不同水热条件对秸秆微波水热碳化产物组成和结构特性影响

牛文娟¹,黄金芝¹,钟 菲²,张诗麟¹,孟令凯¹,朱 彤¹,袁巧霞¹

(1. 农业农村部长江中下游农业装备重点实验室,华中农业大学工学院,武汉 430070;2. 湖北工程学院化学与材料科学学院,孝感 432000)

摘 要:为了解秸秆微波水热碳化过程中产物形成机制及其理化结构演变规律,该文采用控制变量法进行了单因素试验 设计,研究了水热温度、停留时间、催化剂和原料种类对秸秆微波水热产物组成和结构特性的影响。结果表明,随着水 热温度升高和停留时间延长,液相产物的 pH 值先降低后增加,最低值为 3.13,电导率和 PO₄⁴⁻-P 质量浓度先增加后下降, 最大值分别为 9.38 mS/cm 和 308 mg/L, NH₄⁺-N 质量浓度增加, 260 ℃最大值为 155 mg/L,而水热焦的产率、H/C 和 O/C 下降,固定碳、C、高位热值增加。高温和长停留时间使水热焦生成较多纳米碳微球结构,且使其 O-H 键先增多后 减少。高温和 K₂CO₃ 使水热焦的芳香烃结构和 C=O、C-O 含氧官能团增强,而长停留时间使其先增强后减弱。高温和长 停留时间使水热焦的比表面积、孔体积和孔径均先增加后降低,而 K₂CO₃ 使水热焦的纳米碳微球和比表面积增加,最大 比表面积为 10.975 9 m²/g。玉米秆、水稻秆和油菜秆水热焦的纳米碳微球结构最明显,棉花秆水热焦的比表面积和孔体 积最大。

关键词: 秸秆; 温度; 微波水热; 水热焦; 停留时间; 结构特征 doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.10.026

中图分类号: TK6; S216.2 文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2019)-10-0205-09

牛文娟,黄金芝,钟 菲,张诗麟,孟令凯,朱 彤,袁巧霞.不同水热条件对秸秆微波水热碳化产物组成和结构特 性影 响 [J]. 农业工程学报, 2019, 35(10): 205 - 213. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.10.026 http://www.tcsae.org

Niu Wenjuan, Huang Jinzhi, Zhong Fei, Zhang Shilin, Meng Lingkai, Zhu Tong, Yuan Qiaoxia. Effects of different hydrothermal conditions on compositions and structural characteristics of microwave-assisted hydrothermal carbonization products from crop residues[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(10): 205–213. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002–6819.2019.10.026 http://www.tcsae.org

0 引 言

秸秆是一种绿色环保、价格低廉、储量巨大的可再生资源,2016年,中国作物秸秆可收集资源量为8.42亿t。 秸秆中木质纤维成分含量丰富,C元素质量分数大约为 40%~50%,可以用来制备生物碳材料。水热碳化是生物 质在一定温度下饱和水介质环境中,发生复杂的化学反 应,从而生成高品质的水热焦、气体以及液相产物的方 法^[1]。微波水热碳化是在常规水热过程中引入微波场^[2], 一般只需在低温蒸汽压力下进行,加热快速均匀,工艺 条件温和,进行适当控制,就可合成大量的水热产物^[1]。 微波水热便于进行自动控制和连续操作,热能利用率高, 是秸秆资源化利用的重要热化学转化技术^[3]。

秸秆微波水热碳化工艺受水热温度、停留时间、微 波功率和催化剂等反应条件的影响。微波水热可以在水 热温度 160~300 ℃、停留时间 0.5~12 h、微波功率 400~ 600 W、酸碱催化剂等反应条件下进行。秸秆种类繁多, 其密度、导热率对水热反应影响十分复杂,往往与水热 温度、停留时间等外部特征产生交互作用^[4]。不同水热反 应条件和秸秆的各向异性都会影响水热产物的产率和结 构特性^[5]。水热液相产物含有糖类、醛类、酚类等各种极 性分子,水热焦具有优异的吸附性、良好的热稳定性等 特点^[6],在燃料、土壤改良剂、电极材料等方面具有良好 应用前景。常规水热制备的水热焦表面碳微球和含氧官 能团较少,其比表面积和孔隙分布也限制了它的高效开 发与利用^[7]。结合微波水热技术和催化剂处理,可以使秸 秆在较低水热温度下保持较高水解速率,保证其充分转 化,从而获得碳微球和含氧官能团丰富的水热焦,且在 一定程度上改善其孔隙结构。

为了使微波水热产物具有更好的品质和高附加值, 本文开展了水热温度、停留时间、催化剂、秸秆种类 4 因素对秸秆微波水热液相产物和水热焦组成和结构特性 的影响,为进一步优化秸秆微波水热工艺和调控水热产 物品质奠定了重要的理论基础。

1 材料与方法

1.1 秸秆的采集与制备

从华中农业大学试验田采集水稻秆、油菜秆、棉花 秆和玉米秆各 5 kg,室外晾晒后,再将秸秆切断至 10 cm 左右,样品混匀后放入 105 ℃烘箱中烘 36 h。将干燥秸 秆采用 9FQ-320 型粉碎机进行粗粉,再将粗粉秸秆用

收稿日期: 2018-10-08 修订日期: 2019-04-19

基金项目:国家自然科学基金(No. 31701310);中央高校基本科研业务费 专项(No. 2662015QD009)

作者简介: 牛文娟, 博士, 讲师, 研究方向: 农业生物环境与能源工程。 Email: niuwenjuan234@mail.hzau.edu.cn

RT-34 研磨粉碎机进行粉碎,全部过 0.42 mm 筛网,从 而获得细粉水稻秆、油菜秆、棉花秆和玉米秆。最后, 对不同种类秸秆进行整理分装,在干燥环境中密封保存 备用。

