

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20140092

钾、钙和镁金属盐对生物质热解的影响

王昶, 柏龙佳, 刁呈翔
(天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 以生物质樟子松酸洗样品以及构建生物质的纤维素、半纤维素和木质素三大组分为研究对象,通过热重分析仪研究了 K、Ca 和 Mg 金属盐(KCl、CaCl₂ 和 MgCl₂)对实验样品的热解影响以及催化效果.结果表明:CaCl₂的添加能抑制热解过程中的缩合反应,使得半纤维素和樟子松酸洗样品的热解失重曲线出现“肩”状峰,低分子化合物更易逃逸,促进了热分解过程;MgCl₂的添加对纤维素的热解有一定的催化效果,使其最大热解失重速率以及所对应的热解温度都逐渐降低,但是对半纤维素的热解过程影响较小;KCl对生物质三大基本组分的影响虽然很小,但对樟子松酸洗样品表现出较好的热解催化效果.

关键词: 金属盐; 纤维素; 半纤维素; 热解

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2015)02-0033-05

Effect of Metallic Salts of Potassium, Calcium and Magnesium on Biomass Pyrolysis

WANG Chang, BAI Longjia, DIAO Chengxiang

(College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Effects of salts of potassium, calcium and magnesium (KCl, CaCl₂ and MgCl₂) on the pyrolytic and catalytic characteristics of pickling sylvestris and three ingredients of biomass (cellulose, hemicellulose and lignin) were investigated by using thermal gravimetric analyzer. It was found that CaCl₂ serving as a pyrolytic catalyst could inhibit the condensation reaction during thermal decomposition, resulting in the “shoulder” shaped peak of the mass loss curve for hemicellulose and pickling sylvestris. In addition, compounds with low molecular weight were likely to be lost, which promoted the thermal decomposition process. MgCl₂ had a good catalytic effect on the decomposition of cellulose. It gradually led to the decrease of both the maximum pyrolysis rate and corresponding pyrolysis temperature, but it had less influence on the decomposition of hemicellulose. Though the effect of KCl on the decomposition of three major ingredients of biomass was negligible, KCl showed a good pyrolytic and catalytic effect on the decomposition of pickling sylvestris.

Key words: metallic salt; cellulose; hemicellulose; pyrolysis

生物质在生长过程中会吸收多种金属盐类,其中以 K、Ca、Na、Mg 等金属盐居多,这些金属盐在生物质中的存在形式主要有碳酸盐、硫酸盐、氯化物、磷酸盐等^[1-4].其中 K、Ca、Mg 金属盐虽然含量很少,却在生物质热解转化过程中起到了显著的催化作用,成为了当前生物质热化学转化领域的一个重要研究对象^[5].有研究者通过在组成生物质的三大组分(纤维素、半纤维素、木质素)中添加 K、Ca、Mg 金属盐

的方法对金属盐在生物质的热解气化过程展开了深入分析,发现部分金属盐的添加对生物质的热解起到了明显的催化作用^[6-8].廖艳芬等^[9]发现一般碱金属元素的添加会提高气相和焦炭产量,虽然降低了焦油产量,但是却也改变了焦油的主要成分,提高了焦油的品位.

本文以酸洗樟子松样品及其三大组成部分(纤维素、半纤维素、木质素)为研究对象,采用热重分析仪

收稿日期: 2014-06-13; 修回日期: 2014-08-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21176191)

作者简介: 王昶(1958—),男,江苏人,教授, wangc88@163.com.

研究了 3 种金属盐(KCl、CaCl₂ 和 MgCl₂)的添加对其热解特性的影响,借以更深刻地了解这 3 种金属盐对生物质的热解机理,并从中选择影响效果最为显著的金屬盐,为更好地获得热解产物提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验样品

实验用生物质为天津某木材加工厂提供的樟子松木,生物质风干后经粉碎、筛分,选取粒径在 100~120 目的颗粒备用,热重实验前在 105 °C 恒温干燥 2 h. 实验还以纤维素、半纤维素(用木聚糖作为半纤维素的模拟物)以及木质素为研究对象,这些样品购自上海源叶生物科技有限公司,平均粒径为 100 μm. 樟子松的干燥无灰基化学组成分析结果见表 1,实验样品的干燥无灰基工业分析结果见表 2.

