



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108753324 A

(43)申请公布日 2018.11.06

(21)申请号 201810509495.9

C10L 5/44(2006.01)

(22)申请日 2018.05.24

C08H 7/00(2012.01)

(66)本国优先权数据

201711083464.3 2017.11.07 CN

(71)申请人 黑龙江科技大学

地址 150022 黑龙江省哈尔滨市松北区蒲原路2468号

(72)发明人 吴鹏 吕玉庭 李桂春

(74)专利代理机构 北京汇捷知识产权代理事务所(普通合伙) 11531

代理人 李宏伟

(51)Int.Cl.

C10B 53/02(2006.01)

C10L 5/04(2006.01)

C10L 5/08(2006.01)

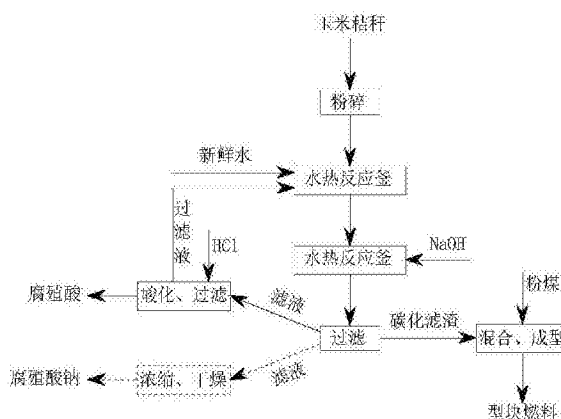
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法

(57)摘要

一种水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法,其特征在于:以玉米秸秆和水为原料,经搅拌混合,在水热反应釜内发生水热碳化反应,对水热碳化产物采用原位碱提的方式使腐殖酸全部转化为水溶性腐殖酸钠,反应结束后经过抽滤获得腐植酸钠溶液和固体碳化滤渣,对抽滤液进行酸化、过滤,获得腐殖酸,或者对抽滤液进行浓缩、干燥即可获得腐植酸钠,固体碳化滤渣与粉煤混合、成型,获得型块燃料。本操作工艺的主要特点为工艺路线简单,原辅材料廉价、易得,能耗低,生产成本低,腐殖酸得率高达28.2%;玉米秸秆水热产物进行原位碱提,即节省了设备投资,又节约了生产用水;制备的玉米秸秆型块燃料具有发热量高、燃烬率高、无需额外添加粘结剂的特点;生产工艺易于工业化,有效地利用了玉米秸秆生物质能源。



1. 一种水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法,其特征在于:以玉米秸秆和水为原料,经搅拌混合,在水热反应釜内发生水热碳化反应,对水热碳化产物采用原位碱提的方式使腐殖酸全部转化为水溶性腐殖酸钠,反应结束后经过抽滤获得腐植酸钠溶液和固体碳化滤渣,对抽滤液进行酸化、过滤,获得腐殖酸,或者对抽滤液进行浓缩、干燥即可获得腐植酸钠,固体碳化滤渣与粉煤混合、成型,获得型块燃料。

2. 按照权利要求1所述的水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法,其特征在于:以玉米秸秆和水为原料制备腐殖酸的工艺为水热碳化反应工艺。

3. 按照权利要求1所述的水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法,其特征在于:提取腐殖酸的过程采用原位碱提工艺,水热反应过程与碱抽提在同一反应器内进行,加入碱为固体氢氧化钠颗粒。

4. 按照权利要求1所述的水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法,其特征在于:玉米秸秆水热反应过程的工艺条件为:以10g绝干玉米秸秆计,水的体积为50~250ml,水热碳化温度为140~220℃,水热碳化时间为1.5~3.5小时。

5. 按照权利要求1所述的水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法,其特征在于:玉米秸秆型块的制备是以水热后玉米秸秆碳化滤渣和粉煤为原料。

6. 按照权利要求1所述的水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法,其特征在于:玉米秸秆型块的制备工艺中玉米秸秆水热碳化滤渣与粉煤的质量比例为1:4~1:10。

## 一种水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及生物质能源领域,特别是一种水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法。涉及水热法处理玉米秸秆,水热产物经过碱液浸提获得腐植酸钠,腐植酸钠经酸化得到腐殖酸固体沉淀,提取腐殖酸后的固体碳化滤渣与粉煤混合、成型获得玉米秸秆型块燃料。

### 背景技术

[0002] 玉米秸秆主要由植物细胞壁组成,基本成分为纤维素、半纤维素和木质素等,其元素组成主要为碳、氢、氧三种元素,含有少量的硫、磷及矿物质成份,其元素和结构组成决定了玉米秸秆是一种重要的有机原料和燃料。

