Si、K、Ca 元素的含量较高,其热解气化利用过程中灰分的处理是一个需要注意的问题。

(2) 酶解残渣的热解特性与木质素相近,主要失重温度区间为 200℃ ~ 800℃,最大失重峰在 350℃ 附近,600℃ ~ 800℃ 区间内失重速率基本不变。热解气体产物中,CH₄ 析出的温度区间为 400℃ ~ 700℃,CO 和 CO₂ 在 380℃、450℃ 和 650℃ 都有析出峰。与麦秆原料相比,酶解残渣热解温度区间较宽,失重过程相对缓慢,热解剩余固体产物较多。

(3) 升温速率对酶解残渣热解过程有一定的影响。提高升温速率可以使酶解残渣热解反应剩余产物明显减少。酶解残渣热解过程可以用一段一级反应和一段二级反应来描述,在 200℃ ~ 350℃ 区间为一级反应,活化能为 21 ~ 23 kJ/mol;在 350℃ ~ 800℃ 区间为二级反应,活化能为 18 ~ 28 kJ/mol。

参 考 文 献:

- [1] 杨利平,蔡水文,罗玲,等. 生物乙醇生产及纤维素酶的开发进展[J]. 西部资源,2012,(03): 132-134.
- [2] Eriksson G, Kjellstrom B, Lundqvist B, et al. Combustion of wood hydrolysis residue in a 150 kW powder burner[J]. Fuel, 2004, 83(11/12): 1635-1641.
- [3] Huang Y Q, Wei Z G, Yin X L. Pyrolytic characteristics of biomass acid hydrolysis residue rich in lignin[J]. Bioresource Technology, 2012, 103(1): 470-476.
- [4] 黄艳琴,魏志国,阴秀丽. 玉米芯稀酸水解残渣热解特性[J]. 农业机械学报,2012,43(6): 86-91.
- [5] 邱泽晶,阴秀丽,马隆龙,等. 玉米芯酸水解残渣的热解特性[J]. 燃料化学学报,2011,39(9): 20-25.
- [6] 魏志国. 玉米芯稀酸水解残渣热解气化利用研究[D]. 广州:中科院广州能源所,2011.
- [7] 张斌. 木粉稀酸水解残渣及酸水解木质素的物理化学和热解特性研究[D]. 广州:中科院广州能源所,2009.
- [8] 叶贻杰. 生物质灰特性及其结渣机理的研究[D]. 武汉:华中科技大学,2007.
- [9] Du S, Yang H, Qian K, et al. Fusion and Transformation Properties of the Inorganic Components in Biomass Ash[J]. Fuel, 2014, 117(Part B): 1281-1287.
- [10] Vtirhegyi G, Antal M J, Jakab E. Kinetic modeling of biomass pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997, 42(1): 73-87.
- [11] Varhegyi G, Szdbo P, Antal M J. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose under the experimental conditions of thermal analysis[J]. Theoretical extrapolations to high heating rates. Biomass Bioenergy, 1994, 7(1/6): 69-74.
- [12] 王少光,武书彬,郭秀强,等. 玉米秸秆木素的化学结构及热解特性[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2006,34(3): 43-46.
- [13] 武书彬,李梦实. 麦草酶解-温和酸解木质素的化学结构特性研究[J]. 林产化学与工业,2006,26(1): 108-112.
- [14] 黄浩. 湿生物质定向气化制取高浓度氢气的实验研究及理论分析[D]. 上海:上海交通大学,2010.
- [15] Fushimi C, Araki K, Yamaguchi Y, et al. Effect of heating rate on steam gasification of biomass 1, Reactivity of char[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(17): 3922-3928.
- [16] 黄娜,高岱巍,李建伟,等. 生物质三组分热解反应及动力学的比较[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2007,34(5): 16-20.
- [17] 李睿,金保昇,仲兆平,等. 高斯多峰拟合用于生物质热解三组分模型的研究[J]. 太阳能学报,2010,31(7): 22-26.
- [18] 王凯歌. 木质素热裂解行为的试验研究[D]. 浙江:浙江大学,2010.
- [19] 郑赞. 基于组分分析的生物质热裂解动力学机理研究[D]. 浙江:浙江大学,2006.

作者简介:

赖喜锐(1985-),男,博士研究生,主要从事生物质热化学转化研究。

黄艳琴(1983-),女,博士,副研究员,硕士生导师,主要从事生物质热化学转化利用研究。