

DBD 低温等离子体气化杨木及模型化合物

王 晴,李先春*,李月慧,葛玉洁,王焕然 (辽宁科技大学化学工程学院,辽宁 鞍山 114051)

摘要: 本文利用低温等离子体技术,使用介质阻挡放电反应器气化杨木屑、纤维素、木聚糖和木质素,用控制变量法研究了频率、载气对反应系统产气能力的影响以及生物质化学组成的气化特性.结果表明,频率越小、载气电离能越低,气化率越高,杨木的最佳气化率为 64.11%;木聚糖和纤维素气化产物相似,较纤维素和木质素产气率更高并且能够产生更多 CO;木质素主要生成气化炭.同时,利用 SEM、BET 对原料及气化炭进行了表征研究得出碱金属在高温下发生结晶;木聚糖在气化过程中会发生熔融;等离子体的高功率以及更多的氧化性物质能够使气化炭比表面积显著增加,达到 150.71m²/g.

关键词: 等离子体; 介质阻挡放电; 频率; 载气

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)06-2752-09

DBD low-temperature plasma gasification of poplar and model compounds. WANG Qing, LI Xian-chun*, LI Yue-hui, GE Yu-jie, WANG Huan-ran (School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China). *China Environmental Science*, 2021,41(6): 2752~2760

Abstract: The low-temperature plasma and a dielectric barrier discharge reactor were used to gasify poplar sawdust, cellulose, xylan and lignin. The control variable method was employed to study the effect of frequency, carrier gas on the gas production capacity, and the gasification characteristics of the chemical composition of biomass. The results showed that the lower frequency and carrier gas ionization energy could take the higher gasification rate, the best gasification rate of poplar was 64.11%. The gasification productions of xylan and cellulose were similar, the gas production rate was higher than that of cellulose and lignin and it could produce more CO. Also, lignin mainly produced coke. At the same time, SEM and BET were used to characterize the raw materials and coke, it was found that alkali metals were crystallized at high temperatures. Xylan could be melted during gasification. And the high power of plasma and more oxidizing substances could make the specific surface area of coke increased significantly, reached to 150.71m²/g.

Key words: plasma; dielectric barrier discharge; frequency; carrier gas

随着全球能耗的快速增长,化石燃料将日益枯竭.生物质是一种可再生能源,是替代传统化石燃料的最佳选择^[1].在生物质利用技术中,等离子体是一种环保、制取高品位合成气的重要技术^[2-5].低温等离子体中,热等离子体技术已经非常成熟^[6-7],日本等离子体气化厂每天可以气化 268t 城市固体废物,产生 7.9MW·h 的电力,但存在效率低,污染环境等问题^[8].非热等离子体因对环境友好,在处理过程中不会产生二噁英等剧毒类物质而受到研究者青睐^[9-12].其中介质阻挡反应器(DBD)适应工况范围宽,设备使用寿命长,结构简单,不仅可以产生较大面积的低温等离子体,而且这些低温等离子体具有能量高,密度大等优点,在工业上有着广泛的应用^[13-15].截至 2018 年,生物质仅占能源供应的 10%左右^[16].我国生物质储量丰富,性质各异,种类繁多,但是都具有相同的 3 种主要化学组分:纤维素、半纤维素、木质素^[17-18].如果能够通过研究组分的产气特性,有效发

展和利用生物质能源,对进一步理解生物质的气化机理具有重大意义.

在等离子体气化中,原料组成、载气的类型等因素对生物质气化起着至关重要的作用^[19].Blanquet 等^[20]用非热等离子体系统处理生物质热解气制取富氢气体,证明了等离子体处理生物质热解气可使总产气量显著增加,其中 H₂ 增加了 3 倍.Du 等^[21]采用非热电弧等离子体气化玉米芯,结果表明不同的载气对气化有不同的影响.Huang 等^[22]利用密度泛函理论(DFT)讨论得到在高温等离子体中生物质的主要组分纤维素、半纤维素和木质素都能产生 CO 和 H₂,CO₂ 主要来自半纤维素,脱氢反应是额外 H₂ 的主要来源.Minami 等^[23]在辉光放电等离子体对纤维素进行气化,产生 H₂,H₂O,CO 和 CO₂,没有形成气化炭和焦油.

收稿日期: 2020-10-26

基金项目: 国家重点联合基金项目(U1910215)

* 责任作者, 教授, xianchunli@ustl.edu.cn

目前国内外主要针对热等离子体气化生物质及裂解气进行研究,对主要化学组成气化特性及参数的影响研究较少,且热等离子体温度较高,易造成环境污染.本研究选取杨木屑、纤维素、半纤维素及木质素在不同的载气、频率下进行 DBD 低温等离子体气化实验,同时对产物进行表征,研究等离子体放电气化生物质的气化特性.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验中使用的生物质为杨木屑,经筛分、收集后,选用粒径 1~2mm 的杨木,将其置于 105℃ 烘箱内烘干,用样品袋密封并置于干燥皿内保存,以备利用.模型化合物分别选用纤维素,木聚糖(半纤维素模型化合物)和木质素,均购于合肥巴斯生物有限公司.

1.2 实验装置及方法

如图 1 所示,实验分别采用 Ar、N₂、CO₂ 作为载气,反应器为石英管,以铜棒和钢丝网作为电极,二者之间形成放电区域,在实验中,等离子体是交流放电.

