

试验研究

挥发分-焦炭交互反应对生物质热解焦炭结构的影响

张海楠, 吴景兴

(华电电力科学研究院东北分院, 辽宁, 沈阳, 110000)

摘要:为了解析生物质热化学利用过程中,挥发分与焦炭之间交互反应对生物质热解焦炭特性的影响,本文利用一阶固定床/流化床反应器及快速热裂解仪对交互反应对焦炭表面官能团特性影响开展研究。利用傅里叶红外光谱(FTIR)研究稻壳原料及不同条件下热解焦炭活性官能团结构特性。选择结构参数对于生物质及其热解焦炭结构变化进行定量分析。研究结果显示,热解温度对于焦炭表面的活性官能团有重要影响。热解温度的升高会导致焦炭表面的活性官能团种类机含量减少,焦炭的芳香化程度加深。交互反应条件下,焦炭表面的活性官能团种类以及含量较无交互反应下要少。交互反应对于焦炭表面羧基的影响最为明显,使得焦炭中的羧基含量大大减少,随温度的增高其官能团变化幅度变缓。

关键词:交互反应 焦炭 化学结构

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)05-0015-05

EFFECT OF VOLATILE-CHAR INTERACTION ON CHAR REACTIVITY DURING THE BIOMASS PYROLYSIS

ZHANG Hai-nan

(HuaDian Electric Power Research Institute, Shenyang 110000, China)

Abstract:In order to analyze the effect of the interaction between volatile and coke on the pyrolysis of the biomass during the thermochemical utilization of biomass.The effect of interaction on the surface functional groups of coke was studied by using a fixed bed / fluidized bed reactor and a rapid pyrolysis apparatus. Fourier infrared spectroscopy (FTIR) was used to study rice husk materials and pyrolysis under different conditions of coke active functional group structure features.The structural parameters were selected for semi-quantitative analysis of biomass and pyrolytic coke structure changes.Research results show that the pyrolysis temperature has a significant effect for reactive functional groups on the surface of the coke.The increase of pyrolysis temperature will lead to the decrease of the content of active functional groups on the surface of coke and the deepening of the degree of aromaticity.Under the condition of interaction reaction, the active functional groups and the content of coke surface were less than those without interaction.The influence of the interaction on the surface carboxyl group of coke is the most obvious, which makes the carboxyl content of coke decrease greatly.

Key words: Volatile-char interactionBiomass charchemical structure.

生物质/煤颗粒在热解气化过程中,原料颗粒转换为气相产物挥发分与固相产物热解焦炭^[1]。气相的挥发分与固相的热解焦炭在反应过程中并不孤立,而是会发生交互反应。挥发分-焦交互反应是生物质热化学利用过程中普遍存在的现象,其影响着生物质利用过程的每一个方面,包括内在催化剂(碱金属和碱土金属元素)的挥发,热解/气化过程焦炭焦结构的演变以及生成固相产物的反应活性等诸多方面^[2]。为了解析交互反应对生物质热解半焦表面活性官能团特性的影响,本文选取温度区间在 700~900 °C^[3]条件下,在一阶固定床/流化床反应器及快速热裂解仪内制备生物质快速热解半焦。利用 FTIR 对不同条件下获得的生物质焦炭活性官能团进行研究,解析交互反应对于生物质热解焦炭结构的影响。

1 实验材料和过程:

1.1 热解焦炭制备

本实验选用稻壳为实验原料。对稻壳进行工业分析与元素分析,结果如下:

表 1 稻壳的工业分析与元素分析

样品	工业分析(%)				元素分析(%)					
	Mad	Vad	Aad	FCad	Cad	Had	Nad	Oad	Sad	
稻壳原料	6.86	60.92	17	15.22	37.35	4.4	0.2	34.05	0.14	

