

预增压对稻秸水热炭化的影响

向天勇^{1,2}, 朱杰³, 钱广³, 单胜道^{2*}, 蓝建明¹ (1. 嘉兴职业技术学院, 浙江嘉兴 314036; 2. 浙江科技学院浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室, 浙江杭州 310023; 3. 嘉兴学院化工学院, 浙江嘉兴 314001)

摘要 [目的]为降低水热炭化的能耗及反应时间,设计开发预增压水热炭化工艺。[方法]以稻草为原料,通过 FT-IR、XRD、BET 等表征及对亚甲基蓝的吸附性能分析,研究增压介质和压力对水热炭化升温耗时、耗电以及对生物炭的影响规律。[结果]预增压后总升温时间最大可缩短 63.917%,升温速率提高 2.772 倍,电加热效率提高 1.657 倍;水热反应体系的压力增加对炭产物表面官能团组成、产物晶相结构、表面积和吸附性能无显著影响,但可加快水热炭化进程,反应体系压力增加提高了体系中的底物浓度,从而使暴发聚合反应的饱和浓度提前出现;氦气比空气介质更有利于缩短水热反应周期,但节能效率及炭产物表面 OH 类官能团含量略低,可能与介质中氧浓度有关。所制炭对亚甲基蓝的吸附等温曲线符合 Freundlich 模型,样品的 $1/n$ 在 0.5~1.0, 表现为优惠型吸附。[结论]该研究可为开发预增压水热炭化工艺提供科学依据。

关键词 水热炭化;预增压;能耗;官能团;FT-IR
中图分类号 S216;TK6 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)29-0050-06

Effect of Pre-pressurization on Hydrothermal Carbonization of Rice Straw
XIANG Tian-yong^{1,2}, ZHU Jie³, QIAN Guang³, SHAN Sheng-dao^{2*} et al (1. Jiaxing Vocational and Technical College, Jiaxing, Zhejiang 314036; 2. Key Laboratory of Recycling and Eco-treatment of Waste Biomass of Zhejiang Province, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023; 3. College of Biological, Chemical Sciences and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001)

Abstract [Objective] In order to reduce the energy consumption and reaction time of hydrothermal carbonization, design and develop a pre-pressurized hydrothermal carbonization process. [Method] Using straw as raw material, the effects of pressurized medium and pressure on the time-consuming, power consumption were investigated by FT-IR, XRD, BET, and adsorption properties of carbon products on methylene blue also were monitored. [Result] The results showed that the heating time can be shortened to 63.917% after pre-pressurizing air or helium, heating rate increased by 2.772 times, and the electrical heating efficiency can be increased by 1.657 times, whereas has no remarkable effect on the surface functional groups of biochar product and crystalline phase structure. The rising of initial pressure increases the substrate concentration, causing the occurrence of polymerization in advance. Helium was more favorable to shorten the hydrothermal reaction cycle than the air medium, but the energy saving efficiency and the surface functional group OH content of carbon products were slightly lower, which may be related to the concentration of oxygen in the hydrothermal reactor. The adsorption isotherm of the carbon products to methylene blue was in accordance with the Freundlich model. The sample had a $1/n$ ratio between 0.5 and 1.0, showing a preferential adsorption. [Conclusion] The research can provide scientific basis for developing and upgrading the hot water carbonization process.

Key words Hydrothermal carbonation; Pre-pressurized; Energy saving; Functional group; FT-IR

水热炭化(hydrothermal carbonization, HTC)是以固体产物为目标产物,在 180~350℃、1.4~27.0 MPa 条件下进行的温和的水热转化反应,其炭产物有丰富的含氧、含氮官能团,在利用生物质作为前驱体制备新型炭材料方面具有优势^[1]。众多学者以生活垃圾^[2-3]、林业废弃物^[4-6]、牲畜粪便^[7]、农业废弃物^[8-9]、餐厨废弃物^[10-11]、泥炭^[12-13]等为原材料,进行了水热炭化应用研究。不同生物质水热反应的温度和时间是研究重点。Suwelack 等^[14]将分批试验(190~245℃, 150~570 min)获得的数据用于拟合模型参数,提供了用于预测固体产物相的 H/C 和 O/C 的模型方程。Mau 等^[15]研究在不同温度、反应时间和固体浓度下家禽垃圾的水热炭化对其固相形成和特征的影响,证实温度对工艺和产物形成的影响最显著。Lee 等^[16]研究证实,在较高温度和较短反应时间下,由前体制备的水热炭具有更高的导电性。郭淑青等^[8]和 Lin 等^[17]研究证实较高的温度有利于缩聚反应和芳香化。

