

铜藻厌氧发酵沼渣热解制备生物油的研究

韦 一, 洪机剑, 计伟荣*

(浙江工业大学化学工程学院, 浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室, 浙江 杭州 310014)

摘要:以铜藻发酵沼渣为原料,利用热重仪进行热重分析,并于 350~550℃ 范围内进行热解实验,研究了沼渣在不同温度下的热解特性。利用 GC、GC-MS 等手段对裂解制得的生物油和裂解气进行组成成分分析。结果表明,沼渣失重分为脱水、蛋白质和纤维素分解、木质素热解及焦油二次裂解 4 个阶段。随着反应温度的升高,生物油产率先增后减,在 450℃ 达到最大 31.05%;同时,生物炭产率逐渐降低,裂解气产率逐渐增加。随着温度升高,生物油中酚类化合物质量分数显著增加,最高达到 47.5%。因含氮和氧量较高,所得生物油并不适宜直接作为燃料油使用,但其中所含的酚类化合物和含氮化合物具有较高的应用价值。

关键词:沼渣;热解;生物油;酚类化合物;含氮化合物

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)09-0151-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.034

Preparation of bio oil by pyrolysis of digestates from anaerobic fermentation of sargassum horuerei

WEI Yi, HONG Ji-jian, JI Wei-rong*

(Zhejiang Province Key Laboratory of Biofuel Utilization Technology, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The digestates from anaerobic fermentation of sargassum horuerei are used as raw materials to carry out pyrolysis experiments at temperatures from 350 to 550℃ while the pyrolysis characteristics of digestates under different temperatures are investigated by using thermal-gravity analysis. The compositions of pyrolysis gases and bio-oil made from pyrolysis are analyzed by means of GC and GC-MS methods. It is shown that the pyrolysis of sargassum horuerei-based digestate consists of four stages including dehydration, decomposition of cellulose and proteins, pyrolysis of lignin and secondary cracking of tar. With the increase of temperature, the bio-oil yield increases at first and then decreases after reaching a maximum about 31% at 450℃, on the other hand, the char yield decreases gradually and the cracking gas yield increases monotonously. With the increase of temperature, the content of phenolic compounds in bio-oil product increases, up to 47.5%. It is noted that the bio-oil obtained from the pyrolysis of sargassum horuerei-based digestate is not suitable for direct use as fuel because of its high contents of nitrogen and oxygen. However, it can be a good resource for some value-added compounds, such as phenolics, pyridine, pyrazine etc.

Key words: digestate; pyrolysis; bio-oil; phenolic compounds; nitrogen-containing compounds

随着全球化石能源危机和环境污染问题突显,生物质能源的开发和利用引起研究者广泛关注。铜藻为用于近海生态修复和环境污染治理的大型藻类生物质,但成熟海藻在海域中大规模腐烂会导致一系列环境问题^[1-2]。沼气发酵是通过微生物的厌氧消化作用将有机质转化为清洁能源的过程,近年来得到了大规模快速发展^[3-4],海洋藻类用于厌氧发酵生产沼气技术也正处于不断发展阶段。但是,沼气工程在提供能源的同时,也产生了大量沼渣^[4]。现有的沼渣处理方式主要包括还田、育种等,不但无法充分利用沼渣蕴含的丰富生物质能,而且对空气、土壤和水体造成二次污染,一定程度上制约了沼气

工业发展^[5]。因此,近年来国内外科研工作者一直致力于开发沼渣的资源化利用,并获得高附加值产品。

沼渣热解实现了废物减量化和资源化处理。Monlau 等^[6]提出农业废弃物厌氧发酵耦合沼渣热解能源系统的概念,提高了能源利用效率。Neumann^[7]等通过热解将沼渣中 91% 的能量转移到生物炭、热解油和裂解气产物中。Stefaniuk 等^[8-9]制备的沼渣的碳灰分质量分数高、品质较差且存在一定的生态毒性。Wiśniewski 等^[10]通过 850℃ 热解获得高热值裂解气,但温度要求较高。目前,沼渣热解制油的研究鲜有报道,主要集中于燃烧性能测