1.2 秸秆微波水热碳化试验

称取秸秆原料 5g,量取 40 mL 去离子水,分别倒入 体积为 100 mL 的石英全透明高压消解罐中,并混匀,然 后置于 MDS-15 高通量微波萃取合成工作站(上海新仪) 中进行微波水热碳化试验。反应结束并冷却后,将微波水 热产物进行抽滤分离。液相产物倒入玻璃瓶中,并在4℃ 冰箱冷藏保存。水热焦产物放入 105 ℃烘箱中烘 12 h,然 后装入塑料管中备用。每次试验进行 2 次平行重复。

采用控制变量法进行单因素试验设计。根据前期试验,优选秸秆与水的固液比为1:8g/mL,微波功率为600W,主要研究秸秆种类、水热温度、停留时间、催化剂对秸秆微波水热过程和产物理化特性的影响。4个因素变量分别设定为:秸秆种类为水稻秆、油菜秆、棉花秆、玉米秆;水热温度为180、200、220、240、260℃;停留时间为0、60、120、240、360 min;分别称取秸秆质量的0、10%和20%的碱性催化剂K₂CO₃溶液,再将5g秸秆加入到K₂CO₃溶液中,混合均匀。秸秆微波水热单因素试验设计方案如表1所示。

表1	秸秆微波水热单因素试验设计方案
Table 1	Single factor experimental design of

misserequery assisted budgethermal method of even residue

moerowave-assisted nydrothermal method of crop residues								
秸秆种类 Types of straw	水热温度 Hydrothermal temperature/℃	停留时间 Retention time/min	催化剂 Catalyst K ₂ CO ₃ /%					
水稻秆 Rice straw	180, 200, 220, 240, 260	60	0					
油菜秆 Rape stalk	180, 200, 220, 240, 260	60	0					
棉花秆 Cotton stalk	180、200、220、240、260	60	0					
玉米秆 Corn stover	180、200、220、240、260	60	0					
玉米秆 Corn stover	240	0、60、120、 240、360	0					
玉米秆 Corn stover	240	60	0, 10, 20					

水热焦产率(Y_±)是生成的水热焦质量占水热前秸 秆原料质量的百分比,如式(1)所示。液相产率(Y_{*}) 是液相产物质量占水热前秸秆原料质量的百分比,如 式(2)所示。气体产率(Y₅)是100%减去水热焦产率 和液相产率,如式(3)所示。

$$Y_{\pm} = \frac{m_{\pm}}{m_{\pm}} \times 100\% \tag{1}$$

$$Y_{\bar{\pi}} = \frac{m_{\bar{\pi}}}{m_{\bar{\pi}}} \times 100\%$$
(2)

$$Y_{\rm t} = 100\% - Y_{\rm ft} - Y_{\rm int}$$
 (3)

式中 $m_{\frac{n}{6}}$ 是水热前秸秆质量,g; $m_{\frac{n}{6}}$ 是水热焦质量,g; $m_{\frac{n}{6}}$ 是液体质量,g。

1.3 液相产物的酸碱度和溶解盐的测定分析

液相产物的 pH 值采用 FE28 型 pH 计测定,液相产物的电导率采用 DDS-307A 电导率仪进行测定。液相产物的 NH₄⁺-N和 PO₄³⁻-P 含量采用意大利的 Smart chem200 全自动化学分析仪进行测定。

1.4 水热焦理化特性的测定分析

1.4.1 元素分析和碳转化率

水热焦的 C、H、O、N、S 元素采用 Vario Macro Elementar 元素分析仪进行分析。水热焦的碳转化率($\eta_{c,\pm}$,%)是转化到水热焦中的 C 元素占秸秆原料中总 C 元素的 百分比^[8],如式(4)所示。

$$\eta_{\text{C-ff}} = \frac{Y_{\text{ff}} \cdot C_{\text{ff}}}{C_{\text{ff}}} \times 100\% \tag{4}$$

式中 *C* **是秸秆原料中的 C 元素百分比,%;*C* **是水热 焦中的 C 元素百分比,%。

1.4.2 工业分析和能量转化

灰分测定是将样品在 780 ℃马弗炉中灼烧 3 h。挥发 分测定是将样品在 900 ℃隔绝空气下加热 7 min。固定碳 是由 100%减去挥发分和灰分。高位热值是采用美国 Parr 6300 氧弹量热仪进行测定。水热焦的能量转化率(η_{ннν-}) 根据式(5)进行计算^[8]。

$$\eta_{\rm HHV-\pounds} = \frac{\rm HHV_{\pounds} \cdot Y_{\pounds}}{\rm HHV_{\pounds}} \times 100\%$$
(5)

式中 HHV [&]和 HHV [&]分别是秸秆和水热焦的高位热值, MJ/kg。

1.4.3 傅里叶红外转换光谱分析

按1:100的比例将秸秆水热焦与溴化钾进行混合, 然后置于 Thermo Fisher Scientific IS 50 (美国)傅里叶红 外转换光谱仪中进行光谱扫描。

