

DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201605084

交互反应对生物质焦炭官能团结构的影响

赵义军^{1,2}, 冯冬冬¹, 张 宇¹, 张海楠¹, 孙绍增¹, 黄玉东²

(1.哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2.哈尔滨工业大学 化学工程与技术博士后流动站, 哈尔滨 150001)

摘 要: 为解析挥发分-焦炭交互反应对生物质焦炭官能团结构的影响, 利用一维固定床/流化床反应器及快速热裂解仪, 采用傅里叶红外光谱仪从定性与半定量角度分析交互反应对生物质焦炭官能团结构的影响. 结果表明: 相比于温度的作用, 交互反应对生物质焦炭官能团结构的影响更为剧烈; 交互反应使焦炭中的各个特征官能团对应的特征峰强度有所减弱, 峰的种类也有所减少; 交互反应对焦炭烷基侧链有破坏作用, 并加快了其从芳香环上的脱落; 在无交互反应下, 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, 较低的温度时该规律成立, 而较高温度时该参数逐渐下降; 在高温下, 挥发分裂解产生的自由基会引起芳香环的缩合, 导致 C_{ar} 含量增多.

关键词: 交互反应; 生物质; 热解; 焦炭; 官能团

中图分类号: S216.2

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2017)07-0074-04

Effect of volatile-char interaction on biochar functional groups

ZHAO Yijun^{1,2}, FENG Dongdong¹, ZHANG Yu¹, ZHANG Hainan¹, SUN Shaozeng¹, HUANG Yudong²

(1.School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2.Postdoctoral Research Center of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: To study the effect of volatile-char interaction on biochar functional groups, the one-stage fluidized bed/fixed bed reactor and Py were used in the experiment, and the biochar structure was analyzed by Fourier transform infrared spectrometer in the qualitative and semi-quantitative aspects. The results show that with the increase of temperature, the influence of interaction on biochar structure is more intense. The characteristic peaks of biochar functional groups are reduced and the species of peaks are reduced due to the volatile-char interaction which has a destructive effect on the alkyl side chain and accelerates its detachment from aromatic ring. Without the volatile-char interaction or with the interaction but at low temperature, the maturity of organic matter of biochar increases with the increasing of temperature. However at high temperature, the parameters decrease and the free radicals generated by the volatile splitting can cause the condensation of aromatic ring, which leads to the increase of C_{ar} content.

Keywords: volatile-char interaction; biomass; pyrolysis; char; functional groups

在诸多生物质利用技术中,流化床技术存在强烈的挥发分-焦炭交互反应. 生物质原料在高温的流化床内反应剧烈,产生的固体焦炭与流化介质混合存在于反应器内,而新鲜物料的加入使得挥发分在脱离床层之前与残存的焦炭颗粒发生反应. 相比于常规反应器,在快速热裂解仪中,20 000 °C/s的超高加热速率避免了温度的滞后,满足了气相挥发分传质所需的能量,在携带气作用下,挥发分形成后便迅速脱离固体焦炭颗粒表面^[1],极大程度地抑制了生物质利用过程中挥发分与焦炭间的交互反应. Asadullah 等^[2]的研究表明,焦炭的反应活性与焦炭

化学结构有密切联系,相比于焦炭内在催化剂(AAEM)元素的催化特性,生物质焦炭结构对其反应活性的影响更加显著.

为了解析挥发分-焦炭交互反应(volatile-char interaction)对生物质焦炭官能团结构的影响,在700~900 °C下^[3],通过傅里叶红外光谱仪(fourier transform infrared spectrometer,简称FTIR)对一维固定床/流化床反应器及快速热裂解仪内所得的有无交互反应的生物质热解焦炭结构进行详细研究,从定性与半定量两个角度详细地分析交互反应对生物质热解反应过程中焦炭结构的影响,为后续生物质洁净利用工艺(热解与气化技术)提供研究依据.

1 实验方法

1.1 样品制备

以黑龙江五常大米稻壳为研究对象,在105 °C

收稿日期: 2016-05-19

基金项目: 中国博士后基金(2013M541376); 国家自然科学基金(51206037); 国家自然科学基金创新群体(51421063)

作者简介: 赵义军(1981—),男,副教授,硕士生导师;

孙绍增(1963—),男,教授,博士生导师;

黄玉东(1965—),男,教授,博士生导师

通信作者: 冯冬冬,08031175@163.com

干燥 12 h, 研磨筛分至粒径 90~150 μm, 其工业分析及元素分析见表 1.