表 1 樟子松的化学组成分析结果

Tab. 1 Result of chemical composition of pickling sylvestris

组分	质量分数/%	组分	质量分数/%
纤维素	46.82	木质素	27.20
半纤维素	21.23	可萃取物	4.75

表 2 实验样品工业分析结果

Tab. 2 Result of proximate analysis of samples

样品	质量分数/%			
	含水量	挥发分	灰分	固定碳
樟子松	9.15	78.58	0.13	12.14
纤维素	6.52	91.33	0.02	2.13
木聚糖	6.49	76.44	5.16	11.91
木质素	6.44	89.37	1.51	2.68

1.2 实验方法

K、Ca 和 Mg 金属盐均采用阴离子相同的 3 种化合物,即 KCl、CaCl₂ 和 MgCl₂. 为了调查这些盐类对生物质热分解特性的影响,分别在生物质样品中添加所需的盐类物质. 其中,纤维素、半纤维素、木质素直接与金属盐进行干混;而生物质樟子松先采用质量分数 5% 的盐酸酸洗,去除生物质本身含有的类似物质,然后与设定浓度的金属盐溶液进行等体积浸渍,即可获得具有不同金属盐添加量(0%、1%、5%、10%)的生物质样品。

实验采用美国 TA 公司 Q50 型热重分析仪,原料的装填量为每次 10 mg,放置于金属铂盘中. 生物质样品具体热解条件是:在 40 mL/min 的高纯氮气气氛中分别以 10、20、30、40 °C/min 的加热速率由室温升温至 900 °C^[10].

2 结果与讨论

2.1 K、Ca 和 Mg 金属盐对生物质三组分热解的影响

构成生物质的主要组分是纤维素、半纤维素以及木质素,其中纤维素含量最多. 为了调查样品中添加的 K、Ca 和 Mg 金属盐(KCl、CaCl₂、MgCl₂)对生物质三组分在热解过程中的催化作用,在 3 种金属盐的添加量为 5%、升温速率为 10 °C/min 的情况下对制备的样品进行了热重实验,图 1、图 2 以及图 3 分别表示纤维素、半纤维素以及木质素三组分的热解曲线. 实验结果表明:虽然三组分的热解曲线变化趋势各有不同,但随着热解温度的升高,半纤维素、纤维素、木质素以及添加不同种类金属盐后三大组分热裂解都经历了 4 个不同的阶段. 第一阶段为失去表面水过程;第二阶段较平稳,该阶段内的样品随热解温度的不断增加,内部发生了少量解聚和“玻璃化转化”^[11];第三阶段为热裂解的主要阶段,试样的失重大部分发生在此阶段;最后一个阶段为焦炭的热分解阶段,该阶段的热解失重变化相对比较缓慢。

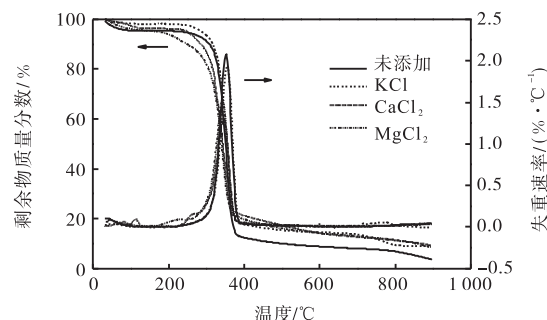


图 1 含有不同金属盐的纤维素 TG 和 DTG 曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of cellulose with different metallic salts

对热解过程而言,添加的金属盐因其催化作用的不同而表现出不同的结果. 由图 1 可以看出:纯纤维素热解的最大热解失重速率为 2.1%/°C,最大热解失重速率对应的热解温度为 351 °C. 与之相比,添加 K 盐的纤维素热解曲线变化很小,添加 KCl 后纤维素的最大热解失重速率降为 1.9%/°C,热解失重速率最大值对应的温度(355 °C)也基本相同,说明 KCl 的添加对纤维素的影响很小. 相反,CaCl₂ 和 MgCl₂ 对纤维素热解过程的影响就较为明显,其中添加 CaCl₂ 后的纤维素试样最大热解失重速率及其对应的热解温度分别为 1.3%/°C 和 343 °C,添加 MgCl₂ 的为 1.5%/°C 和 340 °C. 由此可见:相对于 KCl 而言,CaCl₂ 和