生物质是一种复杂的高聚物,大多数生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,3 种组分占其总质量的 90% 以上^[18]。在水热及裂解条件下,废弃生物质各组分的降解主要受温度的影响^[5,19-20]。半纤维素在 150~190℃ 发生醚键断裂生成低聚糖和单糖^[21];纤维素由结晶区和无定形区交错连接而成,水解炭化温度较高,一般在 220℃ 以上^[22-23];木质素中的芳醚键在 300℃ 才能断裂和进一步聚合与裂解^[6]。要使废弃生物质中的结晶纤维素和木质素完全降解转化,反应温度是水热反应过程中的关键性指标。水热炭化需要水不断汽化,增加反应体系的压力,使温度升高,一般升温时间较长,同时由于反应釜需要耐受较高的压力,釜体一般较厚,传热速度受到影响,导致水热反应升温时间延长,能耗较高。笔者根据水热理论,设计开发了预增压水热炭化工艺,通过空气和氦气 2 种气氛介质的预增压水热炭化试验,探索不同气氛条件下预增压对水热炭化效率的影响规律。

1 材料与方法

1.1 工艺设计原理 根据水温 and 饱和蒸气压及汽化热关系(图 1)可以看出,饱和蒸气压的变化随温度的升高逐渐加快,汽化热随温度的升高逐渐降低。因此,水热过程耗时、耗电主要集中在前期加热过程。如果给水热体系预先施加一定的压力,在水热升温过程中即可跳过通过升温自增压的过

基金项目 科技部国际科技合作专项欧盟项目(2014DFE90040);浙江省重点科技创新团队项目(2013TD12);浙江省自然科学基金项目(LY15B030008)。
作者简介 向天勇(1971—),男,湖北恩施人,副教授,博士,从事农业废弃生物质的资源化利用技术研究。*通讯作者,教授,博士,博士生导师,从事循环农业研究。
收稿日期 2017-07-19

程进入温度和压力直线上升的阶段,大大缩短升温时间,节约能耗。在增压状态下,水的相变曲线向液相偏移,由于随着温度和压力的不同等条件的变化,水的许多性质也随之改变,如空气加压带来反应体系中氧气等浓度增加等,势必对水热炭产物的理化性质带来一定的变化。基于此,该研究设计了在炭化起始前利用空气和氮气 2 种气氛介质预增压的水热炭化工艺,探索不同介质及不同预加压力对水热炭化的影响规律。

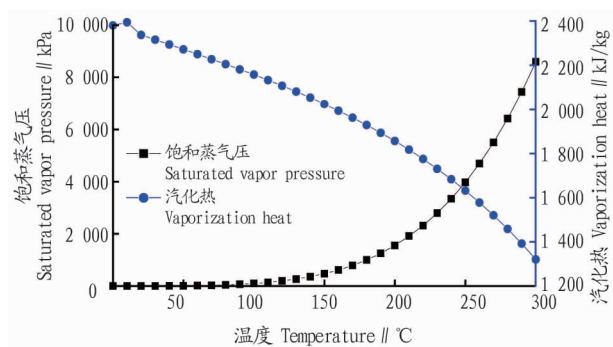


图1 水的温度与饱和蒸气压和汽化热的关系

Fig.1 Changes of temperature of water with the saturated vapor pressure and heat of vaporization

1.2 试验装置与步骤 试验仪器:250 mL 高压水热反应釜(自主设计,仪征设备定制,主要在反应釜顶盖上加装进气阀门,配套空气压缩机自动加压装置)。

试验步骤:

(1) 自浙江省嘉兴市近郊收集稻草,经过自然风干后粉碎,过 60 目筛,于 105 °C 烘 24 h,置于干燥器内备用。

(2) 试验时称取 15 g 稻草粉,加入超纯水 150 mL,充分搅拌润湿后移入反应釜,利用空气压缩机或高纯氮气钢瓶分别给反应釜内增压至 0.1 (常压)、0.5、1、2、4、6 MPa,关闭进气阀,以 450 °C 外温升至 300 °C 后转为自动保温,炭化 10 ~ 480 min。达到预定时间后,自然冷却,小心移出反应物抽滤,并用 40 倍超纯水洗至洗出液无色,滤出物 105 °C 烘干,称取所得水热炭的重量,计算水热炭得率。记录起始温度、升温所需时间、升温耗电量。通过以下公式计算升温速率和电加热效率:

$$\text{升温速率} (^{\circ}\text{C}/\text{min}) = (300 ^{\circ}\text{C} - \text{起始温度}) / \text{升温耗时} (\text{min})$$

$$\text{电加热效率} (^{\circ}\text{C} \cdot \text{L}/\text{kW} \cdot \text{h}) = [(300 ^{\circ}\text{C} - \text{起始温度}) \times 150 \text{ mL}] / [\text{升温耗电量} (\text{kW} \cdot \text{h}) \times 1\,000 \text{ mL}]$$

(3) 分析所得生物炭表面官能团结构、晶相结构及吸附特性。

1.3 测试方法

(1) 样品的红外光谱((FT-IR)分析在美国赛默飞世尔科技的 Nicolet iS10 红外光谱仪上进行。采用 KBr 压片法,样品均匀分散于 KBr 中,浓度为 1%。扫描 4 000 ~ 500 cm^{-1} ,扫描次数设为 16 次,分辨率 2 cm^{-1} ,在透射模式下采集数据。

(2) 样品的 X 射线衍射图在荷兰 Philips 公司生产的 X'pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪上测定。其条件为 $\text{CuK}\alpha$ 铜靶辐射位($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),辐射管电压 40 kV,辐射管电流 30 mA。扫描范围: $2\theta = 5^{\circ} \sim 40^{\circ}$,步进: 0.02°;扫描速度: 2.0°/min。

