

放电等离子体转化秸秆制取单糖 温度效应对产率的影响

宋春莲^{1,2}, 张芝涛¹, 白敏冬¹

(1. 大连海事大学高气压强电场放电辽宁省重点实验室, 辽宁 大连 116026;

2. 鸡西大学安全与环境工程系, 黑龙江 鸡西 158100)

摘要:对比秸秆的热分解和放电等离子体转化法,对其转化的温度效应及对糖产率的影响进行了分析。结果表明负载秸秆放电时接地电极和高压电极的最终温度均高于空载放电时温度;秸秆的等离子体转化在室温条件下可以进行,在低于80℃时随着反应温度的升高糖产率增加,80℃时加湿秸秆,反应90 min糖产率高达50%。单位质量秸秆在放电转化中释放的热量为 5.826×10^3 J/g,秸秆初期反应需要能量活化,加湿秸秆在放电条件下的初期活化对提高糖产率十分有利;放电产生的等离子体及活性粒子对秸秆转化制取单糖具有重要的作用。

关键词:放电等离子体;秸秆;转化;温度效应

中图分类号:S216

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)07-0038-04

Temperature effect of discharge plasma on yield in conversion of stalk into monosaccharide

SONG Chun-lian^{1,2}, ZHANG Zhi-tao¹, BAI Min-dong¹

(1. Liaoning Provincial Key Laboratory of High Air Pressure and Strong Electric-Field Ionization Discharge,

Dalian Maritime University, Dalian 116026, China;

2. Department of Safety and Environmental Engineering, Jixi University, Jixi 158100, China)

Abstract: The temperature effect and its influence on sugar yield are analyzed by antitheses of stalk heat decomposition and cornstalk converted by discharge plasma. The results show that the final temperature of the grounding electrode and high-voltage electrode when stalk is in discharge plasma are higher than that of no stalk in discharge plasma. The stalk can be converted into sugar by discharge plasma at room temperature. The sugar yield increases with the temperature below 80℃, and the sugar yield can be as high as 50% when the humidified stalk is converted in discharge plasma within 90min at 80℃. The conversion reaction of stalk at the discharge plasma condition will release energy of 5.826×10^3 J/g. The initial response needs energy, and the humidity is good for stalk converting to sugar. The discharge plasma and activity particles are important to the conversion of stalk into sugar.

Key words: discharge plasma; stalk; conversion; temperature effect

生物质资源利用逐渐成为研究热点^[1-3],而木质纤维素传统水解糖化方法现今的主要问题是环境风险高、周期长、工艺复杂、成本高。近年来利用低温等离子体^[4-6]以天然气甲烷为原料制备液体燃料^[7]受到了关注,笔者前期也进行了绿色友好条件下微流注放电等离子体转化固态玉米秸秆制取单糖的方法研究^[8],解决了传统方法的环境污染问题,简化了工艺。一些研究表明,等离子体的弦向温度呈高斯分布^[9-11]。利用介质阻挡放电等离子体进行低速流动主动控制以抑制流动分流、减小飞行器的

气动阻力,充分利用放电等离子体的热效应可高效率地完成化学反应。笔者以秸秆在放电等离子体及一定温度下的转化为研究对象,对比秸秆热分解和在放电等离子体中的转化,对其在放电转化中的热效应、转化过程中的放热现象、失重现象及温度对放电等离子体转化制取单糖产率的影响进行了详细研究。

1 实验部分

实验原料为黑龙江省2008年自然储存无霉变

收稿日期:2009-04-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50578020);国家重大基础研究前期研究专项(2004CCA06300)

作者简介:宋春莲(1968-),女,博士生,教授,主要从事放电等离子体与资源再生研究,0467-2395015, songchunlian@163.com;张芝涛(1965-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事放电等离子体物理化学及其应用, newzhangzhitao@163.com。

玉米秸秆,粉碎后利用研磨机磨成平均粒径 <0.2 mm的颗粒。实验装置与制备设备及方法参阅文献[8]。放电反应前启动热阱控制系统,将腔体内温度恒温至反应温度。将称重后干燥的秸秆粉置于反应腔体中,利用超声波加湿器将原料秸秆加湿,加湿水量是秸秆粉质量的2~8倍,激励电压3~6 kV,放电间隙1.0~3.08 mm, N_2 流量为0.35 L/min,常压饱和水蒸气流量2 L/min,气压70 kPa,热阱温度调整为80、150、200 $^{\circ}C$,恒温放电反应总时间为120 min。

称取一定质量的干燥至恒温的秸秆粉料,放电反应一定时间后,将剩余残渣用蒸馏水水洗、真空干燥后称重,并测量反应腔体内高压电极和接地电极的最高温度。准确称量相同质量的秸秆粉(精确到0.1 mg),在不同的放电时间做其他条件相同的平行实验。