表 1 生物质原料(稻壳)的工业分析及元素分析

Tab.1 Proximate and ultimate analyses of rice husk %

质量分数(工业分析)				
水分	灰分	挥发分	固定碳	
6.86	17.00	60.92	15.22	

质量分数(元素分析)				
C _{ad}	H _{ad}	O _{ad} (diff)	N _{ad}	S _{t,ad}
37.35	4.40	34.05	0.20	0.14

- 1)交互反应. 采用一维固定床/流化床反应器(见图 1),以 60 g 粒径为 200~300 μm 的石英砂为流化介质,反应温度为 700~900 ℃,气氛为 Ar,生物质原料以 140 mg/min 的速率进入反应器,反应时间为 10 min. 在反应结束后,取出热解焦炭,4 ℃ 下密封保存.
- 2)无交互反应. 采用 CDS5200 型快速热裂解仪进行生物质快速热解实验. 以 6 mg 稻壳颗粒为原料,反应温度为 700~900 ℃,气氛为 He,升温速率为 2×10⁴℃/s,热解焦炭 4 ℃ 密封保存.

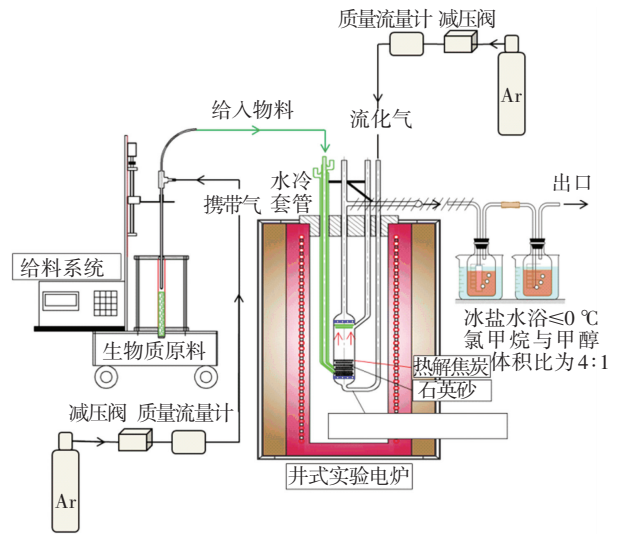


图 1 固定床/流化床反应系统

Fig.1 Fixed-bed/Fluidised-bed reaction system

1.2 热解焦炭官能团结构测定

本实验利用 FTIR (Nicoler5700, Thermo, America)以溴化钾压片法,将热解焦炭样品与光谱级 KBr 以质量比为 1:200 混合,研磨压片,105 ℃ 干燥 12 h 后测试. FTIR 光谱仪参数的设置见表 2.

表 2 FTIR 光谱仪参数的设置

Tab.2 Parameter setting of FTIR spectrometer

扫描波长范围/cm ⁻¹	分辨率/cm ⁻¹	背景增益	扫描次数	环境空气干扰智能补偿	H ₂ O 和 CO ₂ 谱图修正
400~4 000	4	1	32	是	是

利用 Peakfit 软件将 FTIR 数据曲线进行分峰拟合,在定性与半定量层面研究交互反应对生物质热解焦炭官能团结构的影响.

