

造纸黑液对芦苇秆水热碳化的影响

陈祥, 吴宇阳, 程陈, 陈政权, 董向元*, 郭淑青
(南京工程学院能源与动力工程学院, 江苏南京 211167)

摘要:以芦苇秆为物料并对比纯水环境,考察了造纸黑液和芦苇秆质量比(液固比)对生物质水热碳化过程的影响。结果表明,随着液固比增加,水热焦产率从42.20%下降至31.87%,均低于纯水中相应水热焦产率;碳质量分数为67.01%~69.04%,稍高于纯水环境中对应参数。两种环境下,水热焦H/C和O/C原子质量比均进入褐煤区域。造纸黑液促进了芦苇秆中有机物的溶解,液固比增加至10以后,水热焦高位热值最高为28.06 MJ/kg,能量密度约为1.7,燃料比大于1,液体产物pH约为4。

关键词:生物质;水热碳化;造纸黑液;燃烧;水热焦

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)01-0141-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.025

Effects of papermaking black liquor on hydrothermal carbonization of reed stalk

CHEN Xiang, WU Yu-yang, CHENG Chen, CHEN Zheng-quan, DONG Xiang-yuan*, GUO Shu-qing
(School of Energy and Power Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract:The effect of the mass ratio (liquid-solid ratio) of papermaking black liquor to reed stalk on the hydrothermal carbonization of reed stalk is investigated with pure water as a comparison condition. It is shown from the results that with the increase of liquid-solid ratio, the yield of hydrochar decreases from 42.2% to 31.9% under black liquor condition, which is lower than that under pure water condition. The contents of carbon in hydrochar are in the range of 67%–69.04%, slightly higher than those under pure water condition. Under both conditions, the H/C and O/C atomic ratios of hydrochar enter the range of lignite. Black liquor promotes the dissolution of organic matter in reed stalk. The highest calorific value of hydrochar is 28 MJ·kg⁻¹, the energy density is about 1.7, the fuel ratio is greater than 1, and the pH value of liquid product is about 4 when the liquid-solid ratio increases to 10.

Key words:biomass; hydrothermal carbonization; black liquor; combustion; hydrochar

造纸黑液是纸浆生产过程中的主要废弃物,每生产1 t纸浆大约产生10 t造纸黑液,造纸黑液量大、味臭、成分复杂、难于处理,其中含有丰富的有机物如木质素、半纤维素等,可经浓缩提取进行利用^[1],但剩余的稀黑液如果直接排放不仅造成资源的浪费,也会严重污染水资源。

水是生物质水热碳化过程中必不可少的溶剂,兼具溶解和催化作用。大分子有机物在水热碳化条件下会发生一系列复杂的化学反应,包括溶解、水解、热解和缩聚等^[2-3]。近年来,多数以纯水作为溶剂研究生物质的水热碳化反应机制和产物形成与演变^[4-5],对除纯水外其他溶剂的研究相对较少,少部分研究者探索了反应溶液循环再利用作为反应溶剂对水热碳化过程的影响^[6-7],结果发现其可提高水热焦产率,并因循环利用的溶剂中有机物的存在,进一步催化了水热碳化反应。稀黑液主要成分是水,

仅含有少量的有机物,如果将其作为生物质水热碳化反应溶剂,可减少水热反应中水资源的消耗,同时也可有效处理利用稀黑液,但稀黑液与生物质合理量的配比对产物理化特性的影响急需进一步系统探索。

基于此,笔者选取纤维素质量分数较高的典型废物芦苇秆为物料,造纸稀黑液为溶剂,通过对比纯水环境开展水热碳化实验研究,结合芦苇秆水热焦特性演变和液体产物pH结果,分析造纸稀黑液不同添加量下芦苇秆的水热碳化行为。

1 实验方法

1.1 实验材料

木质纤维类质量分数高会导致其在水热反应过程中难降解,为突出黑液的催化作用,选择高质量分数纤维素的芦苇秆为原料。实验用芦苇秆取自江苏

收稿日期:2022-01-26;修回日期:2022-11-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51206194);江苏省大学生创新创业训练计划项目(202111276025Z)

作者简介:陈祥(1999-),男,本科生,研究方向为生物质水热资源化利用,1922349361@qq.com;董向元(1974-),男,博士,副教授,研究方向为生物质热化学转化与利用,通讯联系人,dongxiangyuan@163.com。

盐城,水洗后自然晒干,破碎研磨使其长度不超过 5 mm,测得干基 C、H、N、S 质量分数分别为 42.71%、5.36%、0.53%、0.08%,灰分质量分数为 1.9%,O 质量分数经差减法算得为 49.42%。