收稿日期:2018-01-17;修回日期:2018-07-08

基金项目:浙江省海洋经济创新发展区域示范成果转化及产业化项目(2015-83);浙江省自然科学基金资助项目(LQ18B060006)

作者简介:韦一(1989-),男,博士,讲师,研究方向为生物质能源转化,philwei@zjut.edu.cn;计伟荣(1964-),男,博士,教授,研究方向为生物质能源转化,通讯联系人,weirong.ji@zjut.edu.cn。

试^[11],热解油组成成分分析研究不足。

笔者针对铜藻厌氧发酵沼渣热解进行系统研究,重点考查沼渣在不同温度下的热解特性、热解温度对热解产物分布影响以及热解所得生物油的成分和含量分析,为厌氧发酵沼渣的综合利用提供基础数据。

1 实验内容

1.1 实验材料

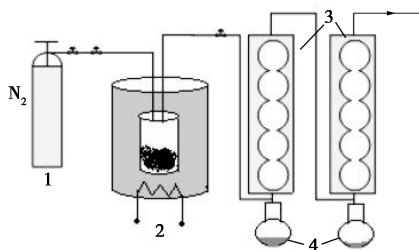
本实验中所用沼渣来自实验室现有铜藻厌氧发酵系统。样品处理过程如下:沼渣取自发酵完成后的发酵系统,自然晾晒之后于烘箱 105℃ 干燥 24 h,切碎机粉碎过 40 目筛子。其工业分析和元素分析如表 1 所示。

表 1 铜藻和沼渣的工业分析和元素分析 %

样品	工业分析			元素分析				
	w(水分)	w(挥发分)	w(灰分)	w(C)	w(H)	w(N)	w(S)	w(O)
铜藻 ^[12]	17.6	59.5	16.6	34.7	4.8	2.1	1.4	46.5
沼渣	13.9	55.1	19.6	37.2	5.5	3.6	0.6	33.4

1.2 实验方法

实验装置示意图如图 1 所示。反应开始前,通氮气 20 min 以排除反应系统内空气。开启加热电源,待反应釜升到指定温度,从固体进料口加入 20 g 沼渣样品。沼渣受热发生分解,挥发分析出,可凝性挥发分在冷凝系统被逐渐冷凝成为生物油收集于圆底烧瓶内,不凝性气体随管路排出并用气袋收集。沼渣热解生成的生物炭残留在反应器中,待反应结束后称重。气体产量则由差减法算出。



1—氮气瓶;2—反应釜;3—冷凝器;4—圆底烧瓶

图 1 实验装置示意图

1.3 分析方法

利用 METZSCH TG209F3 型热重仪对沼渣样品进行热重分析。利用 Agilent GC7890A-MS5975C 型气相色谱-质谱联用分析仪分析生物油产物成分,并采用峰面积归一化法计算各组分的质量分数。利

用岛津 GC2014C 气相色谱(TCD 检测器)分析 H₂、CO、CH₄、CO₂ 气体。利用福立 GC9790SD 气相色谱(检测器为 FID)分析 CH₄、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈。利用 Metrohm 公司生产的 870KF Titrino plus 水分仪测定生物油含水率。

2 结果和讨论

2.1 沼渣热重分析

沼渣的热重(thermogravimetric analysis, TG)和微分热重(derivative thermogravimetric, DTG)曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,沼渣的失重大致分为 4 个阶段:第 1 阶段是室温到 150℃,大约失重质量为总质量的 10%,DTG 出现第 1 个失重峰,这是沼渣随着温度升高不断逸出水汽产生的,是样品脱水过程;第 2 阶段发生在 150~350℃,大约 30%的失重。此阶段裂分成 2 个失重峰,前 1 个主要为蛋白质和残余少量半纤维素的热解,后 1 个为沼渣中残留纤维素的失重,2 个峰明显的分离是因为沼渣中蛋白质质量分数较高,大于残留纤维素的质量分数,这和元素分析测得高质量分数的氮元素结果一致;第 3 阶段是 350~520℃的肩峰,主要是有机高分子聚合物(以木质素为主)的热分解过程,包括存在于发酵原料中未降解组分和因纤维素、半纤维素分解而产生的复杂芳香结构^[6];最后 1 个阶段发生在 550~670℃,被认为是木质素尾峰,焦油的二次裂解,同时伴随着 CO、H₂、CH₄ 等不凝性气体释放。

