

酸洗脱矿对浮萍热解产物特性的影响

朱有健¹, 陈奕名¹, 刘 韵¹, 陈 伟², 杨 伟¹, 杨海平^{2*}, 黄 振³, 赵 海⁴

(1. 郑州轻工业大学能源与动力工程学院, 郑州 450000; 2. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074; 3. 中国科学院可再生能源重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广州 510000; 4. 中国科学院成都生物研究所, 成都 610000)

摘 要: 对高含灰浮萍进行酸洗脱矿处理, 然后使用固定床反应装置在 400~900 °C 下进行热解试验, 研究酸洗脱矿处理对固、液、气三相产物产率及组成的影响。结果表明, 酸洗处理可以有效的脱除生物质中绝大部分碱和碱土金属以及大部分的磷, 并大幅提高浮萍 C 含量和热值, 显著提升了样品的燃料特性。热解试验结果表明酸洗后浮萍固体和气体产率分别降低了 1.43%~8.02% 和 2.81%~19.89%, 液体产率提高了 1.63%~16.72%, 且液体产率和固体产率变化趋势在 700~900 °C 更为显著。酸洗减少了主要气体 CO、CO₂、CH₄、H₂ 的产率, 但对 CO₂ 减幅更为显著, 因此气体中可燃组分比例增加且气体热值相比原样增加 5%~155%; 酸洗显著提升了热解炭中固定碳和 C 含量且灰分和 O 含量显著降低, 焦炭品质得到了极大地改善; 此外, 酸洗使得热解油中酚类、呋喃类和羰基化合物含量有所降低, 但在 400~600 °C 时使醇醚含量显著增加。

关键词: 热解; 焦炭; 生物油; 浮萍; 酸洗

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2021.2.027

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2021)-2-0235-07

朱有健, 陈奕名, 刘韵, 等. 酸洗脱矿对浮萍热解产物特性的影响[J]. 农业工程学报, 2021, 37(2): 235-241. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2021.2.027 <http://www.tcsae.org>
Zhu Youjian, Chen Yiming, Liu Yun, et al. Effects of acid-washing on the pyrolysis characteristics of duckweed[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(2): 235-241. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2021.2.027 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

随着社会经济的快速发展, 生活和工业污水排放量日益递增, 大量污染物排入湖泊/河流中导致水体污染、富营养化严重。以浮萍为代表的水生植物在生长过程中可吸收大量的 N、P 等营养元素, 同时可降解/吸附水中重金属等有毒物质, 在污水处理和水体修复中受到愈来愈多的关注。研究表明浮萍 (*Lemna japonica*) 处理后污水中氮、磷的回收率分别为 0.39 和 0.09 g/(m²·d), 全年总氮和总磷回收效率分别达 60% 和 48.2%^[1]。目前浮萍在污水处理中显示出巨大的优势^[2], 同时收获后的浮萍可用于能源产品的制备, 具有重要的社会和经济意义^[3-4]。

热解技术具有原料适应性强和转化效率高等优点广泛应用于生物质能源化利用。Muradov 等^[5]发现浮萍在 500 °C 热解时热解油产率大于 40%, 并且高热解速率有助于进一步提高油产率。Liu 等^[6]采用 HZSM-5 催化浮萍热解, 发现热解油中芳烃产率高, 在 750 °C 时芳烃的产率可达 27.2%。由于可同时制备炭气油 3 种产品, 有利于热解组分的高效利用, 近年来浮萍热解研究受到了广泛的

关注^[5-7]。

但浮萍生长过程中吸收大量的 N、P、K 等营养元素, 使得生物体内这些无机组分含量相对较高; 此外, 浮萍收集过程中通常会掺入一些矿物质杂质, 如石英和硅铝酸盐等。这些无机组分尤其是碱/碱土金属 (Alkali and Alkaline Earth Metallic, AAEMs) 显著影响原料的裂解特性。譬如, AAEMs 能够催化裂解挥发分中的大分子, 导致热解气体和焦炭的产率增加而油产率下降。同时 K 能促进水和羧酸生成, 使得热解油品质降低^[8]。以往研究表明水洗、酸洗等预处理手段可在不同程度上改善生物质热解气体和油产率^[9], 并且有助于提高液体油中特定有机物 (如苯酚等) 的选择性^[10]。

因此, 为消除浮萍中矿物质对热解过程产生的影响, 实现浮萍的高效热解利用, 本文探索脱矿处理前后浮萍的基本燃料特性, 并在 400~900 °C 下进行热解试验, 研究脱矿处理对浮萍热解气液固三态产物产率和组成的影响, 以为浮萍制备生物质燃料提供理论支撑。

1 试验材料和方法

1.1 试验原料

试验所用浮萍采集自云南省大理市洱海, 属浮萍科浮萍属漂浮植物, 主要用于当地污染水体的治理。试验前先将浮萍在自然状态下风干, 之后粉碎筛选 60~80 目 (180~250 μm) 样品置于 105 °C 烘箱中干燥。将浮萍与 1 mol/L 的 HCl 溶液按固液比 1:20 的比例在常温下搅拌均匀, 之后过滤并以去离子水洗至中性, 然后在 105 °C 下烘干备用。

收稿日期: 2020-07-18 修订日期: 2021-01-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51706210); 中科院可再生能源重点实验室开放课题 (Y907kb1001)