秸秆的热分解是在空气气氛中,以20 $^{\circ}C/min$ 的升温速率升温、以 Al_2O_3 为参比测定热分析曲线。

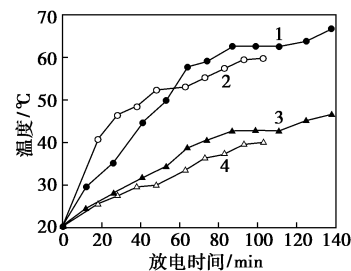
2 结果与讨论

2.1 秸秆在放电转化中热效应

实验中高压电极和接地电极之间的气体和原料秸秆可看作一个系统,等离子体区域周围的气体可

看作外界。在等离子体产生过程中,系统和外界存在能量交换,由于电极间的气体被充分电离,形成热电子,和秸秆转化中的热效应最终将平衡电极温度。

反应物料秸秆置于接地电极上,放电产生的温度场及反应热效应对接地电极温度的影响直接影响糖产率,所以通过空载和负载秸秆放电时电极温度的变化可以计算秸秆在放电转化中的热效应。图1是室温放电条件下高压电极和接地电极温度变化曲线,可看出秸秆在转化中属于放热反应,在放电60 min内,被加湿秸秆中的水气化需要吸收热量,使高压电极温度低于空载时高压电极的温度。



1—秸秆,高压电极;2—空载,高压电极;
3—秸秆,接地电极;4—空载,接地电极

图1 放电条件下高压电极和接地电极温度变化曲线(室温)

(上接第37页)

发生 NO_2 的还原反应^[6],生成的对氨基酚被阳极表面及溶液中的 $\cdot OH$ 迅速氧化为醌亚胺,在酸性溶液中迅速水解生成苯醌;由于硝基是良好的离去基团, $\cdot OH$ 易于进攻C—N键而使硝基脱除生成对苯二酚,水解为苯醌后氧化开环;除电极表面反应外,催化剂催化电解过程中产生的 H_2O_2 ,提高了电解液中 $\cdot OH$ 等强氧化基团的浓度,从而强化了间接氧化效果^[7],因此对硝基酚的电解耦合类芬顿催化降解是阴极还原、阳极氧化及阴极还原 O_2 产生的 H_2O_2 类芬顿催化氧化的联合作用。催化剂的加入使得溶液中 $\cdot OH$ 浓度大大提高,强化了反应过程中的间接氧化作用,增强了有机物的开环及矿化率。

3 结语

在不同电化学反应体系中对pH=2.5的100 mg/L对硝基酚模拟废水电解5 h后,较之其他空白对照实验,催化填料床电解体系处理效果最佳,底物浓度及COD去除率分别达到89.38%和47.26%;底物降解遵循准一级动力学,反应速率常数较之单纯

电解提高了44%~67.4%,较之电-Fenton体系提高了24%~33%;出水的可生化性由单纯电解处理的0.13左右提升至0.506,便于后续生化处理。但催化剂活性组分的溶出问题有待改进。

参考文献

- [1] Brillas E, Boye B, Banos M A, et al. Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxi-coagulation method[J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 227 - 235.
- [2] Shen Z, Yang J, Hu X, et al. Dual electrodes oxidation of dye wastewater with gas diffusion cathode[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 1819 - 1826.
- [3] Yuan S H, Tian M, Cui Y P, et al. Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods[J]. *J Hazard Mater*, 2006, B137: 537 - 580.
- [4] 陈卫国,朱锡海.电催化产生 H_2O_2 和 $\cdot OH$ 及去除废水中有机污染物的应用[J]. *中国环境科学*, 1998, 18(2): 148 - 150.
- [5] 王时雨.电化学阴阳极同时氧化降解苯甲酸的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
- [6] Song Yuanzhi. Theoretical studies on electrochemistry of *p*-aminophenol[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 7: 611 - 618.
- [7] Cominellis C, Pulgrin C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment[J]. *J Appl Electrochem*, 1991, 21: 703 - 708. ■

空载时高压电极温度比接地电极温度增加 49.13%，负载秸秆时高压电极温度比接地电极温度增加 43.13%。在放电过程中，在一定放电时间内，高压电极温度比接地电极温度高很多，这部分热量可在秸秆转化中有效利用。负载秸秆时接地电极温度比空载时增加 16.21%，高压电极温度增加 11.54%，温度增加的原因是秸秆在转化中的热量变化，这是秸秆转化总的热效应。通过接地电极的温度变化可以计算秸秆转化的热效应，结果为 5.826 kJ/g。