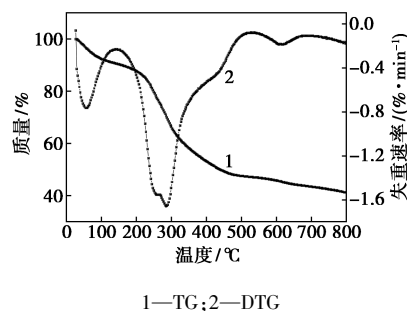


图 2 沼渣 TG 和 DTG 曲线

2.2 温度对沼渣热解产物收率的影响

选择 350、400、450、500、550℃ 5 个温度进行热解实验,反应时间为 30 min,产物收率变化情况如表 2 所示。由表 2 可以看出,随着温度升高,生物油产率逐渐上升,在 450℃ 时产率达到最大,为 31.05%,随后出现下降趋势,当温度到 550℃ 时,生物油产率降至 25.78%。随着温度升高生物炭产率从 55.85% 逐渐降低到 39.48%,裂解气产率从 21.37% 逐步上升至 34.74%。温度升高,热解反应更加充

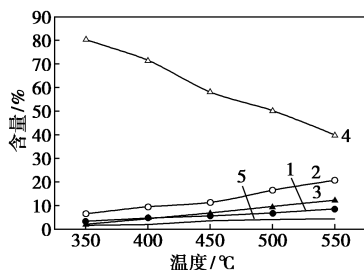
分,焦炭中挥发分不断析出,使生物炭产率逐渐下降,生物油和裂解气逐渐增加;随着温度在 450℃ 以上进一步升高,大分子挥发成分发生二次裂解转化成小分子气体产物,促使生物油产率下降,气体产率进一步上升。因此,反应温度对沼渣热解产物分布有着显著影响。沼渣热解油最大产率偏低的主要原因是因为沼渣中高质量分数灰分阻碍了热量传递,从而影响残余挥发分析出。Li 等^[13]也报道热解过程农业原料中灰分促进固体产物形成而抑制液体生物油生成。

表 2 温度对沼渣热解产物产率影响

	350℃	400℃	450℃	500℃	550℃
$w(\text{生物油})/\%$	22.8	27.2	31.1	28.4	25.8
$w(\text{生物炭})/\%$	55.8	49.9	43.1	41.7	39.5
$w(\text{裂解气})/\%$	21.4	22.9	25.8	29.9	34.7

2.3 裂解气分析及温度影响

沼渣热解产生的不凝性气体主要由 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 和 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 等 C_2 +烃类气体组成,其质量分数随温度的变化情况如图 3 所示。由图 3 可以看出, CO_2 的质量分数占绝对优势, 350℃ 时质量分数达到 80.3%, 但随着温度升高质量分数逐渐降低, CO_2 主要由于热解过程羧基断裂和低温时糖醛酸结构一次裂解生成。 CO 质量分数随着温度升高从 6.4% 上升至 20.6%, CO 主要通过高温下不稳定的羰基重整异构化释放。 H_2 、 CH_4 以及 C_2 +气体质量分数随着温度升高均呈上升趋势, 这主要由于沼渣组成成分化学结构中侧链断裂生成, 同时生物油大分子二次裂解以及小分子烃类继续转化为 H_2 和 CH_4 也都随着温度升高不断进行^[14]。



1— H_2 ; 2— CO ; 3— CH_4 ; 4— CO_2 ; 5— C_2 +

图 3 温度对裂解气成分影响

2.4 生物油分析及温度的影响

沼渣生物油含水率在 70% 左右, 水分主要来源于热解原料结合水、热解过程中脱水作用以及二次

裂解反应^[15]。热解温度越高, 所得生物油含水率越低。GC-MS 分析结果显示, 沼渣热解油有机化合物超过 70 种, 可分为酚类、酮类(包括醛和醚)、醇类、烃类、酸类、脂类以及含氮有机物, 成分复杂, 因高质量分数氮和氧不适于作为燃料油使用, 而从中高附加值化合物中提取成为可能, 具体成分质量分数(面积归一化法)及变化情况如表 3 所示, 其中酚类化合物分类和质量分数如表 4 所示。