作者简介: 朱有健, 博士, 主要研究方向为生物质能源化利用。

Email: yjzhu01@hotmail.com

*通信作者: 杨海平, 教授, 博导, 主要从事生物质、煤等含碳燃料的高效高值转化利用研究。Email: yhp2002@163.com

1.2 热解试验和方法

热解试验使用如图 1 所示立式管式炉反应装置。该系统由气瓶、立式电炉、冷凝瓶、过滤器、温度和流量控制装置以及相关管路组成。试验前通入 N₂ 吹扫以维持惰性氛围。称取约 2 g 样品置于石英吊篮中,当反应器被加热到指定温度后迅速将其推入反应器恒温区并维持 30 min。热解产生的气体分别流经冷凝瓶和过滤器以分别收集热解油和去除气体中杂质。热解气被收集至气袋中并使用 GC 测试气体成分。使用丙酮收集热解油并称重计算得到液体产率。反应结束后称量吊篮中残余固体计算固体产率。每组试验重复 3 次,以保证试验重复性。

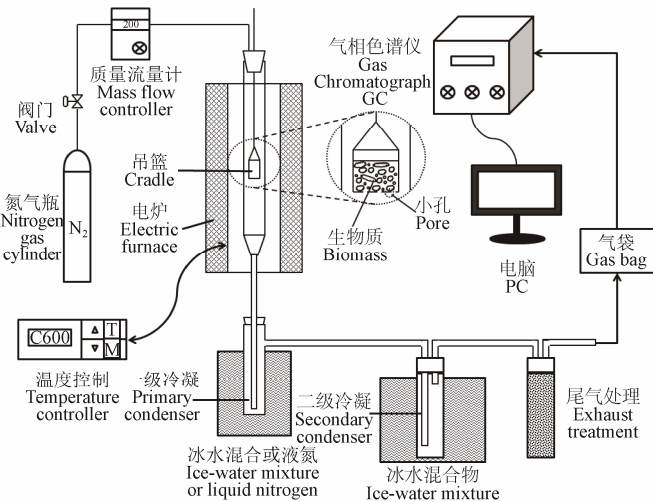


图 1 热解反应装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of pyrolysis reactor

1.3 产物分析方法

固体样品工业分析根据标准 GB/T 28731-2012 测试固定碳、挥发分及灰分含量。样品中的 CHN 含量使用元素分析仪 (Vario Micro cube, Elementar, 德国) 测试。使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Prodigy

Plus, Leeman Labs, 美国) 测试样品中 Na、K、Mg、Ca、Al、Fe、P 等元素含量,检测范围为 0.1~10 mg/kg。测试前固体样品使用微波消解仪 (MARS6, PYN, 美国) 进行消解处理。使用气相色谱仪 (GC, A91, Panna, 中国) 测试热解气中 CO₂、H₂、O₂、N₂、CH₄、CO 和 C_nH_m 气体比例,该色谱仪采用热导检测器 (Thermal conductivity detector, TCD) 和氢火焰离子化检测器 (Flame ionization detector, FID) 双通道检测器。气体产率通过热解气的组成及载气体积换算得到^[11]。热解气和焦炭的热值根据文献中公式计算得到^[12-14]。采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, Agilent, 7890A/5975C) 检测热解油中有机组分,检测范围为 30~500 (m/z),结果使用 NIST2011 标准谱库进行分析。

2 试验结果与讨论

2.1 酸洗脱矿对原料基本特性的影响

浮萍原样及酸洗浮萍的工业分析、元素分析、热值及主要成分含量如表 1 所示。酸洗后浮萍中 67.4% 的灰分得到脱除,固定碳含量增加显著,质量分数从原样的 8.71% 增至 20.38%;但挥发分质量分数仅增加了 2.73%。通常酸洗后由于灰分的减少,生物质中固定碳和挥发分的含量都有一定程度的提高。文中所用浮萍与文献[15]一致,中淀粉质量分数高达 47.8%,部分淀粉在酸洗处理时发生水解反应,使得酸洗后挥发分含量仅有小幅增加。脱灰后样品中 C、H、N 的含量都有一定程度增加,S 含量相比原样降低了 23%。生物质中 N 主要是以蛋白质形式存在,因此酸洗对其绝对含量影响较小。而生物质中的 S 主要以氨基酸、蛋白质等有机结合态以及水溶性硫酸盐的两种形式存在^[16-17]。酸洗可脱除浮萍中水溶性硫酸盐,因此 S 含量有一定程度降低。此外,浮萍原样灰含量高其热值较低仅为 15.41 kJ/kg,酸洗脱灰后热值增至 19.40 kJ/kg,与木质类生物质热值 (17.6~20.8 kJ/kg) 基本相当^[18]。