试验前,将稻壳在 105 °C 条件下干燥 12 h,筛分粒径范围在 90~150 μm 内稻壳原料待用。

1.2 实验过程

1.2.1 交互反应

挥发分-焦炭交互反应实验在一阶固定床/流化床反应系统上进行,该实验系统升温速率可达到 $10^3\sim 10^4$ K/s。实验前在反应器(图 1)内加入 200~300 μm 石英砂约 60 g,并向反应器内充入高纯氮气(99.999%)通气约 5 min,将反应器内原有空气置换出。反应器充满惰性气体后,将其放入加热炉内,将温度按照升温程序上升至反应温度(700 °C/750 °C/800 °C/850 °C/900 °C)后,维持恒定。稻壳原料在 1.00 L/min 的氦气携带下,以 140 g/min 的给料速度进入反应器内,给料时间为 10 min。其中反应总气量根据反应温度的不同进行调整,确保反应器内床层流化速度、以及气体停留时间等参数一致。在上诉反应温度下,对应的总气量依次为:2.50 L/min、2.21 L/min、1.99 L/min、1.80 L/min、1.65 L/min,

反应过程中,部分生物质焦炭颗粒被吹离流化层,被上层的石英筛板拦截,形成"焦炭层固定床"。同时,不断有新的稻壳原料被加入到反应器流化层中,热解后生产的挥发分,流化气携带挥发分通过筛板下方"焦炭层固定床"内的焦炭时,挥发分与焦炭之间发生强烈的交互反应。实验结束后,将反应器移出电炉。在氮气氛围内,冷却至室温。将反应器内的焦炭取出。

1.2.2 无交互反应

焦炭与挥发分无交互反应是在 CDS5200 型热裂解仪上进行。在快速热裂解仪中,升温速率可以达到 10^4 °C/s,有效的避免了热解过程中温度滞后的状况。与此同时,快速热裂解条件下所提供的能量也可以满足小分子克服传质所需,使得生物质的焦炭结构尚未对其进行捕获,就离开生物质的固相表面,大大减弱了挥发分-焦炭交互反应对于焦炭结构的影响^[4]。实验开始前,将约 6 mg 生物质稻壳装入热裂解仪内。在升温速率为 10^4 K/s,高纯氦气(99.999%)条件下进行快速热裂解实验。反应过程中,惰性气体高速吹扫反应焦炭,原料热解产生的挥发分生成后就迅速被吹离固相表面,由于热解产生的挥发分在实验系统内的停留时间极短,可以认为该反应系统内挥发分与焦炭之间的交互反应影响可以忽略。

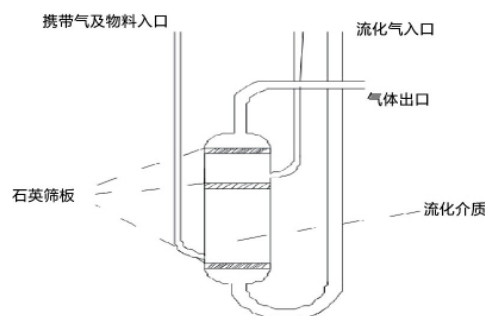


图 1 固定床/流化床反应器

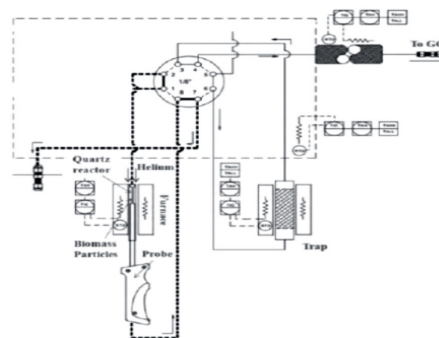


图 2 CDS5200 快速热裂解仪

2 实验结果及讨论

焦炭中各个特征官能团对应的傅里叶红外光谱吸收峰位置的确定以及分析参照表2。

表2 傅里叶红外光谱吸收峰的归属^[5]

