

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.03.025

钠离子对芦苇硫酸盐黑液木素 CO₂ 气化特性的影响*

杨卿¹ 阴秀丽¹ 吴创之¹ 武书彬² 郭大亮²

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 为考察钠离子对芦苇硫酸盐黑液木素 CO₂ 气化特性的影响, 采用热重-红外技术分别对水溶木素 (WSL)、水不溶木素 (WIL) 和硫酸盐黑液 (KBL) 的失重特性进行了分析。由于钠离子的存在, 在整个反应过程中 WSL 和 KBL 的热重 (TG) 曲线相似。虽然 WSL 和 WIL 的化学结构相似, 但是它们的 CO₂ 气化反应性却不同。在 WSL 的 CO₂ 气化过程中, 木素化学结构上的钠离子对 CO 的形成具有控制作用。

关键词: 钠离子 硫酸盐黑液 木素 气化 热重-红外

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)03-0137-05

Influence of Sodium Cation on Characteristics of CO₂ Gasification of Lignin from Reed Kraft Black Liquor

Yang Qing¹ Yin Xiuli¹ Wu Chuangzhi¹ Wu Shubin² Guo Daliang²

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

2. State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The water-insoluble lignin (WIL), water-soluble lignin (WSL) and kraft black liquor (KBL) were performed on a thermogravimetry coupled with Fourier transform infrared spectrometry (TG-FTIR) to study the impact of sodium cation on lignin CO₂ gasification, respectively. The TG profiles of the WSL and KBL were analogical during the whole reaction owing to the presence of sodium cation. The WIL and WSL had similar chemical structure, but there were different reactivity of CO₂ gasification. Sodium cation on lignin structure had a control effect on the formation of CO in the CO₂ gasification of WSL.

Key words: Sodium cation Kraft black liquor Lignin Gasification TG-FTIR

引言

黑液是由水、有机物和无机物组成的混合物, 是碱法化学浆的副产物, 也是一种有价值的燃料; 利用传统的回收工艺可以为化学浆厂提供部分电力。硫酸盐黑液气化具有产生较高的电能、部分或完全分离钠硫气流、减少或消除水熔物爆炸危险和降低投资成本等优点^[1], 所以黑液气化是一种有前景的替代处理技术。

因为钠离子是主要的用于制浆的无机盐离子, 所以黑液含有大量的钠离子。Sams 和

Shadman 考察了有机碳上的碱金属碳酸盐 CO₂ 气化催化影响机制^[2]。Li 和 van Heiningen 分别研究了木浆硫酸盐黑液半焦在 CO₂ 和水蒸气气氛下的气化动力学, 并且认为半焦的 CO₂ 和水蒸气气化反应可以用 Langmuir-Hinshelwood 方程式表示, 阐明了木浆硫酸盐黑液半焦的非催化和催化气化规律^[3-4]。

但是, 木材和非木材化学浆黑液之间在粘度上有明显的差异, 而且有关钠离子对非木材化学浆黑液 CO₂ 气化影响的研究并不多见。所以, 有必要研究钠离子对非木材化学浆黑液 CO₂ 气化特性的影

收稿日期: 2012-04-02 修回日期: 2012-04-25

* 国家自然科学基金资助项目(51176195, 21176095)

作者简介: 杨卿, 博士后, 主要从事造纸黑液气化研究, E-mail: yangqing@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 阴秀丽, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质能源利用研究, E-mail: xlyin@ms.giec.ac.cn

响。本文通过分析两种不同类型木素(均从芦苇硫酸盐黑液中分离)的 CO_2 气化特性研究钠离子对硫酸盐黑液 CO_2 气化反应的影响。

1 实验

1.1 材料

1.1.1 水不溶木素(WIL)

水不溶木素参照文献[5]从芦苇硫酸盐黑液(KBL)中分离。

表1 3种样品的元素和工业分析(质量分数,干基)