表 1 浮萍和酸洗浮萍热解炭燃料特性

Table1 Fuel properties of the char samples from the pyrolysis of raw and acid-washed duckweed												
样品 Sample	温度 Temperature/ ℃	工业分析 Proximate analysis/% ^{db}			元素分析 Ultimate analysis/% ^{db}					H/C	O/C	热值 Heating value/(MJ·kg ⁻¹)
		灰分 Ash	挥发分 Volatile	固定碳 Fixed carbon	C	H	N	O	S			
浮萍原样 Raw duckweed	—	21.38	69.91	8.71	21.38	36.36	5.38	5.34	31.06			15.41
酸洗浮萍 Acid-washed duckweed	—	6.98	72.64	20.38	6.98	44.70	6.39	6.63	34.93			19.40
浮萍焦炭 Raw duckweed char	400	36.68	29.60	33.71	40.10	3.21	5.12	14.89	0.08	0.36		16.05
	500	41.32	16.64	42.03	36.36	3.13	4.36	14.83	0.08	0.32		14.75
	600	46.58	14.88	38.54	36.02	1.73	3.83	11.84	0.05	0.31		13.63
	700	50.73	9.16	40.12	37.56	1.75	3.68	6.28	0.05	0.14		14.32
	800	62.60	8.00	32.81	35.01	1.44	2.89	3.82	0.04	0.08		13.25
	900	63.16	4.59	28.84	33.17	1.31	2.15	1.69	0.04	0.02		12.58
酸洗浮萍焦炭 Acid-washed duckweed char	400	11.85	27.16	60.99	60.47	4.39	8.71	14.58	0.07	0.24		23.69
	500	15.86	20.59	63.55	60.26	3.02	8.08	12.77	0.05	0.21		22.55
	600	24.00	18.18	57.82	61.10	2.47	7.61	4.83	0.04	0.08		22.50
	700	25.52	14.96	59.52	61.42	1.82	6.87	4.37	0.03	0.07		22.05
	800	27.04	8.85	64.11	62.29	1.51	5.80	3.36	0.02	0.05		22.09
	900	27.34	5.77	66.89	64.41	1.35	5.72	1.18	0.02	0.02		22.66

注: db 为干燥基, O 由差减法计算得到。
Note: db represents dried base, Oxygen was calculated by difference.

酸洗前后样品中主要无机元素的含量结果如图2所示。生物质酸洗前无机组分主要由K、Ca、P组成, 酸洗后K、Ca、Na、Mg含量几乎降至0, 脱除率达到98.22%~99.98%。Fe和P从原样的1.74mg/g和16.94 mg/g降至1.04 mg/g和4.49 mg/g, 脱除率分别为40.11%和73.49%。生物质中AAEMs大多数为水溶性和酸溶性, 因此酸洗可以脱除绝大多数的AAEMs。本文结果与以往研究相一致^[19]。生物质中以正磷酸盐和植酸盐形式存在的磷可溶于水^[20], 能通过酸洗脱除; 但以磷脂和RNA等有机结合态形式存在的P则不能通过酸洗脱除, 因此酸洗后约26.5%的P仍存在于样品中。

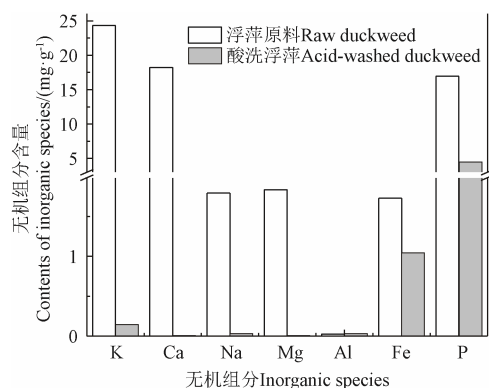


图2 样品中无机元素含量

Fig.2 Inorganic element content of the sample

2.2 酸洗脱矿对热解产物分布特性影响

图3为400~900℃下浮萍和酸洗浮萍热解气液固三态产率结果。试验所得热解气液固三态产物收率处于94%~105%范围内。该误差主要由2方面原因造成: 1) 部

分热解油附着在反应管壁面以及管道接口处造成液相产率的降低; 2) 冷凝瓶壁面附近水蒸气遇冷凝结在管壁造成液相产率的增加。可以看出, 浮萍固体产率随温度升高基本呈降低趋势, 固体产率从400℃时的49.11%降至900℃时的32.07%。酸洗浮萍固体产率也随温度增加呈降低趋势, 但600℃后固体产率基本维持不变, 在400~900℃范围内的固体产率为30.64%~44.50%。相比浮萍原样酸洗后固体产率在400~900℃下均有不同程度的降低, 并且在500~700℃时固体产率降低幅度最为显著。

浮萍液体产率在400~500℃时随温度增加从37.50%增加至43.41%, 继续升高温度液体产率开始降低, 在900℃时产率仅为27.86%。酸洗浮萍在400℃时液体产率为39.13%, 相比原样有略微增加。与原样相同, 温度升至500℃时液体产率增加至48.62%达到峰值, 但继续升高温度对液体产率影响不大, 仅有略微降低。此外需要注意的是, 随温度增加酸洗浮萍和浮萍原样液体产率差异越来越显著, 二者差值从400℃时的1.63%增加至900℃时的16.13%。酸洗浮萍热解油的产率在整个温度范围内均大于浮萍, 这主要是由于酸洗大幅减少了生物质原料当中的AAEMs, 而AAEMs的存在促进了焦炭和气体的生成, 同时阻碍了热解油的产生。这一试验结果与前期研究结果相吻合^[21-23]。

浮萍气体产率在400~900℃时基本呈增加趋势, 从13.22%增加至40.88%, 800~900℃气体产率虽有变化但变化不明显。酸洗浮萍在400~600℃时气体产率也随温度升高而升高并且相比原样均有一定程度的降低; 在700~900℃时气体产率为22.99%~23.31%, 此时气体产率随温度几乎无明显变化, 但与浮萍产率差异较大。