波数(cm^{-1})	归属	波数(cm^{-1})	归属
>5000	振动峰的倍频或组频(弱)	1460	$-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$; 无机碳酸盐
3300	氢键缔合的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}$;酚类	1375	$-\text{CH}_3$
3030	芳烃 CH	1330~1110	酚、醇、醚、脂的 $\text{C}-\text{O}$
2950(肩)	$-\text{CH}_3$	1040~910	灰分
2920~2860	环烷烃或脂肪烃 CH_2	860	1,2,4-;1,2,(3)4,5- 取代芳烃 CH
2780~2350	羟基	833(弱)	1,4-取代芳烃 CH
1900~1780	芳香烃,主要是1,2- 取代和1,2,4-取代	815	1,2,4-(1,2,3,4,-) 取代芳烃 CH
1700	羰基	750	1,2-取代芳烃
1610	氢键缔合的羰基;具 $\text{O}-$ 取代的芳烃 $\text{C}=\text{C}$	700	单取代芳烃或1,3- 取代芳烃 CH ,灰
1590~1470	大部分的芳烃		

2.1 交互反应对于焦炭表面官能团影响的定性分析

在图3、图4中,由下到上分别是稻壳原料、700℃热解焦炭、750℃热解焦炭、800℃热解焦炭、850℃热解焦炭、900℃热解焦炭的傅里叶红外光谱谱图。由光谱图可以看出不同反应条件下,生物质焦表面各种官能团受到交互反应及温度变化影响的规律。

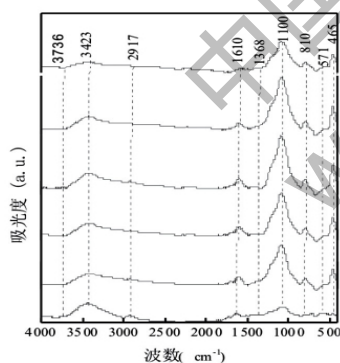


图3 稻壳原料及其无交互反应热解焦炭 FTIR 谱图

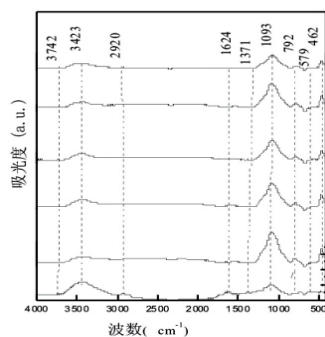


图4 稻壳原料及其交互反应热解焦炭 FTIR 谱图

由图中可以看出,交互反应条件下,焦炭的红外光谱的吸收度大大下降。交互反应对于焦炭的化学结构产生重大的影响,焦炭中的各个特征官能团所产生的特征峰都有所减弱,甚至使得某些官能团的特征峰消失。其中,交互反应对于焦炭中的官能团影响最大的是对于与氢键缔合的羧基的影响($1\ 610\ \text{cm}^{-1}$)。由于交互反应的存在,该处官能团的吸光度大大降低,说明与氢键缔合的羧基在焦炭中的含量大大减少。交互反应对焦炭化学结构的影响也随着温度的升高而有所加强,在800℃之后,交互反应几乎使得焦炭中某些官能团从焦炭碳结构上消失。

此外,温度变化对热解过程中是否存在交互反应的影响是一致的。在图谱中对应峰位为 $3\ 742\ \text{cm}^{-1}$ 处为焦炭表面自由羟基位置,随着温度上升,该位置的波峰逐渐下降。在850℃~900℃下,该处的峰值基本观察不到,认为在这种温度的情况下,焦表面的游离羟基已经基本消失。在官能团为酸/醇/酚类 OH 官能团峰位对应位置 $3\ 423\ \text{cm}^{-1}$ 处,在各个温度下都有较高的峰值,可以看出该官能团在焦炭的表面有广泛的存在。而随着温度上升,其在焦炭表面的含量也大幅度下降。在光谱图中 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了一个较强的峰,这是由于焦炭中环烷烃以及脂肪烃中的 $-\text{CH}_2-$ 所产生伸缩震动引起的。对比不同的曲线可以看出,在稻壳原料中,该处的峰较为明显。而在热解焦炭表面,随着温度的上升,该处峰值减弱。随着温度升高,焦炭环烷烃以及脂肪烃上的 $-\text{CH}_2-$ 从交联的化学结构上掉落,脱离了焦炭结构。图中 $810\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现的峰是由芳香环上2个相邻H面外变形振动造成的。随着温度升高,峰强度减弱,焦炭的芳香化程度在加强。