1.4.4 扫描电镜分析

取少量秸秆和水热焦样品固定在测样盘上,并进行 喷金处理,然后使用日立高新 SU8010 发射扫描电镜对不 同秸秆水热焦进行了电镜扫描。

1.4.5 比表面积及孔径分析

水热焦的比表面积及孔径大小是通过氮气吸附脱附 方式,采用美国的 Micromeritics ASAP 2020 比表面积和 孔径分析测定仪进行测定分析。

2 结果与分析

2.1 不同水热条件对秸秆微波水热产物的影响

不同水热条件对秸秆热解产物的影响如图1和表2 所示。随着水热温度的升高,从180 ℃到260 ℃,不 同种类秸秆水热焦的产率由64%~88%下降至41%~ 55%,液相产率由10%~34%增加至40%~52%,气体 产率由0.8%~1.5%增加至4.6%~6.9%。秸秆各组分在 水热环境中主要发生水解降解、二次裂解、重组等反 应^[9]。随着水热温度升高,水热反应加剧,秸秆中的半 纤维素和纤维素可降解为糖和酸^[10],溶解在水中,导 致液相产率增加。同时,秸秆中碳水化合物组分发生进 一步降解,生成 CO和CO₂等气体产物,导致水热焦产

率减少[11]。

由表2可以看出,随着停留时间的延长,玉米秸秆 水热焦产率先降低后增加,液体产率先增加后减小。这 可能是由于水热反应随着时间延长而加剧,但当停留时 间过长时,液相产物组分会发生进一步缩合聚合等反 应,逐渐形成新的碳基聚合物^[12],从而导致 360 min 时水热焦产率增加,液相产率降低。催化剂 K₂CO₃的 加入降低了水热焦产率,增加了液相和气相产率,可能 是由于 K₂CO₃起到了催化作用,使秸秆有机组分发生的 水解降解反应向低温区移动,加快了化学反应进程^[13]。



Note: The retention time was 60 min; No catalyst; different letters represent significant differences of miocrowave-assisted hydrothermal product yield among different types of crop residues (P < 0.05).



Fig. 1 Effects of hydrothermal temperature on hydrothermal products from different types of crop residues

表 2 停留时间和催化剂对玉米秆 240 ℃下微波水热产物和液体产物组成的影响 Table 2 Effects of retention time and catalyst on hydrothermal products and liquid compositions of corn stover at 240 ℃

因素 Factors	停留时间 Retention time/min	催化剂 K2CO3- Catalyst K2CO3/%	水	、热产物 Hydrotherma	al products	液体产物组成 Liquid compositions			
			水热焦 Coke/%	液体产物 Liquid product/%	气体产物 Gas product /%	pH 值 pH value	电导率 Conductivity/ (mS·cm ⁻¹)	NH4 ⁺ -N/ (mg·L ⁻¹)	$PO_4^{3-}-P/(mg \cdot L^{-1})$
停留时间 Retention time	0	0	55.88d	43.14a	1.98a	4.86d	7.68a	83.22a	123.92c
	60	0	50.80c	44.42a	4.78b	3.54a	8.96b	113.60b	148.61d
	120	0	44.68b	48.48c	6.84c	3.63a	9.38c	120.61c	114.74c
	240	0	42.46a	49.78c	7.76d	3.80b	8.18ab	127.45d	82.95b
	360	0	45.67b	46.31b	8.02d	4.25c	7.91a	126.58d	67.59a
催化剂 Catalyst	60	0	50.80c	44.42a	4.78a	3.54a	8.96a	113.60a	148.61a
	60	10	42.58b	50.49b	6.93b	5.03b	32.56b	146.67b	183.97c
	60	20	39.67a	52.55c	7.78c	5.68c	58.79c	189.22c	164.52b

注:不同字母代表不同停留时间或催化剂处理间差异显著(P<0.05)。

Note: Different letters represent significant differences among different retention time or catalyst (P < 0.05).

比较不同种类,水稻秆和棉花秆水热焦产率比玉米 秆和油菜秆水热焦产率高10%~20%。木质素比纤维素、 半纤维素更难降解^[14],而棉花秆的木质素含量高,水稻 秆的灰分含量高,因此两者生成的水热焦产率高^[15]。油 菜秆的液相产率和气体产率均最大,可能是由于油菜秆 富含油脂成分。玉米秆富含可溶性碳水化合物和纤维素 更容易发生水解降解^[15],因此,玉米秆的液相产率和气 体产率也较高。

2.2 不同水热条件对液相产物酸碱度和组分的影响

不同水热条件对秸秆液相产物酸碱度和组分的影响 如图 2 和表 2 所示。由图 2 可见,水热停留时间为 60 min, 随着水热温度升高和停留时间延长,液相产物的 pH 值先 下降后增加,均呈酸性,220 ℃的 pH 值最小值为 3.13。 这可能是由于微波水热过程中,秸秆发生水解降解,在液 相产物中生成了一些弱酸物质,随水热温度升高和停留时 间延长,酸性物质又发生了降解,生成了气体^[10]。随水热 温度升高和停留时间延长,液相产物的电导率先增加后降 低,最大值为 9.38 mS/cm,可能是由于在水热开始时,秸 秆有较多的盐溶解在了液相中,形成离子,随反应程度加深,液相中部分离子与水热焦发生了络合反应^[16],附着在水热焦上,导致液相电导率降低。碱性催化剂 K₂CO₃ 的加入提高了液相产物的 pH 值和电导率,主要是由于 K₂CO₃ 呈碱性,且引入了 K 离子。

由图 2 和表 2 可以看出,随着水热温度升高和停留 时间延长,秸秆液相产物中的 NH⁴₄–N 含量逐渐增加, 260 ℃时最大值为 155 mg/L,而 PO^{3–}₄-P 质量浓度先增加 后降低,最大值为 308 mg/L,这与 Funke 和 Wu 等^[16-17] 的研究结果相一致。秸秆中的蛋白质在水热过程中发生 一定程度的水解,生成氨基酸,氨基酸进一步水解降解, 一部分 N 形成铵盐,一部分 N 进入碳氢化合物中,从而 生成了有机化合物和铵盐^[18-19]。水热产物中的磷主要以 磷酸盐形式存在,PO^{3–}₄-P 含量在水热温度 220 ℃或保留 时间 120 min 后减少,可能是由于磷酸盐与水热焦发生了 反应,且以磷灰石形式存在于水热焦中^[16-17]。碱性催化 剂 K₂CO₃ 的加入提高了 NH⁴₄-N 和 PO^{3–}₄-P 含量。

比较不同种类,棉花秆水热焦的 pH 值最大,其次是

水稻秆水热焦(图 2a)。玉米秆液相产物的电导率、 NH_4^+-N 和 $PO_4^{3-}-P$ 含量最大,说明液相中营养成分含量丰富,可

以考虑作为营养液。而水稻秆的电导率也较大,可能是 由于水稻秆灰分含量高。



A: 八字目的问为 60 min; 元催化剂。 Note: Hydrothermal retention time is 60 min; no catalyst.