Tab.1 Ultimate and approximate analysis of the three samples

样品	有机元素分析					无机元素分析		工业分析		
	N	C	S	H	O	Na	灰分	挥发分	固定碳	
水不溶木素	0.13	61.03	0.89	5.62	31.33	0.42	2.30	66.26	31.44	
水溶木素	0.07	40.47	0.65	4.31	54.50	19.38	19.07	54.06	26.87	
硫酸盐黑液	0.04	32.46	0.23	6.43	60.84	23.50	39.20	49.96	10.84	

1.2 水不溶木素和水溶木素的特征分析

室温条件下,每20 mg样品溶于1 mL的氘代二甲亚砜(DMSO-d_6 ,质量分数99.8%)。氢(^1H)谱分析采用Bruker DRX-400 MHz型超导核磁共振光谱仪以74.5 MHz的频率测定。两种样品的扫描电镜(SEM)分析采用Hitachi S-4800型分析仪检测。

1.3 热重-红外分析

WIL、WSL和KBL的 CO_2 气化实验利用Netzsch STA499C型热重分析仪测定; N_2 作为保护气, CO_2 作为反应气,流量分别为20 mL/min和40 mL/min。大约10 mg的样品以20°C/min的升温速率从40°C加热到1000°C,然后在1000°C条件下保温1 h。挥发性产物的在线分析利用布鲁克Tensor型红外光谱仪检测,红外波数记录范围为4000~400 cm^{-1} 。正式测量前先进行空白测试以消除浮力效应。

2 结果与讨论

2.1 WIL和WSL的 ^1H 核磁共振光谱分析

WIL和WSL的结构表征采用 ^1H 谱进行分析,如图1、2所示,解析结果见表2、3^[6-8]。

通过表2、3的比较可以看出2种木素的结构除了脂肪族质子不同之外其化学结构是相似的。

2.2 WIL和WSL的SEM分析

WIL和WSL的扫描电镜图如图3所示。

从图3可以看出这2种木素的表面微观结构存在差异。显然,WIL的表面具有无定形结构而且呈不规则的分布;然而WSL排列有序,具有一定的几

1.1.2 水溶木素(WSL)

6 g黑液固形物与80 mL的二氧六环/去离子水溶液(二氧六环与去离子水体积比例为5:3)混合,然后在87°C条件下加热2 h。随后,离心分离。离心之后,向溶液中加入50 mL氯仿静置10 min。当混合物分为3层之后,收集黑色层然后缓慢地旋转蒸发直到溶液变浓为止。增浓后的溶液进行喷雾干燥,即得到芦苇水溶性木素。表1是3种样品的元素和工业分析结果。

何形状和晶体特征。

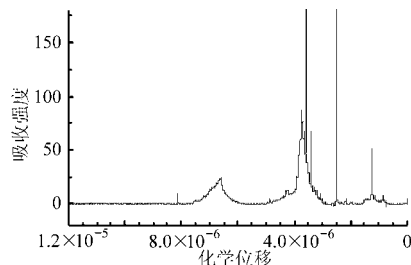


图1 WIL的 ^1H 谱图

Fig.1 ^1H spectra of WIL

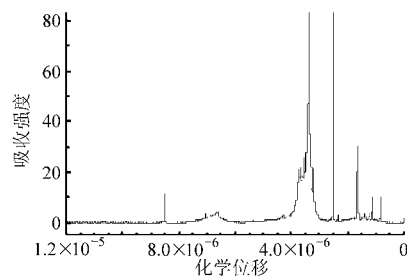


图2 WSL的 ^1H 谱图

Fig.2 ^1H spectra of WSL

表2 WIL的 ^1H 谱图的解析

Tab.2 Analysis of ^1H -NMR spectrogram of WIL

化学位移	归属
1.3×10^{-6}	木素侧链上的脂肪族质子
2.5×10^{-6}	溶剂峰
3.4×10^{-6}	溶剂中水的质子
3.6×10^{-6}	甲氧基质子
4.3×10^{-6}	附属于烷基-醚键或氢键中碳上的 γ 质子
5.3×10^{-6}	缩合机构上的 β 质子和/或苯基香豆满结构上的 α 质子
$(6.7 \sim 7.0) \times 10^{-6}$	紫丁香基和愈创木酚基结构上的质子
8.2×10^{-6}	酚羟基质子

