

# 原料预处理对橡胶籽壳热裂解特性的影响

郑云武, 黄元波, 杨晓琴, 郑志锋

(西南林业大学材料工程学院, 昆明 650224)

**[摘要]** 为探讨水洗、酸洗以及熔盐等预处理方法对生物质热裂解特性的影响,以橡胶籽壳为原料,使用去离子水( $H_2O$ )和质量分数分别为5%、10%和15%的盐酸( $HCl$ )、硫酸( $H_2SO_4$ )、甲酸( $HCOOH$ )、混合酸溶液( $HCl+HCOOH$ ,  $V_{HCl}:V_{HCOOH}=1:1$ )、 $KCl$ 以及 $NaOH$ 对橡胶籽壳进行预处理,采用热重分析法考察了预处理对橡胶籽壳热裂解特性及综合特性指数的影响。结果表明:水洗及酸洗可使橡胶籽壳的热解主反应区热重和微分热重曲线向高温侧移动,最大失重速率和最大失重温度升高,而熔盐则降低; $HCl$ 和 $HCOOH$ 以及 $HCl+HCOOH$ 溶液浓度对橡胶籽壳热裂解特性的影响较小,而 $H_2SO_4$ 浓度的影响显著,并随浓度升高而增大;酸洗有利于橡胶籽壳中挥发分的析出,可以脱除秸秆内的部分钾盐,3种酸脱钾盐的作用依次为 $H_2SO_4 > HCl > HCOOH$ ;热裂解热性综合特性指数受水洗和酸洗影响显著,并随酸浓度升高而变化。

**[关键词]** 橡胶籽壳;热裂解;热重分析;动力学参数;预处理

**[中图分类号]** TK6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)04-0101-05

## 1 前言

面对日益严重的能源短缺和环境污染问题,以农林废弃物为主体的生物质作为一种清洁的可再生资源受到越来越多的重视<sup>[1]</sup>。生物质能转化主要有燃烧、气化、液化、热裂解等技术。其中,生物质热裂解是生物质在外界热效应的作用下发生大分子键断裂生成气相、液相和固体产物的热化学转换过程。研究生物质热裂解过程中的动力学参数和机理<sup>[2~5]</sup>,对深入了解热裂解的实质,控制热裂解过程,设计合理的热裂解反应器以及选择适宜的工艺过程具有重要的理论意义<sup>[6]</sup>。本文以橡胶籽壳为原料,使用去离子水,不同浓度的稀酸、熔盐溶液对其进行洗涤处理,研究预处理对橡胶籽壳热裂解特性及动力学的影响规律。

## 2 材料与方法

### 2.1 实验材料

橡胶籽壳:采自云南省西双版纳,去籽于烘箱中 $50 \pm 2$  °C干燥,粉碎至40~60目,密封贮存备用。盐酸( $HCl$ )、甲酸( $HCOOH$ )、硫酸( $H_2SO_4$ )、 $KCl$ 和 $NaOH$ 均为分析纯。

### 2.2 实验方法

将一定量橡胶籽壳浸泡于不同种类、不同浓度的预处理试剂中,于室温放置12 h,用蒸馏水洗涤至中性,取出干燥备用。热重分析采用德国耐驰公司的TG 209 F3型热重分析仪,以5 K/min、10 K/min、20 K/min、40 K/min、60 K/min的升温速率从30 °C升至700 °C,氮气气氛保护,气流量为30 mL/min,进样量约5 mg,对橡胶籽壳及其预处理物的热稳定性以及动力学进行分析。

**[收稿日期]** 2013-12-04

**[基金项目]** 国家林业局948项目(2013-4-08);国家林业公益性行业科研专项(201104046)

**[作者简介]** 郑云武,1983年出生,男,黑龙江大庆市人,讲师,硕士研究生,研究方向为生物质能源与生物质复合材料;

E-mail:zyw85114@163.com

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 预处理方法对热裂解性能的影响

由原料、 $H_2O$ 、 $HCOOH$  预处理的谱图(见图1)可以看出,微分热重(DTG)曲线上出现了两个不同的肩峰,前一个峰为半纤维素的热解形成,后一个较大的峰为纤维素的热解形成,而 $H_2SO_4$ 、 $HCl$ 、混合酸溶液( $HCl+HCOOH$ )处理以及金属盐处理却只有一个峰,这是由于酸、碱、盐处理后,其半纤维素几