2.2 交互反应对于焦炭化学结构的定量分析

利用高斯和洛伦茨峰型对样品的特征光谱曲线进行分峰拟合处理^[6]。通过对峰宽,峰位的设置,获得最佳的拟合结果。对比不同的条件下热解焦炭的分峰光谱图,选取适当的表征焦炭结构的参数。通过这些参数的变化规律,揭示焦炭中化学结构以及活性官能团受温度以及交互反应影响的变化规律。对不同温度下光谱图分峰拟合数据的处理分析方法参照李春柱等人^[7]。如图所示,以700℃不同条件下的分峰谱图处理结果为例,其

他温度拟合图形按该方式拟合。

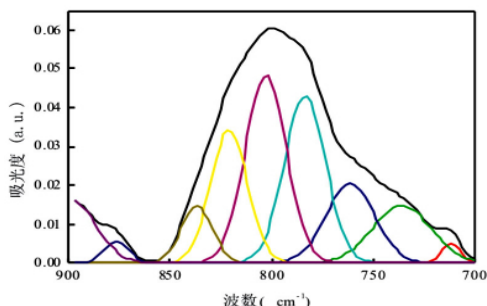


图 5 700 °C 无交互反应

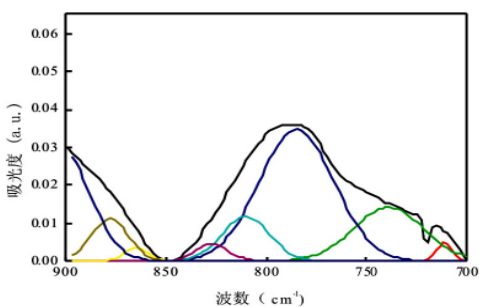


图 6 700 °C 有交互反应

由特征光谱拟合结果,我们选用以下特征参数表征焦炭化学结构的变化^[8]。

I_1 : CH_3/CH_2 。该参数考察焦炭中甲基与亚甲基的比值。用以评估焦炭中脂肪链的长度。计算方法: $A_{2955cm^{-1}}/A_{2920cm^{-1}}$

I_2 : $C_{ar}/COOH+C_{ar}$ 。该参数描述了芳香环与羧基官能团的比值。该参数用于评估有机质的芳香化程度以及含氧官能团的含量。计算方法: $A_{1610-1437cm^{-1}}/A_{1705cm^{-1}}+A_{1610-1437cm^{-1}}$

I_3 : $C=O/C-O$

参数 I_3 用以定量表征羧基, 羰基和其他 $C-O$ 与焦炭芳香大分子网络结构之间的相对变化。计算方法: $I_3=A_{1780-1650cm^{-1}}/A_{1260-1030cm^{-1}}$

对于不同条件下,特征参数 I_1, I_2, I_3 受温度和交互反应的影响如图 7, 8, 9 所示:

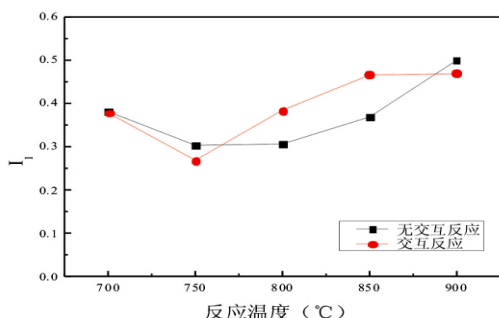


图 7 参数 I_1 随温度变化曲线

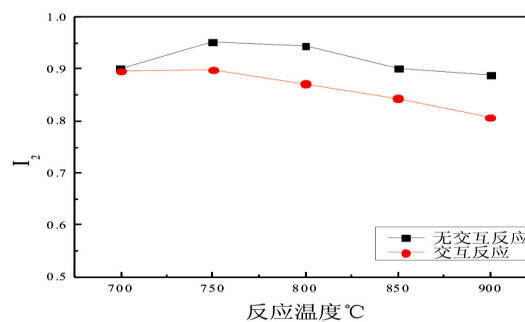


图 8 参数 I_2 随温度变化曲线

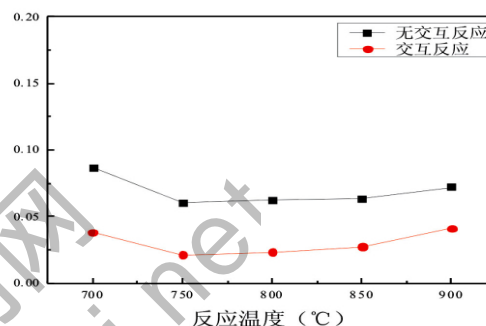


图 9 参数 I_3 随温度变化曲线

我们选择参数 I_1 来评估脂肪链的长度以及分支化程度。无论在有无交互反应条件下。温度在低于 750 °C 时, 甲基与亚甲基的比值随着温度的升高而下降。而在 750 °C 以上时, 随着温度的升高, 甲基与亚甲基的比值随着温度的升高而升高。对比交互反应对于参数的影响, 我们发现, 小于 750 °C 时, 交互反应下的参数 I_1 小于无交互反应, 而温度大于 750 °C 时, 交互反应下的参数 I_1 要大于无交互反应。

这主要是由于, 在温度低于 750 °C 时, 随着温度的上升, 焦炭表面结构上的甲基结构出现脱落, 焦炭中的烷基侧链开始减少, 含甲基结构开始向芳香环结构转化。而此时, 焦炭结构中的亚甲基由于有两个价键, 未受到大的影响。同时, 交互反应的存在则加剧了甲基结构出现脱落过程。使得交互反应下, 参数 I_1 小于无交互反应。而在温度高于 750 °C 时, 较高的温度致使 CH_2 烷基链的连续断裂以及芳香氢的亚甲基结构转化为芳香环^[9], 焦炭中的脂肪链进一步脱氢, 焦炭开始缩核化。同样, 交互反应的存在加剧了温度对于上述过程的程度。使得交互反应下的焦炭结构的缩核化程度进一步较无交互反应下程度加深。该结论与黄晓宏的研究一致^[10]。

对于参数 I_2 , 在温度在 750 °C 之前, 参数 I_2 随

着温度的升高有上升趋势。而交互反应下的上升幅度要明显小于无交互反应条件。温度高于 750 °C, 参数值随着温度的上升而下降。说明在反应初期, 焦炭中的-COOH 含量随着温度上升而逐渐脱离焦炭表面。因而造成了焦炭表面活性位置的减少, 从而导致了焦炭活性的下降, 焦炭中有机质的成熟度变大。而随着温度进一步上升, 焦炭表面结构受到破坏加大, 越来越多的含 C=C 双键的官能团会演化成为更加稳定的结构, 导致 C=C 键减少, I₂ 增大。焦炭有机质的成熟度随着温度的上升而增高。

在交互反应下, 由于交互反应本身对于焦炭结构就有很大的破坏。导致了 C=C 键在较高的温度下的破坏程度要远大于无交互反应。有机质的芳香化程度加深, 含氧官能团含量大幅度下降。对于参数 I₃, 750 °C 之前, 随着温度的升高而减小, 在 750 °C~900 °C, 随着温度的上升而上升。在温度低于 750 °C 下, 焦炭表面的含有 C=O 的活性官能团开始脱落。在温度高于 750 °C 时, 焦炭开始进一步缩核, 芳香结构中的 C-O 单键开始形成焦炭芳香环中的更为稳定的 C=O。造成参数 I₃ 开始变大。而交互反应在这一过程中同样起到了加剧反应程度的作用。交互反应下的焦炭芳香化程度更为加深。

