

塔里木大学资助出版

棉秆

热解特性
及产物木醋液的研究

周岭石长青◎著

中国农业出





封面设计 吴 瑶

ISBN 978-7-109-16359-1



定价：25.00元

塔里木大学资助出版

棉秆热解特性及 产物木醋液的研究

周 岭 石长青 著
蒋恩臣 审

中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

棉秆热解特性及产物木醋液的研究 / 周岭, 石长青
著. —北京: 中国农业出版社, 2012. 1

ISBN 978 - 7 - 109 - 16359 - 1

I. ①棉… II. ①周…②石… III. ①棉秆-木材热
解-林化产品-木醋液-研究 IV. ①S562.099

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 276209 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100125)

责任编辑 刘明昌

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2011 年 12 月第 1 版 2011 年 12 月北京第 1 次印刷

开本: 850mm×1168mm 1/16 印张: 6.875

字数: 202 千字

定价: 25.00 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

前 言

《棉秆热解特性及对产物木醋液的研究》的撰写以兵团工业攻关课题《棉秆连续热解装置与工艺研究》及广东省自然科学基金《农林剩余物高效利用热解新技术的研究》为基础，自2008年开始本书撰写的准备工作，历经3年完成了大量国内外文献的查阅、实地调研、资料归纳整理、提炼技术方案、进行实验验证、凝练结论等过程，于2010年基本形成初稿。

近年来，生物质热解技术有了长足的进步，广州能源所吴创之研究员、上海交通大学刘荣厚教授等先后出版了相关著作，为生物质能技术研究起到了积极作用。本书的撰写是在基于前者研究的基础上突出了以下几个方面：

(1) 研究对象突出，内容全面系统。本书共6章，分别从生物质能及棉秆热解技术的国内外研究现状、棉秆热解动力学、木醋液生成途径、木醋液成分影响因素及木醋液应用进行了阐述，研究内容由微观至宏观动态的视角揭示了棉秆热解特性对产物木醋液特性的影响，从而为木醋液的应用提供了依据。

(2) 研究理论先进、方法创新。本书分别从积分

与微分两个角度建立了棉秆热解机理函数，论证了函数的正确性，采用先进的 TG/FITR 等手段揭示了产物成分生成途径，并利用数学手段阐述了木醋打破种子休眠的影响规律。同时首次提出采用催化剂、酸洗等处理方式对棉秆热解本质及木醋成分的影响研究。

(3) 强调实际应用。本书第四章阐述不同处理方式对棉秆木醋成分及得率的影响，这是产物木醋液生产工艺优化的过程，为今后工业化生产提供依据；第五章进行了木醋打破种子休眠的实验研究，更进一步说明产物木醋具有广阔应用领域。

(4) 以地方经济发展为依托，探索农业剩余物开发新视角。新疆是我国最大的产棉基地，棉秆的合理开发应用是新疆棉花产业良性循环发展的需求，本书以棉秆为研究对象，不仅为新疆棉花剩余物的再利用，也为各地区农业剩余物合理开发提供了新的视角。

全书由华南农业大学生物研究中心所长、东北农业大学工程学院院长蒋恩臣教授主审，主要合作者塔里木大学石长青副教授完成了第二、三章等工作。

限于水平，错漏之处在所难免，恳请读者批评指正。

本书得到了塔里木大学、华南农业大学有关人士的帮助，谨在此致谢！

周 岭

2011 年 9 月

目 录

前言

1 绪论	1
1.1 生物质能概述	1
1.1.1 生物质能特点	1
1.1.2 生物质能开发目的与意义	2
1.1.3 生物质能开发利用技术概述	4
1.2 棉秆热解研究现状	9
1.2.1 国外研究现状	9
1.2.2 国内研究现状	10
1.3 木醋液研究与现状	14
1.3.1 木醋液研究目的与意义	14
1.3.2 木醋液生产装置	14
1.3.3 木醋液成分分析	15
1.3.4 木醋液精制工艺	15
1.3.4.1 静置分离法	15
1.3.4.2 蒸馏法	16
1.3.4.3 活性炭吸附法（过滤法）	17
1.3.4.4 组合法	17
1.3.4.5 有机溶剂萃取法	18
1.3.4.6 分配法	18