图 2 水热温度对不同秸秆液相产物酸碱度和组分的影响 Fig. 2 Effects of hydrothermal temperature on pH value and compositions of liquid products from crop residues

2.3 不同水热条件对水热焦组成和能源转化的影响

随着水热温度升高和停留时间延长,秸秆水热焦的 固定碳、C和高位热值增加,水热焦的挥发分、H、O、S、 碳转化率和能量转化率降低(表3)。保留时间为360 min 时,水热焦碳转化率和能量转化率反而增加,可能是由 于保留时间为 360 min 时液相产物组分会发生进一步缩 合聚合等反应,合成了新的有机聚合物^[12]。水热焦中的 碳转化率和能量转化率范围分别可达 56.65%~98.13%和 58.22%~92.19%(表3)。水热焦的固定碳含量低于挥发 分,可能是由于低温下秸秆炭化程度较低。随着温度升 高和时间延长,秸秆有机组分发生缩合聚合反应形成焦 炭^[11],因此,水热焦的C、固定碳和高位热值增加(表3)。 同时,液相和气体产物的生成可以消耗水热焦中的 H 和 O元素。此外,水热焦中的-OH、-CH,和-CH,基团的缔 合或消除将促进芳香化程度,并降低 H 含量^[20]。水热开 始时,秸秆中的 N 一部分会进入液相中,而随温度和时 间增加,其蛋白质可通过美拉德反应形成杂环氮氧化物, 缩合反应生成含 N 芳香杂环^[21],因此,水热焦中的 N 元 素先降低后增加(表3)。

不同种类秸秆水热焦中的元素组成含量大小如下: C>O>H>N>S(表3)。随着水热温度升高和 停留时间延长,水热焦的H/C和O/C的摩尔比显著 下降,向左偏下一点的方向移动(图3),表明水热焦 的炭化度和芳香度逐渐升高^[14,22]。H/C和O/C比率降 低,可能是由于微波水热过程中,秸秆中的纤维素、 半纤维素等有机组分不断发生脱水和脱羧基反应,同 时秸秆中的芳香小分子化合物和轻质油类化合物逐渐 溶解进入液相或者发生气化反应^[23-24]。水热焦的 H/C 和 O/C 值均低于秸秆、粪便、草和木材, 但却高于煤 炭^[15,25](图 3)。

由表 3 和图 3 可以看出,碱性催化剂 K₂CO₃ 的加 入降低了 C、H、高位热值、碳转化率和能量转化率, 提高了 O/C 含量,可能是由于 K₂CO₃ 加速了秸秆中木 质纤维成分的降解,生成的有机小分子物质更多的转移 到了液体产物中,这与梁丰的研究结果相一致^[13]。对 比不同种类秸秆,油菜秆水热焦中的 C、H、挥发分、 高位热值均最大(表 3),可能是由于油菜秆有机组分 含量高^[15]。棉花秆水热焦的固定碳、碳转化率和能量 转化率最高,可能是由于其木质素含量高造成的^[15]。 与其他秸秆水热焦相比,在 180~260℃内,水稻秆水 热焦的灰分含量最高,其挥发分、固定碳、C、H 和高 位热值最低(表 3)。



图 3 生物质^[15,25]、秸秆水热焦和煤炭^[15]的 H/C 和 O/C 的散点图 Fig. 3 Scatter plots of ratios of H/C and O/C for biomass, hydrothermal cokes and coal