(3) 样品的 BET 测定在美国康塔公司生产的 Quantachrome Autosorb iQ 气体吸附分析仪上进行。样品预处理条件为 100 °C 下真空脱气 3 h,采用氮气吸附-脱附法测定比表面积、孔径、孔体积。亚甲基蓝吸附试验时称取约 0.100 0 g 稻秸生物炭样品若干份,分别置于 150 mL 具塞锥形瓶中,分别加入 50 mL 的不同浓度梯度(C_0)的亚甲基蓝吸附质溶液,在恒温振荡器中 200 r/min 搅拌 330 min。吸附后溶液过滤,滤液 665 nm 处测定平衡浓度 C_e ,以式(1)计算平衡吸附量。

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{M} \quad (1)$$

式中, Q_e 为平衡吸附量(mg/g); C_0 为初始浓度(mg/mL); C_e 为平衡浓度(mg/mL); V 为溶液体积(mL); M 为样品质量(g)。

以 C_e 为横坐标,平衡吸附量 Q_e 为纵坐标,绘制样品的吸附等温线。采用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合,计算拟合参数。

Langmuir 方程

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (2)$$

Freundlich 方程

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \cdot \lg C_e \quad (3)$$

式中, Q_m 为饱和吸附量(mg/g); K_L 为与吸附能力有关的 Langmuir 吸附系数; K_F 为与饱和吸附容量有关的 Freundlich 常数; $\frac{1}{n}$ 与吸附强度有关的经验常数。

2 结果与分析

2.1 预加压后水热炭化的升温速率、电加热效率及生物炭得率 通过预先增加水热反应釜内部的压力,釜内反应体系从室温升至 300 °C 所需时间比常压大为缩短,耗电量大幅降低,固体炭产率略有下降。以预增压 2 MPa 为例,250 mL 反应釜,加料 150 mL,反应温度从 17 °C 升至 300 °C,利用空气增压时,升温时间从 97 min 缩短至 35 min,升温耗电从 1.157 kW·h 减少到 0.698 kW·h。同等条件下,氮气升温时间从 104 min 缩短至 53 min,升温耗电从 1.198 kW·h 减小到 0.743 kW·h。从空气常压、预增 2 MPa 及纯水的釜内温度与压力、时间的关系(图 2)可看出,常压与增压的温度、压力的变化曲线在达到预增压力 2 MPa(210 °C 附近)以后基本重叠,但后期压力要高于纯水,推测与生物质气化裂解有关。常压与增压的温度、时间变化曲线在 170 °C 附近交叉,在此之前,增压后升高到相应温度所耗时间要略高于常压,但此后指标逆转,且增压的时间曲线斜率在 100 °C 以后即开始小于常压,证明预增压可有效克服常压靠沸腾后自增压升温的过程,使升温速率提高。同时,在 130 ~ 150 °C 附近,纯水的

温度、时间变化曲线斜率开始高于水热反应,推测在这一温度附近半纤维素醚键开始断裂^[21]。

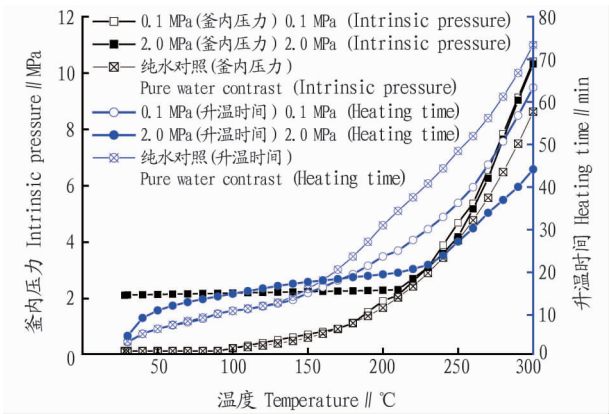


图2 空气预增 2 MPa 后温度与釜内压力、升温耗时的变化
Fig.2 Relationship of pressure and time consuming with temperature under preset air pressure at 2 MPa

表 1 300 ℃保温 1 h 后的升温速率、电效率与生物炭产率随预设压力的变化

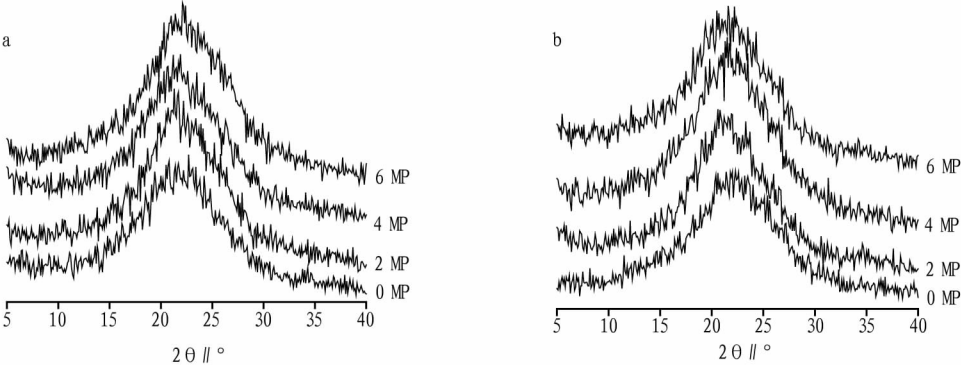
Table 1 Changes of heating rate,electric heating efficiency from room temperature to 300 ℃ and biochar yield at 300 ℃ and 1 h with preset pressure