造纸黑液取自河南濮阳龙丰纸业有限公司,以杨木片作为造纸原料,纸浆用 NaOH 蒸煮和双氧水漂白,测得黑液中干物质质量分数约 0.2%,pH 为 7.02。

1.2 实验过程

实验均在自动升温反应釜中进行,反应釜材质为 316L 不锈钢,设计温度和压力分别为 350℃ 和 22 MPa,有效容积为 2 L,配有转速可调的磁力搅拌装置。具体过程为:将芦苇秆按一定质量比充分浸润在造纸黑液中,放入反应釜,密闭釜体,加热并启动搅拌装置,达设定温度后保持一定反应时间,实验结束后,通入冷却水冷却至室温和环境压力,将反应物取出、过滤分离,固体产物用水反复冲洗至溶液呈无色,在 105℃ 下烘干至质量恒定,研磨后进行表征。

为研究造纸黑液为溶剂时,造纸黑液与芦苇秆干基质量比(液固比)对水热焦理化特性的影响,结合文献[4,8-9]的研究结果,选择反应温度为 250℃、停留时间为 240 min、液固比为 5~30。并在纯水环境下进行了相同工况的实验研究。

1.3 分析方法

原料和水热焦的有机元素组成分析采用 Vario Micro 元素分析仪;工业分析在马弗炉内并采用 GB/T 28731—2012 生物质固体燃料国家标准进行分析;液体产物 pH 采用德图 testo206pH 计进行测试。

水热焦高位热值(HHV)计算式为^[8]:

$$HHV(\text{MJ/kg}) = 0.349 1M_C + 1.178 3M_H + 0.100 5M_S - 0.103 4M_O - 0.001 5M_N - 0.021 1M_A \quad (1)$$

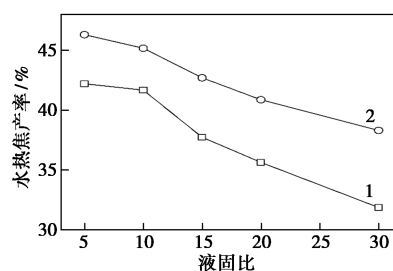
式中: M 为质量分数(其中下标 C、H、O、N、S、A 分别表示碳、氢、氧、氮、硫元素和灰分),%。

产率和能量密度均为水热焦干基质量和 HHV 与原料对应参数之比;能量回收率采用水热焦产率与能量密度相乘确定;燃料比为工业分析所测固定碳与挥发分之比。

2 结果与讨论

2.1 水热焦产率

造纸黑液和纯水环境下,不同液固比时芦苇秆水热焦产率的变化规律如图 1 所示。



1—造纸黑液;2—纯水环境

图 1 不同水热环境下液固比对芦苇秆水热焦产率的影响

从图 1 中可以看出,2 种水热环境下,随着液固比的增加,水热焦产率均呈下降趋势。造纸黑液环境下,液固比为 5 时,芦苇秆水热焦产率为 42.20%,液固比为 30 时,产率下降至 31.87%;而纯水环境下,水热焦产率从 46.30% 下降至 38.30%。这主要是因为室温时水的介电常数约为 80,而在 250℃ 时,水的介电常数急剧减小至约小于 20,水分子间氢键作用减弱,极性降低,对有机物的溶解度增加,因此,芦苇秆在水热条件作用下化学组分开始降解,生成的小分子有机物更易溶解于水中,且随水量的增加,有机物溶解的质量增加,从而使得水热焦产率随液固比增加而下降。值得关注的是,250℃ 和 240 min 条件下,所选液固比范围内,同纯水环境相比,造纸黑液环境下的芦苇秆水热焦产率均较低。这是由于造纸黑液中含有纸浆生产过程中加入的碱性物质和双氧水漂白剂,导致黑液中的 H^+ 和 OH^- 离子更丰富,在相同温度条件下,溶解和催化能力更强,促进了芦苇秆中难降解组分包括纤维素和木质素的降解,随着造纸黑液添加量的增加,使得芦苇秆水热碳化反应过程中生成的或吸附于水热焦表面和孔隙中的可溶有机物充分溶解。

2.2 水热焦燃料特性

2 种水热环境下芦苇秆水热焦的碳质量分数如表 1 所示。

表 1 不同水热环境下液固比对水热焦的碳质量分数的影响

液固比	黑液环境碳质量分数	纯水环境碳质量分数	%
5	67.01	65.39	
10	68.54	67.26	
15	69.04	67.22	
20	68.48	67.88	
30	68.47	67.97	