Table 3 Ultimate compositions, proximate compositions and energy conversion efficiency rates of different hydrothermal cokes													
			工业组成 Proximate analysis			元素组成 Ultimate analysis						能量鞋化素	
因素 Factors	Т	处理 reatment	灰分 Ash/%	挥发分 Volatile matter/%	固定碳 Fixed carbon/%	C/%	碳转化率 Carbon conversion rate/%	H/%	O/%	N/%	S/%	高位热值 HHV/ (MJ·kg ⁻¹)	Energy conversion rate /%
		秸秆	10.91	76.44	12.65	39.43	100.00	5.84	42.61	0.77	0.44	15.79	100.00
	水	180 °C	12.35	70.13	17.52	42.11	98.13	5.76	38.66	0.69	0.43	15.79	91.88
	秆	220 °C	14.44	63.70	21.86	46.15	85.11	5.59	32.62	0.75	0.45	17.93	82.56
		260 °C	17.23	58.87	23.90	51.00	70.34	5.31	25.24	0.82	0.40	21.13	72.79
		秸秆	3.20	79.21	17.59	44.42	100.00	6.27	45.20	0.47	0.49	17.76	100.00
	油	180 °C	3.83	76.62	19.55	46.37	67.64	6.22	42.66	0.44	0.48	19.16	69.92
	兼	220 °C	4.49	73.11	22.40	54.96	67.26	6.11	33.62	0.43	0.39	22.82	69.84
		260 °C	5.17	68.73	26.10	61.00	56.65	5.88	27.05	0.52	0.38	25.07	58.22
水热温度		秸秆	3.96	77.42	18.62	44.16	100.00	6.31	43.82	1.24	0.51	17.22	100.00
temperature	棉	180 °C	4.31	74.56	21.13	46.33	90.96	6.07	41.79	1.09	0.41	18.30	92.19
	秆	220 °C	5.84	67.97	26.19	51.52	84.18	5.88	35.11	1.19	0.46	20.96	87.83
		260 °C	7.89	60.15	31.96	56.00	64.91	5.59	28.76	1.32	0.44	23.06	68.57
		秸秆	6.22	75.18	18.60	42.37	100.00	6.25	42.60	2.07	0.49	16.94	100.00
		180 °C	8.22	70.87	20.91	46.23	74.34	6.18	37.12	1.83	0.42	18.09	72.76
	玉	200 °C	9.59	68.32	22.09	49.78	74.59	6.06	32.38	1.76	0.43	21.03	78.81
	不	220 °C	10.14	65.21	24.65	52.28	71.84	6.05	29.34	1.79	0.40	22.03	75.73
		240 °C	11.23	62.50	26.27	55.64	66.72	5.91	24.88	1.98	0.36	23.18	69.51
		260 °C	11.67	59.34	28.99	59.00	60.92	5.70	21.16	2.12	0.35	23.72	61.26
		0 min	10.38	67.17	22.65	51.45	67.86	6.08	29.82	1.86	0.41	21.78	71.85
位何时间	玉	60 min	11.23	62.50	26.27	55.64	66.71	5.91	24.88	1.98	0.36	23.18	69.51
停留时间 Hydrothermal t ime	米	120 min	12.21	58.42	29.37	61.72	65.08	5.71	17.56	2.43	0.37	25.38	66.94
	竹	240 min	13.09	56.36	30.55	63.21	63.34	5.63	14.88	2.85	0.34	26.91	67.45
		360 min	12.65	55.49	31.86	64.42	69.44	5.40	14.20	3.01	0.32	27.87	75.14
催化剂 Catalyst K ₂ CO ₃	玉	0%	11.23	62.50	26.27	55.64	66.72	5.91	24.88	1.98	0.36	23.18	69.51
	米	10%	9.24	68.05	22.71	47.68	47.92	5.36	35.71	1.67	0.34	21.94	55.15
	71	20%	10.37	65.88	23.77	48.82	45.71	5.22	33.68	1.59	0.32	22.68	53.12

表 3 不同秸秆水热焦的元素组成、工业组成和能源转化率

2.4 不同秸秆水热焦的红外光谱(FTIR)分析

不同水热条件对秸秆水热焦红外光谱的影响如图 4 所示。水热焦与秸秆原料红外光谱特征具有很大相似性, 说明水热焦保留了秸秆的主要基团特征,其区别在于峰 强度的增强。3 200~3 640 cm⁻¹处对应水热焦的羟基或羧 基内 O-H 键伸缩振动。随着水热温度升高和停留时间延 长,秸秆中纤维素、半纤维素开始大量水解,O-H 键增 强,随后高温和长停留时间又使水热焦发生了脱水和脱 羧基反应^[23-24], 使 O-H 键减弱(图 4a 和 4b)。2 850 和 2920 cm⁻¹处吸收峰对应秸秆水热焦的脂肪族亚甲基C-H 键伸缩振动。随着水热温度升高和停留时间延长,C-H 键能先增强,表明秸秆水热后生成了一些长的脂肪链^[26], 而 360 min 时, C-H 键能又减弱。

 1710 cm^{-1} 处的吸收峰对应羰基 C=O 键的伸缩振动, 表明水热焦中可能生成了酯、醛、酮类等(图4)。1615 和1540 cm⁻¹处的吸收峰对应芳香族的 C=C 键伸缩振动, 1458 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于甲基中的 C-H 弯曲振动, 1605 和1430 cm⁻¹ 处的吸收峰是由芳环的 C-C 键骨架振 动造成的。1400~1610 cm⁻¹对应芳香烃结构的特征吸收 带,且随着水热温度升高,这些吸收峰强度增强(图 4a), 说明水热焦芳香烃结构增强,可能是由于秸秆水解降解 生成的小分子在高温下经过脱水、缩聚、芳香化形成 C-C 和 C=C 键, 生成酮、酚、醛、苯环类等^[26]。而随着停留 时间的延长,水热焦在1400~1610 cm⁻¹对应芳香烃结构 的吸收峰先增强后减弱(图 4b),可能由于 360 min 时 水热焦芳香烃结构发生了降解反应。

在950~1165 cm⁻¹处出现木聚糖结构中 C-O-C 键的 伸缩振动峰,在1048 cm⁻¹ 左右为羟基、酯、醚中 C-O 键伸缩振动, 180~260 ℃和 0~240 min, C-O 键吸收峰 强度明显增强(图4),这是半纤维素降解的作用^[26]。而 360 min 时,水热焦的含氧官能团减弱。碱性催化剂 K₂CO₃ 的加入增强了水热焦的含氧官能团的强度(图 4d)。不 同种类秸秆水热焦的含氧官能团并没有显著性差异 (图 4c)。秸秆经水热处理后,水热焦具有丰富的含氧官 能团,因而,其亲水性及吸附性增强,碳材料功能性增 强,可以作为合成碳基功能材料的前驱体。



图 4 不同小然亲忙对 福利 做波小然黑红灯 元诸时 彩响 Fig. 4 Effects of different hydrothermal conditions on FTIR of microwave-assisted hydrothermal cokes from crop residue