2 结果及讨论

2.1 焦炭结构定性分析

生物质焦炭表面红外特征光谱峰代表的主要官能团结构见表 3. 结合图 2(a)和(b)发现,无交互反应快速热解焦炭中各个官能团的光谱吸收度明显高于固定床/流化床强交互反应条件下焦炭的光谱吸收度,由实验现象可以看出挥发分-焦炭的交互反应的存在使得热解焦炭表面官能团结构含量明显减少. 其中,随着温度的上升,—OH(3 742 cm⁻¹)吸光度下降,在 850~900 ℃ 下,该处的峰值基本消失. 在 3 423 cm⁻¹处,曲线在该处均有较高的峰值,该处对应的官能团为酸/醇/酚类 OH 官能团,发现随着温度的上升,该处的特征峰的吸光度也有明显的下降. 生物质焦炭中含氧官能团结构(1800~1 000 cm⁻¹)主要存在—COO、—OH、—C=O 以及 C—O—C^[3]等几类. 伴随着热解反应温度的逐渐升高,生物质内活性官能团(特别是含氧官能团)逐渐发生断键转化,并伴随着 CO、H₂等小分子气体结构析出. 芳香环邻位氢原子(810 cm⁻¹)峰的震动强度随温度的升高逐渐降低,该结果表明温度升高进一步促进了生物质焦炭的芳香化进程. 对比图 2(a)和(b),生物质热解反应过程中,挥发分-焦炭交互反应下焦炭的红外光谱的强度显著减小,表明交互反应的存在对生物质热解焦炭化学结构产生了较大影响,并且该交互反应相比于由 700 ℃ 至 900 ℃ 温度的升高对焦炭结构的影响更加严重. 交互反应对焦炭结构中影响最大的是与氢键缔合的羧基官能团(1 610 cm⁻¹),并且随温度的进一步升高,对—COO 官能团结构的改变有所加剧. 随着温度的升高(>800 ℃),挥发分-焦炭交互反应几乎使得生物质热解焦炭表面部分官能团结构逐渐消失.

表 3 生物质焦炭表面红外特征光谱峰

Tab.3 Main peaks of FTIR on biochar surface

种类	峰位波长/cm ⁻¹
酸/醇/酚类 OH 官能团	3 200~3 650
环烷烃或脂肪烃 CH ₃	2 920~2 860
—COO 官能团	1 610
—CH ₃ 基团	1 375
酚醇醚脂肪族 C—O	1 330~1 100
酚、醇、醚、脂含氧	1 100
取代芳烃 C—H	815

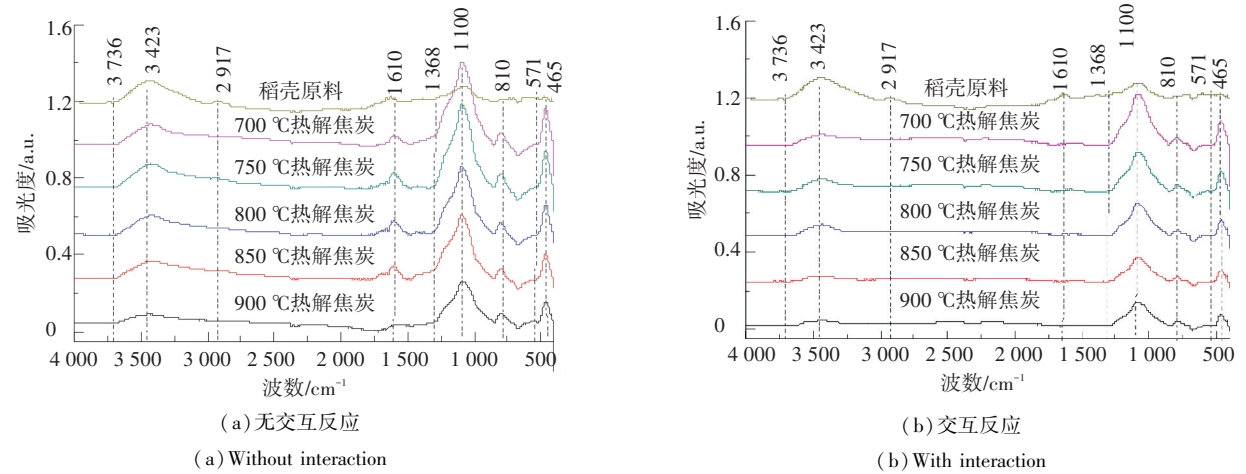


图 2 稻壳原料及有无交互反应热解焦炭 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of biochar with/without volatile-char interaction

2.2 交互反应对焦炭官能团结构影响的半定量分析

利用 Peakfit 软件对生物质快速热解焦炭的特征光谱曲线进行 Gauss 与 Lorenz 峰分峰拟合,进一步判定各个特征官能团对应的傅里叶红外光谱吸收峰位置与强度^[4-5]. 将 4 000~400 cm⁻¹ 的 FTIR 光谱曲线分为 3 600~3 000 cm⁻¹、3 000~2 800 cm⁻¹、

1 800~1 000 cm⁻¹、900~700 cm⁻¹ 等 4 个部分,分别代表表面羟基、脂肪烃、含氧官能团、以及芳香烃吸收峰^[6]. 参考国内外相关学者的研究成果^[7-9],选取适当的焦炭官能团结构表征参数 (I_1 、 I_2 、 I_3 、 I_4) (见表 4), 进一步揭示挥发分-焦炭交互反应对热解过程焦炭结构产生的影响.