MgCl₂ 都对纤维素的热解起到了较强的催化作用, 而且二者的催化作用效果相似。

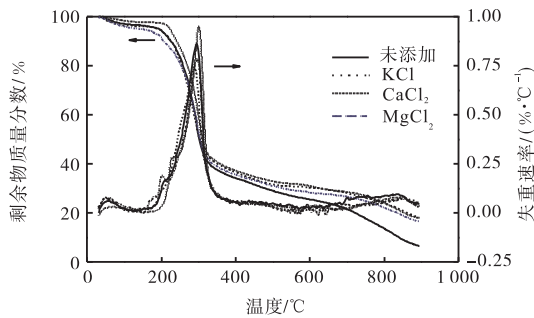


图2 含有不同金属盐的半纤维素 TG 和 DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of hemicellulose with different metallic salts

由图 2 可知: 3 种金属盐对半纤维素热解曲线的变化波动并不大, 但热解失重速率的变化却表现的有所不同。众所周知, 半纤维素的热稳定性较差, 在低温下易发生裂解, 生成 CO₂ 和 CO 以及一些低分子有机物。相对于添加 KCl 的半纤维素热解失重速率 (0.68%/°C) 来说, 添加 CaCl₂ 和 MgCl₂ 的半纤维素分别为 0.92%/°C 和 0.73%/°C, 有了明显的提高。而且, 在 200 °C 和 225 °C 左右, 还有一个“肩”状峰的出现, 这说明 CaCl₂ 和 MgCl₂ 的添加对半纤维素的影响很大, 起到了催化作用, 提高了局部温度下的热解失重速率; 但又由于“肩”状峰的出现, 使得易挥发的、不稳定的基团释放, 改变了物质的结构, 增强了未分解物质的相对稳定性, 所以在不断的升温过程中, 出现了与纤维素不同的结果, 最大热解失重速率向高温偏移, 这一现象与其他研究结果^[12]一致。从以上热解实验可以得知 KCl 对半纤维素的热解催化作用很小, 而 CaCl₂ 和 MgCl₂ 对半纤维素的热解催化作用较大, 其中 CaCl₂ 的催化效果更优。

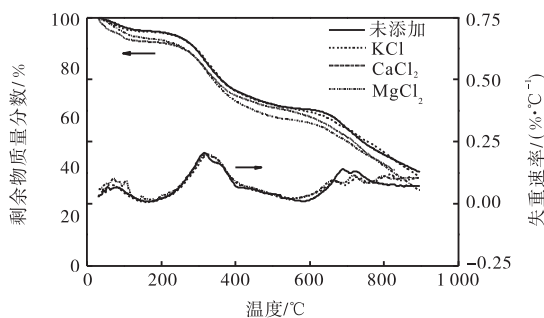


图3 含有不同金属盐的木质素 TG 和 DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of lignin with different metallic salts

木质素是一种无规则的高分子化合物。从图 3 中可以看出: 3 种金属盐的加入对其热解过程影响都 很小, 这说明 3 种金属盐对木质素的热解没有明显的催化作用。

半纤维素、纤维素、木质素热解的焦炭产量(与 3 种金属盐添加量为 5%, 终温为 900 °C 时的剩余物质量分数)见表 3, KCl、CaCl₂ 和 MgCl₂ 的加入促进了实验样品的分解, 降低了这 3 种物质的焦炭产量, 这与一些学者的研究结果^[12-13]基本相同。

表 3 生物质三大组分与金属盐干混时的热解焦炭产量

Tab. 3 Char yield of biomass components pyrolysis with three salts addition

样品	焦炭产量/%			
	未添加	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂
半纤维素	16.70	14.84	10.53	10.06
纤维素	3.65	4.32	2.61	3.58
木质素	37.74	32.74	35.31	26.84