2.5 不同秸秆水热焦的扫描电镜分析

不同秸秆水热焦的 SEM 扫描电镜图如图 5 所示。随 着水热温度升高和停留时间延长,玉米秆水热焦的破碎 程度越来越严重,高温和长停留时间使玉米秆水热焦表 面和内部呈现出较多纳米碳微球结构,孔隙结构丰富(图 5a、5b、5c、5e 和 5f)。主要是由于温度越高,水热反 应越剧烈,时间越长,水热反应越彻底,高温和长停留 时间促进可溶性碳水化合物从纤维骨架中溶解析出,利 于秸秆中纤维素、半纤维素发生解聚、脱水和碳化反应, 使孔隙结构增加,形成纳米碳微球结构^[27]。碱性催化剂 K₂CO₃的加入容易破坏秸秆的木质纤维骨架,促使玉米秆 水热焦生成更多的纳米碳微球结构,破碎也更严重,形 成更多孔隙(图 5b、5g 和 5h)。

不同种类秸秆相比,棉秆水热焦在 240 ℃时破碎严重, 孔隙增多,而未见纳米碳微球结构(图 5j),可能是由于 棉秆木质纤维含量丰富,有利于水热焦产率增加,但不利 于纳米碳微球结构的生成^[27]。玉米秆、水稻秆和油菜秆水 热焦在 240 ℃时生成了很多大小不一的纳米碳微球结构, 且表面光滑(图 5b、5d 和 5i)。可能是由于玉米秆、水稻 秆和油菜秆的纤维素、半纤维素和可溶性糖相对较多^[15], 因此高温下制备的玉米秆、水稻秆和油菜秆水热焦纳米碳 微球结构明显突出,同时由于其表面含有大量的含氧官能团 (图 4c),易与其他分子、离子及官能团结合形成新型功能 碳材料,可作为制备多孔材料和新型碳基纳米材料的前驱体。



Fig. 5 Scanning electro- microscopy images of different microwave-assisted hydrothermal cokes from crop residues

2.6 不同秸秆水热焦的比表面积和孔径分析

不同秸秆水热焦的比表面积和孔径分布如表4所示。随着水热温度升高和停留时间延长,秸秆水热焦的比表面积、孔体积和孔径均先增加后减小,在240℃和240min时分别达到最大值(表4),这与先前报道的水稻秆、猪粪和鸡粪水热焦规律保持一致^[28-29]。可能是由于随着水热温度和停留时间的增加,水热反应破坏了秸秆自身的致密结构,纤维素和半纤维素发生水解降解反应,秸秆有机组分会进一步发生缩聚等反应,生成的纳米碳微球增多,孔隙结构也变多变大;但当温度过高和时间过长,纳米碳微球可能破裂,破碎也更严重,可能堵塞孔隙(图 5)^[20],因此,在260℃和360min时,秸秆水热焦的比表面积、孔体积和孔径反而变小,这与红外光谱和扫描电镜结果也保持一致(图 4 和图 5)。

碱性催化剂 K₂CO₃ 的加入使秸秆水热焦的比表面

Table 1 Smaaifia sumfage

积、孔体积和孔径增加,最大比表面积为10.9759m²/g, 这与乔娜的研究结果相一致^[30]。可能是由于 K₂CO₃加快 了秸秆发生水解反应,催化剂还有利于纤维素、半纤维 素和木质素的溶出,从而增加了水热焦的孔隙结构,使 比表面积和孔体积增加^[13]。

不同种类秸秆,油菜秆水热焦的比表面积和孔体积 最小(表4),孔径最大,可能是由于油菜秆含有一定油 脂成分,容易水解降解形成大孔。棉花秆水热焦比表面 积和孔体积最大,240℃时分别为 10.7153 和 0.0519 cm³/g,孔径最小(表4),可能是由于棉花秆木 质纤维成分含量最高,而灰分含量低。总体上,秸秆水 热焦的比表面积相对较小,孔隙结构中以中孔为主,但 可以通过一定改性作为碳基吸附材料的前驱体,本研究 可以为后期制备碳基纳米材料和活性炭提供理论依据和 数据支撑。

rable 4 Specific surface areas and pore sizes of motionwave-assisted hydrothermal cokes of different crop residues									
因素 Factors	水热焦 Hydrothermal cokes	水热温度 Hydrothermal temperature/℃	停留时间 Retention time/min	催化剂 Catalyst K ₂ CO ₃ /%	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积 Pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径 Pore diameter/ nm		
	水稻秆焦	240	60	0	7.405 1	0.048 3	23.225 2		
秸秆种类	油菜秆焦	240	60	0	1.612 7	0.008 6	25.004 5		
Crop residue types	棉花秆焦	240	60	0	0 10.715 3		15.871 0		
	玉米秆焦	240	60	0	6.976 1	0.041 2	19.205 6		
水热温度 Hydrothermal temperature	玉米秆			0	0.712 2	0.032 5	15.739 6		
	玉米秆焦	200	60	0	1.862 0	0.035 0	22.018 3		
	玉米秆焦	240	60	0	6.976 1	0.041 2	19.205 6		
	玉米秆焦	260	60	0	6.834 8	0.040 7	19.146 8		
停留时间 Retention time	玉米秆焦	240	60	0	6.976 1	0.041 2	19.205 6		
	玉米秆焦	240	120	0	7.854 6	0.046 3	20.618 9		
	玉米秆焦	240	240	0	8.695 3	0.051 7	24.145 6		
	玉米秆焦	240	360	0	5.014 5	0.030 7	20.584 1		
催化剂 Catalyst	玉米秆焦	240	60	0	6.976 1	0.041 2	19.205 6		
	玉米秆焦	240	60	10	8.983 7	0.047 3	19.479 7		
	玉米秆焦	240	60	20	10.975 9	0.050 1	20.265 1		