预设压力 Preset pressure MPa	升温速率 Heating rate//℃/min		电加热效率 Electric heating efficiency ℃ · L/kW · h		炭产率 Carbon yield//%	
	空气 Air	氦气 Helium	空气 Air	氦气 Helium	空气 Air	氦气 Helium
0.1	2.918 ± 0.022	2.717 ± 0.014	36.700 ± 5.823	35.441 ± 4.527	44.101 ± 2.014	42.652 ± 3.071
0.5	3.076 ± 0.089	3.043 ± 0.094	39.974 ± 6.132	38.312 ± 6.723	44.214 ± 1.253	42.686 ± 4.133
1.0	3.216 ± 0.043	3.024 ± 0.007	45.673 ± 5.014	44.081 ± 5.006	44.189 ± 2.147	42.467 ± 3.051
2.0	8.086 ± 0.017	5.339 ± 0.102	60.816 ± 7.342	57.133 ± 4.361	43.097 ± 3.122	36.433 ± 2.085
4.0	7.447 ± 0.021	5.235 ± 0.092	65.408 ± 7.194	56.751 ± 3.369	40.233 ± 1.093	39.100 ± 2.177
6.0	6.359 ± 0.011	4.965 ± 0.093	67.920 ± 6.483	50.899 ± 7.058	39.003 ± 2.072	41.472 ± 2.031

2.2 水热炭化产物晶相结构 关于水热产物的形成,目前普遍采用 LaMer“成核扩散控制”模型的晶核生长理论,即产物形成主要包括成核和生长 2 个阶段,前阶段是当芳核浓度达到临界饱和值时产生晶核,后阶段则是晶核在扩散和吸附共同作用下生长。对不同预加压力条件下,300 ℃保温 1 h

以空气和氦气 2 种气氛介质进行预增压,不同压力条件下,升温至 300 ℃的升温速率、电加热效率以及保温 1 h 后生物炭的产率见表 1。由表 1 可知,2 种增压介质对升温速率的影响规律基本一致,但整体上氦气小于空气。2.0 MPa 以前随压力的增加而增加,但 2.0 MPa 以后,随压力的增加,升温速率反而呈降低趋势。2 种增压介质对电加热效率与炭产率的影响呈现不同的特点,介质为空气时,电加热效率随增压力的增大而增加,炭产率整体呈下降趋势;而氦气 2.0 MPa 时电加热效率最大,产率在 2.0 MPa 时最低。推测气体组成和压力变化对不同反应速率的影响是导致这种差异的主要因素。以空气为介质时,由于反应体系中氧浓度增加会促进氧化分解和放热,导致随压力的增加产率持续下降和电加热效率的持续增加。同时,增压对反应进程的影响也会影响电加热效率和产率,反应速率提高会使单位时间内反应周期数增加,耗热量增加,当超过增压带来的效应,2.0 MPa 以后氦气表现出了电加热效率的下降。

后的水热炭产物进行 XRD 分析,结果见图 3。图 3 显示,在 5°~40°分布有 1 个宽峰(2θ = 15°~30°),表明稻秸经水热炭化,纤维素结晶区分解,结晶度下降,主要形成无定形炭^[24],这与汪君等^[25]的研究结果一致。不同气氛介质及压力未造成其晶相结构的明显变化。



注:a 为空气介质;b 为氦气介质
Note:a. Air;b. Helium

图3 300 ℃保温 1 h 后不同介质和不同预设压力条件下稻秸水热炭的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of biochar samples produced under different medium and pressure at 300 ℃ and 1 h

2.3 预增压水热炭化的过程特征 根据 Sevilla 等^[22]的水热理论,水热反应包括水解—单体脱水并诱发聚合反应—芳

构化反应导致最终产物的形成三阶段。一般情况下,水解会导致固相产物的产率下降,聚合沉积反应则会导致固相产物

产率的增加。同时水解反应会导致 OH 官能团增加,同时 C-O-C 的断裂,1 110 cm^{-1} 附近的含氧官能团峰强度减弱;分子间脱水或醛醇缩合等聚合反应则会大量形成 C-O-C,1 110 cm^{-1} 附近的含氧官能团峰强度会增加,OH 官能团减少。因此,固相产物产率变化和含氧官能团峰强度变化可以较好地反映水热反应进程。