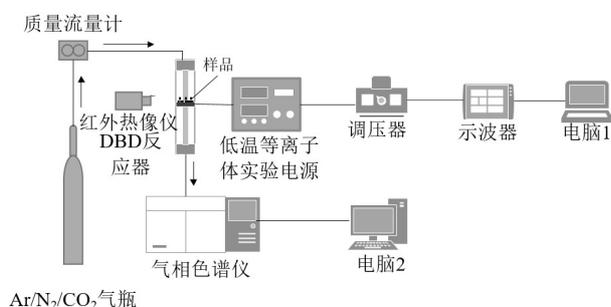


图 1 实验系统示意

Fig.1 Scheme diagram of experimental system

低温等离子体气化实验在 DBD 反应器内(内径 21mm)进行.通过调节质量流量计使气体流量稳定在 40mL/min,TDCG2-1 调压器调整电压至 225V,采用南京苏曼 CTP-2000K 低温等离子体实验电源调整频率,美国 Tektronix-TBS1052B 示波器采集瞬间的电压电流曲线并得到输出电压,用电脑 1 储存示波器数据,实验过程中采用美国 FLIR 公司 ThermoCAM™P20 红外热像仪检测温度并拍照,美国 Agilent-7890B 气相色谱仪检测反应过程中 H₂、CO、CO₂、CH₄ 的浓度变化,电脑 2 记录数据.实验

时长 85min.

实验条件设置见表 1.杨木气化实验 1、2 的变量是频率,实验 1、3、4 的变量是载气,其余实验条件均保持一致.采用杨木化学组成来计算各个模型化合物的用量.由于目前的提取工艺繁多,难以准确确定生物质中纤维素,半纤维素和木质素的比例,因此采用文献[24]中的化学组成:纤维素 48.05%,半纤维素 25.93%,木质素 19.85%,其余质量用石英砂来补充,石英砂与模型化合物的质量共计 0.2g,按照实验编号所示条件进行实验.

表 1 实验设计方案

Table 1 Experimental scheme of samples

实验编号	载气	样品	总质量(g)	输入电压(kV)	频率(kHz)
1	Ar		0.2	225	10.5
2	Ar	杨木/模型	0.2	225	9.2
3	N ₂	化合物	0.2	225	10.5
4	CO ₂		0.2	225	10.5

实验中产生的微量焦油可忽略不计,因此假设实验前后生物质减少的质量全部转化为气体,气化率公式可表示为:

$$\eta = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为气化率,%; m_0 为生物质原始质量,g; m_1 为实验剩余质量,g.将示波器记录下的数据通过软件绘制并计算 Lissajous 图形面积,可得到放电功率.用公式表示为:

$$P = f \times C_m \times A \quad (2)$$

式中: P 为放电功率,W; f 为交流电源频率,kHz; C_m 为取样电容,0.47 μ F; A 为 Lissajous 图形面积.通过功率可以计算出输入等离子体的能量密度:

$$\text{SED} = \frac{P}{V} \times 60 \quad (3)$$

式中:SED 为能量密度,J/L; P 为反应器的放电功率,W; V 为气体流速,L/min.

固定碳(FC)用如下公式计算得到:

$$\text{FC}(\%) = 100\% - (M + A + V) \quad (4)$$

式中: M 为水分,%; A 为灰分,%; V 为挥发分,%.

对杨木屑进行元素分析(Elementer 公司, vario MACRO cube),用差减法计算 O 含量.采用配有能量色散 X 射线能谱(EDS)分析仪的扫描电镜(SEM, 日本日立公司, ZEISS SIGMA/H)对气化前后的样品

进行形态结构的变化分析.用比表面积分析仪(BET, Quantachrome 公司, Nova3200e)测定了杨木气化后得到的气化炭比表面积,以研究载气、频率对处理效率的影响.

2 结果与讨论

2.1 原料分析

杨木的工业分析和元素分析如表 2 所示.将杨木干燥后进行了 3 组平行分析,以确定它们的固定

碳、挥发分和灰分含量.

表 2 杨木的工业分析和元素组成

Table 2 Proximate and ultimate analysis of poplar

样品	工业分析(wt%)			元素分析(wt%)				
	A_d	V_d	FC_d	C_d	H_d	N_d	S_d	O_d
杨木	5.66	82.26	12.08	48.02	6.37	0.15	0.20	39.60

注: d为干燥基.