表 4 不同秸秆微波水热焦的比表面积和孔径分布

3 结 论

1)随着水热温度升高和停留时间延长,液相产物的 pH 值先降低后增加,最低值为 3.13,电导率和 PO₄³⁻-P 先增加后下降,NH₄⁺-N 在 260 ℃时的最大质量浓度为 155 mg/L,而秸秆水热焦的产率、挥发分、H/C 和 O/C 下降,固定碳、C、高位热值增加。

2)高温和长停留时间使水热焦破碎越来越严重,生成较多碳微球结构,使 O-H 键先增多后减少。高温使水 热焦的 C=C、C-H、C-C 芳香结构和 C=O、C-O 含氧官 能团增强,而长的停留时间使水热焦活性官能团先增强 后减弱。高温和长停留时间使水热焦的比表面积、孔体 积和孔径均先增加后降低。

3) K₂CO₃的加入使水热焦的活性官能团、纳米微球 结构、比表面积、孔体积和孔径增加,最大比表面积为 10.975 9 m²/g。油菜秆水热焦的 C、H、挥发分和高位热 值最大,玉米秆、水稻秆和油菜秆水热焦纳米碳微球结 构较明显,棉花秆水热焦的比表面积和孔体积最大。

[参考文献]

- Nizamuddin Sabzoi, Siddiqui Muhammad Tahir Hussain, Baloch Humair Ahmed, et al. Upgradation of chemical, fuel, thermal, and structural properties of rice husk through microwave-assisted hydrothermal carbonization[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 17529-17539.
- [2] Liu Chong, Zhao Qing, Lin Yechun, et al. Characterization of aqueous products obtained from hydrothermal liquefaction of rice straw: Focus on product comparison via microwave-assisted and conventional heating[J]. Energy Fuels, 2018, 32: 510-516.
- [3] Zhang Junting, An Ying, Borrion Aiduan, et al. Process characteristics for microwave assisted hydrothermal carbonization of cellulose[J]. Bioresource Technology, 2018, 259: 91-98.
- [4] Dai Leilei, He Chao, Wang Yunpu, et al. Hydrothermal pretreatment of bamboo sawdust using microwave irradiation[J]. Bioresource Technology, 2018, 247: 234–241.

- [5] Kumar Mayank, Oyedun Adetoyese Olajire, Kumar Amit. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2018, 81: 1742-1770.
- [6] Zhao Peitao, Shen Yafei, Ge Shifu, et al. Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment[J]. Applied Energy, 2014, 131: 345-367.
- [7] Wu Ke, Gao Ying, Zhu Guangkuo, et al. Characterization of dairy manure hydrochar and aqueous phase products generated by hydrothermal carbonization at different temperatures[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 127: 335-342.
- [8] He Xinyan, Liu Zhaoxia, Niu Wenjuan, et al. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of gas and biochar obtained from pyrolysis of crop residues[J]. Energy, 2018, 143: 746-756.
- [9] Zhu Zhangbing, Si Buchun, Lu Jianwen, et al. Elemental migration and characterization of products during hydrothermal liquefaction of cornstalk[J]. Bioresource Technology, 2017, 243: 9–16.
- [10] Toor Saqib Sohail, Rosendahl Lasse, Rudolf Andreas. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies[J]. Energy, 2011, 36: 2328-2342.
- [11] Zhai Yunbo, Peng Chuan, Xu Bibo, et al. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge for char production with different waste biomass: Effects of reaction temperature and energy recycling[J]. Energy, 2017, 127: 167-174.
- [12] Gao Ying, Liu Yinghui, Zhu Guangkuo, et al. Microwave-assisted hydrothermal carbonization of dairy manure: Chemical and structural properties of the products[J]. Energy, 2018, 165: 662-672.
- [13] 梁丰. 催化剂对炭化反应产物性质的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
 Liang Feng. Influences of Catalysts on Properties of Carbonization Reaction Products[D]. Beijing: China Agricultural University, 2014. (In Chinese with English
- abstract)
 [14] Kim Daegi, Lee Kwanyong, Park Ki Young. Upgrading the characteristics of biochar from cellulose, lignin, and xylan for solid biofuel production from biomass by hydrothermal carbonization[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 42: 95-100.
- [15] Niu Wenjuan, Han Lujia, Liu Xian, et al. Twenty-two compositional characterizations and theoretical energy potentials of extensively diversified China's crop residues[J]. Energy, 2016, 100: 238-250.
- [16] Funke Axel. Fate of plant available nutrients during hydrothermal carbonization of digestate[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2015, 87: 1713-1719.
- [17] Wu Ke, Zhang Xin, Yuan Qiaoxia. Effects of process parameters on the distribution characteristics of inorganic nutrients from hydrothermal carbonization of cattle manure[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 209: 328-335.
- [18] Kruse Andrea, Koch Florian, Stelz Katharina, et al. Fate of nitrogen during hydrothermal carbonization[J]. Energy Fuels, 2016, 30: 8037-8042.
- [19] Wang Tao, Zhai Yunbo, Zhu Yun, et al. Feedwater pH affects phosphorus transformation during hydrothermal

carbonization of sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 182-187.