不同气氛介质在常压、2.0 MPa 压力条件下反应不同时间所得固体炭产率见图 4。图 4 显示,稻秸水热炭化呈现多周期聚合沉积反应的特点,加压导致高产率的出现时机提前。空气常压的高产率出现在 60、360 min,加压出现在 40、180 min,氦气常压与加压第 1 轮高产率均出现在 30 min,但 120 min 时加压出现了第 2 个高产率,而常压才开始增加。推测反应压力的增加提高了体系中的底物浓度,从而使暴发聚合反应的饱和和浓度提前出现,从而缩短了水热炭化周期。以氦气为介质的水热反应,每轮聚合反应的周期都比空气短,推测反应体系中的氧参与氧化反应,使水解过程延长。但加压未带来固体炭产率的显著变化,空气加压平均炭产率为 42.469%,常压为 42.452%,氦气加压平均炭产率为 39.523%,常压为 42.855%。

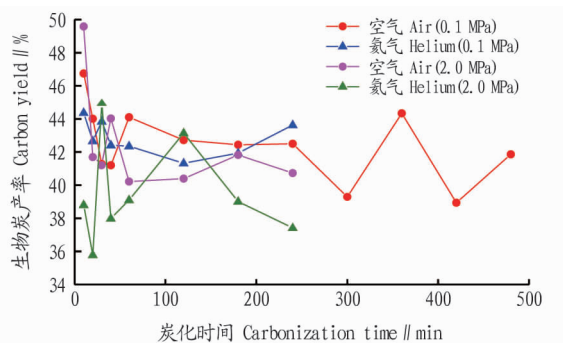


图 4 不同压力下不同气氛介质在不同时间所得的生物炭产率

Fig.4 The yield of biochar obtained under different pressure and different atmosphere at different time

通过对不同气氛介质在常压、2.0 MPa 压力条件下反应不同时间所得固体炭的 FT-IR 分析,所有谱图的主要吸收峰分布基本一致,主要表现为 4 类官能团的组合吸收峰的变化^[8]:①3 400 cm^{-1} 附近的 OH 类官能团吸收峰;②2 900 cm^{-1} 附近烷基基类官能团吸收峰;③1 600 cm^{-1} 附近的含 C=C 官能团吸收峰;④1 110 cm^{-1} (强,有时有裂片)附近的 C-O-C 类官能团吸收峰。炭产物 4 类主要官能团吸收峰强度的变化见图 5、6。整体上 1 110 cm^{-1} 附近 C-O-C 含氧官能团峰强度随反应时间的变化(图 5)与固体炭产物产率的变化基本一致,加压未导致 C-O-C 类官能团吸收峰平均强度发生显著变化,但强度高点出现的时机提前,证实加压有利于加快反应进程,缩短反应时间,且同等条件下,氦气的加速效应优于空气。3 400 cm^{-1} 附近 OH 类含氧官能团峰强度随反应时间的变化(图 6)与 1 110 cm^{-1} 附近 C-O-C 含氧官能团峰强度在不同反应周期基本呈相反的变化趋势,证实用 Sevilla 的“三阶段”水热反应机理可以较好地解释其水热反应过程中含氧官能团的变化规律。在 60 min 后,以空气为介

质组的 OH 类含氧官能团峰强度明显高于氦气组,推测反应体系中氧的增加有利于氧化水解反应的发生,导致了 OH 类含氧官能团的增加。

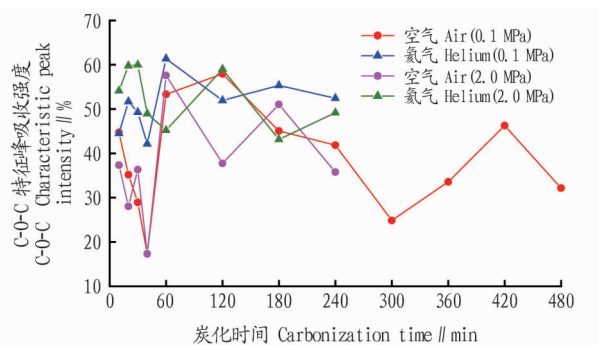


图 5 不同压力下不同气氛介质在不同时间所得的 C-O-C 特征峰吸收强度

Fig.5 C-O-C characteristic peak absorption intensity at different time under different pressure and atmosphere medium

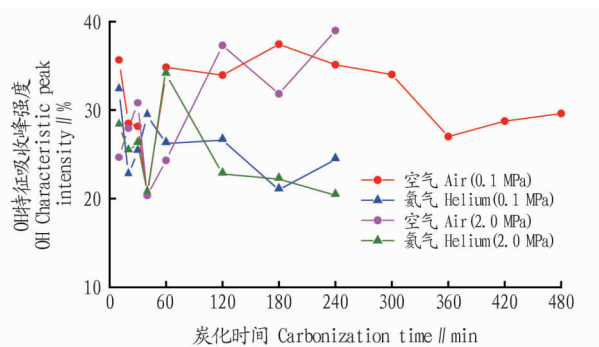


图 6 不同气氛介质在不同压力条件下在不同时间所得的 OH 类官能团峰强度变化

Fig.6 Change of peak strength of OH functional groups under different pressure conditions at different time

预增压加快水热反应进程,导致单位时间内的反应周期数增加,且不同介质的增压效应不同,较好地解释了在“3.1”中氦气加压 2.0 MPa 后电加热效率降低的现象。在水热炭化后期,C-O-C 官能团与 OH 官能团的吸收峰强度总体呈现此起彼伏的变化趋势,这利用 Sevilla 的水热理论可以解释,但前期由于稻秸中小分子物质的快速溶出,导致变化情况较为复杂。