[0003] 目前,玉米秸秆的主要利用方式有机械化粉碎还田、秸秆气化、秸秆颗粒饲料加工、秸秆发酵制乙醇等,但除机械化粉碎还田和秸秆颗粒饲料方法外,其他方法均存在着技术成熟度不高、投资大、工艺复杂等问题,因此,存在着大量的玉米秸秆堆存,并在田间焚烧,这造成了严重的大气环境污染,也是雾霾产生的原因之一,并且秸秆就地燃烧也降低了土地的有机质含量,因此如何让玉米秸秆变废为宝,从根本上解决玉米秸秆的综合利用问题,是一项刻不容缓的课题。

[0004] 公开号为CN104231116B的中国专利介绍了一种以秸秆为原料通过微生物的发酵处理和碱解获得半纤维素原液、腐殖酸盐和饲料添加剂的方法。主要包括以下步骤:秸秆粉碎后经微生物发酵处理法降解秸秆表面蜡质;压滤后,向固体中加入碱液,采用热浸提法处理,得到半纤维素上清液;向剩余固体中加碱液,蒸熟后压滤所得的固体为饲料添加剂;而滤液中含有丰富腐殖酸盐,浓缩过滤得到腐殖酸盐固体。此法工艺复杂,生产成本较高;采用生物发酵处理,生产过程工艺参数控制要求高。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用的技术方案包括:一种水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法,其特征在于:以玉米秸秆和水为原料,经搅拌混合,在水热反应釜内发生水热碳化反应,对水热碳化产物采用原位碱提的方式使腐殖酸全部转化为水溶性腐殖酸钠,反应结束后经过抽滤获得腐植酸钠溶液和固体碳化滤渣,对抽滤液进行酸化、过滤,获得腐殖酸,或者对抽滤液进行浓缩、干燥即可获得腐植酸钠,固体碳化滤渣与粉煤混合、成型,获得型块燃料。

[0007] 本发明的有益效果在于:

[0008] 1、本发明工艺路线简单,原辅材料廉价、易得,能耗低,腐殖酸得率高。

[0009] 2、采用水热法对玉米秸秆水热碳化,腐殖酸的得率高达28.2%,经水热碳化反应后,玉米秸秆碳化滤渣的发热量被提高;同时,玉米秸秆体积明显减小,碳化滤渣的体积仅占玉米秸秆粉的30%。

[0010] 3、玉米秸秆水热产物进行原位碱提,水热反应和碱提可在同一反应器内进行,即节省了设备投资,又节约了生产用水。

[0011] 4、水热碱提后的玉米秸秆碳化滤渣与粉煤混合、成型制备型煤,提高了型煤的发热量,制备的型煤燃烬率高,型块的冷态抗压强度和跌落强度均较高。

[0012] 5、玉米秸秆经水热碳化后,纤维韧性被破坏,作为制备型块燃料的原料,可起到有机粘结剂的作用,并且可以有效减小制备型煤的膨胀率,因此在制备型块燃料过程中,无需加入粘结剂即可成型,有效地利用了玉米秸秆能源。

## 附图说明

[0013] 图1为本发明流程图。

## 具体实施方式

[0014] 下面对本发明实施作进一步详细描述:

[0015] 一种水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法,其特征在于:以玉米秸秆和水为原料,经搅拌混合,在水热反应釜内发生水热碳化反应,对水热碳化产物采用原位碱提的方式使腐殖酸全部转化为水溶性腐殖酸钠,反应结束后经过抽滤获得腐植酸钠溶液和固体碳化滤渣,对抽滤液进行酸化、过滤,获得腐殖酸,或者对抽滤液进行浓缩、干燥即可获得腐植酸钠,固体碳化滤渣与粉煤混合、成型,获得型块燃料。工艺流程见附图1。

[0016] 为了更好地理解本发明的内容,下面结合具体的实施例进行进一步的说明,但是它并不限于这些实施例的任一个或类似实例。

[0017] 实施例1:

[0018] 本实施方式所述的一种水热碳化玉米秸秆生产腐殖酸和型块燃料的方法是按以下步骤进行:

[0019] (1) 原理预处理:将玉米秸秆粉碎至粒度小于1mm,得到秸秆粉末;

[0020] (2) 水热碳化:将步骤(1)得到的秸秆粉末10.0g(绝干计)装入聚四氟乙烯衬层的水热反应釜中,向水热反应釜中分别加入50、100、150、200、250ml水,充分搅拌后升温至200℃,在200℃水热条件下反应3.0h后冷却至100℃以下。

[0021] (3) 原位碱提:在步骤(2)的水热反应液系统中加入氢氧化钠固体颗粒至pH为13~14左右,搅拌,反应30min后,过滤,获得滤液和固态碳化滤渣。

[0022] (4) 玉米秸秆型块燃料制备:将步骤(3)中获得的固体碳化滤渣与粉煤按照1:4~1:10质量混合(要求粉煤的低位发热量大于21kJ/g,煤粒度小于3mm。工艺中使用低位发热量为22.6kJ/g的粉煤,空气干燥基的水分含量为3.7%,粉煤粒度2mm),加入适量的水至混合物料水分含量为11%~13%后,成型,成型压力控制为30MP~50MP(工艺中成型压力为35MP),型块直径3.6cm,获得玉米秸秆型块燃料。