表 3 WSL 的 ¹H 谱图的解析

Tab.3 Analysis of ¹H-NMR spectrogram of WSL

化学位移	归属
$8.0 \times 10^{-7} \sim 1.7 \times 10^{-6}$	木素侧链上的脂肪族质子
2.5×10^{-6}	溶剂峰
3.2×10^{-6}	溶剂中水的质子
3.4×10^{-6}	甲氧基质子
4.3×10^{-6}	附属于烷基-醚键或氢键中碳上的 γ 质子
5.3×10^{-6}	缩合机构上的 β 质子和/或苯基香豆满结构上的 α 质子
$(6.7 \sim 6.8) \times 10^{-6}$,	紫丁香基和愈创木酚基结构上的质子
7.0×10^{-6}	
8.5×10^{-6}	酚羟基质子

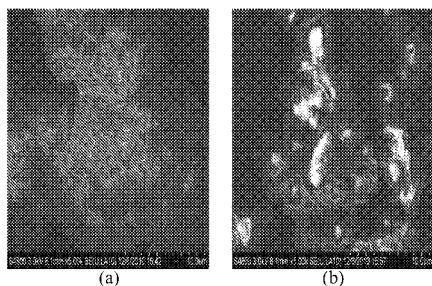


图 3 WIL 和 WSL 的扫描电镜图

Fig.3 SEM micrographs of the WIL and WSL

(a) WIL (b) WSL

2.3 热重 (TG) 与微分热重 (DTG) 分析

图 4 ~ 6 分别是 KBL、WSL 和 WIL 的 TG 与 DTG 曲线图。

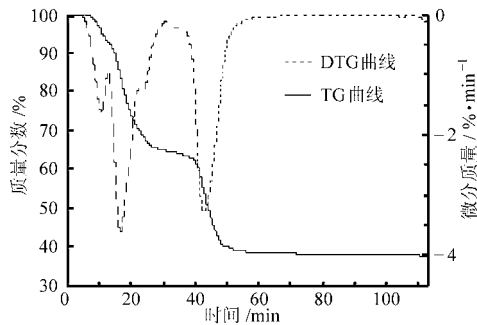


图 4 KBL 的 TG 和 DTG 曲线

Fig.4 TG and DTG curves of the KBL

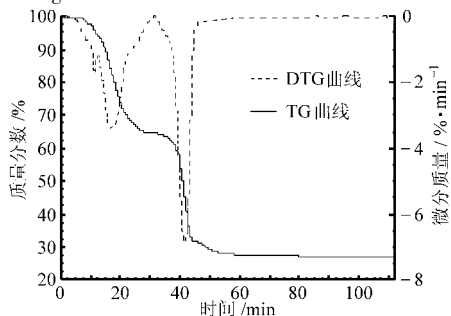


图 5 WSL 的 TG 和 DTG 曲线

Fig.5 TG and DTG curves of the WSL

通过观察图 4、5 可知, KBL 和 WSL 的 TG 曲线相似, 因为两者的气化反应都从 150℃ 开始并且 TG

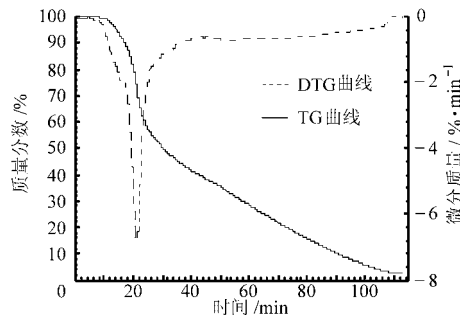


图 6 WIL 的 TG 和 DTG 曲线

Fig.6 TG and DTG curves of the WIL

曲线都出现在一个比较宽广的温度范围内, 样品的质量损失主要发生在 150 ~ 1 000℃ 之间; 当温度达到 1 000℃ 时, 随着反应时间的延长样品质量损失变缓直到样品升温程序结束为止, 而且 2 条 TG 曲线倾向于平缓, DTG 曲线均有 3 个明显的峰。从 15 min (300℃) 开始质量损失的数值不同, 因为黑液是一种由木素、半纤维素、脂肪酸、树脂和钠离子等组成的混合物, 而木素却是一种单一的物质。KBL 的 DTG 曲线在 25 min (500℃) 出现一个弱峰, 但是 WSL 却没有, 这可能是由于这 2 种样品的组成不相同所导致。尽管 WIL 和 WSL 的化学结构相似, 但是由于钠离子含量的不同导致了 2 种样品的气化特性不同。WIL 的 DTG 曲线的峰比 WSL 的少表明这 2 种木素的 CO₂ 气化反应性是不同的。