2.4 稻秸生物炭制品的吸附性能 选择 C-O-C 吸收峰、OH 吸收峰强度具有明显变化的 2 组炭制品进行 BET 测定,其比表面积、孔径、孔体积见表 2。由表 2 可知,样品比表面积、孔径、孔体积空气组与氦气组,同等条件下的加压与未加压处理无显著变化($P > 0.01$)。孔径整体无明显变化,证明水热炭化过程中稻秸纤维组织结构没有剧烈的改变,但比表面积、孔体积随反应时间有逐渐增加然后递减的趋势。比表面变化与孔体积基本同步,尤其是空气组的相关系数达 0.957,证明比表面积改变主要孔体积的贡献,前期大量化合物溶出导致孔体积增加,而随着后期聚合沉积反应的填充效应,孔体积降低。

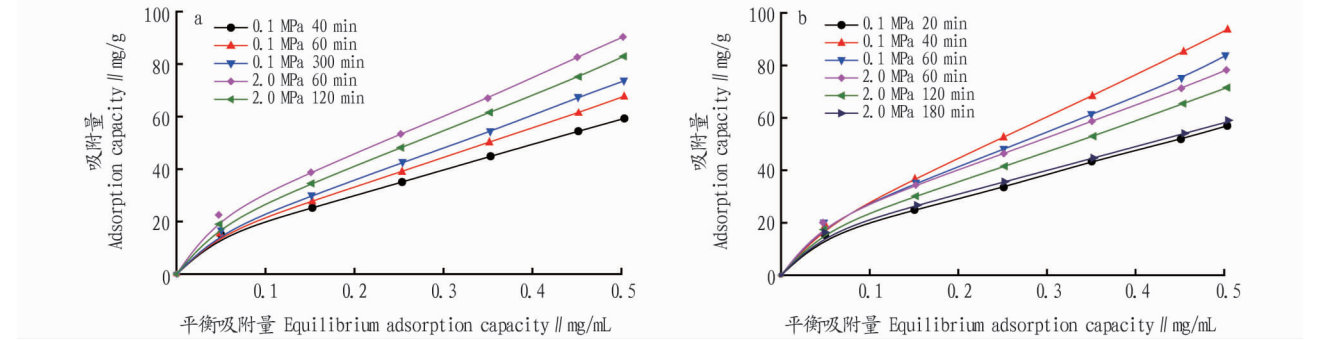
表 2 水热炭样品的比表面积、孔径、孔体积

Table 2 Specific area, pore diameter and pore volume of hydrothermal carbon samples

气氛介质 Atmosphere medium	样品 Sample	比表面积 Specific area m ² /g	孔径 Pore diameter//Å	孔体积 Pore volume mL/g
空气 Air	0.1 MPa 40 min	6.949	16.826	0.011
	0.1 MPa 60 min	14.822	17.120	0.032
	2.0 MPa 300 min	12.358	17.130	0.020
	2.0 MPa 60 min	15.036	17.100	0.026
	2.0 MPa 120 min	16.969	17.143	0.034
氦气 Helium	0.1 MPa 20 min	9.531	18.850	0.031
	0.1 MPa 40 min	13.431	15.324	0.033
	0.1 MPa 60 min	9.822	15.320	0.028
	2.0 MPa 60 min	8.574	15.324	0.017
	2.0 MPa 120 min	15.849	17.094	0.042
	2.0 MPa 180 min	14.359	16.891	0.036

从图 7 可看出,生物炭样品的吸附等温曲线基本呈线性,显示吸附以分配为主。增压后样品与吸附容量有关的拟

合参数 Q_m 、 K_F 及与吸附作用强弱有关的 $1/n$ 与吸附表面积正相关,但相关系数不高($r=0.33$ 左右),与表面官能团、反应条件等没有严格一致的对应变化关系,证明水热炭样品的吸附特性受多种复杂因素的影响。为深入了解炭样品的吸附规律,采用 Langmuir 和 Freundlich 模型,对等温曲线参数进行拟合,拟合参数见表 3。通过拟合参数可以看出,Freundlich 模型拟合的相关系数高于 Langmuir 模型,且相关系数大于 0.99。而李音等^[26]的低温水热制备竹炭对 2-萘酚的吸附更符合 Langmuir 模型。符合 Langmuir 模型的吸附为化学吸附,是以吸附剂表面均匀、单分子层吸附、吸附介质之间无相互作用作为基本假设的理想模型,稻秸组织结构疏松,加之该试验炭化温度较高,水热炭化过程势必导致表面结构的大量破坏,是导致这一差异的原因。Freundlich 模型 $1/n$ 可反映吸附强度的高低,小于 1 为优惠型吸附,大于 1 则为非优惠型吸附,所有样品的 $1/n$ 在 0.5~1.0,证明稻秸水热炭样品对亚甲基蓝均为优惠型吸附。