2.2 不同频率、载气下杨木等离子体气化

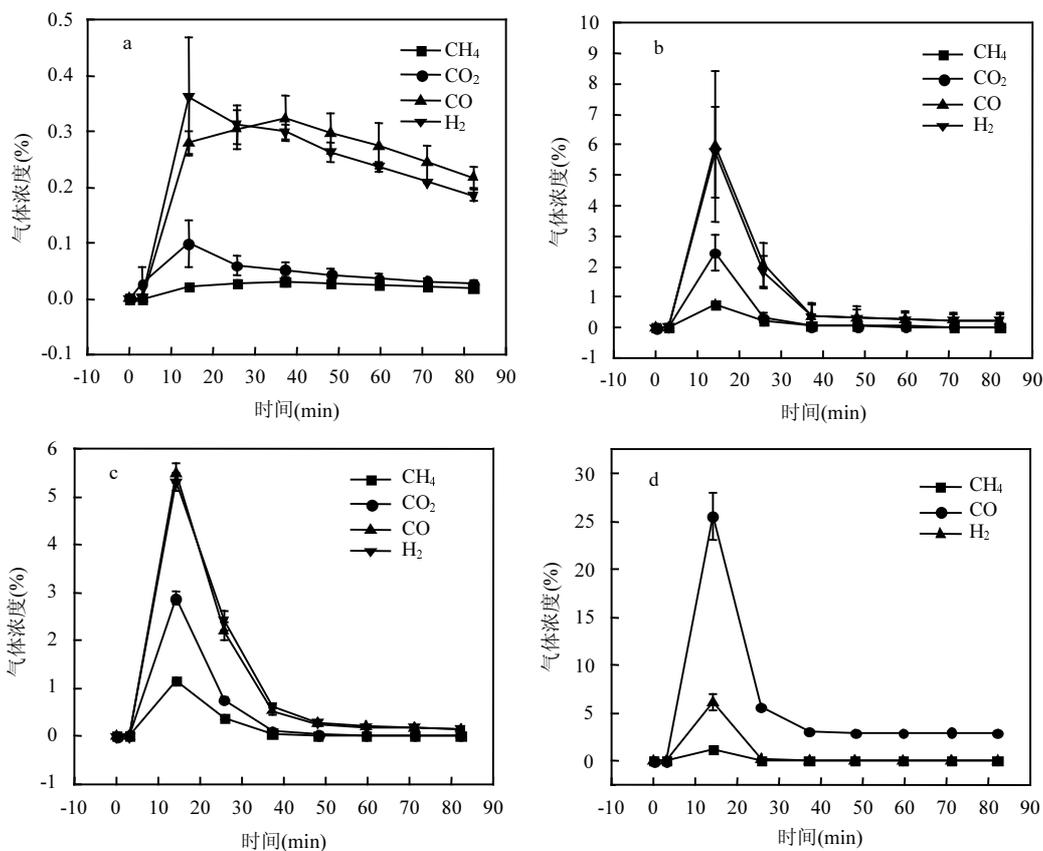


图 2 不同实验条件下杨木等离子体气化产 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 随时间的变化趋势

Fig.2 Trends of H_2 , CO , CO_2 , CH_4 with time produced by poplar wood plasma gasification at different experimental conditions

a:Ar-10.5kHz; b:Ar-9.2kHz; c: N_2 -10.5kHz; d: CO_2 -10.5kHz

d 中载气是 CO_2 ,因此 CO_2 的浓度在图中未表示

如图 2 所示,随着反应时间延长,各气体组分的浓度随时间的变化呈现出相似的趋势,在实验进行约 14min 时 4 种气体浓度达到峰值后逐渐降低, H_2 、 CO 浓度始终大于 CO_2 和 CH_4 .Ar、 N_2 载气中没有氧气,但氧化反应未被完全抑制,仍有 CO 、 CO_2 生成,说明氧原子是来自于杨木.实验在 40min 后气体浓度基本平稳,此时挥发分已经大部分分解为气体,由

于 Boudouard 反应以及甲烷重整反应, H_2 和 CO 的浓度略高于 CO_2 和 CH_4 .反应方程式如下:

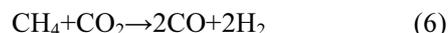


图 2d 中,杨木经气化释放出大量挥发分后, CO 呈现逐渐上升的趋势,这是由于此时能量已经不再主要用于分解生物质,越来越多的能量用来电离载

气,与 CO_2 反应生成 CO 。

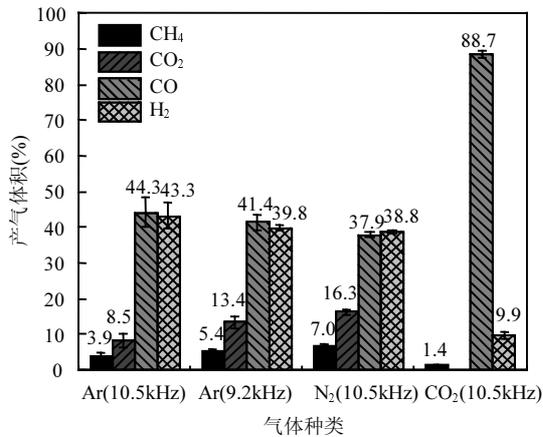


图3 不同实验条件下杨木等离子体气化产 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 的体积分数

Fig.3 Volume fraction of H_2 , CO , CO_2 , CH_4 produced by poplar wood plasma gasification at different experimental conditions

由图3可见,当载气是 CO_2 时,反应过程中在石英管管壁上的非等离子体区域有凝结水珠的现象,而载气是 Ar 和 N_2 时没有水凝结, CH_4 、 H_2 体积分数较低,原因是等离子体中存在反向水煤气变换反应,并且 CO_2 在等离子体中会产生激发态 CO^* 、 O_2^* 、 O_2^* 重组产生 O_2 ,增加了等离子体中氧化性物质, CH_4 和 H_2 易与 O_2 反应生成水,同时抑制了碳沉积,因此 CH_4 和 H_2 的含量减少,气化率最高.水煤气变换反应方程式如下:



如表3所示,实验1、2中,频率越低,输出功率、能量密度、输出电压、气化率越高,实验1、3、4中,载气电离能越低,能量密度、输出功率等越高。

表3 不同条件下气化杨木的实验数据

Table 3 Experimental data of poplar at different conditions processing

实验编号	载气	电离能 (eV)	频率 (kHz)	输出功率 (W)	能量密度 SED(kJ/L)	输出电压 (kV)	气化率 (%)
1	Ar	15.76	10.5	6.27	9.41	16.6	8.38
2	Ar	15.76	9.20	6.45	9.67	23.2	52.86
3	N ₂	15.50	10.5	12.19	18.28	23.6	61.00
4	CO ₂	13.78	10.5	13.67	20.50	24.4	64.11

等离子体中化学反应性物质和电子的形成与输出功率、能量密度密切相关.较高的能量密度能够

在单次放电期间使颗粒表面和空隙中产生更多活性物质.不同载气在电离过程中会产生不同类型的活性自由基和高能粒子,这些粒子除了与等离子体中的自由基反应外,还通过相互碰撞使生物质分子分解.随着频率减小,输出功率增加,产生的等离子体、高能电子和活性物质数量的增加,化学键更易断裂,杨木的气化率提高.气化率不同的原因是不同的载气电离消耗的能量大小不同.载气对生物质气化的化学过程、效率、产物的组成都有很大影响,其中, Ar 由于比其他两种载气具有更高的电离能,在低温等离子体放电过程中,大量的能量用于气体电离,而用于与生物质反应的能量远小于其他气体.因此载气为 Ar 时,得到的气化率最低, CO_2 气化率最高.活性物质产生途径如下:

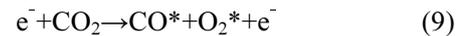
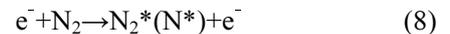