从表1中可以看出,随着液固比增加,2种环境下水热焦炭质量分数略有增加,但变化幅度较小。在液固比5~30范围内,造纸黑液环境下,水热焦炭质量分数为67.01%~69.04%;而纯水环境下,水热焦炭质量分数为65.39%~67.97%。可见,液固比的增加并未明显影响水热焦的碳质量分数,这主要是水热碳化反应速率的主要影响参数为反应温度,在相同温度下,水添加量的变化不会从本质上改变生物质的水热碳化反应路径,只是使得吸附于水热焦中的可溶性有机物溶解量增加,同时一些低热值的可溶物也随之溶解,导致水热焦炭质量分数随液固比增加而稍有增加,当液固比超过10后,有机物充分溶解,水热焦炭质量分数变化基本趋于平稳。

与纯水环境相比,相同液固比时,造纸黑液作用下的水热焦炭质量分数稍高。这主要是由于造纸黑液中含有碱性物质和少量木质素,在相同温度下,造纸黑液的溶解能力和催化作用更强,且造纸黑液中含有少量的木质素,其会和芦苇秆组分共同发生碳化反应,从而使水热焦炭质量分数略高。

不同液固比时2种环境下芦苇秆水热焦的H/C和O/C原子比如图2所示。从图2中可以看出,芦苇秆原料的H/C和O/C原子比分别为1.51和0.85,而造纸黑液和纯水环境中,不同液固比下的水热焦H/C和O/C原子比均进入褐煤区域,其液固比的变化未对其造成明显影响。液固比的增加未改变生物质的水热碳化脱水、脱羧和芳香化反应路径,只增加了水热焦和可溶性有机物的溶解度。

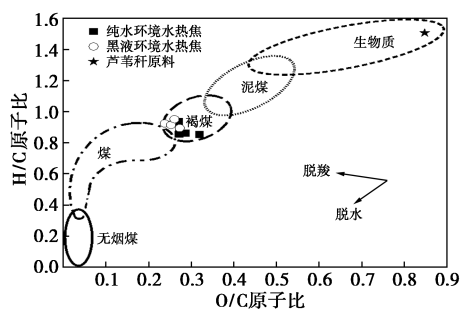


图2 2种水热环境下芦苇秆水热焦的Van Krevelen图

高位热值是衡量固体燃料特性较直接的参数之一,2种水热环境下,不同液固比下芦苇秆水热焦的高位热值如表2所示。

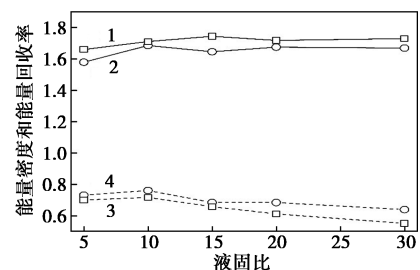
由表2中可以看出,芦苇秆水热焦的高位热值变化规律同碳质量分数高度吻合。液固比为5时,纯水环境下,芦苇秆水热焦HHV最低为25.40 MJ/kg,而当液固比达到和超过10后,HHV变化幅度很小,

表2 不同水热环境下液固比对水热焦高位热值的影响 MJ/kg

液固比	黑液环境高位热值	纯水环境高位热值
5	26.70	25.40
10	27.67	27.10
15	28.06	26.47
20	27.63	26.94
30	27.82	26.85

最高为26.94 MJ/kg;造纸黑液环境下,水热焦HHV的变化范围是26.69~28.06 MJ/kg。与纯水环境变化规律相同,液固比为5时,HHV最小;液固比增加到10后,HHV趋于平稳,但整个实验范围内,均高于纯水环境水热焦的HHV。说明在液固比达到10后,芦苇秆得到充分润胀和溶解,液固比的增加不会改变水热焦的芳香化程度。

不同液固比下的能量密度和能量回收率如图3所示。由图3中可以看出,芦苇秆水热焦有较高的能量密度,且因造纸黑液环境下,水热焦的HHV较高,导致能量密度也稍高一些,约为1.7。但随着液固比的增加,水热焦产率明显下降,从而使得2种环境下水热焦的能量回收率有所降低。液固比为30时,造纸黑液环境下,水热焦的能量回收率下降至0.55。因此,液固比越小,意味着生物质水热碳化需要消耗的溶剂越少、越经济,但小的液固比造成生物质水热反应不够充分,综合分析水热焦的燃料特性,当液固比增加至10时,2种环境下芦苇秆均可充分发生碳化反应,因此,以芦苇秆为原料时,纯水和造纸黑液环境下液固比选择10左右为宜。



1—黑液环境能量密度;2—纯水环境能量密度;
3—黑液环境能量回收率;4—纯水环境能量回收率

图3 不同水热环境下的能量密度和能量回收率

不同液固比下的燃料比如表3所示。由表3中可以看出,芦苇秆原料中挥发分质量分数较高,固定碳质量分数较低,燃料比约为0.20,而经2种环境水热处理后,在不同液固比下,固定碳质量分数均超