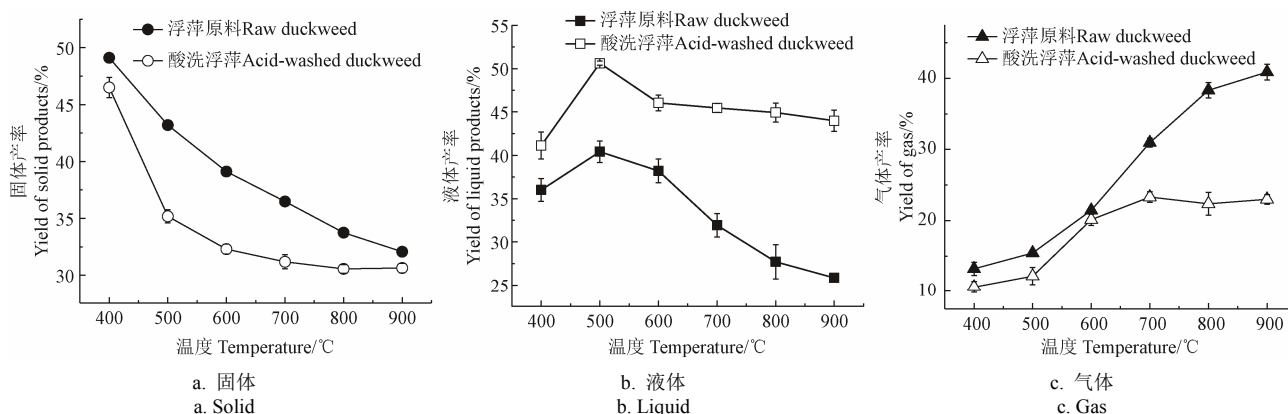


图3 浮萍和酸洗浮萍在不同温度下热解固液气产率

Fig.3 Yields of solid, liquid and gaseous products from pyrolysis of raw and acid-washed duckweed under different temperatures

综上所述, 两种样品的固体和液体产率均随温度升高而下降, 但气体产率却呈升高趋势。相比于浮萍, 酸洗处理使得液体产率提高了1.63%~16.72%, 但是固体和气体产率分别降低了1.43%~8.02%和2.81%~19.89%。酸洗浮萍在700℃时气液固三态产率趋于平稳, 此时液体和气体具有较高的产率, 说明该温度是酸洗浮萍的最佳产气和产油温度。

2.3 酸洗脱矿对热解气体产物的影响

图4为不同温度下热解主要气体产率。可以看出随着

温度的升高, 浮萍和酸洗浮萍热解气中 H_2 、 CO 、 CH_4 和 C_nH_m 的产率均有大幅增加, 但 CO_2 产率却呈略微下降趋势。

在400~600℃下的主要热解气组分是 CO_2 , 但 CO_2 的产率随温度整体呈略微下降趋势。酸洗浮萍 CO_2 产率随温度变化趋势与原样相同, 但相比原样降低89.11%~118.69%。浮萍 CO 的产率均随温度呈增加趋势, 400~900℃ CO 产率从0.57升高至7.64 mmol/g。酸洗浮萍 CO 产率在400~600℃时与原样相差不大, 但是700~800℃酸洗浮萍 CO 产率相比浮萍减小了54.60%~125.34%。浮萍样

品中主要成分为蛋白质(21.5%)、淀粉(47.8%)、纤维素(14.26%)以及小部分的木质素(1.16%)^[15]。蛋白质和糖类中的羰基($C=O$)和羧基($-COOH$)高温下裂解重整可生成 CO_2 ，而随着温度升高 CO_2 逐渐降低则是因为高温下蛋白质分子内丰富的碱性($-NH_2$)和酸性官能团($-COOH$)发生分子内缩合反应^[11]。 CO 主要由糖类中 $C-O-C$ 和 $C=O$ 官能团在高温下裂解生成，并且在高温下 CO_2 能够与 C 发生还原反应生成 CO ^[24-25]。浮萍中碱金属对热解过程起催化作用，可促进小分子气体 CO_2 、 CO 的产生，酸洗后碱金属被洗去，使得热解气中 CO_2 、 CO 的产率降低^[26]。同时酸洗过程中部分糖类的水解也会导致 CO_2 、 CO 的产率降低。

图4b为热解气中 H_2 、 CH_4 和 C_nH_m 的产率。在400~900℃浮萍和酸洗浮萍 H_2 产率从0.02 mmol/g分别升至4.13和3.67 mmol/g。酸洗对 H_2 产率影响相对较低，仅在700℃时有所增加，800~900℃有一定降低(10.75%~11.18%)。 H_2 的析出是由于高温下糖类和蛋白质分解脱氢、二次裂解反应、挥发分中自由基聚合和部分氨基酸脱氢环化形成的^[11,27]。在400~600℃时酸洗后浮萍中 CH_4 产率显著低于原样，而700~800℃时产率略高于浮萍。浮萍和酸洗浮萍 C_nH_m 产率随温度有略微升高但由于其总体含量较低此处不予深入讨论。