图4为不同实验条件下反应过程中的最高温度.在等离子体区域中,由于样品分解需要吸收热量,反应器两侧温度相对较低,在样品位置(中心处)温度最高。

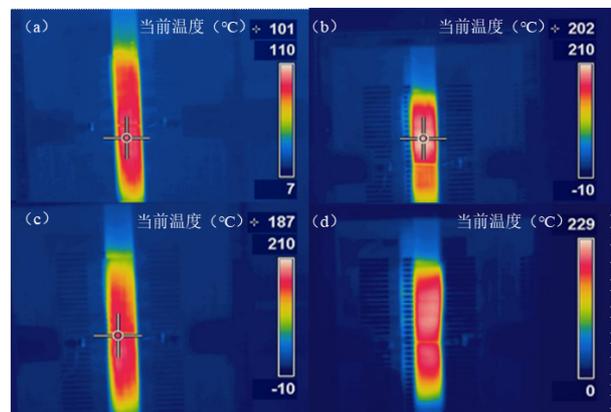


图4 不同实验条件下杨木等离子体气化过程中的温度分布
Fig.4 The temperature distribution during the poplar wood plasma gasification process at different experimental conditions

a: Ar-10.5kHz; b: Ar-9.2kHz; c: N₂-10.5kHz; d: CO₂-10.5kHz

温度的变化规律与能量密度、输出功率、气化率相似. Ar -10.5kHz 条件下的反应温度最低,为 101°C , CO_2 -10.5kHz 反应温度最高,为 229°C ,这是由于 CO_2 载气下产生的更多的高能电子提高了电极和等离子体温度,可以证明输出功率越大,温度越高,反应速率越快.在杨木气化的过程中未产

生焦油,这是由于等离子体具有高化学活性,活性物质如自由基、带电粒子、电子、离子、受激原子和分子能有效地打破生物质中的化学键,生成

小分子如 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 ,并减少大分子的数量.

2.3 不同频率、载气下模型化合物等离子体气化

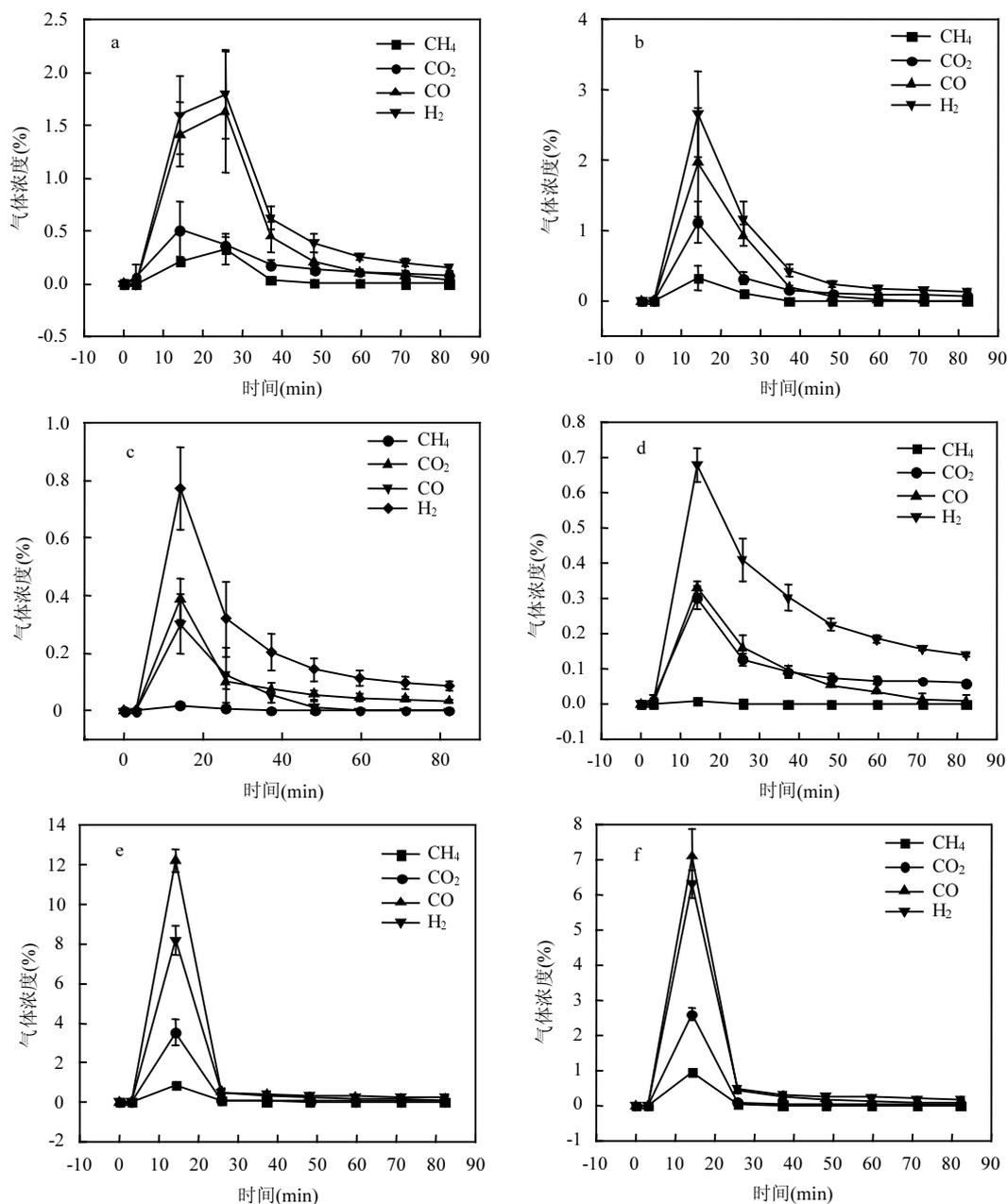


图5 不同实验条件下纤维素、木质素、木聚糖等离子体气化产 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 随时间的变化趋势