WIL 的 DTG 曲线比较简单。图 6 中的 DTG 曲线只有一个尖峰, 并且通过图 5 比较发现 WIL 的 TG 和 DTG 曲线与 WSL 之间存在明显的差异, 主要是由于 WIL 含有较少的钠离子; WSL 和 KBL 的 TG 曲线比较相似说明钠离子的催化效应使得水溶木素在硫酸盐黑液的 CO₂ 气化过程中起到重要的作用。

文献[9]报道了晶体碳的 CO₂ 气化反应性弱于无定形碳。从图 3 可知 WIL 的表面是无定形的微观结构, WSL 的表面具有晶体的特征。因此, 可以推断 WSL 的 CO₂ 气化反应性弱于 WIL。

2.4 红外光谱的 4 种功能基变化曲线分析

为了更好地深入了解两种木素 CO₂ 气化性质的差异, 在红外光谱仪上追踪了 4 种功能基的变化曲线 (甲氧基、CO、羟基和苯环), 同时记录在热重分析仪上。图 7 ~ 9 分别表示 3 种样品的 4 种功能基相对含量变化曲线。

由图 7 ~ 9 可以看出除羟基和 CO 之外, 苯环和甲氧基的变化趋势相同, 因为苯环和甲氧基都是属于木素的功能基。羟基的来源复杂导致 3 种样品 CO₂ 气化反应中变化不同。从图 8 中发现存在羟基的一个强峰暗示了羟基在 WSL 的 CO₂ 气化反应中的活性可能较大。

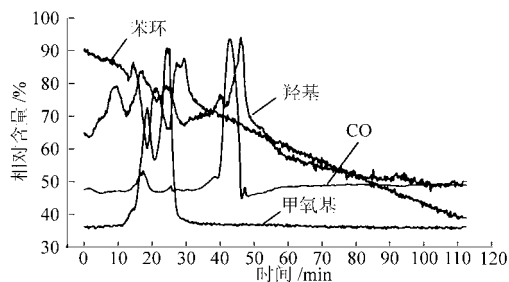


图7 KBL的4种功能基变化曲线

Fig. 7 Change in the relative intensity of four functional groups in the KBL

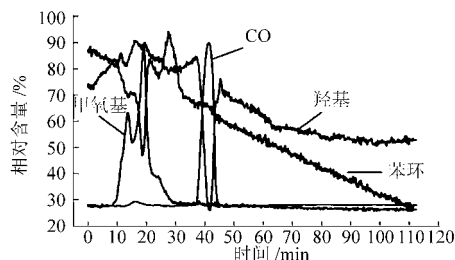


图8 WSL的4种功能基变化曲线

Fig. 8 Change in the relative intensity of four functional groups in the WSL

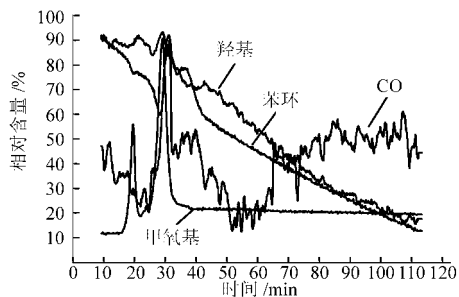


图9 WIL的4种功能基变化曲线

Fig. 9 Change in the relative intensity of four functional groups in the WIL

KBL和WSL释放的CO变化趋势相同;但是因为WIL的表面是无定形结构,所以其产生的CO毫无规律,说明WSL在硫酸盐黑液的CO₂气化过程中是个关键因素。有机碳表面的复合物是碳气化的重要载体^[10],这表明在CO₂气化过程中WIL和WSL对CO的形成机制不同。WIL和WSL生成的CO曲线不相同是因为晶体微观结构的存在降低了半焦的气化反应性^[9]。