表 4 FTIR 官能团结构表征参数

Tab.4 Parameters of FTIR functional groups

FTIR 参数	物理意义	作用	计算公式
I_1	甲基与亚甲基的峰面积比值	生物质热解焦炭中脂肪链的长度	$I_1 = A_{2\ 955}/A_{2\ 920}$
I_2	芳香环与羧基官能团的峰面积比值	有机质的芳香化程度以及含氧官能团的含量	$I_2 = A_{1\ 610-1\ 437}/A_{1\ 705} + A_{1\ 610-1\ 437}$
I_3	C=O 与芳香环结构的相对含量	羧基, 羰基和其他 C—O 与焦炭芳香大分子网络	$I_3 = A_{1\ 780-1\ 650}/A_{1\ 610-1\ 437}$
I_4	不同含氧官能团的相对变化	结构之间的相对变化	$I_4 = A_{1\ 780-1\ 650}/A_{1\ 260-1\ 030}$

生物质快速热解焦炭 FTIR 特征参数的变化情况见图 3. 选择参数 I_1 来评估脂肪链的长度以及分支化程度. 两种条件下 I_1 的变化趋势一致, 随着温度的升高先下降后增加, 在 750 °C 时达到最小值, 说明此时焦炭中一些活化能较低的杂环裂解开环, 形成了脂肪结构, 增加脂肪侧链长度^[7]. 温度继续升高, 由于侧链结构不稳定, 逐渐脱落, 使得 I_1 值增加. 交互反应条件下 I_1 值要大于无交互反应条件下的 I_1 值, 说明交互反应对烷基侧链有破坏作用, 加快了其从芳香环上的脱落. 快速热解 (<750 °C) 焦炭中, 随着温度的升高, CH₃ 与 CH₂ 的比值逐渐下降, 该现象可以解释为温度的升高进一步促进生物质中支链烷烃取代基的脱落, 焦炭结构芳香度得到提高; 当 >800 °C 时, 随着温度的升高, I_1 值逐渐提高, 高温的作用使得亚甲基侧链发生连续断裂并伴随着芳香氢的亚甲基结构向芳香环结构的转化^[10-12]. 生物质快

速热解反应中, 伴随着轻质气体组分的析出, “交联反应”^[13] (cross-linking reaction) 对热解过程中 CH₃ 与 CH₂ 的比值也产生了显著影响.

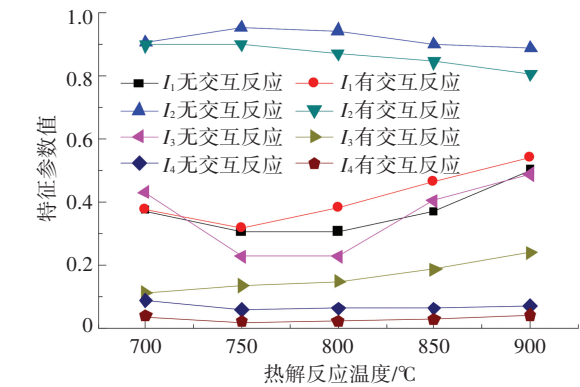


图 3 特征参数变化

Fig.3 Characteristic parameter variation
在无交互反应下, 随着温度的上升 (700~900 °C),

参数值 I_2 先增后减.快速热裂解仪器内反应初期,生物质表面羧基官能团($-\text{COO}$)逐渐脱离固体表面($-\text{COO} \rightarrow -\text{C} + \text{CO}$),导致热解焦炭表面活性位含量降低;温度的进一步($>750\text{ }^\circ\text{C}$)升高使得生物质内较为活跃的碳碳双键($\text{C}=\text{C}$)结构发生加成断键而减少,使得 I_2 值变小.在挥发分-焦炭交互反应存在的情况下,基于反应本身对焦炭结构的改性作用,使得活跃的 $\text{C}=\text{C}$ 键在 $<700\text{ }^\circ\text{C}$ 下已发生断键,减小 I_2 值;在中温条件下,挥发分-焦炭交互反应存在与否,有机质的芳香化程度以及含氧官能团的含量(I_2)差异不大;热解温度较高($>750\text{ }^\circ\text{C}$),交互反应的存在使得碳碳双键发生大幅度的断键,使得参数 I_2 减小.