2.2 秸秆转化制取单糖放热分析

降解秸秆纤维素的关键问题是破坏纤维素的结晶结构，常规方法采用酸、碱、高温、高压等预处理达到此目的，秸秆吸收热量断裂糖苷键降解为单糖等产物。秸秆的热分解测试结果如图 2 所示，秸秆加热到 600℃ 开始分解，有 3 个放热峰、2 个吸热峰。吸热峰是由于秸秆发生氧化、试样熔融或熔化、分解、裂解反应引起的，放热峰是试样结晶相变的结果。秸秆在气体放电产生丰富活性粒子作用下，发生分解、降解需要吸收热量；等离子体破坏秸秆结晶区结构，秸秆在转化中包括结晶相变热，是放热过程。

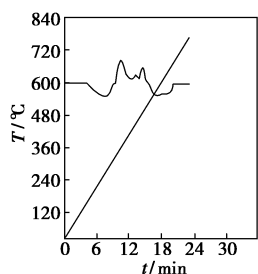
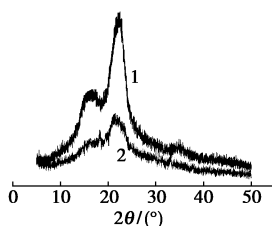


图 2 秸秆的热分解

秸秆在转化中的晶型变化可从 X 射线衍射曲线(图 3)中得到证实。天然纤维素分子中还有一部分分子链无法结合在晶区内而成为非晶结构，其衍射曲线由尖峰衍射和弥散衍射 2 部分组成。放电后残渣在 2θ 为 22° 和 16° 处有一个主峰和次峰，与



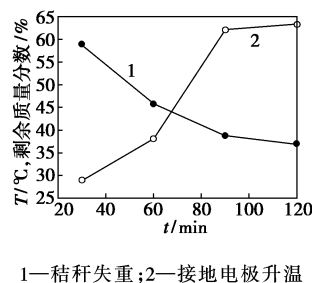
1—秸秆；2—放电后残渣

图 3 秸秆及放电后残渣 X 射线衍射谱图

天然纤维素衍射谱一致。与放电处理前秸秆相比，放电后秸秆衍射曲线中主峰和次峰高度明显降低，放电后秸秆结晶程度减小。因此利用电场能量可以破坏秸秆结晶区结构，在进行结晶相变时释放热量，而且此热量大于秸秆中纤维素分子链断键所需要的热量，导致秸秆在放电转化过程中总的热效应为放热。

2.3 秸秆在放电等离子体作用下失重分析

玉米秸秆在恒温 250℃ 条件下的热解曲线见文献[12]，秸秆在 250℃ 条件下恒温 2.5 h 的 TG 曲线整个过程平缓，终点失重为 53.29%。图 4 为秸秆在室温放电等离子体下降解失重曲线。文献[12]和图 4 比较可看出，秸秆在室温条件下 2 h 失重达到 63.05%，比秸秆在 250℃ 恒温 2.5 h 失重高 9.76%，而且放电及反应热效应使接地电极升温开始较快，接近反应终点时平缓。说明秸秆的等离子体转化完全不同于秸秆的热分解，等离子体转化在室温条件下就可以进行。在放电等离子体作用下，产生的等离子体活性粒子和鞘层 H^+ 对秸秆糖化降解具有重要作用^[8]，而温度对于等离子体条件下转化秸秆制取单糖的产率影响是关键影响因素。

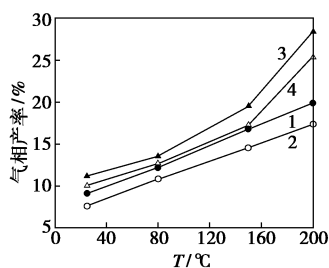


1—秸秆失重；2—接地电极升温

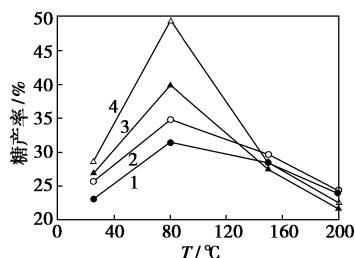
图 4 秸秆在室温放电等离子体下降解失重曲线

2.4 温度对放电等离子体转化制取单糖产率的影响

生物质在真空及惰性气体中在高于 150℃ 左右开始具备化学活性^[13]，秸秆发生失重生成气态和烃类等产物的失重主要集中在 250~350℃。图 5 是温度对糖产率和气相副产物产率的影响，在一定温度范围内随着温度的提高糖产率增加，达到最大值后，随着温度继续升高，糖产率下降。同时也能看出反应时间、秸秆加湿与否的影响。而气相副产物的产率随着温度的升高而增加，加湿的秸秆气相副产物产率略低。气相副产物的产量随着反应时间的增加，放电转化反应的热效应使接地电极温度升高，所以气相副产物产率增加，同时随着温度的升高呈增加趋势。