乎全部降解,致使其只留下一个峰。同时,由图1可知,经水洗、酸洗处理后,初始分解温度以及最大分解温度都不同程度地升高,最大失重速率增加。由于经水洗、酸洗处理后,生物质自身的 $Na$ 、 $K$ 、 $Mg$ 等可溶性金属盐的金属离子浓度降低,而其他不溶于水或极少溶于水的金属盐的金属离子的浓度相对增加,致使热解残留率降低。研究表明,金属离子在热解过程中对生物质的热解起到催化作用,促进小分子生产。

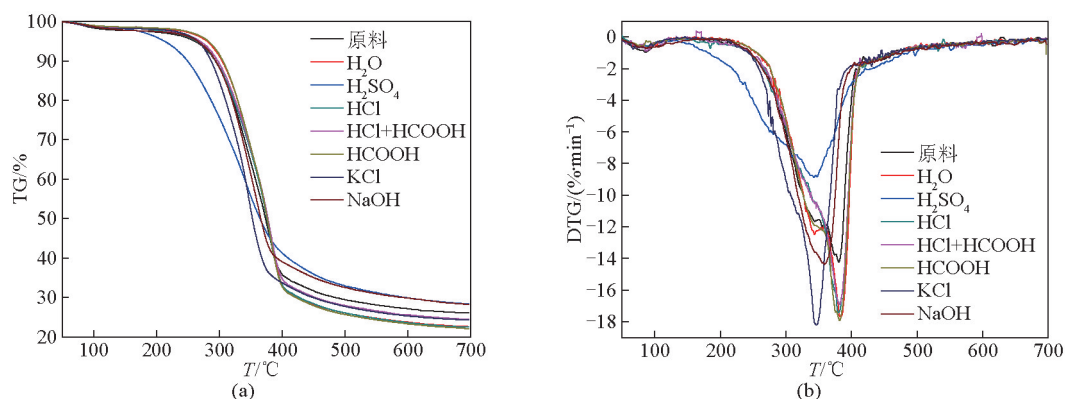


图1 橡胶籽壳经不同预处理后的热裂解热重(TG)与DTG谱图

Fig.1 TG and DTG curves of rubber seed shell under treated and untreated with different methods

注:%代表质量分数

而采用不同的碱处理时,由于碱可以使木质素的结构破坏,同时削弱纤维素以及半纤维素间的氢键作用,致使纤维素的结晶性能下降,有利于降解。因此,从降解效果来看 $NaOH > KCl >$  稀酸( $HCl$ 、 $HCOOH$ 、 $HCl:HCOOH$ 、 $H_2SO_4$ ) $> H_2O$ 。