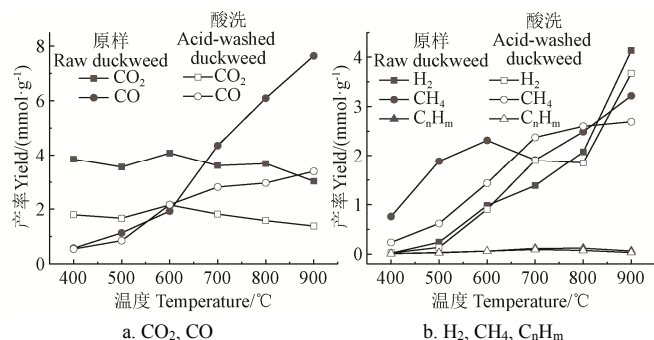


图4 浮萍和酸洗浮萍在不同热解温度下主要气体产率
Fig.4 Main gas yields from pyrolysis of raw and acid-washed duckweed under different temperatures

图5为热解气主要气体比例及热值结果。随着热解温度的升高，浮萍和酸洗浮萍中 H_2 和 CO 比例升高，而 CO_2 比例降低。浮萍和酸洗浮萍热解气中 CO_2 比例分别从400℃时的86.16%和72.41%降至900℃时的18.90%和12.21%，此外600~900℃时酸洗显著降低了 CO_2 占比。2种原料热解气中 CO 比例在400~500℃时差别不大，600~900℃时浮萍 CO 比例持续增加，而酸洗浮萍 CO 比例基本维持在20%左右。热解气中 CH_4 和 H_2 均随温度增加而显著增加，但700℃后变化不显著。除500℃外，各温度下酸洗浮萍的 CH_4 和 H_2 比例相比于浮萍均有大幅增加，增幅分别为27.2%~70.1%和38.9%~68.0%。热解气热值在400~700℃显著增加，700~800℃时无明显变化，继续升高温度至900℃热值开始降低。酸洗有效的提高了热解气热值，相比原样热值增加5%~155%。

2.4 酸洗脱矿对热解固体产物的影响

表1为浮萍和酸洗浮萍热解炭表征结果。随温度增加，浮萍热解炭的灰分逐渐增加而挥发分逐渐降低；固

定碳含量在400~700℃显著增加，而在800~900℃时由于焦炭中灰分的大幅增加使得固定碳含量有一定程度降低。酸洗浮萍呈相同变化趋势，但相比浮萍原样灰含量较低，而固定碳含量较高。

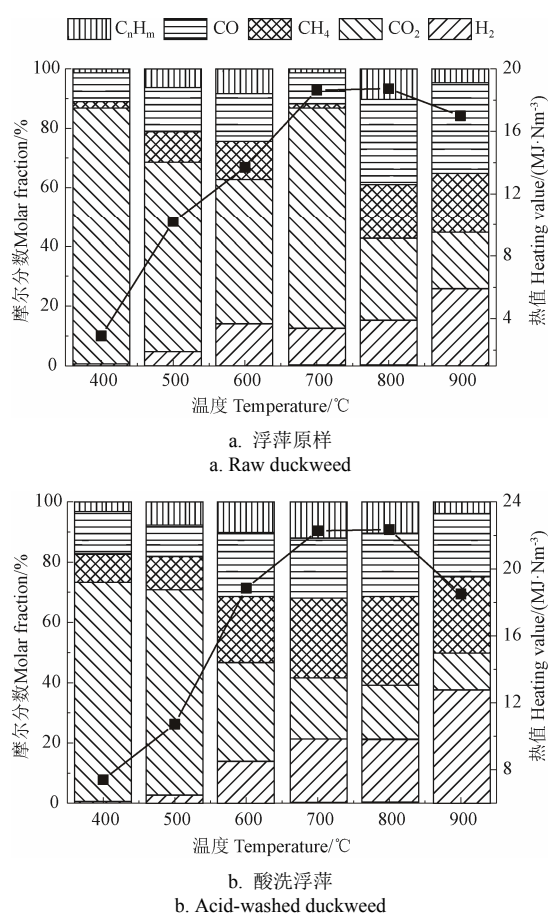


图5 浮萍和酸洗浮萍在不同温度下热解气成分及热值
Fig.5 Composition and heating values of gases from pyrolysis of raw and acid-washed duckweed under different temperatures

浮萍热解炭的 H/C 和 O/C 随温度升高而减小，在600~700℃时降幅最为显著，与气体结果中 CO 和 H_2 在该温度范围内的大量释放相对应，说明温度高于此温度时有利于发生脱羧、脱氢等反应释放 CO 和 H_2 。酸洗浮萍 H/C 、 O/C 变化趋势与原样相同但数值明显偏低，这是由于酸洗去除了绝大部分的AAEMs，降低了其对焦炭与 CO_2 反应的催化作用。浮萍焦炭的热值较低(12.58~16.05 MJ/kg)且随温度升高逐渐降低。酸洗浮萍焦炭热值在400℃时最大，温度继续升高基本维持在22.00 MJ/kg。研究表明^[28]木质纤维素类生物质热解焦炭热值随温度增加呈增加趋势，本文结果与之不同。这是由于浮萍灰分含量高，导致焦炭中灰分含量占比较大。虽然热解后固定碳和 C 含量的增加会使得焦炭热值增加，但灰含量增加却使得焦炭热值降低，二者综合作用下酸洗浮萍焦炭热值无明显变化。

2.5 酸洗脱矿对热解液体的影响

本文中按照官能团将浮萍和酸洗浮萍热解油分类为：含氮杂环、脂肪烃、芳香烃、醇、酚、醚、羰基化合物(醛、酮、羧酸)和呋喃。图6是各类物质含量随热解温度的变化趋势。浮萍原样热解油中含氮杂环在