Fig.5 Trends of H_2 , CO , CO_2 , CH_4 with time produced by cellulose, lignin, xylan plasma gasification at different experimental conditions: cellulose

a: Ar-9.2kHz, b: N_2 -10.5kHz; lignin c: Ar-9.2kHz, d: N_2 -10.5kHz; xylan e: Ar-9.2kHz, f: N_2 -10.5kHz

从图5中可知,纤维素产气量低于木聚糖,高于木质素,这是由于纤维素的聚合度较高,具有稳定的结构,不易分解^[25],木质素由大量交联的苯丙烷单元组成,这种结构使木质素具有很高的热稳定性,且在

较高温度下,容易发生环化和焦化反应,挥发分含量低,是实际生物质中主要产生气化炭的组分^[26-27],而木聚糖的聚合度低,不稳定、极易受热分解并快速释放出大量的小分子气体^[28-29].木聚糖产气率高,气化

速率快,且主要产生大量 CO 、 H_2 ,少量 CO_2 、 CH_4 ,同时产生少量的不饱和烃如 C_2H_2 等.木聚糖的气化炭产率较纤维素高,原因在于其结晶度较低,在低温下会发生脱水反应,从而生成更多网状、稳定的气化炭.此外,木聚糖中无机物的含量极高,也可以促进气化炭的形成.图 5a 中浓度最高点在 25min,与其他条件下得到的结果不同,原因是在该条件下能量密度较低,温度提升较慢,且纤维素不易分解,因此纤维素反应较慢.木质素在 Ar -9.2kHz、 N_2 -10.5kHz 的实验条件下产气浓度基本相同,说明在 Ar -9.2kHz 时产生的能量已经足够用于分解木质素,而在 N_2 -10.5kHz 时产生的更多能量被用来提高等离子体以及电极的温度. Minami 等^[23]在辉光放电等离子体对纤维素进行气化,并用质谱仪定性检测到 CO 等气体产物,与本研究结果一致;本研究应用气相色谱仪对气体产物进行在线定量检测,揭示了纤维素气化产生的 CH_4 、 CO_2 、 CO 、 H_2 浓度变化趋势.

如表 4 所示,木质素、纤维素与杨木气化得到的参数规律相同,电离能越小,输出功率、能量密度和输出电压越大.

表 4 不同条件下气化模型化合物的实验数据

Table 4 Experimental data of model compound at different conditions processing

样品	载气	电离能 (eV)	频率 (kHz)	输出功率 (W)	能量密度 SED(kJ/L)	输出电压 (kV)	最高温度(°C)
纤维 素	Ar	15.76	9.20	13.73	20.59	22.0	202
	N_2	15.50	10.5	15.83	23.74	23.2	214
木质 素	Ar	15.76	9.20	10.67	16.01	22.0	170
	N_2	15.50	10.5	15.39	23.09	23.2	203
木聚 糖	Ar	15.76	9.20	18.04	27.06	24.0	201
	N_2	15.50	10.5	15.36	23.04	23.6	213

不同于杨木的实验结果,木聚糖在 Ar -9.2kHz 的实验条件下 CO 的产气浓度、功率大于 N_2 -10.5kHz,这是由于木聚糖气化主要产生 CO , CO 是 N_2^* 的主要淬灭剂,使重要活性物质减少,二者相互制衡,因此 N_2 为载气时功率较低,产气浓度低.载气为 Ar -9.2kHz 时,产生的能量大部分用来分解木聚糖,用于提高等离子体温度的能量较少,因此由红外热像仪测得的温度较 N_2 时更低.自由基终止反应为:



杨木及模型化合物的实验结果表明,生物质中

木质素含量越高,产气量越低,反应速率越慢.半纤维素是产气的主要来源,反应速率快,且载气为 Ar 时,能够制取更多 CO .生物质中 CO 主要来自于半纤维素.等离子体技术是气化生物质制取合成气的一种非常有效的手段.但在研究中未能建立能够快速识别和定量的在线液相产物分析系统.

2.4 气化炭的 BET 表征

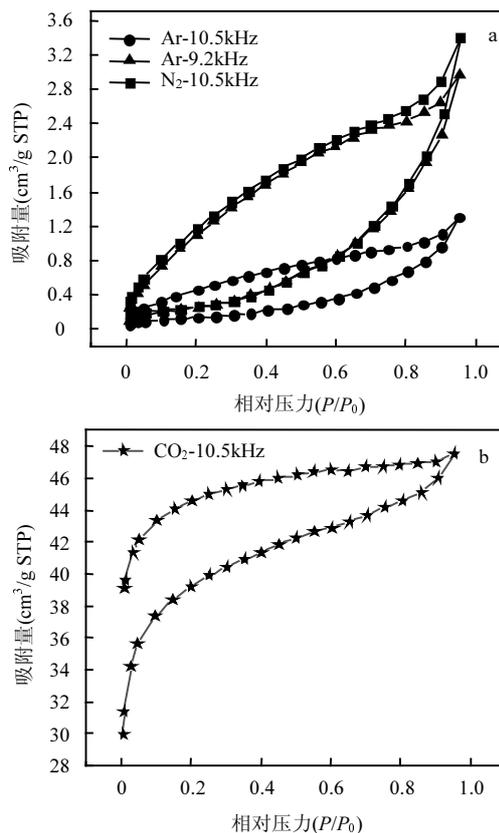


图 6 杨木气化炭的氮气脱吸附曲线

Fig.6 N_2 adsorption-desorption isotherms of poplar wood coke

a: Ar -10.5、9.2kHz N_2 -10.5kHz; b: CO_2 -10.5kHz

由图 6a 可知,整个压力范围内吸附-脱附等温线可归为 III 型等温线,属于大孔材料,图 6b 中为 I 型等温线,在相对压力低于 0.05 的区域, N_2 吸附量快速增加,这是由于发生了微孔填充,说明气化炭中存在着一定数量的微孔.随后在相对压力为 0.05~0.85 的区域内,气体吸附量接近饱和,表明微孔已充满,无进一步吸附发生.在相对压力大于 0.85 的区域,由于出现吸附质凝聚,曲线有所上升.图 6b 中的回滞环未闭合,可能是由于微孔比例过多,脱附迟滞.不同实验条件下得到的气化炭 BET 结果汇总在表 5 中.