#### 3.2 酸浓度对热裂解性能的影响

本文采用不同的稀酸以及不同的浓度(5%、10%、15%)对橡胶籽壳进行预处理,其预处理的结果如图2、图3所示(以 $HCl$ 和 $H_2SO_4$ 为例)。

由图2可知,使用质量分数分别为5%、10%和

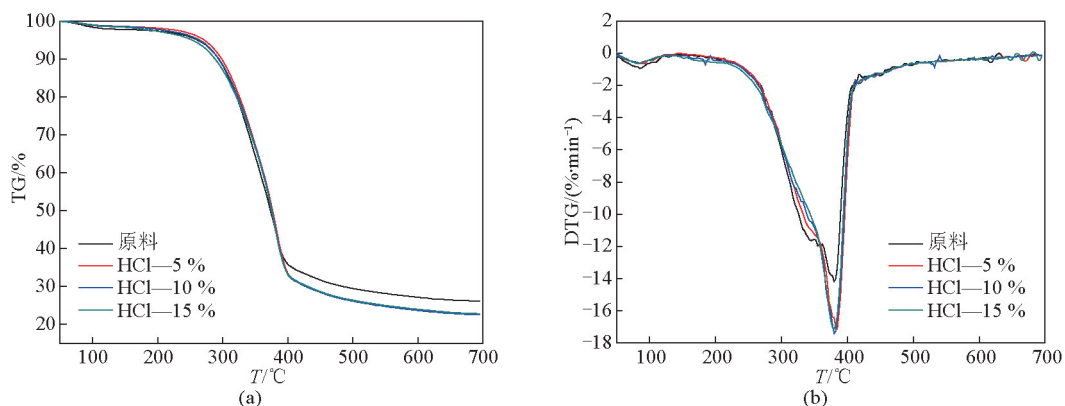


图2 橡胶籽壳经HCl处理后的热裂解TG与DTG谱图

Fig.2 TG and DTG curves of rubber seed shell washed with HCl

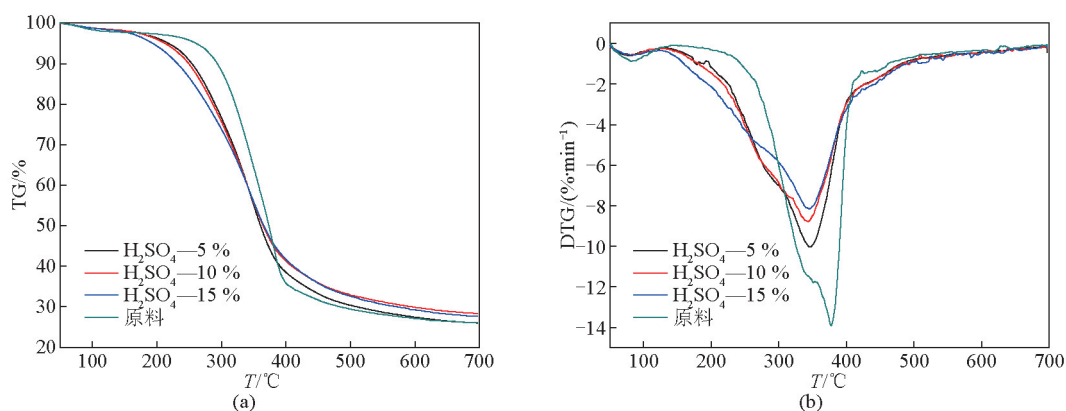


图3 橡胶籽壳经H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>处理后的热裂解TG与DTG谱图

Fig.3 TG and DTG curves of rubber seed shell washed with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

15%的HCl洗涤的橡胶籽壳,其热裂解的TG和DTG曲线间无明显差异,TG曲线基本上重叠,DTG曲线的位置发生了略微变化,表明:用HCl处理时,浓度5%~15%的酸对热裂解特性的影响不显著。但相对于原料而言,其起始分解温度、最大峰值温度增加,残留量下降。由图3可知浓度对H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>洗涤的橡胶籽壳的TG曲线和DTG曲线的影响显著,经H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>处理后,峰区间变宽,峰值迅速降低。固体焦炭含量增加,酸洗能溶解掉部分半纤维素和纤维素,使得经过洗涤后的橡胶籽壳中木质素的含量升高,而木质素热解主要产生焦炭,从而使得洗涤后样品热解焦炭产量有所升高。

解效果不同,当采用不同浓度的KCl处理时,热解的起始分解温度以及峰值温度降低,说明K<sup>+</sup>的加入有利于生物质的降解,促进挥发物的生成,而当浓度为15%时,其失重率下降。这是由于当金属盐增加到一定程度以后,可以有效地提高炭含量。由于盐的添加一定程度上改变了生物质本身的孔隙结构,从而在传热传质方面对热解产生了一定的影响:金属盐颗粒均匀分布在生物质颗粒的孔隙结构中,它们给生物质颗粒的升温带来了阻力,降低了生物质颗粒的升温速率而有利于焦炭的生成;同时,金属盐颗粒堵塞了挥发分的析出通道。而且,从图4、图5中还可以看出,随着金属盐浓度的增加,热解反应更剧烈,出现的热解峰更突出。