过挥发分质量分数,燃料比大于 1。在液固比为 30 时,黑液环境下芦苇秆水热焦的燃料比最高至 1.25。在 250℃ 和 240 min 作用下,水热焦的芳香化程度较高,液固比达 10 以后,燃料比变化幅度较小,再次验证了造纸黑液同纯水一样,在生物质水热碳化过程中,催化作用与液固比的关联性较弱,生物质组分和中间产物的重聚反应并未随液固比的增加有明显改变。

表 3 不同水热环境下液固比对水热焦燃料比的影响

液固比	黑液环境燃料比	纯水环境燃料比
5	1.18	1.04
10	1.22	1.17
15	1.19	1.22
20	1.24	1.21
30	1.25	1.22

2.3 液体产物 pH

造纸黑液为造纸厂废水排放前未经处理的并伴有臭味的黑色液体,纸浆经碱性蒸煮和双氧水漂白后分离的黑液 pH 呈现中性,而经水热碳化处理后,液体产物的 pH 明显为酸性,结果如表 4 所示。造纸黑液同纯水的作用一样,芦苇秆在其作用下发生了脱水、脱羧和芳香化反应,部分以小分子有机酸的形式进入液相产物,使得产物的 pH 明显低于未反应时原始溶液的 pH。由表 4 中可以看出,2 种环境中,不同液固比下液体产物的 pH 没有明显差异,说明造纸黑液可以替代纯水作为反应溶剂,用于生物质水热碳化处理,并有优于纯水的催化作用。

表 4 不同水热环境下溶液 pH

液固比	黑液环境液体产物 pH	纯水环境液体产物 pH
0	7.01	7.02
5	3.50	3.58
10	4.10	4.13
15	4.05	4.12
20	4.10	4.21
30	4.12	4.25

3 结论

在 250℃、240 min 的水热碳化条件下,选择造纸黑液作为反应溶剂,通过对比纯水环境开展芦苇秆水热碳化实验。结果表明,造纸黑液环境和液固比的增加均促进了水热碳化过程中有机物的溶解,

造纸黑液作用下,液固比从 5 增至 30 时,芦苇秆水热焦产率从 42.20% 下降至 31.87%,均低于相同条件下纯水环境中的水热焦产率;芦苇秆水热焦碳质量分数为 67.01%~69.04%,稍高于同工况下纯水环境中的水热焦碳质量分数。造纸黑液环境中,液固比为 5 时,水热焦 HHV 稍低,为 26.69 MJ/kg;液固比增加至 10 以后,HHV 变化幅度很小,最大为 28.06 MJ/kg,能量密度约为 1.7,燃料比大于 1,但能量回收率随液固比增加有所下降,液固比达 10 后,未明显改变水热焦燃料特性。造纸黑液和纯水环境中,在所选反应条件下,芦苇秆水热焦 H/C 和 O/C 原子比均进入褐煤区域。不同液固比下,造纸黑液环境中,芦苇秆水热碳化液体产物 pH 约为 4 左右,同纯水环境相似,从资源利用角度而言,造纸黑液可以替代纯水作为水热碳化反应溶剂,且液固比为 10 左右即可。

造纸黑液作为水热碳化反应溶剂时,芦苇秆水热焦燃料特性良好,造纸黑液替代新鲜水作为溶剂时,可直接使用,操作简单,可减少水热碳化处理过程中纯水资源消耗,也可充分对废水进行回收利用,具有工业应用前景。

参考文献

- [1] Kang S, Li X, Fan J, *et al.* Solid fuel production by hydrothermal carbonization of black liquor [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 11: 715-718.
- [2] Titirici M M, White R J, Falco C, *et al.* Black perspectives for a green future: Hydrothermal carbons for environment protection and energy storage [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5: 6796-6822.
- [3] Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering [J]. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 2010, 4: 160-177.
- [4] 郭淑青, 刘磊, 董向元, 等. 麦秆水热炭化及反应动力学研究 [J]. *太阳能学报*, 2016, 37(11): 2733-2740.
- [5] Basso D, Patuzzi F, Castello D, *et al.* Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization [J]. *Waste Management*, 2016, 47: 114-121.
- [6] Stemann J, Putschew A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143: 139-146.
- [7] Uddin M H, Reza M T, Lynam J G, *et al.* Effects of water recycling in hydrothermal carbonization of loblolly pine [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2014, 33(4): 1309-1315.
- [8] Guo S Q, Dong X Y, Wu T T, *et al.* Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 123: 95-103.
- [9] 董向元, 程陈, 陈祥, 等. 不同废水对芦苇秆水热碳化提质的影响 [J]. *现代化工*, 2022, 42(10): 145-148, 153. ■