2.2 CaCl₂、MgCl₂ 添加量对生物质主要组分热解的影响

从以上的分析中可以看出 CaCl₂ 和 MgCl₂ 这两种金属盐对生物质三组分的热解影响比较显著, 这两种金属盐虽然能减少木质素热解中焦炭的产量, 但是这一催化作用是发生在高温区 (700 °C 以上), 而一般生物质的热解失重研究都低于这个温度, 因此研究中基本不考虑金属盐对木质素热解的影响^[14-15], 为此本研究主要讨论 CaCl₂、MgCl₂ 对半纤维素和纤维素热解失重的影响。实验过程中两种金属盐的添加量分别为 0、1%、5%、10%, 升温速率为 10 °C/min。

添加 CaCl₂ 的纤维素的热解曲线如图 4 所示。

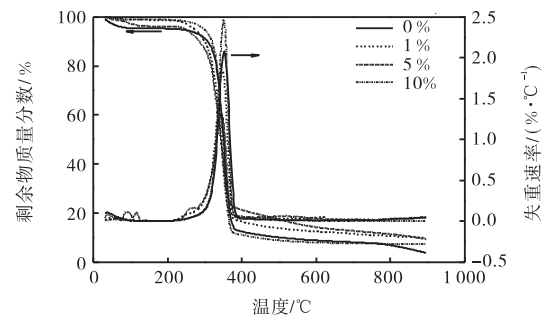


图4 含有不同添加量 CaCl₂ 的纤维素的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 4 TG and DTG curves of cellulose with different concentrations of CaCl₂

由图 4 可知: 不同 CaCl₂ 的添加量对纤维素的热解温度影响颇为复杂。随着 CaCl₂ 添加量的增加, 热解最大失重速率减小, 而相应热解温度也逐渐降低。当 CaCl₂ 的添加量从 0 增加到 5% 时, 最大热解失

重速率从 2.1%/°C 逐渐降至 1.3%/°C；但当添加量达到 10% 时，最大热解失重速率迅速增大 (2.5%/°C)，甚至超过纤维素的极大值 (2.1%/°C)。经重复性实验确认了这一现象的事实，其结果也与其他文献^[13]类似。从而说明，CaCl₂ 具有催化剂的效果，但在添加量较高的情况下不太适用。

添加 MgCl₂ 的纤维素的热解曲线如图 5 所示。图 5 的实验结果表明：随着 MgCl₂ 添加量逐渐增大，纤维素最大热解失重速率降低变化很有规律，从 2.1%/°C 逐渐降到了 1.4%/°C，而最大热解失重速率所对应的温度却从 352 °C 降到了 338 °C，可见添加 MgCl₂ 在很大程度上促进了纤维素的催化热解。

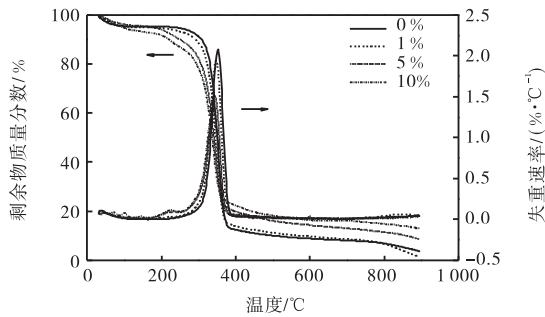


图 5 含有不同添加量 MgCl₂ 的纤维素的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of cellulose with different concentrations of MgCl₂

添加 CaCl₂ 的半纤维素的热解曲线如图 6 所示。

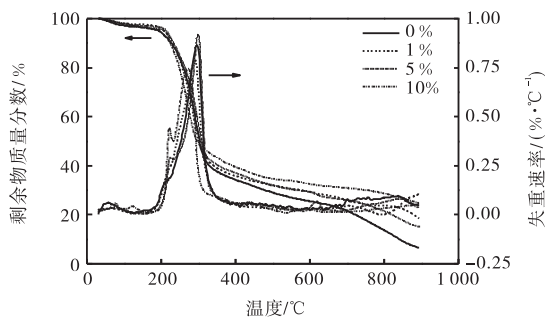


图 6 含有不同添加量 CaCl₂ 的半纤维素的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 6 TG and DTG curves of hemicellulose with different concentrations of CaCl₂