Chen S G和Yang R T^[11]鉴别出2种重要的表面基团,羧酸盐(a)和酚盐(b)。而且Wag等^[12]提出了一种在木素有机碳上可能存在的羧酸盐和酚盐功能基团,见图10。

CO₂的催化气化是一种多相气-固反应,而且是

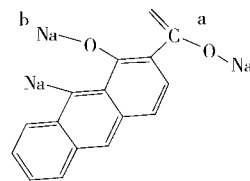
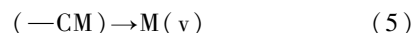
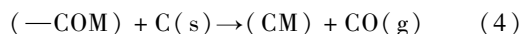
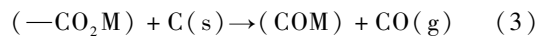
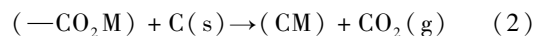
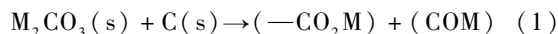


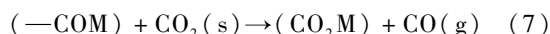
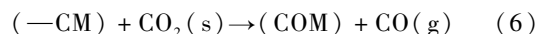
图10 木素有机碳上的羧酸盐和酚盐官能团

Fig. 10 Carboxylate and phenolate functional groups on a lignin organic carbon

由碳表面的催化剂分散程度决定的^[13]。Sams和Shadam^[14]清晰地阐述了有机碳上的羧酸盐的CO₂气化催化机制,即



方程(2)~(4)清楚地说明了有机碳催化位置的还原反应,方程(5)则解释了复杂表面上的碱金属释放行为。Jakab等^[15]阐明了木素热解生成的单体与木素的结构无关。Connolly T S^[10]认为氧化剂与酚盐和羧酸盐基团的结合可以更好地解释CO₂气化过程中的氧化/还原循环。其表达式为



至于CO,一方面主要是由羰基和羧基的裂解产生的;另一方面,碳和CO₂反应也有CO的生成,二者的作用导致一氧化碳的高浓度而且呈增加趋势。虽然WSL和KBL在反应中生成的CO含量不相同,但是不考虑400℃时峰的影响,CO变化趋势却相同,这就证明由于酚盐和羧酸盐的存在,WSL在KBL的CO₂气化过程中对CO的形成有关键性的影响。在芦苇KBL的CO₂气化反应中木素结构上的钠离子对CO形成有控制作用,而且钠离子的影响主要是降低了黑液中木素的CO₂气化反应性。

3 结束语

虽然WIL和WSL有相似的化学结构,但是由于WSL存在有机结合钠功能基团,其气化反应时间明显低于WIL,气化反应速率明显高于WIL。在线FTIR分析可知,WSL气化过程中,CO的释放主要集中在40~50 min内;而WIL气化中CO的释放分布于整个气化过程中,并且其释放量明显低于WSL。

参 考 文 献

- 1 Finchem K J. Black liquor gasification research yields recovery options for future [J]. Pulp & Paper, 1995, 69(11): 51~59.
- 2 Sams D, Shadman F. Mechanism of potassium-catalyzed carbon/CO₂ reaction [J]. AIChE Journal, 1986, 32(7): 1132~1137.