表 3 生物油成分随温度变化

温度/ ℃	峰面积百分数/%						
	酚类	酮类	醇类	烃类	酸类	脂类	含氮化合物
350	20.3	13.5	3.8	4.6	6.8	3.1	39.2
400	31.8	12.4	3.4	3.4	2.8	2.1	36.4
450	45.2	11.0	3.9	4.1	1.9	0.9	31.9
500	47.5	8.9	2.9	5.6	1.6	0.7	25.7
550	44.6	8.1	3.5	7.8	1.4	0.6	19.1

表 4 生物油中酚类化合物随温度变化

温度/ ℃	酚类化合物质量分数/%			
	$w(\text{苯酚})$	$w(\text{烷基酚})$	$w(\text{甲氧基酚})$	$w(\text{二酚})$
350	2.4	2.1	15.6	0.2
400	3.8	3.8	24.5	1.8
450	6.6	4.1	34.1	0.4
500	8.7	5.1	30.8	1.9
550	12.5	8.6	20.4	2.2

不同温度生物油组分种类没有明显变化, 只在质量分数上存在差异。由表 2 可以看出, 酚类化合物在热解油中占主要地位, 随着温度的升高从 20.3% 增至 47.5%, 到 550℃ 时略有下降, 为 44.6%, 500℃ 时酚类化合物质量分数最高, 达到 47.5%。酚类化合物主要由木质素热解产生。在厌氧发酵过程中, 生物质原料中大量纤维素和半纤维素被发酵微生物作为碳源和能量来源加以利用, 转化为沼气, 而木质素作为剩余组分残留在沼渣中, 成为沼渣重要组成部分。低温时, 沼渣中残留纤维素、半纤维素和蛋白质发生分解, 木质素未能完全热解, 热解油中酚类化合物质量分数较低。温度升高促进了木质素进一步热解, 酚类化合物质量分数逐渐增加。当温度到 550℃ 时, 生物油二次裂解转化成更小分子化合物, 导致酚类质量分数出现下降趋势。

由表 4 可以看出, 酚类化合物主要分为苯酚、烷基酚、甲氧基酚和二酚。随着温度的升高, 苯酚和烷

基酚质量分数逐渐增加。甲氧基酚质量分数先增加,当温度达到 450℃ 时质量分数最高,为 34.1%,随后逐渐减少。主要是因为开始时随着温度的增加,沼渣中木质素组分逐步热解,各种酚类质量分数都呈现上升趋势,温度进一步提高,促使分子上甲氧基断裂,使甲氧基酚质量分数减少,苯酚和烷基酚质量分数进一步增加,同时也伴随着 CH_4 和少量 CO 产生。综上,沼渣具有制备酚类产物潜力,反应条件不同酚类产物选择性变化较大,因此高质量分数单一酚类液体生物油将是今后的重点研究方向。

含氮化合物在热解油中占很大比重且种类复杂,包括吡啶、嘧啶、吡嗪、吡咯、苯胺等。350℃ 所得热解油中质量分数达 39.2%,随着温度升高,含氮化合物质量分数逐渐减少。含氮化合物主要和沼渣中蛋白质的热解有关,热解过程中,蛋白质发生肽链断裂和基团转移,逐步分解,可凝性部分冷凝液化成为生物油组分。吡啶和吡咯等由氨基化合物通过腐殖酸转化形成,这些化合物还能通过进一步的化学反应生成更复杂的环状含氮化合物^[16];蛋白质中氨基官能团经脱水作用也形成环状含氮化合物^[17],热解过程中生成的 HCN 和 NH_3 会和其他化合物发生二次反应生成其他含氮化合物,如苯胺等;嘧啶类和吡嗪类主要由氨基酸的热解形成^[15]。因为发酵原料及发酵微生物高蛋白质质量分数、沼渣热解油中含氮化合物较一般生物质热解油明显高,高温时,蛋白质彻底分解,氮逐渐以 NH_3 、 NO_x 和 HCN 等形式从热解系统中释放出来^[19-21],导致生物油中的含氮组分逐渐减少。含氮化合物对生物油的清洁造成较大困难,从中提取一些高附加值含氮化合物也是一种经济的方法。