表 5 杨木气化炭的比表面积、孔径和孔容

Table 5 BET surface area, pore size and pore volume of the poplar wood coke

实验条件	总比表面积 (m ² /g)	微孔比表面积 (m ² /g)	总孔容 (cm ³ /g)	微孔孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)
Ar-10.5	0.49	0	2.02×10 ⁻³	0	16.37
Ar-9.2	0.89	0	4.60×10 ⁻³	0	20.68
N ₂ -10.5	0.93	0	5.26×10 ⁻³	0	22.51
CO ₂ -10.5	150.71	127.09	7.35×10 ⁻²	0.05	1.95

当载气为 Ar、N₂ 时,气化炭比表面积变化很小,原因是挥发性物质没有完全除去,当载气为 CO₂ 时,气化炭的比表面积显著增加至 150.71m²/g,其中微孔比表面积从 0 增加至 127.09m²/g.这是由于气化炭中形成许多微孔,随着温度的升高,挥发分受热分解产生气体,孔隙打开,总比表面积和微孔面积增加,改变了气化炭的结构和形态.在 Ar-10.5、Ar-9.2、N₂-10.5kHz 条件下得到的气化炭的平均孔径在 16~23nm 的范围内,这表明有足够的孔径来容纳生物质的挥发物.CO₂-10.5kHz 得到的平均孔径为 1.95nm,这是由于杨木经过等离子体气化后内部不断产生新的空隙,由于碳化等因素,较大的孔径塌陷成小孔,使比表面积增加,且总孔和微孔孔容增大,会促进气体与炭颗粒之间的传质,加速气固反应,从而减少残留的气化炭.

2.5 杨木、模型化合物及气化炭的 SEM 表征

如图 7 所示,为实验所用原始杨木以及气化炭的扫描电镜照片.杨木的内部为紧密的方形平行中空结构,具有较大的管孔.导管壁上有较多不均匀的纹孔,表面光滑.

在 Ar-10.5kHz 的实验条件下获得的气化炭的原有方形中空结构基本保持不变,等离子体在杨木的表面产生了蚀刻,并生成细小颗粒,这表明在等离子体气化过程中能够除去表面材料.由于气体产生的速度很快,在 Ar-9.2kHz 的实验条件下得到的气化炭部分纹孔打开.气化炭表面略微粗糙,原因是反应温度较高,表面刻蚀更加均匀.由于热分解反应的剧烈进行,在 N₂-10.5kHz 的实验条件下得到的气化炭的形貌发生明显变化,其原有的平行中空结构塌陷,原有的结构彻底改变.随着反应温度的升高,气化炭表面更加光滑.在 CO₂-10.5kHz 的实验条件下得到的气化炭中,杨木原有的方形孔道结构已经完全消失,表面形成了块状物质,对图框中的区域进行了

EDS 分析得知,Ca 含量为 36.26%,这是由于碱金属结晶形成,在温度较高的情况下碱金属更易聚集.在图 7h 中能够观察到气化炭有许多孔径在 1μm 左右的通道,生物质气化过程中小分子的释放是直接气化产物形成微孔的关键,温度升高会加速分解,从而在固体表面形成更多小孔,释放出气体产物.

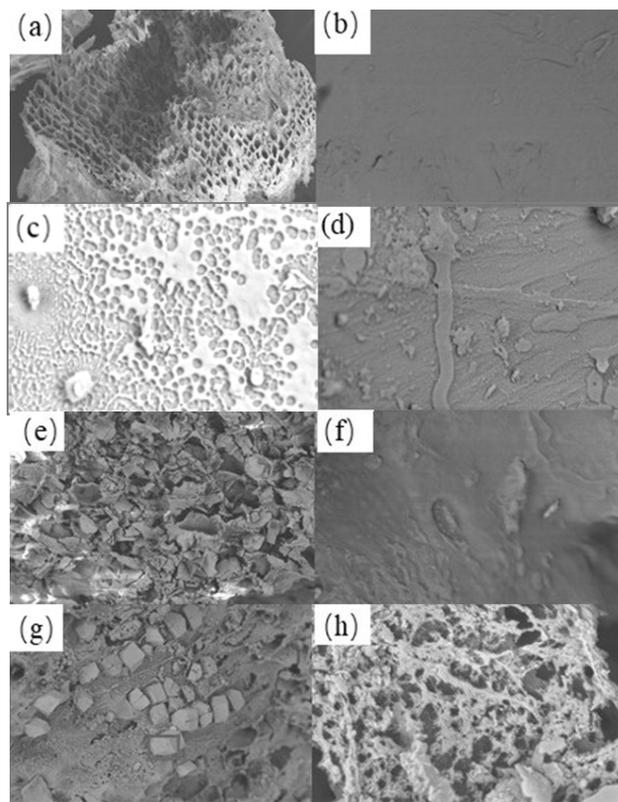


图 7 杨木气化炭的扫描电镜照片

Fig.7 SEM images of coke gasified by poplar wood

a、b:原始杨木;c:Ar-10.5kHz;d:Ar-9.2kHz; e、f:N₂-10.5kHz; g、h:CO₂-10.5kHz,图 a 放大 80 倍,图 b,c,d,f,h 放大 10000 倍,图 e,g 放大 500 倍

如图 8 所示,原始木聚糖为大小不一、表面有凹陷的球形颗粒.图 8b、c 中较为规则的块是石英砂.木聚糖熔点是 198℃,在 Ar-9.2kHz、N₂-10.5kHz 的实验条件下能够达到熔点温度,同时在扫描电镜下发现了比较清晰的熔融相,经过解聚、软化、融合形成中间液体化合物,随之形成气化炭,生成 CO 等气体并形成许多空腔.