3 结论

本文分别利用一阶固定床/流化床反应器及快速热裂解仪, 对热解过程中是否存在交互反应对焦炭表面官能团特性的影响开展研究, 得到如下结论:

通过对挥发分-焦炭之间交互反应对于生物质原料以及热解焦炭化学结构的研究, 可以得出由于受到温度以及交互反应的影响, 焦炭的化学

结构发生了较大的变化。交互反应下, 生物质焦炭中各个吸收峰的吸收度都比无交互反应下要小。各个特征峰的峰高随着温度的升高而下降。

通过对挥发分-焦炭之间交互反应对于生物质原料以及热解焦炭化学结构的研究发现, 在热解过程中, 挥发分-焦炭之间存在交互反应会影响温度对于焦炭表面活性官能团的作用, 交互反应对温度影响焦炭表面结构起到了促进作用。

参考文献

(上接第 34 页)

[4] 苏莹, 单明军, 沈雪, 等. 短程硝化-铁炭微电解工艺处理焦化废水[J]. 化工环保, 2009, 29(1): 47-50.
[5] 马荣胜, 王鲁斐, 焦静. 微电解-催化氧化法处理高浓度甲醇废水[J]. 化工环保, 2009, 29(1): 51-53.
[6] 张晓慧, 李德生, 姚志文. 曝气铁炭微电解法预处理 TNT 废水的实验研究[J]. 安全与环境工程, 2007, 14(3): 50-53.
[7] 周作明, 李艳, 荆国华, 等. 微电解 Fenton-sBR 工艺处理皮革废水[J]. 工业水处理, 2009, 29(3): 62-64.
[8] 徐丽娜, 赵华章, 叶正芳. 生物-微电解组合工艺处理染料废水研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(12): 10-14.

[1] 骆仲泱, 周劲松, 王树荣, 等. 中国生物质能利用技术评价[J]. 中国能源, 2004, 26(9): 39-42.
[2] Li CZ. Importance of volatile-char interactions during the pyrolysis and gasification of low-rank fuels-A review [J]. Fuel, 2013, 112(3): 609-623.
[3] ASADULLAH M, ZHANG S, MIN Z, et al. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity [J]. Bioresource technology, 2010, 101(20): 7935-7943.
[4] 谢克昌. 煤的结构和反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 222.
[5] Georgakopoulos A. Study of low rank Greek coals using FTIR spectroscopy[J]. Energy sources, 2003, 25(10): 995-1005.
[6] ?ern? J. Structural dependence of CH bond absorptivities and consequences for FT-ir analysis of coals [J]. Fuel, 1996, 75(11): 1301-1306.
[7] Yao Song, Chun-Zhu Li, et al. Effects of volatile-char interactions on in-situ destruction of nascent tar during the pyrolysis and gasification of biomass. Part II. Roles of steam [J]. Fuel, 2015, 143: 555-562.
[8] Giroux L, Charland J P, MacPhee J A. Application of thermogravimetric Fourier transform infrared spectroscopy (TG-FTIR) to the analysis of oxygen functional groups in coal[J]. Energy & fuels, 2006, 20(5): 1988-1996.
[9] Jing-Biao Y, Ning-Sheng C. A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(6): 650-654.
[10] 黄晓宏, 柳朝晖, 尹志强, 等. 无烟煤热解过程中表面官能团的演变[J]. 工程热物理学报, 2013, 34(005): 969-972.
[9] 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 (第 3 版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989
[10] 王庆生, 郭春禹, 李靖. 微电解-膜生物反应器组合工艺处理焦化废水. 2006, 24(3): 26-28
[11] 孙旭辉, 贾字字, 马军, 等. 微电解-Fenton 联合工艺处理硝基苯废水效能研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(1): 74-78.
[12] 徐颖, 陈磊, 周俊晓. Fenton 氧化生化组合工艺处理染料中间体废水[J]. 给水排水, 2007, 33(4): 57-60.
[13] 沈品华, 屠振密. 电镀锌及锌合金. 北京: 机械工业出版社, 2002