此外,高温促进酮类(包括醛和醚)、酸类和脂类化合物进一步分解,其质量分数都逐渐减少,生成小分子气体产物。醇类和烃类化合物主要由大分子单体裂解及脂类等化合物进一步分解产生,其一直处于较低的质量分数,随着温度升高变化规律不明显。

3 结论

(1) 热重分析结果显示,沼渣热解失重包括脱水、蛋白质和残余纤维素分解、木质素热解和焦油二次裂解 4 个阶段。

(2) 随着反应温度的升高,生物油产率先增后减,在 450℃ 时达到最高,为 31.05%,生物炭产率逐渐降低,裂解气产率逐渐增加。

(3) 生物油主要由酚类化合物、含氮化合物和酮类化合物组成,其中含有少量的醇、酸、酯和烃类化合物。酚类化合物的质量分数随着热解温度升高显著增长,最高可达 47.5%。由于所得生物油富含氧和氮,其本身并不适用于作燃料油使用,但其中所含的大量酚类和含氮化合物具有较高的经济价值,可以考虑进一步开发利用。

参考文献

- [1] Pang S J, Liu F, Shan T F, *et al.* Cultivation of the brown alga *Sargassum horneri*: Sexual reproduction and seedling production in tank culture under reduced solar irradiance in ambient temperature [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2009, 21(4): 413-422.
- [2] Xu Q, Qian Q, Quek A, *et al.* Hydrothermal carbonization of macroalgae and the effects of experimental parameters on the properties of hydrochars [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(9): 1092-1101.
- [3] 郑杨清, 郁强强, 王海涛. 沼渣制备生物炭吸附沼液中氨氮 [J]. *化工学报*, 2014, 65(5): 1856-1861.
- [4] HüBner T, Mumme J. Integration of pyrolysis and anaerobic digestion-Use of aqueous liquor from digestate pyrolysis for biogas production [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 183C: 86-92.
- [5] 郭强, 牛冬杰, 程海静. 沼渣的综合利用 [J]. *中国资源综合利用*, 2005, (12): 11-15.
- [6] Monlau F, Francavilla M, Sambusiti C. Toward a functional integration of anaerobic digestion and pyrolysis for a sustainable resource management. Comparison between solid-digestate and its derived pyrochar as soil amendment [J]. *Applied Energy*, 2016, 169: 652-662.
- [7] Neumann J, Binder S, Apfelbacher A. Production and characterization of a new quality pyrolysis oil, char and syngas from digestate-Introducing the thermo-catalytic reforming process [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2014, 36(4): 322-326.
- [8] Stefaniuk M, Oleszczuk P. Characterization of biochars produced from residues from biogas production [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2015, 115: 157-165.
- [9] Stefaniuk M, Oleszczuk P, Bartmiński P. Chemical and ecotoxicological evaluation of biochar produced from residues of biogas production [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 417-424.
- [10] Wiśniewski D, Gołaszewski J, Białowiec A. The pyrolysis and gasification of digestate from agricultural biogas plant [J]. *Archives of Environmental Protection*, 2016, 41(3): 70-75.
- [11] Hossain A K, Serrano C, Brammer J B. Combustion of fuel blends containing digestate pyrolysis oil in a multi-cylinder compression ignition engine [J]. *Fuel*, 2015, 171: 18-28.
- [12] 胡敏, 于凤文, 洪机剑, 等. 5 种生物质基本性质分析 [J]. *西北林学院学报*, 2017, (3): 52-55.
- [13] Li W, Dang Q, Brown R C, *et al.* The impacts of biomass properties on pyrolysis yields, economic and environmental performance of the pyrolysis-bioenergy-biochar platform to carbon negative energy [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 959.