注:a.空气组;b.氦气组

Note:a. Preset air;b. Helium

图 7 水热炭样品对亚甲基蓝的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherms of methylene blue on hydrothermal carbon samples produced

表 3 水热炭样品吸附等温曲线的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models for adsorption isotherms of hydrothermal carbon samples

气氛介质 Atmosphere medium	样品 Sample	Langmuir			Freundlich		
		Q_m //mg/g	K_L //mL/mg	R^2	K_F //mg/g	$1/n$	R^2
空气 Air	0.1 MPa 40 min	95.875	2.742	0.929	83.878	0.591	0.992
	0.1 MPa 60 min	115.701	2.399	0.923	98.184	0.628	0.994
	2.0 MPa 300 min	131.299	2.205	0.922	108.849	0.649	0.995
	2.0 MPa 60 min	142.779	2.864	0.931	126.920	0.586	0.993
	2.0 MPa 120 min	139.214	2.490	0.929	120.068	0.624	0.995
氦气 Helium	0.1 MPa 20 min	87.422	3.057	0.934	78.348	0.564	0.991
	0.1 MPa 40 min	179.750	1.907	0.918	142.271	0.684	0.997
	0.1 MPa 60 min	136.707	2.599	0.924	118.415	0.608	0.993
	2.0 MPa 60 min	120.576	3.039	0.937	108.839	0.573	0.993
	2.0 MPa 120 min	116.828	2.642	0.925	98.184	0.628	0.994
	2.0 MPa 180 min	87.756	3.313	0.945	80.411	0.548	0.993

3 结论

(1)增加稻秸水热反应体系的压力具有良好的节能效果,且不影响固体炭的产率。预增压后温度和压力的变化关系与常压基本一致,但克服了常压沸腾后通过自增压缓慢升温的过程,使这一阶段的升温耗时明显低于常压,大幅节约升温时间,提高电加热效率。250 mL 反应釜,加料 150 mL,

反应温度从 17 ℃ 升至 300 ℃,利用空气增压所需升温时间与常压相比最大可缩短近 63.917%,升温速率提高 2.772 倍,电加热效率提高 1.657 倍。利用氦气增压所需升温时间最大可缩短近 49.038%,升温速率提高 1.960 倍,电加热效率提高 1.612 倍。氦气介质的节能效率略低于空气,推测与空气中具有较高的氧浓度有关。长时间水热炭化过程中,固

体炭产率随反应进程出现高低变化,但整体来看 2 种气氛介质加压均未带来固体炭产率的显著变化,通过控制加压反应的进程,可得到相近的产率(44%左右)。

(2)增加稻秸水热反应体系的压力,对炭产物表面官能团组成及产物晶相结构无显著影响,但可加快水热炭化进程。对于不同的气氛介质,通过合理控制反应进程可以得到 IR、XRD 结构表征和产率相近的固相产物,但同等条件下,氮气更有利于缩短水热反应周期,空气更有利于保留炭产物表面的 OH 类含氧官能团。反应压力增加提高了体系中的底物浓度,使暴发聚合反应的饱和浓度提前出现,从而使水热炭化进程加快,而反应体系中氧浓度增加有利于 OH 类含氧官能团的形成,但延长了水热反应周期。

(3)增加稻秸水热反应体系的压力,不会显著改变炭产物的吸附性能。水热炭化过程中,化合物溶出、裂解等造成表面孔体积改变是造成比表面积改变主要原因。不同条件所制生物炭的吸附曲线均符合 Freundlich 模型,对亚甲基蓝表现为优惠型吸附。

参考文献

- [1] KUBO S, DEMIR-CAKAN R, ZHAO L, et al. Porous carbohydrate-based materials via hard templating[J]. Chem sus chem, 2010, 3(2): 188–194.
- [2] LU L, NAMIOKA T, YOSHIKAWA K. Effects of hydrothermal treatment on cheraacteristics and combustion behaviors of municipal solid wastes[J]. Appl Energ, 2011, 88(11): 3659–3664.
- [3] BERGE N D, RO K S, MAO J, et al. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams[J]. Environmental science & technology, 2011, 45(13): 5696–5703.
- [4] LIU Z G, ZHANG F S, WU J Z. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment[J]. Fuel, 2010, 89(2): 510–514.
- [5] KUMAR S, LOUANATHAN V A, UPTA R B, et al. An assessment of U (VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization[J]. J Environ Manage, 2011, 92(10): 2504–2512.
- [6] HOEKMAN S K, BROCH A, ROBBINS C. Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass[J]. Energy & fuels, 2011, 25(4): 1802–1810.
- [7] SUN K, RO K, GUO M X, et al. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars[J]. Bioresource Technol, 2011, 102(10): 5757–5763.
- [8] 郭淑青, 董向元, 范晓伟, 等. 玉米秸秆水热炭化产物特性演变分析[J]. 农业机械学报, 2016, 47(4): 180–185.
- [9] YU G C, YANO S, INOUE H, et al. Pretreatment of rice straw by a hot-compressed water process for enzymatic hydrolysis[J]. Applied biochem-

istry and biotechnology, 2010, 160(2): 539–551.