木聚糖中含有大量的含氧官能团,在气化过程中会以 H₂O、CO₂ 和 CO 等的形式除去.在表面上发现了可能由于碳沉积而产生的大量颗粒沉积物.随着气化温度逐渐升高,残留的气化炭越来越少,更多的气化炭附着在石英砂上,呈现无规则的形状.

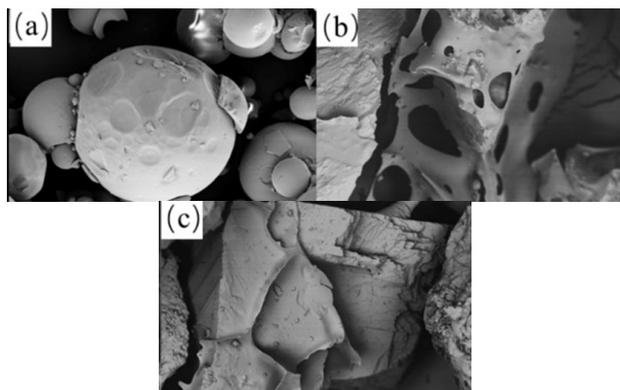


图 8 木聚糖气化炭的扫描电镜照片

Fig.8 SEM images of coke gasified by xylan

a: 原始木聚糖; b: Ar-9.2kHz; c: N₂-10.5kHz

图 a,b,c 放大 500 倍

图 9 中,原始木质素为球形结构.木质素具有很强的芳香结构,这些芳香族化合物具有化学惰性,其低温气化产物具有无孔结构.

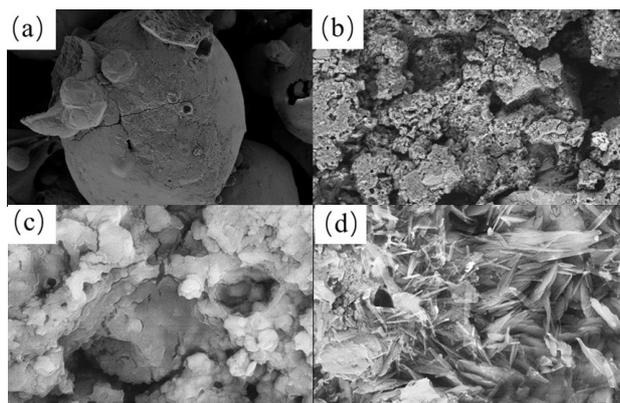


图 9 木质素气化炭的扫描电镜照片

Fig.9 SEM images of coke gasified by lignin

a: 原始木质素; b: Ar-9.2kHz; c: N₂-10.5kHz

图 a,b 放大 500 倍,图 c,d 放大 10000 倍

木质素的气化炭是大团聚体,表面粗糙,无孔且空腔很少.这表明木质素的熔化和气化炭的形成发生在气化过程中.在 N₂-10.5kHz 气化炭生成了针状晶体,对图 9d 框中区域进行了 EDS 分析,得到其成分为 O:49.83%,Na:30.69%,Si:1.00%,S:5.93%,Cl:4.29%,K:1.47%,Ca:6.78%,是无机灰分的聚合形成.

图 10a 中是原始的不规则条状纤维素.气化温度升高,纤维素团聚在一起,由图 10b 中可以清晰地看到多个纤维素的聚合,表面无孔,四周较为规则的块是石英砂.经 N₂ 等离子体气化后纤维素聚合物颗粒变小,表面较光滑,在气化炭表面上观察到一些有

可能是碳沉积的蓬松沉积物.

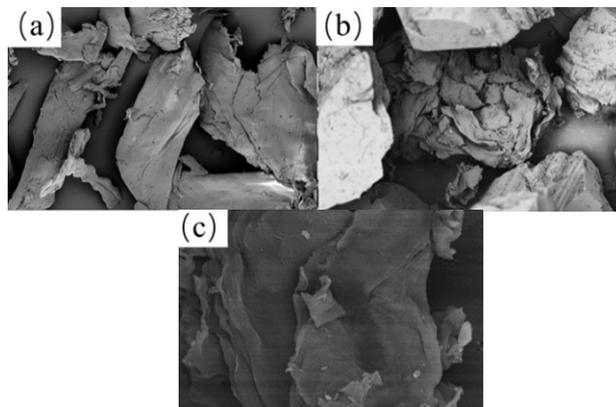


图 10 纤维素气化炭的扫描电镜照片

Fig.10 SEM images of coke gasified by cellulose

a: 原始纤维素; b: Ar-9.2kHz; c: N₂-10.5kHz

图 a,b 放大 500 倍,图 c 放大 5000 倍

3 结论

3.1 随着频率减小,功率、能量密度等增加,杨木屑气化率提高.载气为 CO₂ 时杨木屑气化率最高达到了 64.11%,其气化炭产生更多微孔,并在 SEM 中发现无机物在温度较高的实验条件下的结晶.

3.2 纤维素和木聚糖的气化特性相似,纤维素产气量低于木聚糖,高于木质素,木质素是形成气化炭的主要化学成分.

3.3 木聚糖气化主要生成大量 CO,并在气化过程中发生熔融现象,Ar 为载气时的效率比 N₂ 更高.