- [20] Xiao Kangxin, Liu Huan, Li Yang, et al. Correlations between hydrochar properties and chemical constitution of orange peel waste during hydrothermal carbonization[J]. Bioresource Technology, 2018, 265: 432-436.
- [21] Peterson Andrew A, Lachance Russell P, Tester Jefferson W. Kinetic evidence of the maillard reaction in hydrothermal biomass processing: Glucose-glycine interactions in high-temperature, high-pressure water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49: 2107-2117.
- [22] Reza M Toufiq, Yang Xiaokun, Coronella Charles J, et al. Hydrothermal carbonization (HTC) and pelletization of two arid land plants bagasse for energy densification[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4: 1106-1114.
- [23] Liu Fangyan, Yu Ruidong, Guo Minghui. Hydrothermal carbonization of forestry residues: influence of reaction temperature on holocellulose-derived hydrochar properties[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52: 1736-1746.
- [24] Reza M Toufiq, Wirth Benjamin, Lueder Ulf, et al. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass[J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 352-361.
- [25] 周思邈,韩鲁佳,杨增玲,等.碳化温度对畜禽粪便水 热炭燃烧特性的影响[J].农业工程学报,2017,33(23): 233-240.

Zhou Simiao, Han Lujia, Yang Zengling, et al. Influence of hydrothermal carbonization temperature on combustion characteristics of livestock and poultry manures[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(23): 233– 240. (In Chinese with English abstract)

- [26] Peng Chuan, Zhai Yunbo, Zhu Yun, et al. Investigation of the structure and reaction pathway of char obtained from sewage sludge with biomass wastes, using hydrothermal treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 166: 114-123.
- [27] Jain Akshay, Balasubramanian Rajasekhar, Srinivasan M P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 789-805.
- [28] Liu Yuxue, Yao Shuai, Wang Yuying, et al. Bio-and hydrochars from rice straw and pig manure: Inter-comparison[J]. Bioresource Technology, 2017, 235: 332-337.
- [29] 张进红,林启美,赵小蓉,等.水热炭化温度和时间对鸡 粪生物质炭性质的影响[J].农业工程学报,2015,31(24):
 239-244.
 Zhang Jinhong, Lin Qimei, Zhao Xiaorong, et al. Effect of

hydrothermal carbonization temperature and time on characteristics of bio-chars from chicken manure[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(24): 239– 244. (In Chinese with English abstract)

[30] 乔娜. 玉米芯和松子壳的水热碳化及其产物吸附性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
 Qiao Na. Hydrothermal Carbonization of Corncob and Pinenut Shell and the Adsorption Performance of its Product [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015. (In Chinese with English abstract)

Effects of different hydrothermal conditions on compositions and structural characteristics of microwave-assisted hydrothermal carbonization products from crop residues

Niu Wenjuan¹, Huang Jinzhi¹, Zhong Fei², Zhang Shilin¹, Meng Lingkai¹, Zhu Tong¹, Yuan Qiaoxia¹

(1. Key Laboratory of Agricultural Equipment in Mid-lower Yangtze River, Ministry of Agriculture, College of Engineering,

Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. College of Chemistry and Materials Science,

Hubei Engineering University, Xiaogan 432000, China)

Abstract: It is important to fully understand the formation mechanism and the physicochemical characteristics evolution of the microwave-assisted hydrothermal products from crop residues, which is also of great significance for high added value utilization of crop residues and quality control of hydrothermal products. The control variable method was used to design the single factor experiment. The effects of hydrothermal temperature, retention time, catalyst and crop residue types on the compositions and structural characteristics of the microwave-assisted hydrothermal products from rice straw, corn stover, rape stalk and cotton stalk were studied. The results showed that with the increase of hydrothermal temperature and retention time, the pH value of the liquid products decreased first and then increased, reaching the lowest value of 3.13, while the electrical conductivity and PO₄⁻-P concentration of the liquid products increased first and then decreased, and the NH₄⁺-N concentration of the liquid products increased and reached the highest concentration of 155 mg/L at 260 °C. With the increase of hydrothermal temperature and retention time, the yields, H/C and O/C of hydrothermal cokes decreased, while the fixed carbon, C and higher heating value (HHV) of hydrothermal cokes increased. The addition of alkaline catalyst of K₂CO₃ decreased the C content, HHV value, carbon conversion rate and energy conversion rate of hydrothermal cokes from crop residues, while increased the O/C content of hydrothermal cokes. The carbon conversion rates and energy conversion rates of hydrothermal cokes from crop residue can reach 56.65%-98.13% and 58.22%-92.19%, respectively. With the increase of hydrothermal temperature and retention time, the fragmentation degree in the surface and interior of hydrothermal cokes of the four crop residues were getting more seriously, and the surface and interior of hydrothermal cokes exhibited more nano carbon microsphere structures, while the O-H bond of the hydrothermal cokes of the four crop residues increased first and then decreased. Higher hydrothermal temperature increased the aromatic hydrocarbon structures of C=C, C-H, C-C and active oxygen functional groups of C=O and C-O of hydrothermal cokes, while the aromatic hydrocarbon structures and active oxygen functional groups of hydrothermal cokes increased first and then decreased with the increase of retention time. With the increase of hydrothermal temperature and retention time, the specific surface area, pore volume and pore diameter of hydrothermal cokes from crop residue increased first and then decreased. The addition of alkaline catalyst of K₂CO₃ increased the aromatic hydrocarbon structures, active oxygen functional groups, specific surface area, pore volume and pore diameter of hydrothermal cokes from crop residue. Comparing the four types of hydrothermal cokes from crop residues, the yields of hydrothermal cokes from cotton stalk and rice straw were higher, and the contents of C, H, volatile matter and the higher heating value of hydrothermal coke from rape stalk were the highest. The nano carbon microsphere structures of hydrothermal cokes from corn stover, rice straw and rape stalk were relatively obvious. Comparing the hydrothermal cokes from the other three types of crop residues, the specific surface area and pore volume of hydrothermal coke from cotton stalk were the largest, while the pore diameter was the smallest.

Keywords: straw; temperature; microwave-assisted hydrothermal; hydrothermal coke; retention time; structural characteristic