由于半纤维素和纤维素分子结构不同，热稳定性也不相同。经实验发现，随着 CaCl₂ 添加量的增加，最大热解失重速率先逐渐增加，然后因 CaCl₂ 的继续增加而有所降低，当添加量为 10% 时，在热解 DTG 曲线上出现的“肩”状峰更加明显，这就说明 CaCl₂ 添加量较小时，对热解过程的缩合反应抑制能力较小；当添加量超过 5% 后，出现“肩”状峰，CaCl₂ 的

催化热解性能表现得更加突出；由于半纤维素的热解温度较低，起初挥发出来的物质，相对分子质量较小，活性也较低，在催化剂的作用下，比较容易被抑制缩合，促进分解，当催化剂的添加量增加后，催化作用就会更强，更能够抑制缩合反应，促进热解过程，所以出现了这样的“肩”状峰。而随着温度的升高，挥发分物质相对分子质量就越大，就越容易发生缩合，催化剂的作用将被减弱。

添加 MgCl₂ 的半纤维素的热解曲线如图 7 所示。由图 7 可知：MgCl₂ 对半纤维素的热解催化作用相似，在 DTG 曲线的低温区即出现“肩”状峰，当添加量为 10% 时“肩”状峰所对应的最大热解失重速率及对应温度分别为 0.19%/°C 和 196 °C。随着 MgCl₂ 添加量的增大，半纤维素最大失重峰所对应的失重速率和温度都呈现递增趋势，最大热解失重速率从 0.68%/°C 增大到 0.85%/°C，所对应的温度从 285 °C 增加到 295 °C。

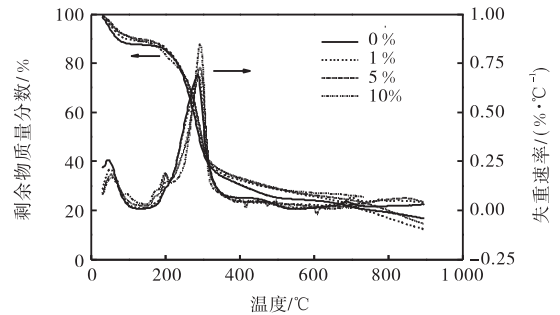


图 7 含有不同添加量 MgCl₂ 的半纤维素的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 7 TG and DTG curves of hemicellulose with different concentrations of MgCl₂

2.3 K、Ca 和 Mg 金属盐对樟子松热解的影响

为酸洗樟子松分别等体积浸渍 5% 的 3 种金属盐后，升温速率为 10 °C/min 的热解曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出，3 种添加的金属盐对酸洗后的松木生物质的最大热解失重速率及其对应的热解温度都有较大影响。这是由于酸洗松木生物质在去除大部分金属离子后，添加的单一金属离子在热解过程中起到了不同程度的催化作用。添加 KCl 的酸洗樟子松样品的最大热解失重速率不仅较大而且所对应的热解温度也较低。相比之下，添加 CaCl₂ 的酸洗樟子松样品，不仅热解温度明显降低，而且在低温区出现了明显的“肩”状峰，表现出更好的催化热解效果，在这个热解温度范围内，有效抑制了热解过程中的缩合反应，结果证明 CaCl₂ 对酸洗樟子松热解催化效果

比 KCl 和 $MgCl_2$ 更显著。

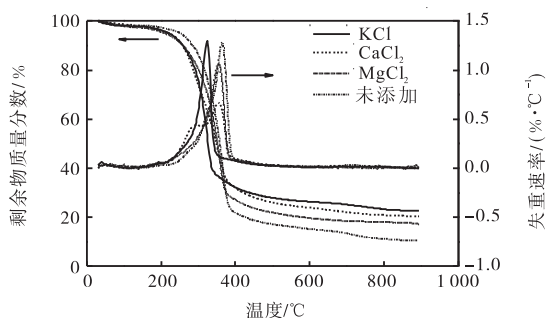


图 8 含有不同金属盐的酸洗樟子松的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 8 TG and DTG curves of pickling sylvestris with different metallic salts