(下转第 156 页)

制备工艺复杂。作为应用最广泛的成炭剂之一^[12], 探究经济高效的 PER 表面改性方法具有重要的实际意义和应用价值。

无机阻燃添加剂氢氧化铝(ATH)具有优异的耐水性能,广泛应用于各类阻燃材料中^[13-14],可通过异丙醇铝水解制得,其水解过程具有作用条件温和、工艺要求简便以及环境友好等显著优势。

笔者通过水解异丙醇铝,使得 ATH-PER 复合一体化,提高 PER 的耐水性能。研究了水解温度和反应时间对改性效果的影响,并对复合产物在膨胀型防火涂料中的应用进行了进一步的探究。

1 实验部分

1.1 试剂与药品

季戊四醇,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司生产;异丙醇铝,试剂级,上海阿达玛斯试剂有限公司生产;乙醇,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司生产;聚磷酸铵,聚合度 $\geq 1\ 000$,上海笛柏生物科技有限公司生产;三聚氰胺,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产;二氧化钛,化学纯,上海润捷化学试剂有限公司生产;苯丙乳液,固含量 40%~50%,亿丰化工有限公司生产。

1.2 仪器与设备

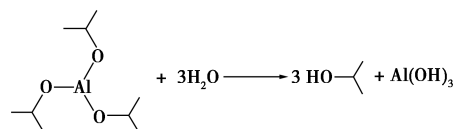
恒温循环槽,MP-10C 型,上海一恒科学仪器有限公司生产;顶置式搅拌器:WB2000-M、WIGGENS 型;高速台式离心机,TGL-16C 型,上海安亭科学仪器有限公司生产;循环水真空泵,SHZ-III 型,上海亚荣生化仪器厂生产;电热鼓风干燥箱,DHG-9070A 型,上海一恒科学仪器有限公司生产;电子天平,AL104 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;扫描电子显微镜,JSM-6360LV 型,日本电子公司生产;

能谱仪,Falio 60S 型,美国伊达克斯有限公司生产;综合热分析仪,HCT-3 型,北京恒久科学仪器厂生产。

1.3 实验方法

1.3.1 复合 ATH-PER 的制备

称取 3.2 g 异丙醇铝,溶于 50 mL 乙醇中,备用。另取 20 g PER 及 120 mL 乙醇加入到带有冷凝回流装置的三口烧瓶中,于设定温度下在水浴槽中预热 10 min,再加入上述异丙醇铝-乙醇溶液,搅拌分散 20 min。随后向体系中滴加 3 g 去离子水(高于水解所需水量理论值),反应至设定时间后(默认为 1.5 h),将产品抽滤、干燥,得到复合 ATH-PER。异丙醇铝水解反应方程式如下:



1.3.2 反应工艺条件的确定

通过单因素实验考察了水解温度、反应时间等因素对异丙醇铝水解情况以及 ATH-PER 复合程度的影响,反应条件的选取情况如表 1 所示。

表 1 反应条件的选取

序号	1	2	3	4	5	6	7
水解温度/°C	30	40	50	60	70	80	90
反应时间/h	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5

1.3.3 复合 ATH-PER 溶解度的测定

称取 10 g 样品于 200 mL 烧杯中,向其中加入 100 mL 去离子水,于 25°C 恒温条件下分散 30 min。离心分离后取上层清液 10 mL 于干燥称量瓶中,烘干、称重,由烘干前后称量瓶的质量变化计算样品在 25°C 下水中的溶解度。

(上接第 154 页)

- [14] Caballero J A, Front R, Marcilla A, *et al.* Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 1997, 40(97): 433-450.
- [15] Alvarez J, Amutio M, Lopez G, *et al.* Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor [J]. *Fuel*, 2015, 159: 810-818.
- [16] Bakel A J, Philp R P. The distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(1): 353-367.
- [17] Fullana A, Conesa J A, Font R, *et al.* Pyrolysis of sewage sludge: Nitrogenated compounds and pretreatment effects [J]. *Journal of Ana-*

lytical & Applied Pyrolysis, 2003, 68-69: 561-575.

- [18] Cao J P, Xiao X B, Zhang S Y, *et al.* Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste [J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(2): 2009.
- [19] Ren Q. NO and NO precursors from co-pyrolysis of biomass and sludge [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2013, 112(2): 997-1002.
- [20] 王爽,王谦,徐姗楠,等.海藻热解生物油的成分分析[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(17): 204-211.
- [21] 黄鑫,曹景沛,王敬贤,等.污水污泥快速热解过程中氮迁移规律研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2016, 45(1): 176-181. ■