在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 之后, I_3 和 I_4 都随着热解温度的升高而增加. $\text{C}-\text{O}$ 相对 $\text{C}=\text{O}$ 反应性更高,更易参加反应而被消耗,同时温度的增加使得 C 原子的消耗速率大于 O 原子,导致了 I_3 和 I_4 的增加,但是交互作用条件下 I_3 和 I_4 的值更低.挥发分中的 CO_2 和 H_2O 会被吸附到焦炭表面,在高温下通过芳香环裂解和 CO_2 、 H_2O 气化反应可以生成脂肪族共轭 $\text{C}=\text{O}^{[13]}$,会使 $\text{C}=\text{O}$ 结构的含量增加.同时挥发分裂解产生的自由基会引起芳香环的缩合,增加了 C_{ar} 的含量.但从实验结果来看,自由基引起的“缩合效应”相对“自身气化”对焦炭化学结构的影响更加显著.

3 结 论

1)相比于温度的作用,挥发分-焦炭交互反应对生物质焦炭官能团结构的影响更为剧烈.

2)交互反应的存在使焦炭中的各个特征官能团所产生的特征峰有所减弱,峰的种类也有所减小.交互反应对生物质焦炭烷基侧链有破坏作用,并加快了其从芳香环上的脱落.

3)在无交互反应下,生物质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,较低的温度时该规律成立,对较高温度时该参数下降.

4)温度 $>750\text{ }^\circ\text{C}$, I_3 和 I_4 随着温度升高而增加.在高温下挥发分裂解产生的自由基会引起生物质焦炭芳香环的缩合,导致 C_{ar} 含量增多.

参考文献

[1] 谢克昌.煤的结构与反应性[M].北京:科学出版社,2002:222.

XIE K C. Coal structure and its reactivity [M]. Beijing: Science Press, 2002:222.

[2] 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. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.048.

[3] 冯冬冬.生物质热解焦炭理化特性的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.

FENG D D. Research on physical and chemical characteristic of biomass pyrolysis char [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.

[4] GEORGAKOPOULOS A. Study of low rank greek coals using FTIR spectroscopy [J]. Energy Sources, 2003, 25(10): 995 - 1005. DOI: 10.1080/00908310390232442.

[5] ZHAO Y J, FENG D D, ZHANG Y, et al. Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar [J]. Fuel Processing Technology, 2016, 141(2): 54-60. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.06.029.

[6] CERNÝ J. Structural dependence of CH bond absorptivities and consequences for FTIR analysis of coals [J]. Fuel, 1996, 75(11): 1301-1306. DOI: 10.1016/0016-2361(96)00103-2.

[7] 石金明,孙路石,向军,等.兖州煤气化半焦表面官能团特征试验研究[J].中国电机工程学报,2010,30(5):17-22.

SHI J M, SUN L S, XIANG J, et al. Experimental study on functional groups of semi coke in Yanzhou coal gasification [J]. Journal of Chinese Electrical Engineering Science, 2010, 30(5): 17-22.

[8] IBARRA J, MUNOZ E, MOLINER R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process [J]. Organic Geochemistry, 1996, 24(6/7): 725-735. DOI: 10.1016/0146-6380(96)00063-0.

[9] 段春雷.低中变质程度煤的结构特征及热解过程中甲烷、氢气的生成机理[D].太原:太原理工大学,2007.

DUAN C L. Structural characteristics and formation mechanism of methane and hydrogen during pyrolysis of low medium metamorphic coal [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2007.

[10] IBTTA J, MOLINER R, BONET J. FTIR investigation on char formation during the early stages of coal pyrolysis [J]. Fuel, 1994, 73(6): 918-924. DOI: 10.1016/0016-2361(94)90287-9.

[11] IBTTA J, MOLINER R, GAVILÁN M P. Functional group dependence of cross-linking reactions during pyrolysis of coal [J]. Fuel, 1991, 70(3): 408-413. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90131-S.

[12] YANG J B, CAI N S. A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal [J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2006, 34(6): 650-654. DOI: 10.1016/S1872-5813(07)60002-4.

[13] 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(5):969-972.

HUANG X H, LIU Z H, YIN Z Q, et al. The evolution of surface functional groups during the pyrolysis of anthracite [J]. Journal of engineering thermal physics, 2013, 34(5): 969-972.

(编辑 杨波)