400~600 °C 时从 55.73% 增至 75.72%, 而后随温度升高含量降低。酸洗浮萍热解油中含氮杂环与浮萍变化趋势相同, 但是其在 700 °C 时达到最大值 71.59%, 800~900 °C 时产率低于浮萍原样。整体而言, 酸洗对热解油中含氮杂环的生成影响不大。据文献可知, 含氮杂环大多源自于蛋白质中氨基酸的分解、以及羰基化合物和蛋白质中胺基发生美拉德反应^[29]。浮萍中 N 含量较高, 因此热解油中含氮物质含量较高。浮萍和酸洗浮萍的芳香烃都随温度升高而升高, 但酸洗使得 800~900 °C 时热解油中芳香烃的含量略微增加 (~10%), 这可能是由于脱灰处理使得焦炭在高温下更易发生芳构化和缩聚反应。

图 6b 表明, 酸洗对热解油中脂肪烃的含量影响较小, 脂肪烃含量随温度增加而急剧降低, 700 °C 时完全消失。浮萍热解油中酚类相对含量在 400~700 °C 时从 0.85% 增加至 19.23%, 继续升高温度后酚类物质消失。酸洗浮萍酚在 400~900 °C 随着温度升高先升高后下降, 在 600 °C 达到最大值 5.83%。研究表明^[30]K 的存在会显著增加热解油

中酚类物质的含量, 因此酸洗后浮萍热解油中酚含量显著降低。

图 6c 为热解油中羰基化合物和呋喃的含量随温度变化趋势。2 种原料的羰基化合物变化趋势相似, 均随温度升高逐渐减小, 温度高于 700 °C 时基本无羰基化合物的生成。由于羰基与蛋白质中胺基可发生美拉德反应生成含氮杂环, 所以在 400~600 °C 羰基化合物减小, 而含氮杂环升高。酸洗浮萍热解油中羰基化合物相对含量在 500~700 °C 时相比浮萍要低 31.3%~65.3%, 这是由于酸洗脱除了绝大多数的 AAEMs, 弱化了其对纤维素开环形成醛酮等羰基化合物的催化作用。浮萍热解油中呋喃较低, 且随温度升高产率显著降低, 温度高于 600 °C 时几乎无呋喃生成。酸洗后浮萍热解油几乎无呋喃含生成, 这是因为部分糖类酸洗时被脱除并且脱灰处理促进了呋喃化合物脱氧和芳构化反应^[11]。浮萍中热解油中醇和醚类物质较低, 仅在 400~500 °C 有少量存在。酸洗浮萍中醇和醚含量随着温度升高先增加, 在 600 °C 时达到最大值, 随后开始降低, 700 °C 后消失。

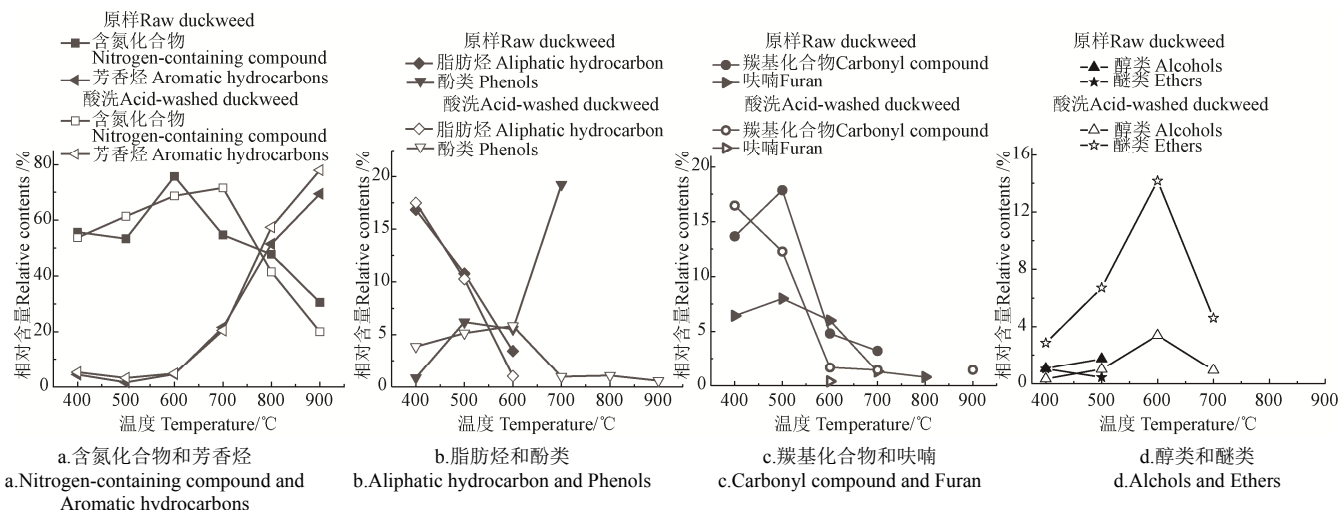


图 6 浮萍和酸洗浮萍在不同温度下热解油成分

Fig. 6 Composition of bi-oil from pyrolysis of raw and acid-washed duckweed under different temperatures

3 结论

本文研究了浮萍脱矿对浮萍热解气液固三态产率的影响规律, 主要结论如下:

1) 酸洗后浮萍固体产率和气体产率分别降低 1.43%~8.02% 和 2.81%~19.89%, 液体产率升高 1.63%~16.13%, 且液体产率和固体产率变化趋势在 700~900 °C 更为显著。

2) 酸洗显著降低了热解气中 CO₂ 产率, 而 CH₄ 和 CO 产率分别在 400~600 °C 和 700~800 °C 时有一定降低, 对 H₂ 产率影响不大。此外, 酸洗后热解气中可燃气占比显著提高, 热值得到较大改善。

3) 酸洗显著提升了焦炭中 C 含量, 并使得 O/C 和 H/C 比显著降低, 焦炭热值相比原样增加 47.60%~80.13%。

4) 酸洗降低了热解油中酚类、呋喃类和羰基化合物含量, 但醇醚类物质含量有显著增加。

【参考文献】

- [1] Zhao Y G, Fang Y, Jin Y L, et al. Potential of duckweed in the conversion of wastewater nutrients to valuable biomass: A pilot-Scale comparison with water hyacinth[J]. Bioresource Technology, 2014, 163: 82-91.
- [2] Chen Q, Jin Y L, Zhang G H, et al. Improving production of bioethanol from duckweed (*landoltia punctata*) by pectinase pretreatment[J]. Energies, 2012, 5(8): 3019-3032.
- [3] 顾新娇, 王文国, 胡启春. 浮萍环境修复与生物质资源化利用研究进展[J]. 中国沼气, 2013, 31(5): 15-19.
Gu Xinjiao, Wang Wenguo, Hu Qichun. A Review on Environmental remediation by duckweed and Its utilization as resources[J]. China Biogas, 2013, 31(5): 15-19. (in Chinese with English abstract)
- [4] Araujo A M M, Queiroz G S M, Maia D O, et al. Fast pyrolysis of sunflower oil in the presence of microporous and mesoporous materials for production of bio-oil[J]. Catalysts, 2018, 8(7): 261.

- [5] Muradov N, Fidalgo B, Gujar A C, et al. Pyrolysis of fast-growing aquatic biomass - *lemna minor* (duckweed): Characterization of pyrolysis products[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(21): 8424-8428.
- [6] Liu G, Wright M M, Zhao Q, et al. Catalytic fast pyrolysis of duckweed: Effects of pyrolysis parameters and optimization of dromatic production[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 112: 29-36.
- [7] Wang F, Tian Y, Zhang C C, et al. Hydrotreatment of bio-oil distillates produced from pyrolysis and hydrothermal liquefaction of duckweed: A comparison Study[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 953-962.
- [8] 胡志超, 梅艳阳, 杨晴, 等. 热解油水相酸洗-烘焙二级预处理改善玉米秸秆热解特性[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(12): 224-229.
- Hu Zhichao, Mei Yanyang, Yang Qing, et al. Effect of two-stage pretreatment combined acid-washing with aqueous portion of pyrolysis oil and torrefaction on pyrolysis characteristics of corn stalk[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2017, 33(12): 224-229. (in Chinese with English abstract)
- [9] 孔晓英, 李连华, 阴秀丽, 等. 高含灰量海藻热解产物及热解特性研究[J]. *太阳能学报*, 2010, 31(5): 536-539.
- Kong Xiaoying, Li Lianhua, Yin Xiuli, et al. Experiment on pyrolysis product and pyrolysis characteristics of marine alga with high ash content[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2010, 31(5): 536-539. (in Chinese with English abstract)
- [10] 谷双, 路长通, 陈纪忠. 水洗及酸洗对毛竹热解产物的影响[J]. *浙江大学学报: 工学版*, 2013, 47(7): 1313-1320.
- Gu Shuang, Lu Changtong, Chen Jizhong. Effect of water and acid leaching on pyrolysis products of *Phyllostachys pubescens*[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2013, 47(7): 1313-1320. (in Chinese with English abstract)
- [11] 陈伟. 生物质富氮热解过程中氮的迁移转化及含氮目标产物调控研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- Chen Wei. Research on Nitrogen Transformation and N-containing Target Products Control During Biomass Nitrogen-enriched Pyrolysis[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018. (in Chinese with English abstract)
- [12] Chen W, Yang H, Chen Y, et al. Biomass pyrolysis for nitrogen-containing liquid chemicals and nitrogen-doped carbon materials[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 120: 186-193.
- [13] Kang S M, Li X H, Fan J, et al. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-Xylose, and wood meal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(26): 9023-9031.
- [14] Yin C Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses[J]. *Fuel*, 2011, 90(3): 1128-1132.
- [15] Su H F, Zhao Y, Jiang J, et al. Use of duckweed (*landoltia punctata*) as a fermentation substrate for the production of higher alcohols as biofuels[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(5): 3206-3216.
- [16] Knudsen J N, Jensen P A, Dam-Johansen K. Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18: 1385-1399.
- [17] Knudsen J N, Jensen P A, Lin W, et al. Sulfur transformations during thermal conversion of herbaceous biomass[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18: 810-819.
- [18] Telmo C, Lousada J. Heating values of wood pellets from different species[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(7): 2634-2639.
- [19] Zevenhoven M, Yrjas P, Skrifvars B J, et al. Characterization of ash-forming matter in various solid fuels by selective leaching and its implications for fluidized-bed combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(10): 6366-6386.
- [20] Noack S R, McLaughlin M J, Smernik R J, et al. Crop residue phosphorus: Speciation and potential bio-availability[J]. *Plant and Soil*, 2012, 359(1): 375-385.
- [21] Zeng K, He X, Yang H P, et al. The effect of combined pretreatments on the pyrolysis of corn stalk[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 281: 309-317.
- [22] Mourant D, Wang Z, He M, et al. Mallee wood fast pyrolysis: Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil[J]. *Fuel*, 2011, 90(9): 2915-2922.
- [23] Chen D, Mei J, Li H, et al. Combined pretreatment with torrefaction and washing using torrefaction liquid products to yield upgraded biomass and pyrolysis products[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 228: 62-68.
- [24] Vinu R, Broadbelt L J. Unraveling reaction pathways and specifying reaction kinetics for complex systems[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2012, 3: 29-54.
- [25] Yuan T, Tahmasebi A, Yu J. Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 333-341.
- [26] 孙俊. 碱金属对生物质热解气化催化作用的研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2017.
- Sun Jun. Study on Catalytic Action of Alkali Metal on Pyrolysis Gasification of Biomass[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2017. (in Chinese with English abstract)
- [27] Sanchez-Silva L, Lopez-Gonzalez D, Villasenor J, et al. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 109: 163-172.
- [28] Azuara M, Kersten S R A, Kootstra A M J. Recycling phosphorus by fast pyrolysis of pig manure: concentration and extraction of phosphorus combined with formation of value-added pyrolysis products[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2013, 49: 171-180.
- [29] Chen W, Yang H, Chen Y, et al. Algae pyrolytic poly-generation: Influence of component difference and