参考文献:

- [1] Diaz G, Sharma N, Leal-Quiros E, et al. Enhanced hydrogen production using steam plasma processing of biomass: Experimental apparatus and procedure [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015,40(5):2091-2098.
- [2] Cao Y, Tang M, Yang P, et al. Atmospheric low-temperature plasma-induced changes in the structure of the lignin macromolecule: An experimental and theoretical investigation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019,68(2):451-460.
- [3] Favas J, Monteiro E, Rouboa A. Hydrogen production using plasma gasification with steam injection [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017,42(16):10997-11005.
- [4] 尚 超,韦献革,白敏冬,等.低温等离子体催化降解烟气中甲苯的研究 [J]. 中国环境科学, 2020,40(9):3714-3720.
Shang C, Wei X G, Bai M D, et al. Degradation of toluene in flue gas by low temperature plasma catalysis [J]. Chinese Environmental Science, 2020(9):3714-3720.
- [5] 黄柯靓,李国庆,刘亚男,等.常压等离子体射流去除水中糖皮质激素

- 污染物 [J]. 中国环境科学, 2020,40(8):3417-3423.
- Huang K L, Li G Q, Liu Y N, et al. Degradation of glucocorticoids in water by atmospheric pressure plasma jet [J]. Chinese Environmental Science, 2020,40(8):3417-3423.
- [6] Benoit M, Rodrigues A, Zhang Q, et al. Depolymerization of cellulose assisted by a nonthermal atmospheric plasma [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011,50(38):8964-8967.
- [7] Grigaitienė V, Snapkauskienė V, Valatkevičius P, et al. Water vapor plasma technology for biomass conversion to synthetic gas [J]. *Catalysis Today*, 2011,167(1):135-140.
- [8] Sikarwar V S, Zhao M, Clough P, et al. An overview of advances in biomass gasification [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016,9:2939-2977.
- [9] Pang Y, Hammer T, Müller D, et al. Investigation on the influence of non-thermal plasma on reaction degree of wood gasification in a drop tube reactor [J]. *Fuel*, 2019,253:95-105.
- [10] Xu B, Xie J, Yin X, et al. Mechanisms of toluene removal in relation to the main components of biosyngas in a catalytic nonthermal plasma process [J]. *Energy & Fuels*, 2019,33(5):4287-4301.
- [11] Liu S, Mei D, Wang L, et al. Steam reforming of toluene as biomass tar model compound in a gliding arc discharge reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,307:793-802.
- [12] Zhu F, Zhang H, Yang H, et al. Plasma reforming of tar model compound in a rotating gliding arc reactor: Understanding the effects of CO₂ and H₂O addition [J]. *Fuel*, 2020,259:116271.
- [13] Saleem F, Harris J, Zhang K, et al. Non-thermal plasma as a promising route for the removal of tar from the product gas of biomass gasification – A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,382:122761.
- [14] Wang Y, Yang H, Tu X. Plasma reforming of naphthalene as a tar model compound of biomass gasification [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019,187:593-604.
- [15] 杜长明,黄娅妮,巩向杰. 等离子体净化苯系物 [J]. 中国环境科学, 2018,38(3):871-892.
- Du C M, Huang Y N, Gong X J, et al. Decomposition of benzene series by plasma technology [J]. *Chinese Environmental Science*, 2018,38(3):871-892.
- [16] 刘立. 我国能源供应体系建设的思考 [J]. 国土资源情报, 2019, (12):58-63.
- Liu L. Thoughts on the construction of China's energy supply system [J]. *Land and Resources Information*, 2019,(12):58-63.
- [17] Dhyani V, Bhaskar T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass [J]. *Renewable Energy*, 2018,129:695-716.
- [18] Deng J, Xiong T, Wang H, et al. Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the structure and morphology of porous carbons [J]. *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING*, 2016,4(7):3750-3756.
- [19] 杜长明,吴焦,黄娅妮. 等离子体热解气化有机废弃物制氢的关键技术分析 [J]. 中国环境科学, 2016,36(11):3429-3440.
- Du C M, Wu J, Huang Y N. Analysis of critical technology for hydrogen production in plasma pyrolysis and gasification of organic waste [J]. *Chinese Environmental Science*, 2016,36(11):3429-3440.
- [20] Blanquet E, Nahil M A, Williams P T. Enhanced hydrogen-rich gas production from waste biomass using pyrolysis with non-thermal plasma-catalysis [J]. *Catalysis Today*, 2019,337:216-224.
- [21] Du C, Wu J, Ma D, et al. Gasification of corn cob using non-thermal arc plasma [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(37):12634-12649.
- [22] Huang X, Cheng D, Chen F, et al. Reaction pathways of hemicellulose and mechanism of biomass pyrolysis in hydrogen plasma: A density functional theory study [J]. *Renewable Energy*, 2016,96:490-497.
- [23] Minami E, Fujimoto S, Saka S. Complete gasification of cellulose in glow-discharge plasma [J]. *Journal of Wood Science*, 2018,64(6):854-860.
- [24] 闫兴伟,崔琳,张林,等. 杨木制备纤维乙醇过程中化学成分变化的分析 [J]. 中南林业科技大学学报, 2015,35(2):119-122.
- Yan X W, Cui L, Zhang L, et al. Analysis on chemical components changes in preparation process of cellulosic ethanol from poplar wood [J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2015,35(2):119-122.
- [25] Xu F, Shi Y, Wang D, et al. X-ray scattering studies of lignocellulosic biomass: A review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013,94(2):904-917.
- [26] Wang S, Dai G, Yang H, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017,62:33-86.
- [27] Carolina F P. Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review [J]. *Applied Energy*, 2013,111:129-141.
- [28] Collard F, Blin J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014,38:594-608.
- [29] Wang S, Ru B, Lin H, et al. Degradation mechanism of monosaccharides and xylan under pyrolytic conditions with theoretic modeling on the energy profiles [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143:378-383.

作者简介: 王晴(1994-),女,辽宁营口人,辽宁科技大学硕士研究生,主要研究方向为固体废弃物处理。