为了深入调查 $CaCl_2$ 添加量对酸洗樟子松热解过程的影响,对不同添加量的 $CaCl_2$ 浸渍酸洗樟子松样品进行了热重分析,其结果如图 9 所示。

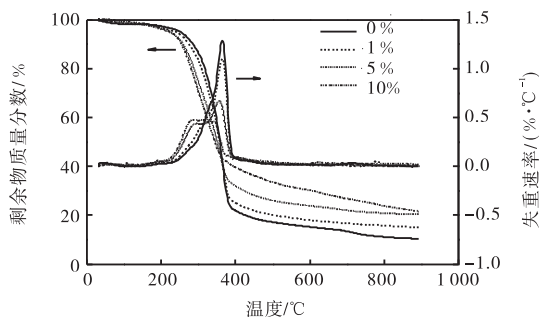


图 9 含有不同添加量 $CaCl_2$ 的酸洗樟子松的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 9 TG and DTG curves of pickling sylvestris with different concentrations of $CaCl_2$

随着 $CaCl_2$ 添加量的增加,酸洗樟子松的热解温度明显下降。当 $CaCl_2$ 添加量为 1% 时,最大热解失重速率所对应的温度为 $364\text{ }^\circ\text{C}$; 当 $CaCl_2$ 添加量为 5% 时,最大热解失重速率所对应的温度为 $354\text{ }^\circ\text{C}$; 当 $CaCl_2$ 添加量为 10% 时,热解 DTG 曲线中出现了平峰,此时热解最低温度为 $281\text{ }^\circ\text{C}$,最高温度为 $344\text{ }^\circ\text{C}$ 。在这个温度的区域范围内, $CaCl_2$ 在很大程度上抑制了热解过程的缩合反应,促进了热解过程的低分子化,其结果也进一步验证和丰富了前面的结论。

3 结论

(1) $MgCl_2$ 对纤维素有较好的热解催化效果,随着 $MgCl_2$ 添加量的增加,纤维素最大热解失重速率降低,但对应的热解温度也降低。而 $MgCl_2$ 对半纤维素的热解特性影响较小。

(2) 随着 $CaCl_2$ 添加量的增加,纤维素的最大的热解失重速率和所对应温度先降低然后升高,而半纤维素则是先升高后降低。添加 $CaCl_2$ 后,酸洗樟子松热解温度明显降低,在 $CaCl_2$ 添加量较高时,热解失重速率曲线出现较宽的“肩”状峰,催化热解效果明显。

(3) KCl 对纤维素、半纤维素热解的影响很小,但能有效降低其酸洗樟子松的热解温度。

参考文献:

- [1] Pereira H. Variability in the chemical composition of plantati on eucalypts[J]. Wood and Fiber Science, 1988, 20(1): 82-90.
- [2] Baeza J, Freer J. Chemical characterization of wood and its components[J]. Wood and Cellulosic Chemistry, 2000, 2(1): 275-384.
- [3] Szabó P, Várhegyi G, Till F. Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, Arundo donax and Miscanthus sinensis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1996, 36(2): 179-190.
- [4] Zevenhoven-Onderwater M, Backman R, Skrifvars B J, et al. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: Predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction[J]. Fuel, 2001, 80(10): 1489-1502.
- [5] 廖艳芬,王树荣,骆仲泐,等. 钙盐催化纤维素快速热裂解机理试验研究[J]. 太阳能学报, 2005, 26(5): 654-659.
- [6] Keown D M, Hayashi J, Li C Z. Effects of volatile-char interactions on the volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass[J]. Fuel, 2008, 87(7): 1187-1194.
- [7] Davidsson K O, Korsgren J G, Pettersson J B C, et al. The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass[J]. Fuel, 2002, 81(2): 137-142.
- [8] Davidsson K O, Stojkova B J, Pettersson J B C. Alkali emission from birchwood particles during rapid pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2002, 16(5): 1033-1039.
- [9] 廖艳芬,骆仲泐,王树荣,等. 纤维素快速热裂解机理试验研究 I. 试验研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(2): 133-138.
- [10] 王昶,张征标,柏龙佳,等. 辐射松和稻壳及其三组分热重动力学[J]. 天津科技大学学报, 2014, 29(1): 30-35.

(下转第 42 页)