1.3.4.7 精制工艺对理化性能的影响	19
1.3.5 木醋液应用研究	20
1.3.5.1 植物生长上的应用	20
1.3.5.2 杀虫抑菌的应用	20
1.3.5.3 土壤添加剂的应用	21
1.3.5.4 其他应用	22
1.3.6 存在问题	22
1.4 研究主要内容	23
2 棉秆热解动力学研究	25
2.1 材料	26
2.1.1 棉秆性质简介	26
2.1.2 材料制备	27
2.1.2.1 组分制备及工业分析	27
2.1.2.2 粒度制备及工业分析	28
2.1.2.3 催化剂选择及添加方式	29
2.1.2.4 酸洗处理	30
2.1.3 仪器与实验方法	31
2.2 热解动力学原理	33
2.2.1 理论基础	34
2.2.2 计算方法	36
2.3 结果与分析	37
2.3.1 棉秆及其三组分热解动力学实验	37
2.3.1.1 棉秆及其组分热解特性	37
2.3.1.2 机理函数推断	42
2.3.2 不同粒度棉秆动力学实验	47
2.3.3 金属化合物催化热解棉秆动力学实验	49
2.3.3.1 Cr_2O_3 催化热解棉秆动力学实验	49

2.3.3.2 不同催化剂动力学实验比较分析	57
2.3.4 酸洗预处理棉秆动力学实验	60
2.4 小结	65
3 棉秆木醋液成分生成机理	67
3.1 材料与仪器	67
3.2 实验方法	67
3.3 结果与分析	68
3.3.1 木醋液成分生成基础理论	68
3.3.2 热重—红外联用分析结果	70
3.3.2.1 棉秆热解失水阶段	70
3.3.2.2 棉秆热解预热阶段	71
3.3.2.3 棉秆主热解阶段	72
3.3.2.4 棉秆炭化阶段	73
3.4 小结	75
4 木醋液成分及影响因素分析	77
4.1 材料与仪器	77
4.1.1 材料制备	77
4.1.2 热解实验台	78
4.1.2.1 管式热解炉	78
4.1.2.2 干馏釜	80
4.1.3 测试仪器	82
4.1.4 检测分析方法	82
4.2 结果与分析	83
4.2.1 不同原料木醋液成分比较	83
4.2.1.1 两种木醋液理化性质的比较	83
4.2.1.2 木醋液成分检测结果的比较	84

4.2.2 终止温度对棉秆木醋液的影响	89
4.2.2.1 终止温度对热解产物分布的影响	89
4.2.2.2 终止温度对木醋液成分的影响	91
4.2.3 Cr_2O_3 催化热解对棉秆木醋液的影响	103
4.2.3.1 Cr_2O_3 对热解产物分布的影响	103
4.2.3.2 Cr_2O_3 对木醋液成分的影响	105
4.2.4 酸洗对棉秆木醋液的影响	112
4.2.4.1 酸洗对热解产物分布的影响	112
4.2.4.2 酸洗对木醋液成分的影响	114
4.2.5 物料尺寸对棉秆木醋液的影响	121
4.2.5.1 物料尺寸热解产物分布的影响	121
4.2.5.2 物料尺寸对木醋液成分的影响	122
4.2.6 管式炉与干馏釜制取棉秆木醋液的成分比较	128
4.3 小结	132
5 木醋液促进种子萌发的实验研究	135
5.1 材料与方法	138
5.1.1 供试种子	138
5.1.2 实验方法	138
5.1.2.1 茄子种子发芽实验方法	138
5.1.2.2 玉米发芽及苗期实验方法	139
5.1.3 数据统计及分析方法	139
5.2 结果与分析	140
5.2.1 木醋液对茄子种子萌发的影响	140
5.2.1.1 棉秆木醋液对茄子种子萌发的影响	140
5.2.1.2 锯屑木醋液对茄子种子萌发的影响	156
5.2.1.3 两种木醋液促进种子萌发比较分析	159
5.2.2 木醋液对玉米种子萌发及幼苗影响的研究	162
5.2.2.1 不同浓度处理对玉米发芽的影响	162

5.2.2.2 不同浓度处理对玉米幼苗的影响	164
5.3 小结	167
6 结论与展望	170
6.1 结论	170
6.2 创新点	172
6.3 讨论与展望	173
附录 木醋液成分的 GC/MS 检测	174
参考文献	195

1 绪 论

当今人类对化石能源的过度依赖,不仅对人类赖以生存的环境带来严重的污染,而且由于这种能源的逐渐匮乏,已成为未来经济社会发展的潜在危机。随着全球经济的快速发展,寻找新的能源替代品已迫在眉睫。生物质能是继煤、石油、天然气之后的第四位能源,据估计,目前生物质能利用占世界总能源的 10%~14%(Ayşe E Pütün et al, 2005),与化石燃料相比,生物质能具有可再生性、低污染性、廉价及高产量性等优点。生物质能的利用可以缓解能源压力,同时对减轻温室效应,对水土流失、土壤肥力变化和水污染等生态环境问题都有重要作用,因此生物质能的开发与利用越来越受到人们的关注。