- [10] WHITE R J, AANTONETTI M, TITIRICI M M. Naturally inspired nitrogen doped porous carbon[J]. Journal of materials chemistry, 2009, 19(45): 8645–8650.
- [11] RILLIG M C, WAGNER M, SALEM M, et al. Material derived from hydrothermal carbonization: effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza[J]. Applied soil ecology, 2010, 45(3): 238–242.
- [12] MURITO A T, HIRAJIMA T, SASAKI K, et al. The effect of hydrothermal dewatering of Pontianak tropical peat on organics in wastewater and gaseous products[J]. Fuel, 2010, 89(12): 3934–3942.
- [13] MURITO A T, HIRAJIMA T, SASAKI K. Upgrading and dewatering of raw tropical peat by hydrothermal treatment[J]. Fuel, 2010, 89(3): 635–641.
- [14] SUWELACK K, WÜST D, ZELLER M, et al. Hydrothermal carbonization of wheat straw-prediction of product mass yields and degree of carbonization by severity parameter[J]. Biomass conversion and biorefinery, 2016, 102(3): 347–354.
- [15] MAU V, QUANCE J, POSMANIK R, et al. Phases' characteristics of poultry litter hydrothermal carbonization under a range of process parameters[J]. Bioresource technology, 2016, 219: 632–642.
- [16] LEE K K, BJÖRKMAN E, MORIN D, et al. Effects of hydrothermal carbonization conditions on the textural and electrical properties of activated carbons[J]. Carbon, 2016, 107: 619–621.
- [17] LIN Y S, MA X Q, PENG X W, et al. A mechanism study on hydrothermal carbonization of waste textile[J]. Energy fuels, 2016, 30(9): 7746–7754.
- [18] 卢洪波, 戴惠玉, 马玉鑫. 生物质三组分燃烧特性及动力学分析[J]. 农业工程学报, 2012, 28(17): 186–191.
- [19] UROENLI MG V G, BLASIC D I. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(17): 4201–4208.
- [20] LIBRA J, RO K S, KAMMANN C, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis[J]. Biofuels, 2011, 2(1): 71–106.
- [21] KUMAR S, KOTHARI U, KONG L Z, et al. Hydrothermal pretreatment of switch grass and corn stover for production of ethanol and carbon microspheres[J]. Biomass & bioenergy, 2011, 35(2): 956–968.
- [22] SEVILLA M, FUERTES A B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose[J]. Carbon 2009, 47(9): 2281–2288.
- [23] 刘娟, 池涌, 舒迪. 过程参数对纤维素水热炭化的影响[J]. 化工学报, 2015, 66(12): 4980–4986.
- [24] KANG S M, LI X L, FAN J, et al. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2012, 51(26): 9023–9031.
- [25] 汪君, 时澜, 高英, 等. 葡萄糖水热过程中焦炭结构演变特性[J]. 农业工程学报, 2013, 29(7): 191–198.
- [26] 李音, 单胜道, 杨瑞芹, 等. 低温水热法制备竹生物炭及其对有机物的吸附性能[J]. 农业工程学报, 2016, 32(24): 240–247.

(上接第 44 页)

- [19] Global Footprint Network. Accounting for demand and supply of the Biosphere's regenerative capacity: the National Footprint Accounts' underlying methodology and framework[EB/OL]. (2012–02–20)[2017–05–16]. http://www.footprintnetwork.org/images/uploads/Methods_Paper_Draft_2011.pdf.
- [20] World Wide Fund for Nature. LIVING PLANET REPORT 2016[EB/OL]. (2016–10–27)[2017–05–16]. http://www.wwfchina.org/content/press/publication/2016/LPR_2016_full%20report_spread%20low%20res.pdf.
- [21] World Wide Fund for Nature. LIVING PLANET REPORT • CHINA 2015[EB/OL]. (2015–11–12)[2017–05–16]. <http://www.wwfchina.org/content/press/publication/2015/Living%20Planet%20Report%20China%202015%20FIN.pdf>.
- [22] 世界自然基金会(WWF). 中国生态足迹与可持续消费研究报告[EB/

OL]. (2014–04–03)[2017–05–16]. <http://www.wwfchina.org/content/press/publication/2014/CN2014footprint.pdf>.

- [23] 薛若晗. 福建省 2011 年生态足迹分析与生态安全评价[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(14): 6427–6429.
- [24] 世界环境与发展委员会编. 我们共同的未来[M]. 王之佳, 柯金良, 译. 长春: 吉林人民出版社, 1997: 100–200.
- [25] 福州市统计局. 福州统计年鉴[EB/OL]. (2017–07–01)[2017–05–16]. <http://tjj.fuzhou.gov.cn/zz/zwgk/tjzl/tjfx/>.
- [26] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) Statistical Databases[EB/OL]. (2015–11–11)[2017–05–16]. <http://faostat3.fao.org/home/index.html>.
- [27] 福建省国土资源厅. 福建省第二次全国土地调查主要数据成果公报[EB/OL]. (2014–07–04)[2017–05–16]. http://www.mlr.gov.cn/tzdt/tgdg/decdc/dccg/gscg/201407/t20140704_1322754.html.