(a) 气相副产物



(b) 糖产率

1—60 min, 秸秆未加湿; 2—60 min, 秸秆加湿; 3—90 min, 秸秆未加湿; 4—90 min, 秸秆加湿; 加湿水量是秸秆粉质量的4倍, 激励电压6 kV, 放电间隙1.0 mm

图5 温度对糖产率与气相副产物产率的影响

秸秆的化学活性随着温度的升高而增强,同时负载秸秆放电时接地电极温度比空载时增加16.21%,放电60 min后,产生的温度效应使系统温度升高约27°C,所以在80°C时放电反应60 min后,接地电极的温度可达107°C,秸秆活化效果好,继续在放电等离子体作用下反应90 min,糖产率最高。但是在200°C条件下,系统温度高,在一定水蒸气流量条件下,秸秆气化的竞争反应剧烈,使糖产率下降。秸秆加湿时在低温条件下,等离子体使水电离后作用于秸秆使其转化,转化同时使温度升高,利于秸秆活化,糖产率增加,即秸秆加湿在放电条件下实现了初期活化,对提高糖产率十分有利。但在较高温度下,加湿水还未在放电条件下电离即被气化,对糖产率影响不大。高温条件下气相产率的增加是糖产率降低的主要原因。

3 结语

秸秆在放电等离子体条件下转化制备单糖完全不同于其在高温条件下的热解反应,等离子体转化

在室温条件下即可发生,为放热反应,单位质量秸秆在放电转化中释放的热量为5.826 kJ/g;秸秆转化中结晶相变热大于等离子体作用断键所需要的热量。温度对糖产率的影响很大,同时考虑放电产生的温度效应,在80°C时,反应90 min接地电极温度可达107°C,糖产率最高为50%,同时在低于80°C时糖产率随着温度的升高而增加,高于80°C时气相产率增加,使糖产率随着温度的升高而降低,高温条件下气相产率的增加是糖产率降低的主要原因。

参考文献

- [1] Department of Energy, The United States. International energy outlook, 2002 [DB/OL]. <http://www.eia.doe.gov/oiaf/archive/ieo02/contents.html>.
- [2] Brian C O, Michael O, Climate C. Dangerous climate impacts and the Kyoto Protocol[J]. Science, 2002, 296(5575): 1971 - 1972.
- [3] Haroon S K, Roger C P, Gregg M. The potential of biomass fuels in the context of global climate change: Focus transportation fuels[J]. Annu Rev Energy Environ, 2000, 25(5): 199 - 244.
- [4] Cal A, Kurahashi M, Kuzumoto M. An energy-consumption and by production-generation analysis of the discharge non-thermal plasma-chemical NO-reduction process[J]. Journal of Physics, 1999, 32: 1163 - 1168.
- [5] Hacham R, Akiyama H. Air pollution control by electrical discharge[J]. IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 2000, 7(5): 654 - 683.
- [6] Fujii T, Rea M. Treatment of NO_x in exhaust gas by corona plasma over water surface[J]. Vacuum, 2000, 59: 228 - 235.
- [7] Sun Keping, Li Xuewen, Yu Gefei. The Proceedings of the 6th International Conference on Applied Electrostatics[C]. Shanghai Maritime University, 2008. Shanghai: International Academic Publishers Limited, 2008: 181 - 183.
- [8] 宋春莲, 张芝涛, 白敏冬, 等. 绿色友好条件下微流注放电固态玉米秸秆制糖技术研究[J]. 现代化工, 2008, 28(7): 39 - 42.
- [9] Leonov S, Yarantsev D, Gromov V, et al. Mechanism of flow control by near-surface electrical discharge generation[R]. AIAA 2005 - 0780.
- [10] Leonov S, Yarantsev D, Soloviev V R. High-speed inlet customization by surface electrical discharge[R]. AIAA 2006 - 0430.
- [11] 李汉明, 李英骏, 毛灵涛, 等. 绝缘阻挡放电等离子体弦向温度分布研究[J]. 科技导报, 2007, 25(18): 21 - 26.
- [12] 姜彦立, 齐庆杰, 周新华. 玉米秸秆恒温热解实验研究及动力学分析[J]. 能源与环境, 2006(3): 12 - 13.
- [13] 朱锡锋. 生物质热解原理与技术[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006: 41 - 45. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

有意投稿的作者,请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系,以确定合适的主题和格式。联系电话:010-64444105-839, Email: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)