- temperature on products characteristics[J]. Energy, 2017, 131: 1-12.
- [30] Lu Q, Zhang Z B, Yang X C, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with K_3PO_4 to produce phenolic compounds: analytical Py-Gc/MS study[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 104: 139-145.

Effects of acid-washing on the pyrolysis characteristics of duckweed

Zhu Youjian¹, Chen Yiming¹, Liu Yun¹, Chen Wei², Yang Wei¹, Yang Haiping^{2*}, Huang Zhen³, Zhao Hai⁴

(1. College of Power and Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China; 2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 3. Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510000, China; 4. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610000, China)

Abstract: The utilization of duckweed in wastewater treatment has gained ever-increasing attention in recent years. Meanwhile, the harvested duckweed can offer the potential to use for energy production. As a promising thermochemical conversion technology, the pyrolysis can convert the solid fuel to bio-char, bio-oil and combustible gas products with high efficiency. However, the duckweed generally has a high ash content, such as alkali, alkali earth metals, and minerals, due to the special cultivation environment and harvesting. This has posed a great challenge for the thermochemical conversion and the quality of pyrolysis products. Therefore pretreatment, such as acid washing, is necessary to reduce the content of these minerals in the conversion process. In this work, a pyrolysis experiment was performed on the duckweed, which was normally used to mitigate the water pollutions in Erhai Lake, Yunnan Province, China. Acid-washing was firstly conducted for the duckweed to remove the inorganic species in the fuel. Then, the pyrolysis experiments of the raw and acid-washed duckweed were carried out in a fixed bed reactor at 400-900 °C, with an interval of 100 °C, to investigate the effect of acid-washing on the yield and composition of solid, liquid and gaseous products. The results showed that the acid treatment can effectively remove most of the alkali, alkaline earth metals, and the majority of phosphorus in the biomass. Meanwhile, the fixed carbon and C content were greatly improved. The heating value increased substantially to 19.4 kJ/kg, which was close comparatively to the woody biomasses with a heating value of 17.6-20.8 kJ/kg. The results of pyrolysis experiments showed that the solid products decreased but the gas products increased with the increase of temperature in both raw and acid-washed fuel. Conversely, the liquid products increased firstly to the maximum at 500 °C and decreased with the increase of temperature. After treatment, the solid and gas products decreased by 1.43%-8.02%, and 2.81%-19.89%, respectively, with the increase of liquid products by 1.63%-16.72%. In acid-washed duckweed, the solid, liquid and gas products changed slightly, when the pyrolysis temperature was higher than 600 °C. In addition, there were more significant differences of liquid and solid products between the raw and acid-washed duckweed at 700-900°C. In the gas products, the acid treatment relatively reduced the release of CO, CO₂, CH₄, and H₂. However, the reduction of CO₂ was much higher than that of the other gases, and thereby the heating value of gas products increased by 5%-155%, compared with that from the raw duckweed. In the solid products, both the fixed carbon and C content of the char samples from the acid-washed duckweed increased significantly with the decrease of ash and O content, compared with that from the raw duckweed. The composition of bio-oil changed slightly after acid treatment. Specifically, there was a slight change trend of N-containing species, aliphatic hydrocarbon, and aromatic hydrocarbon after acid treatment. However, the content of phenols, furans and carbonyl compounds in bio-oil decreased with the significant increase of alcohols and ether at 400-600 °C. The acid treatment can greatly improve the quality of gas and solid products, where the content of combustible compounds increased for the high heating value. In the liquid products, both the raw and acid-washed duckweed showed potential utilization in producing N-containing species and aromatic hydrocarbon at low and high temperatures.

Keywords: pyrolysis; char; bio-oil; duckweed; acid washing