### 3.3 熔盐浓度对热裂解性能的影响

由图4、图5可知,不同的熔盐对其生物质的降

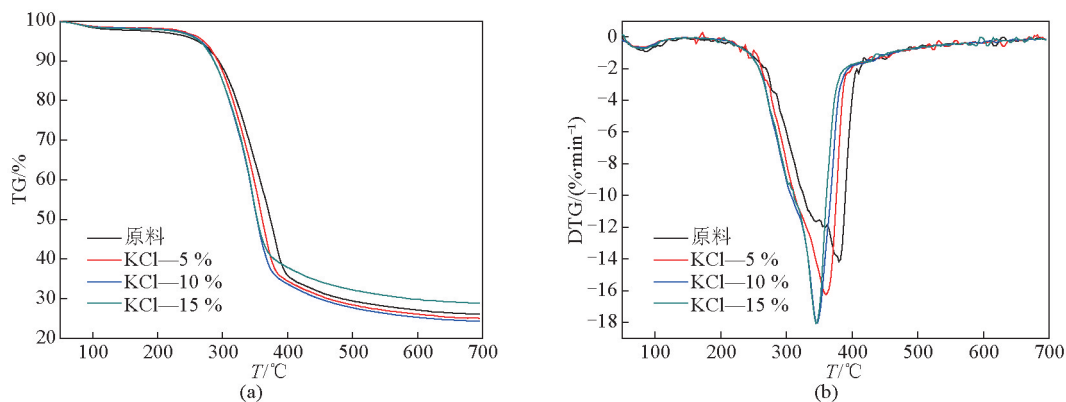


图4 橡胶籽壳经KCl处理后的热裂解TG与DTG谱图

Fig.4 TG and DTG curves of rubber seed shell washed with KCl

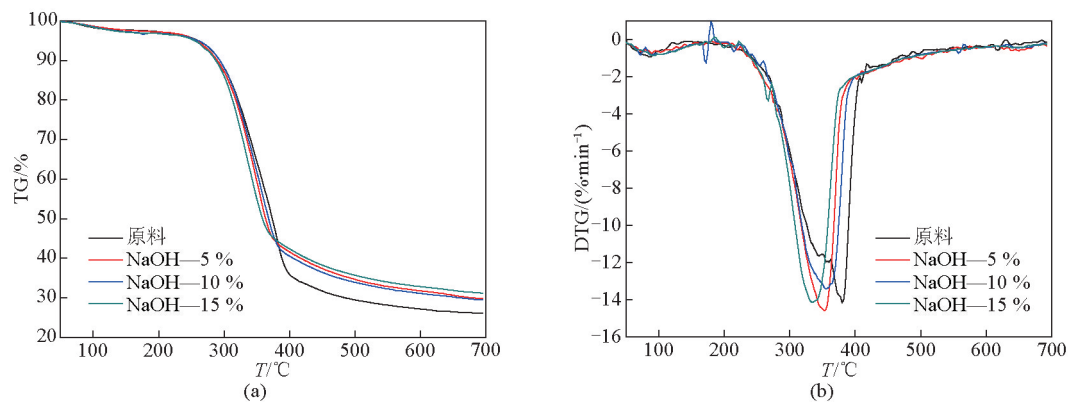


图5 橡胶籽壳经NaOH处理后的热裂解TG与DTG谱图

Fig.5 TG and DTG curves of rubber seed shell washed with NaOH

### 3.4 预处理对热裂解综合性能指数的影响

根据以上的DTG与TG曲线及相关计算,可得到反映热裂解特性的主要参数及表征生物质挥发分释放难易程度的综合特性指数 $D^{[7]}$ 。

$$D = \frac{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{\max} \left(\frac{dw}{dt}\right)_{\text{mean}} V_{\infty}}{T_s T_{\max} \Delta T_{1/2}}$$