1.1 生物质能概述

1.1.1 生物质能特点

生物质能是指以生物质为载体的、蕴藏在生物质中的能量,即绿色植物通过叶绿素将太阳能转化为化学能而贮存在生物质内部的能量形式(肖波等,2006)。

生物质遍布世界各地,其蕴藏量极大,形式繁多,通常包括木材及森林工业废弃物、农业废弃物、禽畜粪便、城镇

生活垃圾以及一些生活污水和水生、油料植物等。相比化石燃料而言,生物质具有以下特点:①利用过程中二氧化碳能够实现零排放;②是一种清洁的低碳燃料,其含硫和含氮都较低,同时灰分含量也很小,燃烧后,灰尘排放量比化石燃料小得多,是一种清洁的燃料;③资源分布广,产量大,转化方式多种多样;④单位质量热值较低,而且一般生物质中水分含量大而影响了生物质的燃烧和热裂解特性;⑤分布比较分散,收集运输和预处理的成本较高;⑥有可再生性。

但是,这些物质不加以合理利用就只能以废弃物的形式存在,既浪费资源,又造成环境污染。目前,如何通过生物质开发技术将这些物质循环再利用,已成为世界热门课题之一,受到世界各国政府与科学家的关注,许多国家都开展了相关的研究。

1.1.2 生物质能开发目的与意义

生物质能一直是人类赖以生存的重要能源之一,在世界能源消耗中,生物质能占总能耗的14%,而在发展中国家占40%以上。我国生物质能资源相当丰富,据调查,目前我国秸秆资源量已超过7.2亿t,约3.6亿t标准煤,年均薪柴产量约为1.27亿t,折合标准煤0.74亿t;禽畜粪便资源量约1.3亿t标准煤;城市垃圾量生产量约1.2亿t左右,并以每年8%~10%的速度增加。据估算,我国可开发的生物质能资源总量约7亿t标准煤。

在今后相当长一个时期内,人类将面临经济增长和环境保护的双重压力,因而改变能源的生产方式和消费方式,用现代技术开发利用包括生物质能在内的可再生能源资源,对

于建立可持续发展的能源系统,促进社会经济的发展和生态环境的改善具有重大意义。

(1) 为能源安全提供保障

近年来,随着经济持续快速发展,能源需求不断增加,我国正面临着严峻的能源安全形势。2005年,全国一次性能源消耗量已达到22.2亿标准煤,约占世界能源消耗总量的15%,是世界第二大能源消耗国。“十一五”至2020年,是我国全面建设小康社会的重要时期,能源需求将持续增长,因此在不与农、林业争土地前提下,开发利用宜农、宜林荒地和较劣质土地发展能源农、林业,为国家提供更多的生物质能源是我国立足国内提供能源安全的重要战略举措。

(2) 利用生物质能对农村更具特殊意义

中国80%人口生活在农村,虽然煤炭等商品能源在农村的使用迅速增加,但生物质能仍占有重要地位。1998年农村生活用能总量3.65亿t标煤,其中秸秆和薪柴为2.07亿t标煤,占56.7%。据统计,50%以上农村居民生活用能采用秸秆、薪柴低效燃烧的方式,不仅利用效率低,而且造成严重的室内外环境污染,危害人体健康。同时,大量的人畜粪便得不到及时有效处理,造成了严重的污染,导致了疾病的发生和疫病的传播。由此可见,随着农村经济发展和农民生活水平的提高,传统能源利用方式已经难以满足农村现代化要求,农村对于优质燃料的需求日益迫切,生物质能优质化转换利用势在必行。因此发展生物质能技术,为农村地区提供生活和生产用能,是帮助农村地区脱贫致富,实现小康目标的一项重要任务。

(3) 为环境保护和资源可再生利用作出贡献

我国能源消费结构以煤为主, 2005 年, 我国煤炭消费量为 21.4 亿 t, 占一次性能源消费总量的 68.7%, 大量燃用煤炭造成了严重的环境问题。据统计, 全国二氧化碳排放总量的 90% 是由燃煤造成的, 酸雨面积已占全国的 1/3, 大气污染损失已相当于全国 GDP 的 10%。而从世界范围看, 化石燃料形成的二氧化碳排放, 是造成气候变暖的主要原因, 我国每年排放的二氧化碳量已占世界的 13%, 仅次于美国, 预计 2030 年, 可能成为世界第一排放大国。大气质量、环境问题突出, 已严重影响我国经济社会发展和人民生命健康。从环境效益上看, 利用生物质可以实现 CO_2 归零的排放, 从根本上解决能源消耗带来的温室效应问题。加上发展速生能源作物有利于改善生态环境, 不会遗留有害物质或改变自然界的生态平衡, 对今后人类的长远发展和生存环境有重要意义, 所以国际上很多国家大都把生物质能利用技术作为一种重要的未来能源技术来发展, 像瑞典等欧洲国家把生物质能作为替代核能的首要选择。因此, 随着国际社会温室气体减排联合行动的付诸实施, 大力开发生物质能源资源, 对于改善我国以化石燃料为主的能源结构, 具有十分重要的意义。