[0023] (5) 腐殖酸提取:将步骤(3)获得的滤液加入浓盐酸调pH至小于3进行酸化,搅拌10min,获得黑褐色沉淀,过滤,获得黑褐色固体即为腐殖酸。上清液可回用于步骤(2)中作为水热反应溶液,或步骤(4)中玉米秸秆型块制备的工艺用水。

[0024] (6) 腐殖酸钠盐生产:将步骤(3)获得的滤液加热浓缩、干燥即可获得腐植酸钠盐。

[0025] 实施例2:

[0026] 本实施方式与实施例1不同的是:步骤(2)中向水热反应釜中加入200ml水,充分搅拌后升温,分别在140、160、180、220℃水热条件下反应3.0h。其他工艺与实施例1相同。

[0027] 实施例3:

[0028] 本实施方式与实施例1不同的是:步骤(2)中向水热反应釜中加入200ml水,充分搅拌后升温,在200℃水热条件下分别反应1.5、2.0、2.5、3.5h。其他工艺与实施例1相同。

[0029] 实施例4:

[0030] 本实施方式与实施例1不同的是:步骤(2)秸秆粉末0.3kg(绝干计)装入聚四氟乙烯衬层反应釜中,加入水6L。其他工艺与实施例1相同。

[0031] 实施例1-4获得的腐殖酸产率见表1、玉米秸秆型块发热量、冷态抗压强度和燃烬率见表2。

[0032] 表1

[0033]

实施例	腐殖酸制备工艺条件		腐殖酸收率 (%) (干基收率)
1	10g 玉米秸秆; 200℃; 加热 3h。	$V_{H_2O_2}=50\text{ml}$	9.1
		$V_{H_2O_2}=100\text{ml}$	18.7
		$V_{H_2O_2}=150\text{ml}$	23.9
		$V_{H_2O_2}=200\text{ml}$	27.3
		$V_{H_2O_2}=250\text{ml}$	27.6
2	10g 玉米秸秆; 200ml 水; 加热 3h。	$T=140^\circ\text{C}$	5.1
		$T=160^\circ\text{C}$	11.8
		$T=180^\circ\text{C}$	20.7

[0034]

3	10g 玉米秸秆; 200ml 水; 200℃。	$T=220^\circ\text{C}$	25.6
		$t=1.5\text{h}$	17.6
		$t=2.0\text{h}$	21.6
		$t=2.5\text{h}$	26.9
		$t=3.5\text{h}$	24.4
4	0.3kg 玉米秸秆; 6L 水; 200℃; 加热 3h。		28.2

[0035] 表2

[0036]

序号	玉米秸秆水热滤渣与粉煤质量比	型块低位发热量 (kJ/g)	型块冷态抗压强度 (N/球)	跌落强度 (%)	型块燃烬率 (%)
1	1: 4	22.7	371	85.1	97.2
2	1: 5	22.8	389	85.4	97.1
3	1: 6	22.8	402	86.3	96.6
4	1: 7	22.9	409	87.1	96.4
5	1: 8	22.9	414	87.7	96.3
6	1: 9	22.8	413	87.5	95.8
7	1: 10	22.8	414	87.4	95.4

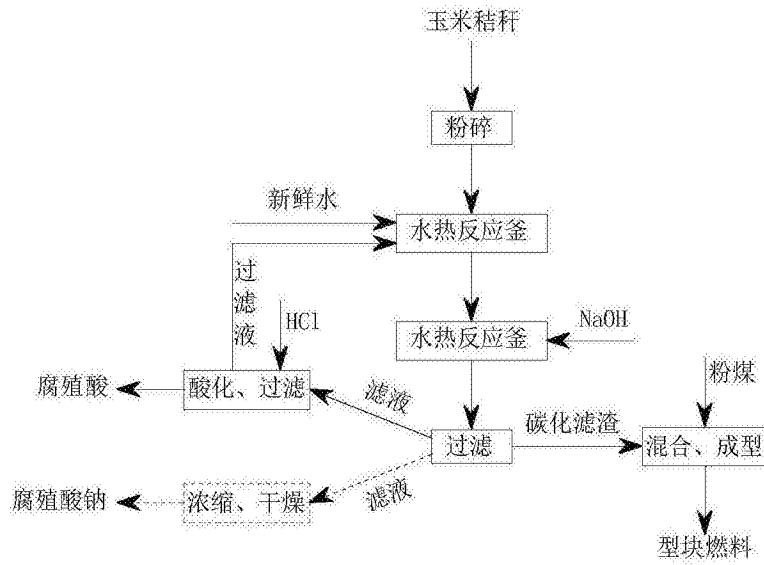


图1