式中, $T_s$ 为挥发分初始析出温度; $(dw/dt)_{\max}$ 为挥发分

最大质量损失速率; $T_{\max}$ 为最大质量损失峰温度; $(dw/dt)_{\text{mean}}$ 为挥发分平均质量损失速率; $V_{\infty}$ 为热裂解最大质量损失率; $\Delta T_{1/2}$ 为 $1/2(dw/dt)_{\max}$ 对应的温度范围。

经预处理后橡胶籽壳的热裂解综合特性指数 $D$ 如表1所示,除 $H_2SO_4$ 外,其余均比原橡胶籽壳的 $D$ 值(12.25)高。而且,对于高浓度的处理试剂而言,不

表1 橡胶籽壳热裂解特性参数

Table 1 Specific pyrolysis characteristic parameters of rubber seed shell

原料与添加剂	浓度/%	$T_s$ /°C	$T_{\max}$ /°C	$(dw/dt)_{\max}$ /(wt%·min <sup>-1</sup> )	$V_{\infty}$ 失重率/%	残留量/%	$(dw/dt)_{\text{mean}}$ /(wt%·min <sup>-1</sup> )	$\Delta T_{1/2}$	$D/\times 10^3$
原料	—	303.10	380.90	14.22	73.90	26.1	1.16	86.5	12.25
H <sub>2</sub> O	—	316.40	383.80	17.47	77.39	22.61	1.22	78.0	17.40
KCl	5	297.80	360.00	16.26	74.92	25.08	1.19	77.5	17.67
	10	294.00	346.40	18.08	75.72	24.28	1.12	69.5	20.38
	15	295.50	345.80	18.10	71.17	28.83	1.12	62.5	22.61
NaOH	5	297.30	352.70	14.60	70.31	29.69	1.11	66.5	16.30
	10	291.90	354.20	13.46	70.58	29.42	1.11	75.0	13.62
	15	298.30	334.70	14.16	68.88	31.12	1.08	67.0	15.82
HCl	5	312.80	384.00	17.27	77.46	22.54	1.22	75.5	17.99
	10	317.90	380.60	17.42	77.53	22.47	1.22	71.5	19.06
	15	319.20	379.20	17.15	77.32	22.68	1.22	66.5	20.06
HCOOH	5	321.10	383.60	18.44	78.20	21.8	1.23	76.0	18.97
	10	313.80	382.00	17.93	77.94	22.06	1.23	77.0	18.58
	15	315.70	383.60	17.52	78.01	21.99	1.23	79.5	17.44
HCl+HCOOH	5	317.80	382.00	17.46	77.06	22.94	1.21	72.5	18.55
	10	321.30	381.60	16.84	75.50	24.5	1.19	75.5	16.33
	15	318.00	380.50	17.11	77.62	22.38	1.22	77.5	17.31
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	265.50	348.30	10.13	73.98	26.02	1.17	121.0	7.80
	10	255.20	342.70	8.89	71.64	28.36	1.13	129.0	6.37
	15	256.10	344.00	8.25	72.33	27.67	1.14	140.0	5.51

同的预处理方法得到的 $D$ 值顺序如下:  $\text{KCl} > \text{HCl} > \text{HCOOH} > \text{H}_2\text{O} > \text{HCl} + \text{HCOOH} > \text{NaOH} > \text{原料} > \text{H}_2\text{SO}_4$ , 稀酸中  $\text{HCl} > \text{HCOOH} > \text{HCl} + \text{HCOOH}$ 。然而, 对于低浓度而言, 稀酸的处理结果要大于熔盐。这是因为  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HCOOH}$  以及  $\text{HCl} + \text{HCOOH}$  不仅可脱除大部分的可溶性金属盐, 而且还使得颗粒孔隙内的灰尘等杂质随酸一起被冲洗干净, 并且随着酸浓度的增加, 酸的溶解力增强, 所以, 尽管起催化作用的部分金属离子被脱除后, 对橡胶籽壳挥发分析出的促进作用减弱, 但由于橡胶籽壳的孔隙被清洗干净, 使得挥发分的析出通道畅通, 析出阻力较小,  $D$ 值增大。而对于  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 可能是因为  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的酸性较强, 预处理过程中绝大部分挥发分组分被剔除, 纤维素以及半纤维素降解, 残留在固体内部的挥发性组分减少, 所以  $D$ 值降低。而对于  $\text{NaOH}$  以及  $\text{KCl}$  熔盐而言,  $\text{NaOH}$  会使纤维素以及半纤维素降解, 致使质量损失, 同时, 也会破坏木质素的结构, 因此挥发分含量降低。而对于  $\text{KCl}$ , 因  $\text{K}^+$  具有催化作用, 有利于挥发物的生产, 所以挥发分组分加大,  $D$ 值增加。