1.1.3 生物质能开发利用技术概述

一般来讲, 生物质能的转换利用技术可分四类: 一是燃烧技术, 通过直接燃烧或者将生物质压制为成型燃料后燃烧以获取热量; 二是生物转换技术, 通过微生物发酵方法制取液体燃料或气体燃料; 三是热化学转换技术, 获得木炭、生物油和可燃气体等高品位能源产品; 四是植物油技术, 植物燃料油是通

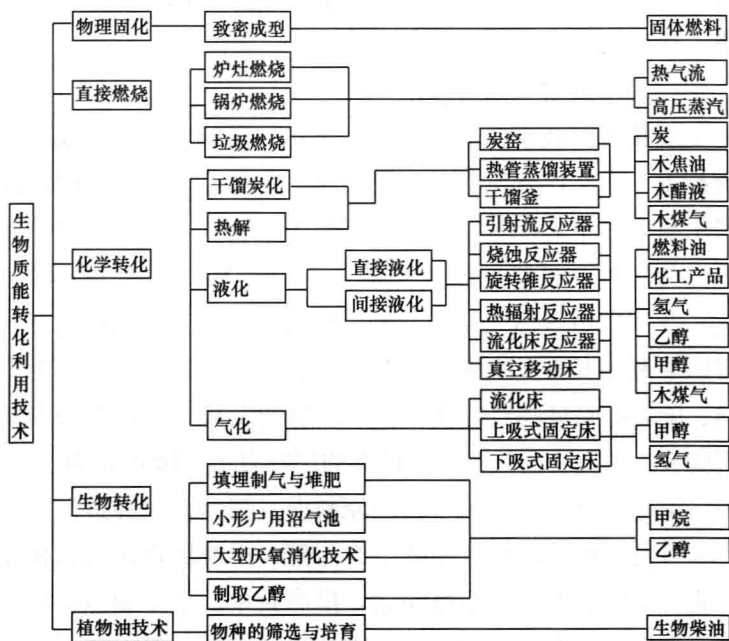


图 1-1 利用技术特点与产物

(1) 物理成型与直接燃烧

直接燃烧技术是生物质在足够的氧气条件下充分燃烧，把化学能转变为热能，属完全氧化获得热能，着重于提高直接燃烧的热效率。直接燃烧是生物质最早被使用的传统方式。固体燃料成型技术是将秸秆、稻草、锯屑等农业、林业废弃物用机械加压的方法，将原来松散、无定性的生物质原料压制成具有一定形状、密度较高的固体成型燃料。现已开发成功的成型技术按成型物形状划分主要有棒状成型、颗粒

状成型和圆柱块状三大类成型技术。成型中的粘接力主要是靠挤压过程产生的热量，使得生物质中木质素产生塑化粘接，主要优点是解决了生物质形状各异、堆积密度小且较松散、运输和贮存使用不方便的问题。

(2) 生物质生化转化

生化转换技术主要是以厌氧消化、发酵制取乙醇及特种酶技术为主。沼气发酵是有机质在一定温度、湿度、酸碱度和厌氧条件下，经过沼气菌群发酵生成沼气、消化液和消化污泥的过程。目前比较成熟的工艺有单相、两相等发酵工艺。产物以沼气形式存在，是一种清洁、绿色能源，现在很多国家利用其开发氢电池等高附加值产品。沼渣可以作为饲料、肥料或除臭驱虫等使用。产乙醇的发酵工艺依据原料的不同分为两类：一类是富含糖类的作物直接发酵转化为乙醇；另一类是以含纤维素的生物质原料做发酵物，先经过酸解转化为可发酵糖分，再经发酵生产乙醇。主要优点是可以使生物质变为清洁燃料，拓宽用途，提高效率，主要缺点是转换速率太慢，投资较大，成本相对较高（马隆龙等，2003）。

(3) 生物质化学转化技术

该技术按其加工工艺、反应条件分为干馏、热解、液化和气化几种方式，这几种技术具体定义如下：

炭化。生物质及裂解产物在低升温速率、温度约 400 ℃ 下长时间裂解。

热解。生物质热解是生物质在完全缺氧或有限供氧的情况下，高温使生物质大分子中的化学键发生断裂，降解为液体生物油、可燃气体和固体炭三个组成部分的过程。

液化。有直接液化和间接液化。直接液化是将生物质与