- 3 Li J, van Heiningen A R P. Kinetics of CO₂ gasification of fast pyrolysis black liquor char[J]. *Industrial Engineering & Chemistry Research*, 1990, 29(9): 1 776 ~ 1 785.
- 4 Li J, van Heiningen A R P. Kinetics of gasification of black liquor char by steam [J]. *Industrial Engineering & Chemistry Research*, 1991, 30(7): 1 594 ~ 1 601.
- 5 武书彬, 谭扬, 郭伊丽, 等. 黑液的热失重特性及其动力学分析[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2007, 35(6): 59 ~ 63.
Wu Shubin, Tan Yang, Guo Yili, et al. Thermogravimetric properties of black liquor and corresponding kinetic analysis [J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2007, 35(6): 59 ~ 63. (in Chinese)
- 6 Faix O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy [J]. *Holzforchung*, 1991, 45 (Supp.): 21 ~ 27.
- 7 Sun R C, Tomkinson J. Fractional separation and physico-chemical analysis of lignins from the black liquor of oil palm trunk fibre pulping [J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 24(3): 529 ~ 539.
- 8 Sun X F, Xu F, Sun R C, et al. Characteristics of degraded lignins obtained from steam exploded wheat straw [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86(2): 245 ~ 256.
- 9 Zou J, Yang B, Gong K, et al. Effect of mechanochemical treatment on petroleum coke-CO₂ gasification [J]. *Fuel*, 2008, 87(6): 622 ~ 627.
- 10 Connolly T S. CO₂ pyrolysis and gasification black liquor char [D]. Orono; the University of Maine, 2006.
- 11 Chen S G, Yang R T. The active surface species in alkali-catalyzed carbon gasification: phenolate (C—O—M) groups vs clusters (particles) [J]. *Journal of Catalysis*, 1993, 141(1): 102 ~ 113.
- 12 Wag K J, Frederick W J, Dayton D C, et al. Characterization of black liquor char gasification using thermogravimetry and molecular beam mass spectrometry, further advances in the forest products industries [C]. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1997.
- 13 Kapteijn F, Abbel G, Moulijn J A. CO₂ gasification of carbon catalyzed by alkali metals: reactivity and mechanism [J]. *Fuel*, 1984, 63(8): 1 036 ~ 1 042.
- 14 Sams D A, Shadman F. Mechanism of potassium-catalyzed carbon/CO₂ reaction [J]. *AIChE Journal*, 1986, 32(7): 1 132 ~ 1 137.
- 15 Jakab E, Faix O, Till F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, 40 ~ 41(1 ~ 2): 171 ~ 186.
- 16 袁洪友, 阴秀丽, 李志文, 等. 硫酸盐黑液直接苛化与水蒸气气化研究[J]. *农业机械学报*, 2011, 42(8): 117 ~ 121.
Yuan Hongyou, Yin Xiuli, Li Zhiwen, et al. Kraft black liquor steam gasification with direct causticization [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2011, 42(8): 117 ~ 121. (in Chinese)

~~~~~  
(上接第 113 页)

- 8 Keshtkar A, Meyssami B, Abolhamd G, et al. Mathematical modeling of non-ideal mixing continuous flow reactors for anaerobic digestion of cattle manure [J]. *Bioresource Technology*, 2003, 87(1): 113 ~ 124.
- 9 Maritza Argelia Macias-Corral. Biogas production via anaerobic digestion of high-solids livestock manure [D]. New Mexico: New Mexico State University, 2007.
- 10 Ye C, Jay J C, Kurt S C. Inhibition of anaerobic digestion process; a review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4 044 ~ 4 064.
- 11 纪轩. 废水处理技术问答 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2008.
- 12 景全荣, 黄希国, 吴丽丽, 等. 连续干式厌氧发酵中试系统设计与试验 [J]. *农业机械学报*, 2012, 43(增刊): 186 ~ 189.  
Jing Quanrong, Huang Xiguo, Wu Lili, et al. Design and experiment of dry anaerobic digestion pilot plant for biogas producing [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(Supp.): 186 ~ 189. (in Chinese)
- 13 李道义, 李树君, 刘天舒, 等. 搅拌对牛粪干式厌氧发酵效果的影响 [J]. *农业机械学报*, 2013, 44(2): 117 ~ 120.  
Li Daoyi, Li Shujun, Liu Tianshu, et al. Effect of mixing on dry anaerobic digestion of dairy manure [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(2): 117 ~ 120. (in Chinese)
- 14 李东, 叶景清, 孙永明, 等. 稻草与牛粪混合连续厌氧消化制备生物燃气研究 [J]. *农业机械学报*, 2013, 44(1): 101 ~ 105, 100.  
Li Dong, Ye Jingqing, Sun Yongming, et al. Continuous anaerobic co-digestion of rice straw and cow manure for biogas production [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(1): 101 ~ 105, 100. (in Chinese)