#### 4 结语

1) 水洗及酸洗可使橡胶籽壳的热解主反应区 TG 曲线和 DTG 曲线向高温侧移动, 最大失重速率和温度升高。而熔盐使分解温度降低, 分解速率加快。

2)  $\text{HCl}$ 、 $\text{HCOOH}$  以及  $\text{HCl} + \text{HCOOH}$  浓度对橡胶籽壳热裂解特性的影响不显著; 但  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液浓度对橡胶籽壳热裂解特性的影响明显, 浓度增高, 热裂解特性变化增大。

3) 经预处理后橡胶籽壳的热裂解特性综合指数  $D$ , 除  $\text{H}_2\text{SO}_4$  外, 其余均比原橡胶籽壳的  $D$  值 (12.25) 高。而且, 对于高浓度的处理剂, 不同的预处理方法得到的  $D$  值顺序如下:  $\text{KCl} > \text{HCl} > \text{HCOOH} > \text{H}_2\text{O} > \text{HCl} + \text{HCOOH} > \text{NaOH} > \text{原料} > \text{H}_2\text{SO}_4$ , 稀酸中  $\text{HCl} > \text{HCOOH} > \text{HCl} + \text{HCOOH}$ , 同时, 随着酸的浓度增加而变化。

#### 参考文献

- [1] 廖艳芬, 马晓茜, 孙永明. 木材热解及金属盐催化热解动力学特性研究[J]. 林产化学与工业, 2008, 28(5): 45-50.
- [2] 蔡腾跃, 姬登祥, 于凤文, 等. 生物质在熔盐中的热裂解特性[J]. 农业工程学报, 2010, 26(4): 243-247.
- [3] Jiang Hongtao, Ai Ning, Wang Min, et al. Experimental study on thermal pyrolysis of biomass in molten salt media[J]. Electrochemistry, 2009, 77(8): 730-735.
- [4] Pushkaraj R Patwardhan, Justinus A Satrio, Robert C Brown, et al. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose[J]. Bioresource Technology, 2010, 101: 4646-4655.
- [5] 谭洪, 王树荣. 酸预处理对生物质热裂解规律影响的试验研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(6): 668-672.
- [6] 郑赟. 基于组分分析的生物质热裂解动力学机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [7] 傅旭峰, 仲兆平, 肖刚, 等. 几种生物质热解特性及动力学的对比[J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 199-202.

## Study on pyrolysis characteristic of pre-treated rubber seed shell

Zheng Yunwu, Huang Yuanbo, Yang Xiaoqin, Zheng Zhifeng

(College of Material Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

**[Abstract]** In order to investigate the influence of pre-treatment methods such as water wash, acid wash and molten salt on biomass pyrolysis characteristic, rubber seed shell was selected as biomass feedstock. Deionized water, hydrochloric acid, sulfuric acid and methanoic acid and mixed acid as well as  $\text{KCl}$  and  $\text{NaOH}$ , whose mass fractions were 5%, 10% and 15%, respectively, were used to wash rubber seed shell, and the thermal decomposition behaviors and comprehensive index of rubber seed shell pyrolysis were analyzed. At the sametime, the kinetic parameters were studied. The results showed that water wash and acid wash can make thermo-

(下转 112 页)